

Matthäus Anton Hubmann

Optimierung einer katalytischen Niederdruckverölung

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

Studienrichtung: Wirtschaftsingenieurwesen - Maschinenbau,
Studienzweig: Energie- und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

Betreuer: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans Schnitzer,
Institut für Prozess- und Partikeltechnik
Beurteiler: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans Schnitzer,
Institut für Prozess- und Partikeltechnik

Graz, 2010

Kurzfassung

Optimierung einer katalytischen Niederdruckverölung

Matthäus Anton Hubmann

Schlagwörter: Biomasse, Verölung

Fossile Treibstoffe zählen zu den wichtigsten Energieträgern in unserer Gesellschaft. Diese durch alternative, erneuerbare Ressourcen zu ersetzen stellt eine große Herausforderung für die Zukunft dar. Eine mögliche Technologie, um fossile Treibstoffe zu ersetzen, stellt die Biomass to Liquid Technologie dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine katalytische Niederdruckverölungsanlage (KNV-Anlage) hinsichtlich der Produktqualität, der Produktausbeute und der Energieeffizienz genauer betrachtet und in weiterer Folge wurden Verbesserungs- und Optimierungspotentiale erarbeitet.

Als Grundlage dafür wurden Versuchsreihen im Labormaßstab mit unterschiedlichen Katalysatoren und Versuchsaufbauten durchgeführt, wobei Rapspresskuchen und Algen als Ausgangsmaterialien dienten. Die Umwandlung der Biomasse fand in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel statt und in einem darauffolgenden Rückflusskühler wurden die Endprodukte auskondensiert und gesammelt. Das nach der Umwandlung erhaltene flüssige, organische Endprodukt wurde analysiert und auf seine Treibstofftauglichkeit untersucht. Während der Versuche wurde der Energieverbrauch der KNV-Anlage aufgezeichnet, um später die Energieeffizienz berechnen zu können.

In einer abschließenden Bewertung und Betrachtung wurden die optimalen Prozessbedingungen herausgefiltert, welche eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung und Optimierung der KNV-Anlage darstellen.

Die vielversprechenden Versuchsergebnisse der Laboranlage sollen im nächsten Schritt für eine Optimierung der Betriebsparameter, sowie als Grundlage für eine Versuchsanlage mit höherem Volumenstrom herangezogen werden.

Abstract:

Optimization of a catalytic low pressure liquefaction

Matthäus Anton Hubmann

Keywords: biomass, liquefaction

Fossil fuels are one of the most important energy sources in our society. In spite of the increasing energy demand and the decrease of resources, technologies for the substitution of fossil fuels are inevitable. One concept therefore is represented by the biomass to liquid technology.

Within this master thesis the optimization of a catalytic low pressure liquefaction process (KNV-process) was studied in terms of product quality and quantity and the energy efficiency. Based on the evaluated data, several potentials for improvements of the KNV-process were identified.

Therefore, a series of experiments in a laboratory scale test rig with different catalysts and modifications were carried out. As feedstock for the tests rape seed cake and algae were used. The biomass conversion took place in a stirred vessel in batch mode and the liquid products were collected after a vapour condensation section. After each test run the obtained liquid organic products were analyzed for their fuel suitability. During the experiments the energy input was monitored and the obtained data used to calculate the energy efficiency. In a final evaluation the optimal process conditions were identified which form an important basis for optimization and further development of the KNV-process.

In further consequence, the deduced optimization measures will be used for additional developments and optimization steps of the KNV-process. In a continuing step they will be used to scale up the KNV-process to a higher volume stream.

Inhaltsverzeichnis

Abstract:	5
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
Formelverzeichnis	VII
Nomenklatur	IX
Danksagung	I
1 Einleitung	2
2 Biomassenutzung und -umwandlung	4
2.1 Direkter Verbrennungsprozess	5
2.2 Thermochemischer Umwandlungsprozess	5
2.2.1 Pyrolyse.....	6
2.2.2 Vergasung	9
2.2.3 Verflüssigung.....	9
2.2.4 Überkritische Vergasung.....	10
2.3 Biochemische Prozesse.....	13
2.3.1 Anaerobe Gärung	13
2.3.2 Veresterung	13
3 Cracken von Kohlenwasserstoffen	14
3.1 Thermisches Cracken.....	14
3.2 Katalytisches Cracken	14
4 Katalysatoraufbereitung	15
4.1 Verbrennung.....	15
4.2 Reduktion	16
4.3 Regeneration unter überkritischen Bedingungen	17
4.4 Ultraschall.....	17
4.5 Mikrowellen.....	17
4.6 Plasma	18
5 Wärmeübergang und Wärmeverlust	19
5.1 Wärmeübertragung allgemein.....	19
5.1.1 Wärmeübertragung durch Kontakt	19
5.1.2 Wärmeübertragung durch Strahlung.....	19

5.2	Wärmeübergang in einem Pyrolysereaktor	21
5.3	Wärmeverlust.....	21
5.3.1	Berechnung des Wärmeverlustes	25
6	Heizwert- und Brennwertberechnung.....	28
7	Bildungsenthalpie.....	30
7.1	Bildungsenthalpie allgemein	30
7.2	Bildungsenthalpie von Biomasse und Feststoffen	31
8	Prozessintensivierung.....	33
8.1	PSE im Vergleich zu PI.....	33
8.2	Methoden und Technologien der Prozessintensivierung	35
9	Katalytische Niederdruckverölung (KNV)	39
9.1	Direktverflüssigung	39
9.2	Überblick über Direktverflüssigungsverfahren (Stand der Technik)	39
9.2.1	Frühere Prozesse der Direktverflüssigung	40
9.2.2	Aktuelle Verfahren der Direktverflüssigung	41
10	Aufbau der KNV-Anlage.....	45
10.1	Überblick über verschiedene Reaktortypen.....	45
10.2	Energieeintrag in den Reaktor/System.....	46
10.2.1	Mögliche Beheizungsarten des Reaktors	46
10.2.1.1	Beheizung über Wärmeträgermedien	46
10.2.1.2	Elektrische Beheizung	47
10.3	Laboraufbau der KNV-Anlage	49
10.4	Vorbereitung und Durchführung eines Versuches.....	51
10.4.1	Apparate	52
10.4.1.1	Gaschromatograph	53
10.4.1.2	Massenspektrometer	53
10.4.1.3	Vakuumpumpe.....	54
10.4.1.4	Temperatur-, Druck- und Energieüberwachung	54
11	Versuch mit der KNV-Anlage	55
11.1	Versuchsaufbauten	56
11.2	Versuchsergebnisse	56
11.2.1	Auswertung der Energieaufzeichnung	56
11.2.2	Auswertung / Analyse der Endprodukte	58
11.2.2.1	Gasphase	58
11.2.2.2	Flüssigphase.....	60

11.2.2.3	Biokoks.....	62
11.2.3	Bewertung der Endprodukte	63
11.2.3.1	Heizwert der organischen Phase	69
11.2.3.2	Sauerstoffgehalt	72
11.2.3.3	Kettenlänge der Kohlenstoffverbindungen	73
11.3	Physikalische Eigenschaften	75
11.4	Heizraten	76
12	Aufbau der Mikro-KNV-Anlage.....	77
12.1	Labora Aufbau der Mikro-KNV-Anlage	77
12.1.1	Reaktoren	77
12.1.2	Energieeintrag in den Reaktor, in das System	78
12.1.2.1	Möglichkeiten des Energieeintrags in den Reaktor	78
12.1.2.2	Gewählte Reaktorbeheizung.....	79
12.1.3	Aufbau des Gesamtsystems	79
12.1.4	Apparate.....	80
12.1.4.1	Durchflussmesser	80
12.1.4.2	Datalogger	80
12.2	Vorbereitung und Durchführung eines Versuches.....	80
13	Versuche mit der Mikro-KNV-Anlage.....	82
13.1.1	Gasphase	83
13.1.2	Flüssigphase	84
13.1.3	Biokoks.....	85
13.1.4	Bewertung der Endprodukte	86
13.1.4.1	Heizwert der organischen Phase	89
13.1.4.2	Sauerstoffgehalt	91
13.1.4.3	Energieverbrauch	91
13.1.4.4	Kettenlänge der Kohlenstoffverbindungen	91
13.1.4.5	Physikalische Eigenschaften	92
13.1.4.6	Heizraten	92
14	Analyse- und Berechnungsmethoden der Endprodukte.....	93
14.1	Probenaufbereitung	93
14.2	Gaschromatographie von Flüssigproben	93
14.3	Gaschromatographie der Gasphase	93
14.4	Berechnete Stoffwerte durch Aspen Plus 2006.....	94
15	Bilanzierung	95
15.1.1	Ausgangs-/Endprodukte – Analysen.....	95

15.2	Berechnungen, Bestimmung von Werten.....	96
15.2.1.1	Heizwertberechnung	96
15.2.1.2	Bildungsenthalpie	97
15.2.1.3	Verluste des Reaktors.....	97
15.3	Energiebilanz/-effizienz der KNV-Anlage	99
16	Vergleich der Prozesse.....	102
16.1	Gewichtung der Komponenten und Eigenschaften	104
16.2	Ergebnis der Bewertung	108
17	Schlussfolgerungen.....	110
17.1	Ergebnisse der Bewertung/Optimierung.....	110
17.2	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Quellenverzeichnis	114
	Literaturverzeichnis	114
	Verzeichnis der Internetquellen	120

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2–1: Biomasseumwandlungsprozesse	4
Abbildung 2–2: Einteilung der Biomasseumwandlungstechnologien	4
Abbildung 8–1: PI als Ziel und als Fähigkeitsbereich.....	33
Abbildung 8–2: Objekte und Größenverhältnisse in Bereich von PI und PSE.....	34
Abbildung 10–1: Reaktortypen zur Umwandlung von flüssigen und festen Ausgangsstoffen	45
Abbildung 10–2: (a) Reaktor, (b) Rührwerk and (c) Kondensationseinheit	50
Abbildung 10–3: Geräteaufbau der KNV-Anlage	51
Abbildung 11–1: Heizenergieaufzeichnung	56
Abbildung 11–2: Daten Aufheiz- und Haltephase (RPK I und II).....	57
Abbildung 11–3: Daten Aufheiz- und Haltephase (Alge II).....	58
Abbildung 11–4: Vergleich der durchschnittlichen Gasausbeute	60
Abbildung 11–5: Vergleich der durchschnittlichen Destillatausbeute	61
Abbildung 11–6: Vergleich der Flüssigprodukte	62
Abbildung 11–7: Vergleich der Biomasse Umwandlung	63
Abbildung 11–8: Auswertung der organischen Phase von RPK I und Alge II	66
Abbildung 11–9: Auswertung der organischen Phase von RPK II	66
Abbildung 11–10: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (RPK I und Alge II).....	67
Abbildung 11–11: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (RPK II).....	67
Abbildung 11–12: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (RPK I und Alge II).....	68
Abbildung 11–13: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (RPK II) .	68
Abbildung 11–14: Elementarzusammensetzung der organischen Phase (RPK I und Alge II)	69
Abbildung 11–15: Elementarzusammensetzung der organischen Phase (RPK II).....	69
Abbildung 11–16: Heizwert der organischen Phase von RPK I und Alge II.....	70
Abbildung 11–17: Heizwert der organischen Phase von RPK II.....	70
Abbildung 11–18: Heizwert der Biomasse	71
Abbildung 11–19: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Eingangsmaterial (RPK I und Alge II)	71
Abbildung 11–20: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Eingangsmaterial (RPK II)	72
Abbildung 11–21: Sauerstoffgehalt der organischen Phase (RPK I und Alge II).....	72
Abbildung 11–22: Sauerstoffgehalt der organischen Phase (RPK II).....	73
Abbildung 11–23: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen der organischen Phase (RPK I und Alge II).....	75
Abbildung 11–24: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen der organischen Phase (RPK II)	75

Abbildung 12–1: Aufbau der Mikro-KNV-Anlage.....	77
Abbildung 12–2: Reaktorbeheizung	79
Abbildung 13–1: Vergleich der Anteile der gasförmigen Umwandlungsprodukte	83
Abbildung 13–2: Vergleich der Flüssigproduktumwandlung im der Mikro-KNV.....	84
Abbildung 13–3: Vergleich von Flüssigumwandlung zur Gasumwandlung im Mikro-Reaktor	85
Abbildung 13–4: Vergleich der Biomasse Umwandlung	86
Abbildung 13–5: Auswertung der organischen Phase von PRK I und Alge I.....	87
Abbildung 13–6: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (PRK I und Alge I)	87
Abbildung 13–7: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (PRK I und Alge I).....	88
Abbildung 13–8: Elementarzusammensetzung (PRK I und Alge I)	89
Abbildung 13–9: Heizwert der organischen Phase von RPK I und Alge I	90
Abbildung 13–10: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Energieinhalt der Biomasse (RPK I und Alge I) (Abschätzung)	90
Abbildung 13–11: Sauerstoffgehalt [Gew.-%] in der organischen Phase (RPK I und Alge I)	91
Abbildung 13–12: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen bei Versuchen mit RPK I und Alge I	92
Abbildung 15–1: Energie- und Stoffströme in und aus dem Reaktor	98
Abbildung 15–2: Energieeffizienz der Versuche mit RPK I und Alge II	101
Abbildung 15–3: Energieeffizienz der Versuche mit RPK II	101
Abbildung 16–1: Gesamtbewertung der Versuche der KNV-Anlage.....	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Arten von Biomasse.....	3
Tabelle 2-1: Vergleich von Verflüssigung und Pyrolyse	6
Tabelle 2-2: Überblick über die Flüssigprodukte durch die thermochemische Umwandlung.....	6
Tabelle 2-3: Charakterisierung der Chemikalien und der Produkte der Pyrolyse	8
Tabelle 2-4: Überblick über die thermochemischen Umwandlungsprozesse	11
Tabelle 2-5: Überblick über thermokatalytische Umwandlungsprozesse	12
Tabelle 5-1: Beispiele für Emissionsverhältnisse	20
Tabelle 5-2: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur	22
Tabelle 6-1: Verdampfungsenthalpie von Wasser	28
Tabelle 6-2: Heizwertberechnung.....	29
Tabelle 6-3: Brennwertberechnung	29
Tabelle 7-1: Bildungsenthalpien	30

Tabelle 8-1:	Vergleich von aktuellen PSE und PI Fertigungsbereichen.....	35
Tabelle 8-2:	Allgemeine Bereiche der PI	36
Tabelle 8-3:	PI Technologien	37
Tabelle 9-1:	Übersicht der Direktverflüssigung von Biomasse und Kunststoffabfällen ..	44
Tabelle 11-1:	Durchgeführte Versuche (KNV-Anlage)	55
Tabelle 11-2:	Mittlere Zusammensetzung Gasphase (RPK I)	58
Tabelle 11-3:	Mittlere Zusammensetzung Gasphase (Alge II)	59
Tabelle 11-4:	Physikalische Größen der organischen Phase von RPK I und RPK II.....	76
Tabelle 13-1:	Versuche der Mikro-KNV-Anlage.....	82
Tabelle 13-2:	Dichte, Flamm- und Siedepunkt der organischen Phase von RPK I und Alge I.....	92
Tabelle 15-1:	Elementarzusammensetzung der Biomasse [Gew.-%]	96
Tabelle 15-2:	Elementarzusammensetzung der Endprodukte [Gew.-%].....	96
Tabelle 15-3:	Heizwerte der Gasphase von Versuchen mit Alge und RPK.....	97
Tabelle 15-4:	Werte der Bildungsenthalpien.....	97
Tabelle 16-1:	Eigenschaften von typischem „No. 2 Diesel“, Biodieseltreibstoffen und KNV-Destillaten	102
Tabelle 16-2:	Zusammenfassung der Gewichtung	108
Tabelle 17-1:	Energieverbrauch und -effizienz	110
Tabelle 17-2:	Einfluss auf die Produktqualität.....	112

Formelverzeichnis

Formel 2-1	5
Formel 5-1	19
Formel 5-2	20
Formel 5-3	22
Formel 5-4	23
Formel 5-5	23
Formel 5-6	24
Formel 5-7	25
Formel 5-8	25
Formel 5-9	25
Formel 5-10	26
Formel 5-11	26
Formel 5-12	26
Formel 5-13	27
Formel 6-1	28

Formel 7-1	31
Formel 7-2	32
Formel 11-1	76
Formel 11-2	76
Formel 15-1	98
Formel 15-2	100

Nomenklatur

Abkürzungen und Indizes

AUS	Australien
BHKW	Blockheizkraftwerk
EU	Europäische Union
FCC	fluid catalytic cracking
GC	Gaschromatograph (gas chromatography)
Gew.-%	Gewichtsprozent
MS	Massenspektrometer (mass spectrometry)
MSW	Kommunalabfälle (municipal solid waste)
PI	Prozessintensivierung
PIC	(pressure indicator-controller)
RPK	Rapspresskuchen (rapeseed cake)
TIC	(temperature indicator-controller)
W	Watt

Danksagung

Ich möchte einen besonderen Dank an Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans Schnitzer für die Betreuung dieser Diplomarbeit aussprechen.

Ebenso gilt ein großes Dankeschön Dipl.-Ing. Christoph Brunner für die Unterstützung bei der Ideenfindung zur vorliegenden Arbeit und Dipl.-Ing. Bettina Muster-Slawitsch die mich durch konstruktive Diskussionen und Anregungen zum folgenden Thema unterstützt hat.

Bei M.Sc. Danilo Ribeiro de Lima möchte ich mich für den tatkräftigen Support bei der Durchführung und späteren Analyse der Versuche bedanken.

Ein allgemeines Dankeschön spreche ich an alle Mitarbeiter des Joanneum Research aus.

Meiner Familie danke ich, die es durch ihre Unterstützung ermöglicht hat diese Diplomarbeit überhaupt zu schreiben.

Matthäus Anton Hubmann

Graz, März 2010
28. März 2010

1 Einleitung

Die Energienachfrage und damit die Nachfrage nach Ressourcen für die Energieerzeugung steigt von Tag zu Tag. Dies geschieht einerseits aufgrund der steigenden Bevölkerungszahlen und andererseits aufgrund der steigenden Technisierung der Staaten. Die vorherrschenden Energieressourcen können in drei Kategorien unterteilt werden, in fossile Treibstoffe, erneuerbare Ressourcen und nukleare Ressourcen. Zu den fossilen Ressourcen zählen Kohle, Erdgas und Erdöl, doch diese sind begrenzt auf der Erde vorhanden. Außerdem verursacht Energiebereitstellung durch diese Ressourcen atmosphärische Verschmutzungen, wie zum Beispiel die globale Erwärmung oder den sauren Regen. Betrachtet man nun den steigenden Energiebedarf und die Umweltprobleme so kann dies nur zu einem Wechsel auf andere Energieressourcen wie Sonne, Wind, Wasser, Biomasse, etc. führen.

Biomasse kann als eine Alternative zu diesen fossilen Energieträgern betrachtet werden, jedoch wird sie diese in absehbarer Zeit nicht vollkommen ersetzen können, aber sie könnte einen wichtigen Beitrag zu einer umweltfreundlichen und erneuerbaren Lösung beitragen.

Energieversorgungssicherheit ist ein weiterer Punkt, der für die Biomasse spricht, denn 98 % des Transportmarktes sind abhängig von Erdöl. Wenn die EU in der nächsten Zeit keine Maßnahmen ergreift, wird die externe Energieabhängigkeit noch vor 2030 einen Wert von 70 % erreichen. Betrachtet man nur die Ölimporte, wird die Abhängigkeit bis zu 90 % betragen. [109]

CO₂ ist das hauptverantwortliche Gas am Klimawandel und der Anstieg des Ausstoßes von Kohlendioxid ist vor allem auf den Straßenverkehr zurückzuführen. Die Verwendung von Biomasse hat jedoch einen neutralen Effekt auf die CO₂-Emissionen in Bezug auf den gesamten Lebenszyklus der Biomasse. Sie ermöglicht auch einen geschlossenen Kreislauf von Mineralstoffen und Stickstoff.

Biomasse kann als dezentrale Energiequelle genutzt werden, wenn die Umwandlungsanlagen nahe der „Biomassequellen“ installiert werden. Dies würde auch zu einer Stabilisierung der Beschäftigung und einer Weiterentwicklung in den ländlichen Regionen führen. Einige der Biomassearten sind in der Tabelle 1-1 angeführt und geben einen Überblick über die Vielfalt dieser Energieressource.

Weiters zeigen Schätzungen, dass elf Arbeitsplätze pro MW installierter Kapazität an Biomasseumwandlung geschaffen werden. Bei einer Abdeckung von 5 % des Energiebedarfs der EU würde dies zu 60.000 zusätzlichen Arbeitsplätzen führen [109]. Somit schafft der Umstieg zu erneuerbaren Energien auch neue Arbeitsplätze.

Verbesserungen und Vorschläge zur Energieeffizienzsteigerung helfen Systeme zu optimieren und dadurch Energie/Kosten zu senken. Durch Verbesserungen und effizienzsteigernde

Maßnahmen werden auch die Chancen erhöht durch die Verringerung der Kosten eine Marktdurchdringung zu erreichen.

Aus diesen Gründen soll das Augenmerk dieser Arbeit auf der Betrachtung von Umwandlungsprozessen und der Erzeugung von Bio-Treibstoffen der zweiten und dritten Generation liegen. Dabei sollten zwei Reaktoren in Labormaßstab miteinander verglichen und optimiert werden in Hinsicht auf Hilfsstoffe, Quantität, Qualität der Produkte und auch auf ihre Massen- und Energieeffizienz.

Biomasse	
Reststoffe	Reststoffe aus landwirtschaftlicher Produktion
	Verarbeitungsabfälle aus der Landwirtschaft
	Erntereste
	Sägewerksabfälle
	städtischer Holzabfall
	städtischer Bioabfall
	Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie
Forstprodukte	Holz
	Durchforstungsrückstände
	Bäume, Sträucher
	Sägemehl, Rinde etc. der Waldreinigung
	Holzreste
Energiepflanzen	(holzartige) Kurzumtriebspflanzen
	holz- und strauchartige Pflanzen
	Gräser
	stärkehaltige Pflanzen (Getreide, Weizen und Gerste)
	Zuckerhaltige Pflanzen (Zuckerrüben und -rohr)
	Futterpflanzen (Gräser, Luzerne und Klee)
Wasserpflanzen	ölhaltige Pflanzen (Sojabohnen, Sonnenblumen, Disteln)
	Algen
	Wasserlinsen
	Wasserhyazinthe
	Schilfgras und Binsen

Tabelle 1-1: Arten von Biomasse

Quelle: [36]

2 Biomassenutzung und -umwandlung

In der Abbildung 2–1 und Abbildung 2–2 sind möglich Unterteilungen der Biomasseumwandlungsprozesse und –technologien dargestellt. So können die Umwandlungsprozesse etwa in thermochemische oder physikalisch/chemische oder biochemische Prozesse unterschieden werden.

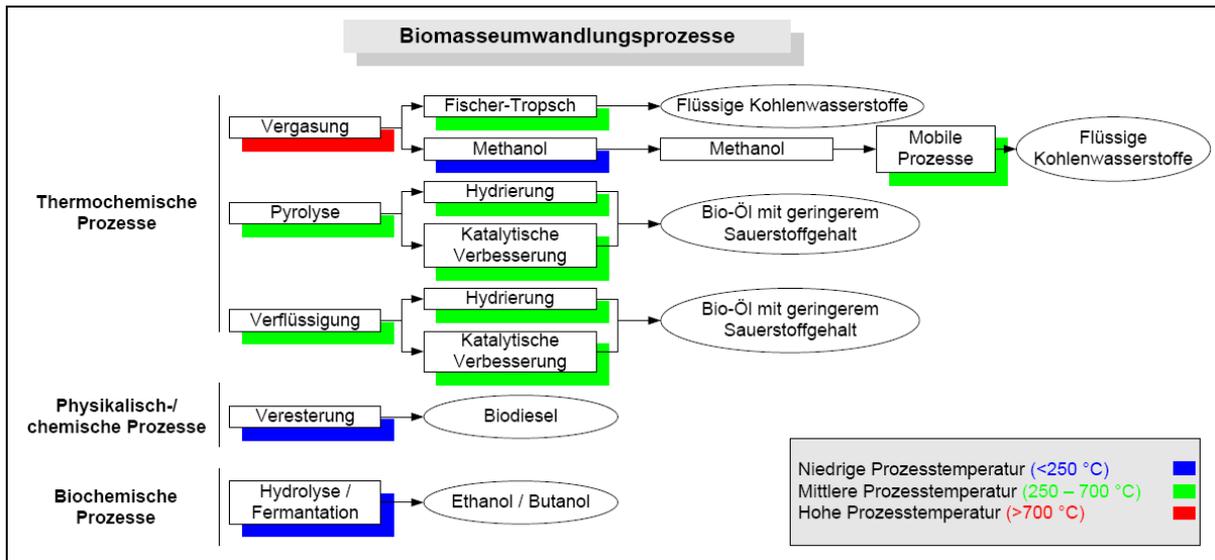


Abbildung 2–1: Biomasseumwandlungsprozesse

Quelle: [18]

In der folgenden Abbildung 2–2 sind die Zugehörigkeiten der Umwandlungstechnologien zu den Umwandlungsprozessen abgebildet.

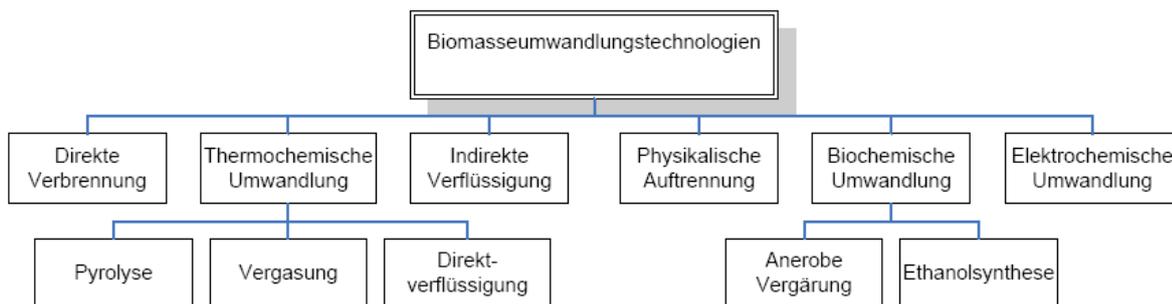


Abbildung 2–2: Einteilung der Biomasseumwandlungstechnologien

Quelle: [91]

Im folgenden Abschnitt werden einige wichtige Technologien näher betrachtet und beschrieben.

2.1 Direkter Verbrennungsprozess

Verbrennung von Biomasse ist eine sehr weit verbreitete Anwendung zur Wärmeerzeugung und/oder zur Stromerzeugung. Die Verbrennung erzeugt heiße Abgase im Temperaturbereich von 800 – 1000 °C. Es ist möglich jede Art von Biomasse zu verbrennen, jedoch wird in der Praxis nur Biomasse mit einem Wassergehalt von weniger als 50 % Feuchte verwendet. Wärmebereitstellung, Strom und Prozessdampf durch Verbrennung verschiedenster Stoffe gibt es von kleinen Größen für Einfamilienhäuser bis zu Großanlagen mit einer elektrischen Leistung von einigen MW. [36]

Für eine vollständige Verbrennung sind drei Dinge von großer Bedeutung, nämlich eine ausreichend hohe Temperatur, gute Durchmischung des Gas-Luft-Gemisches und eine genügend lange Verweilzeit. Durch die Durchmischung und die lange Verweilzeit wird jedes Pyrolysegasmolekül nahe genug an Sauerstoff gebracht und kann so die notwendige Veränderung für die Verbrennung vollziehen.

Treibstoffmoleküle als solches werden nicht direkt verbrannt, sie müssen erst in reaktive Atome aufgebrochen / dissoziiert werden, welche dann leicht mit Sauerstoff reagieren. [66] Die Moleküle dissoziieren durch die Stöße, welche durch die hohen Geschwindigkeiten der Molekülbewegungen, eine Folge der hohen Temperatur, entstehen. [66][41][20][95]

Als Beispiel soll holzartige Biomasse herangezogen werden, welche zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasserdampf (H₂O) verbrannt wird. [66][61][64]



Die Verbrennung vollzieht sich in mehreren Schritten, mit unterschiedlichsten Pyrolyseprodukten und auf verschiedenste Arten. Trockenholz beginnt etwa bei 150 °C zu pyrolysieren und die aufsteigenden Gase (Holzgase) verbrennen in einer Flamme. Die zurückbleibende Kohle wird erst durch weiteren Sauerstoff verbrannt. Um einen vollständigen Ausbrand des Brennstoffes zu erreichen sind eine optimale Brennraumgestaltung und eine geregelte Luftzufuhr notwendig. [67]

2.2 Thermochemischer Umwandlungsprozess

Die thermochemische Umwandlung kann in Vergasung, Pyrolyse und Direktverflüssigung unterteilt werden. Pyrolyse und Direktverflüssigung sind zwei vergleichbare Prozesse, denn bei beiden wird ein Ausgangsstoff hauptsächlich in ein flüssiges Produkt umgewandelt. Einen Vergleich der Prozesse von Verflüssigung und Pyrolyse gibt die nachfolgende Tabelle 2-1.

Prozess	Temperatur [°C]	Druck [MPa]	Trocknung
Verflüssigung	525-600	5-20	nicht notwendig
Pyrolyse	650-800	0,1-0,5	notwendig

Tabelle 2-1: Vergleich von Verflüssigung und Pyrolyse

Quelle: [36]

2.2.1 Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man einen Prozess, bei dem man das zu pyrolysierende Material unter Sauerstoffausschluss auf Temperaturen von 300 bis 700 °C aufheizt. Die daraus entstehenden Produkte sind Feststoffe (Kohle), Flüssigkeiten (Pyrolyseöl) und brennbare Gase. [36]

	Pyrolyse	Verflüssigung	Fischer – Tropsch Flüssigprodukt
Wassergehalt [%]	15 - 30	5,1	Hauptprodukt
Dichte [g/cm ³]	1,2	1,1	0,77
Kinematische Viskosität [cSt]	40 - 100 (gemessen bei 40 °C und 25 % Wasser)	1500 (bei 61 °C)	2
pH	2,3 - 5,5	-	-
Brennwert [MJ/kg]	13,9 - 41	34	-
Heizwert [MJ/kg]	16 - 19,2	-	44
Elementar-zusammen-setzung [Gew.-%]	C	54 - 58	C _n H _{2n+2} (n: 10-20)
	H	5,5 - 7	
	O	35 - 40	
	N	0 - 0,2	
	Asche	0 - 0,2	
Gebrauch	Treibstoff zur Herstellung von Wärme und Strom	Treibstoff zur Herstellung von Wärme und Strom	Transporttreibstoff

Tabelle 2-2: Überblick über die Flüssigprodukte durch die thermochemische Umwandlung

Quelle: [18][71][29][90][15][28][40][33]

Es ist wichtig Pyrolyse von Vergasung zu unterscheiden, denn bei der Vergasung wird Syngas durch genaue Zugabe von Vergasungsmittel (siehe Kapitel 2.2.2) hergestellt.

Biomasse ist eine Mischung von Hemizellulose, Zellulose, Lignin und geringeren Mengen anderer organischer Stoffe. Lignin zersetzt sich über ein breiteres Temperaturfeld im Vergleich zu Hemizellulose und Zellulose, welche sich schneller über ein schmales Temperatur-

feld aufschließen. Daher hängen die Mengen und die Eigenschaften der Produkte von den Prozessparametern, wie zum Beispiel Temperatur, Heizrate, Verweilzeit und Druck ab. [71]

Die grundsätzlichen Veränderungen und Vorgänge während der Pyrolyse sind hier angeführt. Der Wärmeübergang von der Wärmequelle zum Pyrolysematerial ist dabei ein sehr wichtiger Punkt, um die Temperatur im Inneren des Brennstoffes auf die gewünschte Höhe zu bringen. Die ersten Pyrolysereaktionen bei diesen höheren Temperaturen setzen flüchtige Anteile frei und formen Kohle. Der Fluss von heißen flüchtigen Anteilen zu kühleren Feststoffen führt zu einem Wärmeaustausch zwischen den heißen flüchtigen Anteilen und dem kühleren, nicht pyrolysierten Brennstoff. Kondensation einiger der flüchtigen Anteile an den kühleren Teilen des Brennstoffes, gefolgt von Sekundärreaktionen kann Teere produzieren. Autokatalytische Sekundärreaktionen setzen sich fort während zugleich Primärreaktionen der Pyrolyse in Konkurrenz auftreten. Weiters können thermische Zersetzung, Reformierung, „water gas shift“ Reaktion, Rekombination von Radikalen und Dehydration auch auftreten. All diese Vorgänge sind Funktionen der Prozessverweilzeit, der Temperatur und des Druckes. [71][16]

Pyrolyse von Holz kann in drei Zonen unterteilt werden. [36][56] Die erste Zone der einfachen Zersetzung liegt bei bis zu 473 K. Die Oberfläche des Holzes wird getrocknet und mit dem Wasserdampf werden Kohlendioxid, Ameisensäure, Essigsäure und Gyxal abgegeben. Bei Temperaturen von 473 K bis 533 K liegt die zweite Zone in der das Holz in die weiter vorher genannte Stoffe und Kohlenmonoxid zerlegt wird. Die meisten dieser Reaktionen sind bis zu dieser Zone endotherm. Die Produkte sind größtenteils nicht kondensierbar und Holz wird zu Kohle. Die eigentliche Pyrolyse beginnt zwischen 535 K und 775 K.

Dieser Bereich stellt die dritte Zone dar. Die Reaktionen in dieser Zone sind exotherm und obwohl Wärme abgeführt wird steigt die Temperatur schnell. Brennbare Gase wie Kohlenmonoxid, Methan, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Methanol und Wasserstoff werden freigesetzt und Kohle wird gebildet. Die ersten Produkte beginnen zu reagieren bevor sie aus der Reaktionszone entweichen können. Wird die Temperatur jedoch über 775 K erhöht, so bildet sich eine Kohleschicht, welche der Ausgangspunkt von starken Sekundärreaktionen ist. Dieser Bereich wird auch als vierte Zone bezeichnet. Verkohlung (carbonization) ist bei Temperaturen von 675 bis 875 K abgeschlossen.

Will man die Ausbeute der Flüssigphase bei der Pyrolyse maximieren, so muss man den Prozess bei niedrigen Temperaturen, hoher Aufheizrate und kurzer Gasverweilzeit führen. Für eine hohe Kohleproduktion muss der Prozess bei niedrigen Temperaturen und niedriger Aufheizrate betrieben werden. Legt man jedoch Wert auf eine Maximierung der Gasphase, so benötigt man hohe Temperaturen, niedrige Aufheizraten und eine lange Gasverweilzeit.

Eine Faustregel sagt, dass das Wasser der Pyrolyse rund 12 Gew.-% der Trockenmasse ausmacht. [16]

Typ	Feature und Prozess	Produkte und ihre Charakterisierung
Pyrolyse von Holocellulose	Generelle Effekte Farbänderung von braun zu schwarz Flexibilität und mechanische Widerstandsfähigkeit gehen verloren Größen- und Gewichtsreduktion	Flüchtige Produkte entweichen leicht während des Pyrolyseprozesses 37 der 59 produzierten Produkte konnten bestimmt werden CO, CO ₂ , H ₂ O, Acetat, Furfural, Aldehyde, Ketone
	Prozesse Dehydration Depolymerisation	Teer Levoglucosan ist das Hauptprodukt
	Temperatureffekt Bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Dehydrierung Bei 630 K überwiegt die Depolymerisation Zwischen 550 und 675 K werden die Produkte unabhängig von der Temperatur erzeugt	Kohle Wird die verbleibende Zellulose weiter aufgeheizt wird sie zu Kohle umgewandelt bei einem Gewichtsverlust von 80 %; Weiteres Aufheizen oder höhere Temperaturen (900 K) reduzieren die Kohlebildung auf 9 %
Pyrolyse von Lignin	Konventionell (Karbonisierung) Bei 375 – 450 K endotherm Bei 675 K exotherm Maximale Rate tritt zwischen 625 und 725 K auf	Kohle Etwa 55 % Destillate (20 %) Methanol-Methoxylen-Gruppen, Essigsäure, Aceton Teer (15 %) Phenolische Bestandteile und Carbonsäure Gase CO ₂ , Methan, CO ₂ , Ethan
	Fast- und Flashpyrolyse Hohe Temperaturen von 750 K Hohe Heizraten Fein gemahlene Ausgangsmaterial Weniger als 10 % MC schnelle Abkühlung und Kondensierung der Gase Ausbeute im Bereich von 80 % Kohle und Gas als Treibstoff verwendet	Bio-Öl Mischt sich nicht mit Kohlenwasserstofflöslichkeiten Kann nicht destilliert werden Ersatz für Öl in Boilern, Verbrennungöfen, Arbeitsmaschinen, Turbinen, etc. Phenole Verwendet einen Lösungsmittelextraktionsprozess um Phenole zurückzugewinnen und neutralisiert 18-20 % des Holzgewichtes Sekundäre Verarbeitung der Phenolformaldehydharze Andere Chemikalien Extraktionsverfahren Chemikalien um den Helligkeitsverlust beim Aussetzen an Licht zu stabilisieren Nahrungsmittelgeschmacksstoffe, Harze, Düngemittel, etc.

Tabelle 2-3: Charakterisierung der Chemikalien und der Produkte der Pyrolyse

Quelle: [36]

2.2.2 Vergasung

Vergasung ist eine Form der Pyrolyse, die bei hohen Temperaturen durchgeführt wird um die Gasausbeute zu optimieren. Dieses Gas kann zur Herstellung von Prozesswärme/ -dampf oder in Gasmotoren/-turbinen zur Stromerzeugung verwendet werden. [36]

Bei der Vergasung wird Biomasse teiloxidiert in ein Syngasgemisch, das aus Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2). [68][62][51] Das Vergasungsmittel oder Oxidationsmittel kann Luft, Wasserdampf, CO_2 oder eine Mischung dieser Stoffe sein. [68]

Luft ist zwar billig und weitverbreitet als Vergasungsmittel, enthält jedoch eine große Menge an Stickstoff, der den Heizwert des Syngases herabsetzt. Wenn wiederum reiner Sauerstoff verwendet wird, so kann der Heizwert gesteigert werden. Jedoch steigen damit auch die Betriebskosten der Anlage aufgrund der Verwendung von Sauerstoff. Teilverbrennung der Biomasse kann genügend Energie liefern, um die Biomasse zu trocknen und die Temperatur der Biomasse zu erhöhen um die endothermische Vergasungsreaktion anzutreiben [9]. Der Heizwert und der H_2 -Anteil können gesteigert werden, wenn man Wasserdampf als Vergasungsmittel verwendet. Der Heizwert des Produktgases beträgt $10-15 MJ/m^3$ [68][83][46] verglichen mit einem Heizwert von $3-6 MJ/Nm^3$ durch die Luftvergasung der Biomasse [68][46][43]. CO_2 ist auch ein sehr vielversprechendes Vergasungsmittel, nicht nur weil es bereits im Syngas enthalten ist, sondern mit einem Katalysator wie Ni/Al kann man Kohle zu Teeren und CH_4 zu H_2 und/oder CO_2 umwandeln, somit werden der H_2 - und CO-Gehalt erhöht [68][38][44]. Reine Wasserdampf- oder CO_2 -Vergasung benötigen wegen des endothermen Reaktionsprozesses eine externe Wärmezufuhr [68][53][78][79][26]. Es gibt drei Arten von Vergasern, Festbett-, Bewegtbett- (moving bed) und Wirbelschicht-Vergaser. [68] [51] [12] Aufgrund der schlechten Wärmeverteilung und des schlechten Wärmeaustausches zwischen der Biomasse und dem Vergasungsmedium im Festbett und Bewegtbett-Vergaser produzieren diese, große Mengen an Teer und/oder Kohle [12]. Wirbelschichtvergaser können hohe Heizraten und hohe Produktivität erreichen, als Wärmeträgermedium wird ein inertes Material, meist Quarzsand, verwendet [106].

Das Syngas kann genauso wie Erdgas für Strom und Wärmeerzeugung verwendet werden, synthetisiert andere Chemikalien und Flüssigtreibstoffe oder man stellt H_2 her.

2.2.3 Verflüssigung

Verflüssigung ist ein thermochemischer Prozess bei niedriger Temperatur ($200 - 500\text{ }^\circ\text{C}$) und hohem Druck (bis zu 150 bar), bei dem ein Katalysator verwendet wird. Verflüssigung tritt ein, bei moderaten Temperaturen, hohen Drücken und der Zugabe von Wasserstoff [36][17].

Es gibt unterschiedliche Verfahren und Medien für die Verflüssigung: [17] [13] [24]

- Solvolyse
- Wässriges Medium
- Saure Hydrolyse
- Basische Hydrolyse
- Neutrale Hydrolyse
- Organisches Medium
- Thermische Zersetzung unter reduzierender Atmosphäre

Die Verflüssigung zählt jedoch zu den am wenigsten entwickelten Konvertierungsarten aufgrund der hohen Kosten und der technischen Schwierigkeiten durch den hohen Druck. Bei diesem Prozess werden sowohl wässrige als auch auf Öl basierende Trägermedien verwendet. Jedoch liefert der Prozess eine höhere Produktqualität als die Pyrolyse hinsichtlich des Sauerstoffgehalts. Das Flüssigprodukt enthält etwa 15 Gew.-% Sauerstoff mit einem Heizwert von 35-40 MJ/kg im Vergleich zu Pyrolyseöl, das 35 Gew.-% Sauerstoff enthält und einen Heizwert von 20-25 MJ/kg besitzt (jeweils auf Trockenbasis). [17]

2.2.4 Überkritische Vergasung

Überkritische Vergasung ist ein Prozess ähnlich dem hydrothermischen Upgradingprozess, jedoch bei noch extremeren Bedingungen in Bezug auf Temperatur und Druck. Wasser befindet sich bei einer Temperatur von 374°C und einem Druck von 221 bar im überkritischen Bereich und der Unterschied zwischen Gas- und Flüssigphase verschwindet. Im Phasenübergang von unter- zu überkritisch verändern sich die Eigenschaften von Wasser dramatisch. Es wird hoch reaktiv und kann C-C, C-H und C-O Verbindungen aufbrechen, wird die Temperatur weiter erhöht (bis 600 °C) so werden die organische Moleküle in ihre kleinsten Bestandteile (H₂ und CO₂) aufgebrochen. Bei etwas niedrigeren Temperaturen steigt die Selektivität in die Richtung von CH₄. [109] Durch Katalysatoren kann die Selektivität und die Effizienz der Umwandlung weiter gesteigert werden. [109][24]

	Vergasung	Verflüssigung	Pyrolyse				
			slow	konventionell	flash	fast	
T [°C]	800-1400	250-400	400	<500	500	>700	
P [bar]	~10	bis zu 180	atmosphärisch				
Heizrate	-	-	niedrig	niedrig	sehr hoch		
Verweilzeit der Dämpfe	-	mittel bis lang (5-20 min)	Lang (15min-Tage)	0,5-5 min	<1 s oder 500 ms		
Atmosphäre	reduzierend (H ₂ ,CO ₂ oder Dampf)	inert oder reduzierend (H ₂)	inert				
Hilfsstoffe	-	Wasser oder wässriges Trägermedium (hydrothem. Prozess)	-				
		reaktive organische Flüssigträgermedien					
Produkte	flüssig	-	Hauptsächlich - (45 Gew.-%)	-	gleichmäßiges Verhältnis von Gas, Flüssigkeit und Feststoffen	Max (70 Gew.-%)	-
	Gas	Überwiegend - Produktion von Syngas	inert	-		-	Max (80 Gew.-%)
	Feststoff	-	-	Max (30 Gew.-%)		-	-

Tabelle 2-4: Überblick über die thermochemischen Umwandlungsprozesse

Quelle: [18][36][17][47][112]

Bei noch niedrigeren Temperaturen, unter 400 °C, steigt die Ausbeute an Wachsen/Paraffin und höheren Kohlenwasserstoffen.

Wasser tritt hier nicht nur als ein guter Wärmeträger sondern auch als Reagenz im Prozess auf.

Einige der wichtigsten physikalisch, chemischen Eigenschaften und deren Verwendung von Produkten durch thermokatalytische Umwandlung werden in der folgenden Tabelle 2-5 angeführt.

Prozess	Anwendung	Ausgangsmaterial	Katalysator	Lösungsmittel	Produkt
Vergasung	Teer-Cracking	Verschiedenste Biomasetypen	Dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)		Syngas
	Verbesserung der Qualität des syngases durch Entfernung der inorganischen Komponenten (Mineralien, Asche, S, N,...)		Kommerzielle FCC		
			Mineralische Asche		
			Ni-olivine (Ni(Mg,Fe) ₂ SiO ₄)		
			Glas-Keramik-Katalysator mit Übergangsmetallen (z.B.: NiO, CoO)		
			Nickel, Edelmetalle		
Fischer-Tropsch		Syngas	Fe, Co (Ni, Ru) aufgetragen auf SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Zeolith		Kohlenwasserstoffe
Mobil Prozess		Methanol	HZSM-5 aufgetragen auf Al ₂ O ₃		Ottokraftstoff
Pyrolyse	Katalytische Pyrolyse	Miscanthus-Gras, Sägemehl, Buchenholz, Baumwollsamenkuchen	FCC Gleichgewichtskatalysator		Bio-Öl mit verbesserten Eigenschaften: - Niedrigerer Sauerstoffgehalt - höhere thermochemische Stabilität
			Clinoptinolite (Naturzeolith)		
			Al-MCM-41, Cu-MCM-41, Fe-MCM-41, Zn-MCM-41		
			alkalische Asche im Holz		
	Katalytische Verbesserung von Bio-Öl	Bio-Öl von: Reisschalen, Kanadischer Eiche, schwedischer Pinie, Fichte, Miscanthusgras, Mischung aus Aceton/ Phenol oder Methanol/ Furfural/ Anisol/ Cyclopentanon	HZSM-5 Zeolith auf inertem Al ₂ O ₃		
			HZSM-5		
			HZSM-5 und Hy Zeolithe		
			HZSM-5 Zeolith auf Tonbinder		
Verflüssigung		Biomasse	Alkalische Asche im Holz, NaCO ₃ , K ₂ CO ₃ , Metallkatalysatoren (Ru, Pd, Fe, red mud, massive nickel)	Wasser (hydrothermischer Prozess), organisches Lösungsmittel (Solvolyse)	Flüssigprodukt mit geringem Sauerstoffgehalt
			HI		
KDV-Direktverflüssigung		Kunststoff/ Bitumen/ Restöle	Na, Ca, Mg, K aufgetragen auf Y-Zeolith	Organisches Lösungsmittel (Solvolyse)	Dieselkraftstoff
		Fette/ biologische Öle			
		Holz			
		Transformatoröl / PVC			
Aqueous phase reforming (APR)		Zucker, Polyol	Metallunterstützte Katalysatoren: Co-Mo, Ni-Mo aufgetragen auf Al ₂ O ₃	Wasser	Kohlenwasserstoffe, H ₂
Hydrotreatment	Hydrierung	Verschiedene Biomasetypen	Metallunterstützte Katalysatoren: Co-Mo, Ni-Mo aufgetragen auf Al ₂ O ₃	Organisches Lösungsmittel: Tetralin (Wasserstoffgeber)	Flüssige Produkte mit geringem Sauerstoffgehalt
			Co-Mo-P aufgetragen auf Al ₂ O ₃		
			Co-Mo aufgetragen auf (MgAl ₂ O ₄)-Spinell		

Tabelle 2-5: Überblick über thermokatalytische Umwandlungsprozesse

Quelle: [18][17][8][81][111][4][63][7][102][86][96][45][76][2][110][32]

2.3 Biochemische Prozesse

2.3.1 Anaerobe Gärung

Anaerobe Gärung ist die Zersetzung von Biomasse durch Bakterien unter Sauerstoffabschluss. Im Wesentlichen ist dies ein Fermentationsprozess und es wird eine Mischung von Methan und Kohlendioxid erzeugt. Diese Biokonversion findet in sogenannten Faulbehältern statt, in welchem die Bakterien optimale Bedingungen vorfinden. Während der anaeroben Vergärung werden etwa 30 - 60 % des Eingangsfeststoffes zu Biogas umgewandelt. Nebenprodukte bestehen aus zersetzten Fasern und verschiedensten wasserlöslichen Substanzen. Die durchschnittliche Produktionsrate beträgt 0,2 - 0,3 m³ an Gas pro trockenem Feststoff. [36][37]

Ein weiteres Produkt von Säure- und Enzymhydrolyse, Fermentation und Destillation ist Ethanol. Im Moment ist die Technik der Hydrolyse, Fermentation und Distribution auf Stärke- und Zuckerpflanzen beschränkt. Man schätzt, dass Säurehydrolyse für Lignozellulose erst in 5 - 10 Jahren ökonomisch Sinn machen wird. Enzymhydrolyse wird erst in 10 – 15 Jahren ökonomisch sinnvoll sein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Säure und Enzymhydrolyse keine kommerziellen Technologien sind.

2.3.2 Veresterung

Veresterung ist die chemische Modifikation von Pflanzenölen zu Pflanzenölestern, die in Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden können. Pflanzenöle werden aus Ölpflanzen hergestellt, wie Raps und Sonnenblumen, welche durch Pressen und Extraktion gewonnen werden. [36][37]

Veresterung wird benötigt, um die Eigenschaften des Öls so zu verändern, dass sie den Anforderungen eines Dieselmotors entsprechen. Dieser Prozess eliminiert Glyceride im Beisein von Alkohol und einem Katalysator (im Normalfall werden wässriges Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet). Methylester entsteht, wenn man Methanol verwendet. Wird jedoch Ethanol verwendet so erhält man Ethylester.

Pflanzenölester können in einer Mischung mit Dieseltreibstoff bis zu einem Anteil von 100 % gemischt werden.

3 Cracken von Kohlenwasserstoffen

Unter Cracken versteht man das Aufbrechen von langkettigen Kohlenwasserstoffen zu kurzkettigen und schneller siedenden Fraktionen. Dabei kommt es nicht zu einer einzigen Reaktion beim Cracken. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei wahllos in kleinere Kohlenwasserstoffe gespalten, dabei kommt es auch zu Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen. So werden zum Beispiel eher Kohlenstoff-Kohlenstoff (C-C) Verbindungen aufgebrochen als Kohlenstoff-Wasserstoff (C-H) Verbindungen, da die Standardverbindungsenthalpie von C-C geringer ist als die jener von C-H [91].

Es gibt zwei Arten von Cracken, einmal das thermische Cracken und dann das katalytische Cracken, beide Verfahren sind endotherme Reaktionen. Dabei haben die Prozesstemperatur, die Verweilzeit und die Verwendung von Katalysatoren einen großen Einfluss auf den Prozess [9].

3.1 Thermisches Cracken

Thermisches Cracken ist das ältere und einfachere der beiden Verfahren, bei dem die thermische Zersetzung unter Druck und Temperaturen über 350 °C eintritt. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe brechen dabei spontan in kleinere Moleküle auf. Im Normalfall wird thermisches Cracken im Bereich von 450 bis 750 °C und atmosphärischem Druck bis 70 bar durchgeführt. Die Endprodukte des thermischen Crackens sind hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit geringem Molekulargewicht und auch geringe Mengen an Wasserstoff und Kohlenstoff. [91] [9]

3.2 Katalytisches Cracken

Wird zusätzlich zur thermischen Behandlung auch ein Katalysator verwendet, so wird der Prozess als katalytisches Cracken bezeichnet. Durch die Katalysatoren werden die benötigten Temperaturen auf etwa 500 °C und der Druck auf moderate Bereiche (2 bar) [14] herabgesetzt. So wird die Qualität oder Quantität der Produkte verbessert. Die Endprodukte des katalytischen Crackens sind verschiedenste Kohlenwasserstoffe, damit kann beginnend bei gasförmigem Methan bis zu Schwerölen alles hergestellt werden. Beim modernen Cracken werden Zeolithkatalysatoren verwendet. Dies sind komplexe Aluminiumsilikate, bestehend aus großen Kristallgittern von Aluminium-, Silikon- und Sauerstoffatomen. [120]

4 Katalysatoraufbereitung

Durch Anlagerungen, zum Beispiel Kohlenstoff oder Metallen an den Katalysatorporen, und Sintern bei hohen Temperaturen, kommt es zur Deaktivierung des Katalysators. Es wurde beobachtet, dass nicht nur eine Öffnung der Pore, sondern mehrere Öffnungen oder die gesamte Pore durch Kohlenstoff deaktiviert werden. [18] Obwohl die Anlagerung von Kohlenstoff auch einige Vorteile, wie die Verhinderung von Nebenreaktionen zeigt, so wird in den meisten Studien darauf geachtet, dies zu verhindern.

Wie zuvor erwähnt, kann es durch Metalle wie Pb, Si, As, Ti, Sb, Sn, Cd, Hg, Cr, Se, Ba, Ag, Cu und Schwefelderivate zu Verschmutzung des Katalysators kommen. Um diese Inaktivierung des Katalysators zu verhindern, gibt es verschiedene Möglichkeiten diesen wieder zu regenerieren und die folgenden Prozesse sollen einen Überblick über diese Technologien geben.

Die Kohlenstoffverbrennung ist dabei die einfachste und billigste Anwendung zur Reaktivierung von Katalysatoren, dabei ist aber darauf zu achten, dass die Temperaturen genau eingehalten und nicht überschritten werden, damit es zu keiner lokalen Überhitzung und keiner Zerstörung der Katalysatorstruktur kommt. Verwendet man jedoch statt Luft, Ozon oder Helium, so entfernt man ein Maximum an Kohle.

Werden diese Verfahren jedoch mehrere Male wiederholt, so wird die Oberfläche durch Sintern zerstört und es kommt zu einer Senkung der katalytischen Aktivität. Wenn die Kohlenstoffanlagerungen vollständig entfernt werden, so bleiben aber die metallischen Verunreinigungen bestehen und blockieren den Katalysator. [18]

Bei der Regeneration unter überkritischen Bedingungen werden die Vorteile beider Verfahren vereint und es werden Kohlenstoff und auch Verunreinigungen an der Katalysatoroberfläche entfernt. Bei diesem Verfahren werden aber hohe Drücke benötigt, dies führt wiederum zu hohen Investitionskosten, und somit einen großen Nachteil darstellt.

4.1 Verbrennung

Ein deaktivierter Katalysator kann durch das Verbrennen des Kohlenstoffes wieder aktiviert werden, und entspricht einem einfachen und billigen Verfahren. Dabei dient Luft oder Ozon als Oxidationsmittel. [18][3][30]

Die Verbrennung findet bei 125 °C bis 550°C und im Normalfall bei atmosphärischem Druck statt und ist abhängig von Oxidationsmittel und der gewählten Methode.

Serrano et al. (2007) [94] erhitzen einen durch das Cracken von Polyethylen deaktivierter Zeolith-Katalysator auf 450 °C bei gleichbleibendem Stickstofffluss, um den nicht umgewan-

delten Kunststoff auf der Oberfläche des Katalysators zu entfernen. Danach wurde der am Katalysator anhaftende Kohlenstoff unter einem Luftstrom bei 550 °C verbrannt. So konnte eine Reduktion von 11,3 auf 4,1 Gew.-% Kohlenstoff bei einem Katalysator mit Mikroporen und bei mesoporösen Katalysatoren konnte eine Reduktion von 20,6 auf 15,2 Gew.-% Kohlenstoff erreicht werden.

Bei der Untersuchung von Y-Zeolit durch Querini (2000) [82], welcher bei der Alkylierung von Isobuten eingesetzt wurde, wurde der Reaktivierungsprozess mit Luft, Ozon, Helium, Wasserstoff und Wasserstoffperoxid durchgeführt. Bei den Tests stellte sich heraus, dass die Oxidation mit Luft bei 285-500 °C statt fand und führte zu einer teilweisen Kohlenstoffentfernung. Die Aktivierung mit Ozon führte nicht nur zu einer Verringerung des Kohlenstoffes sondern auch zu einer Veränderung der Kohlenstoffstruktur, sodass dieser später besser verbrannt werden konnte. Die Verwendung von Wasserstoff und Helium reduzierte den Kohlenstoffgehalt auf dem Katalysator auf 0,06 Gew.-% und 0,16 Gew.-%. Bei Wasserstoffperoxid verringerte sich der Kohlenstoffgehalt bei einer Temperatur von 90 °C und einer Dauer von 20 h auf einen Kohlenstoffgehalt von 0,62%.

Obwohl bei einigen Fällen der Katalysator nicht vollständig regeneriert werden konnte, so konnte festgestellt werden, dass der Kohlenstoffgehalt innerhalb des Katalysators auf ein Minimum gebracht werden kann. Der Grund für die unvollständige Regeneration sind die erschwerten Bedingungen bei der Entfernung des Kohlenstoffes, wie die hohen Temperaturen, die das Sintern begünstigen, die Anwesenheit von Wasser und Ablagerungen von Metallen.

4.2 Reduktion

Rasmussen et al. (2006) [84] führte die Reduktion mit Formiergas (10 % H₂/N₂) durch, um einen Pt-Silica-Katalysator zu reaktivieren. Der Katalysator war zuvor durch Hexamethyldisiloxan vergiftet. Die PT-Siloxane-Verbindung wird aufgebrochen und Siloxan verlässt die Katalysatoroberfläche entweder als flüchtige Verbindung oder stattdessen verbindet es sich mit dem Trägeroxid oder das Hydroxid lagert sich inaktiv an der Katalysatoroberfläche ab.

Weiters wurden auch Reduktionsversuche [58] mit Wasserstoff und mit Katalysatoren die auf Platin basieren durchgeführt, um Schwefel vom Katalysator zu entfernen. Die Wasserstoffreduktion konvertiert die Sulfate zu Sulfiden und desorbiert sogar Schwefel zu Schwefelwasserstoff. Aus diesem Grund scheint Wasserstoffreduktion eine geeignete Methode zu sein, um Katalysatoren zu regenerieren, jedoch abhängig vom Katalysator und dessen Verunreinigung.

4.3 Regeneration unter überkritischen Bedingungen

Die Regeneration von deaktivierten Katalysatoren kann durch die Hilfe von überkritischen Flüssigkeiten erfolgen, welche die Kohlenstoffanlagerungen an der Oberfläche und aus den Poren auswaschen. Durch die Verbrennung können keine metallischen Anlagerungen aus dem Katalysator entfernt werden, wohingegen dies aber mit den überkritischen Flüssigkeiten möglich ist.

Die Temperaturen dieses Verfahrens hängen von den verwendeten Flüssigkeiten ab. Zum Beispiel beträgt die überkritische Temperatur von CO₂ 300 K bei 100 bar. Überkritische Prozesse benötigen immer hohe Drücke.

Sauerstoff wird in überkritischem Wasser bei 374 °C und 215 bar gelöst. Durch das heiße Wasser und den darin gelösten Sauerstoff werden die absorbierten Materialien von der Katalysatoroberfläche entfernt. [89]

4.4 Ultraschall

Eine Behandlung eines Fest-/Flüssiggemisches mit Ultraschall bewirkt eine intensive und schnelle Bewegung der Flüssigkeit auf der Feststoffoberfläche. Die Ultraschallreinigung scheint eine vielversprechende Technologie um Kohlenstoff vom Katalysator abzureinigen. Ein weiterer Vorteil dieser Reinigungsmethode ist die Möglichkeit sie auch lokal im Prozess durchzuführen. Ultraschallreinigung kann bei Umgebungstemperatur und –druck stattfinden oder auch bei mittleren Temperaturen und hohem Druck. [88] [70]

Obwohl die Ultraschallreinigung eine sehr effektive Möglichkeit für Entfernung von Kohlenstoff ist, muss bedacht werden, dass durch die Schockwellen und das Kollabieren der Flüssigkeiten in der Nähe der Oberfläche des Katalysators es zu einer Änderung der Oberflächengestalt kommen kann. [18]

4.5 Mikrowellen

Katalysatoren, die durch Verunreinigungen mit Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff deaktiviert wurden, können durch die Verwendung von Mikrowellen gereinigt werden und wiederverwendet werden.

In der Regel wird in einem Regenerator der Katalysator erhitzt und durch den Sauerstoff, der durch eingeleitete Luft vorhanden ist, werden die Ablagerungen verbrannt. Jedoch kann die Luft durch Wasserstoff und Mikrowellen ersetzt werden. Die Mikrowellen und der eingeleitete Wasserstoff werden so ausgerichtet, dass diese genau auf den deaktivierten Katalysator treffen. Auf diese Weise entstehen Kohlenwasserstoffe, die aus dem Abfluss gewonnen und weiterverwendet werden können. Während der Katalysatorregeneration werden Schwefel

und Stickstoff zu flüchtigen Produkten, wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak, diese werden mit den Kohlenwasserstoffen zusammen aus dem Regenerator entfernt. [60]

4.6 Plasma

Eine weitere Möglichkeit ist es mit nichtthermischem Plasma (non-thermal plasma) Katalysatoren zu regenerieren. Nichtthermisches Plasma ist einfach zu handhaben und kann deshalb bei verschiedenen Reaktionen eingesetzt werden.

Die Regeneration von Goldnanopartikelkatalysatoren durch Sauerstoffplasma ist um einiges schneller als durch Ozoninjizierung. Laut Kim et al. (2007) [59] war die Behandlung mit nichtthermischem Plasma auch bei der Regeneration von Au/TiO₂-Katalysator, welcher durch flüchtige Kohlenwasserstoffe deaktiviert worden war, erfolgreich.

5 Wärmeübergang und Wärmeverlust

5.1 Wärmeübertragung allgemein

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass Wärme auf zwei unterschiedliche Arten übertragen werden kann und zwar durch Kontakt und durch Strahlung. Die beiden Grundgesetze dieser beiden Typen sollen nun kurz beschrieben werden - wie Wärme und Energieänderungen in einem System zusammenhängen und wie Wärme auf Körper übertragen werden kann. [108]

5.1.1 Wärmeübertragung durch Kontakt

Die Wärmeübertragung durch Kontakt wird durch das Grundgesetz der Wärmeleitung von Fourier beschrieben:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial s} \quad \text{Formel 5-1}$$

In dieser Gleichung beschreibt \dot{q} die Wärmestromdichte, mit der Formel $\dot{q} = dQ/dA$ und somit wird der lokale Wärmestrom auf eine Durchtrittsfläche A bezogen. Die Wärmeleitfähigkeit des Stoffes wird als λ und die Ortskoordinate als s definiert, die Ortskoordinate wird senkrecht zur Fläche A gewählt. Die lokale Wärmestromdichte ist eine vektorielle Größe und ist somit mit dem lokalen Gradienten des Temperaturfeldes direkt proportional. [108]

Wärmeübertragung durch Leitung

Die Wärmeübertragung durch Kontakt kann noch weiter spezifiziert werden, denn befinden sich die beiden Körper zwischen denen die Wärme ausgetauscht wird, relativ zueinander in Ruhe, so spricht man von Wärmeübertragung durch Leitung. Dabei wird kinetische Energie von einem Molekül oder von Elementarteilchen auf seinen Nachbarn übertragen. [39]

Wärmeübertragung durch Konvektion

Befinden sich die Körper jedoch relativ zueinander in Bewegung, so spricht man von konvektiver Wärmeübertragung. Es handelt sich hierbei um Wärmeübertragung durch Mitführung oder Konvektion in bewegten flüssigen oder gasförmigen Körpern. [39]

Beide Arten unterscheiden sich jedoch nicht grundsätzlich von einander, denn beide übertragen die Wärme durch molekularen Transport an den Kontaktflächen der Körper, so dass dort das Fouriersche Grundgesetz (Formel 5-1) gilt. [108]

5.1.2 Wärmeübertragung durch Strahlung

Bei einer Temperatur über dem absoluten Nullpunkt emittieren und absorbieren alle Materialien Energie durch Wärmestrahlung. Somit wird zwischen Oberflächen über 0 K Energie

übertragen, es wird dafür jedoch kein Trägermedium benötigt, denn Wärmestrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung. Die Wellenlänge dieser Strahlung liegt zwischen 0,1 μm und 1000 μm .

Die Wärmeübertragung durch Strahlung einer „grauen“ Oberfläche wird durch das Gesetz von Stefan-Boltzman beschrieben und durch dieses berechnet. Boltzman fand heraus, dass sich die ausstrahlende Leistung und absolute Temperatur zur vierten Potenz proportional sind. [108]

$$\dot{E} = \varepsilon \sigma T^4$$

Formel 5-2

In dieser Formel beschreibt ε das Emissionsverhältnis der Oberfläche, welches von dessen Oberflächeneigenschaften abhängig ist. Das Verhältnis ist kleiner, höchstens jedoch eins. Die Stefan-Boltzmann-Konstante wird durch σ beschrieben und hat den Wert $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$. T ist die absolute Temperatur und \dot{E} ist die emittierte flächenbezogene Strahlungsleistung.

Typische Werte für den Emissionsfaktor einiger wichtiger Stoffe sind in der nachfolgenden Tabelle 5-1 angeführt.

Material	T [K]	ε
Aluminium, walzblank	443	0,049
Chrom, poliert	423	0,071
Eisen und Stahl, hochglanzpoliert	450	0,052
	500	0,064
Eisen und Stahl, poliert	700	0,144
	1300	0,377
Eisen und Stahl, geschmirgelt	293	0,242
Aluminiumoxid	366	0,9
	673	0,76
Beton, rau	273 bis 366	0,94
Holz, Eiche gehobelt	273 bis 366	0,9
Eis, glatt mit Wasser	273	0,92
Schnee	273	0,8

Tabelle 5-1: Beispiele für Emissionsverhältnisse

Quelle: [108]

5.2 Wärmeübergang in einem Pyrolysereaktor

Bei der Wärmeübertragung in einem Pyrolysereaktor gibt es zwei wichtige Bereiche, jenen [16]

- vom Reaktor zum Wärmeträgermedium (feste Reaktorwand in einem Ablativreaktor, Gas und Feststoff in einem Wirbelschichtreaktor, Gas in einem Flugstromreaktor) und jenen
- vom Wärmeträgermedium zur pyrolysierenden Biomasse.

Es gibt zwei Arten Biomassepartikel aufzuheizen, das ist einerseits die Gas-Feststoff Wärmeübertragung wie in einem Flugstromreaktor, bei dem Wärme vom heißen Gas zur Pyrolysepartikel primär durch Konvektion transportiert wird und Feststoff-Feststoff Wärmeübertragung mit hauptsächlich konduktiver Wärmeübertragung wie in einem Ablativreaktor. Bei den meisten Reaktortypen findet die Wärmeübertragung konduktiv und konvektiv statt, doch auch Strahlungseffekte haben Einfluss auf die Wärmeübertragung.

Da die thermische Konduktivität von Biomasse sehr klein ist (0,1 W/mK entlang der Faser und etwa 0,05 W/mK quer zur Faser) bedeutet dies, dass die Biomassepartikel sehr klein sein müssen um die Anforderung der schnellen Aufheizrate, für höhere Ausbeute zu erreichen. Steigt die Partikelgröße, sinkt aber die Flüssigkeitsausbeute, da die Sekundärreaktionen immer bedeutender werden. [92]

Die Kohleentfernung aus dem Reaktorraum ist ein sehr wichtiger Punkt für Partikel die größer als zwei Millimeter sind, um langsame Pyrolysereaktionen zu verhindern. Durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Biomasse ergibt sich eine langsame Aufheizrate der Partikel. Führt man die Partikel nicht schnell ab, so kommt es zu vermehrter Kohleformation und diese heiße Kohle ist katalytisch aktiv. Sie crackt organische Dämpfe zu sekundärer Kohle, Wasser und Gas. Daher ist es wichtig, diese schnell aus dem heißen Reaktor zu entfernen, um möglichst wenig mit den Pyrolysedämpfen in Kontakt zu kommen.

5.3 Wärmeverlust

Ohne technische Isolierungen kommt es zu Wärmeverlusten bei Apparaturen und Rohrleitungen von verschiedensten Industrie- und Prozessanlagen. Isolierungen leisten einen entscheidenden Beitrag, um Wärmeverluste zu verringern und ermöglichen wirtschaftlicheres Betreiben von verschiedensten Prozessen und Anlagen.

Wie bereits im vorigen Kapitel 5.1 beschrieben, kommt es zu Strahlungs- und Konvektionsverlusten, wird eine warme Oberfläche gegen die Umgebung nicht isoliert. Da Gase, Wärme um ein Vielfaches schlechter als Feststoffe leiten, wird dies in porösen thermischen Isolatoren ausgenutzt, wie in Schaumstoffen, bei Mineralwolle oder anderen Dämmmaterialien. Wie

aus der Tabelle 5-2 ersichtlich kann bei Mineralwolle im schlechtesten Fall der Wert 0,05 für die Wärmeleitfähigkeit angenommen werden.

λ [W/mK]	DIN- Bezeichnung	20 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Luft		0,026	0,032	0,038	0,044	0,050	0,056
Aluminium	Al 99	-	240	237	232	226	219
Warmfester, unlegierter Stahl	St 42.8	55	55	51	48	44	41
Warmfester, niedrigle- gierter Stahl	17 Mn 4	47	47	46	44	41	38
Warmfester, hochle- gierter Stahl	X 20 CrMoV 12 1	24	24	25	25	26	26
Mineralwolle		0,035 bis 0,05					

Tabelle 5-2: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Quelle: [108]

Für die Berechnung der Wärmeverluste einer Rohrleitung oder eines Reaktors durch Konvektion benötigt man den **Wärmeübergangskoeffizienten α** , welcher jedoch keine Stoffkonstante ist. Dieser Koeffizient hängt von der Strömungsform, ob diese laminar oder turbulent ist und von der Form und der Oberflächenbeschaffenheit der Wände, ab.

$$\alpha = \frac{\lambda}{L} Nu(Re, Pr) \qquad \text{Formel 5-3}$$

Symbole:

λ = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

L = charakteristische Länge

Re = Reynolds-Zahl

Pr = Prandtl-Zahl

Beim konvektiven Wärmeübergang unterscheidet man zwischen erzwungener und natürlicher Konvektion.

Von erzwungener Konvektion spricht man, wenn eine aufgezwungene Strömung durch von außen einwirkende Kräfte entsteht. Eine solche Strömung kann durch Pumpen, Rührwerke oder Ventilatoren erzeugt werden.

Eine freie oder natürliche Konvektion liegt vor, wenn eine durch Dichteunterschiede angetriebene Strömung entsteht. Im Normalfall werden diese durch Temperaturunterschiede und selten durch Druckunterschiede hervorgerufen.

Reynolds-Zahl

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{w * l * \rho}{\eta} = \frac{w * l}{\nu} \quad \text{Formel 5-4}$$

Symbole:

Re = Reynolds-Zahl

W = Strömungsgeschwindigkeit des Mediums

l = charakteristische Anströmlänge des Körpers

η = dynamische Viskosität des Mediums

ν = kinematische Viskosität des Mediums

ρ = Dichte des Mediums

Die Reynolds-Zahl beschreibt das Verhältnis der Trägheitskraft zur Reibungskraft. Mit Hilfe der Reynolds-Zahl kann eine Aussage getroffen werden, ob eine Strömung laminar oder turbulent ist. So beträgt bei Rohrströmungen die kritische Reynolds-Zahl ($\text{Re}_{kr} = 2300$). Strömungen die einen Wert unter 2300 aufweisen sind stets laminar. Über einem Wert von $\text{Re} = 10^4$ ist die Rohrströmung turbulent. In dem Übergangsbereich von $2300 < \text{Re} < 10^4$ hat die Rohrrauigkeit, die Art der Zuströmung und die Form vom Rohreinlauf großen Einfluss ob die Strömung laminar oder turbulent ist. [39]

Bei einer längsangeströmten ebenen Platte wird die Grenzschicht ab einem Wert von $\text{Re} = 5 \cdot 10^5$ turbulent. [39]

Prandtl-Zahl

$$\text{Pr} = \frac{\text{Impulstransport durch Reibung}}{\text{Wärmetransport durch Leitung}} = \frac{\nu}{a} = \frac{\eta * cp}{\lambda} \quad \text{Formel 5-5}$$

mit

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad a = \frac{\lambda}{\rho * cp}$$

Symbole:

Pr = Prandtl-Zahl

a = Temperaturleitzahl des Mediums

η = dynamische Viskosität des Mediums

ν = kinematische Viskosität des Mediums

c_p = spezifische Wärmekapazität des Mediums

Die Prandtl-Zahl besitzt keine Abhängigkeit von der charakteristischen Länge, sondern setzt sich ausschließlich aus Stoffgrößen zusammen und beschreibt das Verhältnis der Fähigkeit Strömungsimpulse durch Reibung zu der Fähigkeit, Wärme durch Leitung zu übertragen.

Gase besitzen eine Prandtl-Zahl nahe eins und sind von Druck und Temperatur eher unabhängig.

Bei Flüssigkeiten ist die Prandtl-Zahl meist größer und nimmt mit steigender Temperatur häufig ab.

Grashof-Zahl

$$Gr = \frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Reibungskraft}} * Re = \frac{g * l^3}{\nu^2} * \beta * (T_0 - T_\infty) \quad \text{Formel 5-6}$$

(für ideale Gase)

Symbole:

Gr = Grashof-Zahl

g = Erdbeschleunigung

β = isobarer Wärmeausdehnungskoeffizient

l = Länge

ν = kinematische Viskosität

T_0 = Temperatur an der Oberfläche

T_∞ = Temperatur des Mediums

Die Grashof-Zahl ist eine dimensionslose Zahl, die das Verhältnis von Auftriebskraft zu Reibungskraft multipliziert mit der Reynolds-Zahl angibt oder sie kann auch als das Verhältnis des Auftriebs eines Fluids zu der wirkenden Viskositätskraft angesehen werden.

Nußelt-Zahl

$$Nu = \frac{\text{Wärmetransport durch Konvektion}}{\text{Wärmetransport durch Leitung}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Konvektion}}}{\dot{Q}_{\text{Leitung}}} = \frac{a \cdot l}{\lambda} \quad \text{Formel 5-7}$$

Symbole:

Nu = Nußelt-Zahl

$\dot{Q}_{\text{Konvektion}}$ = Wärmefluss durch Konvektion

\dot{Q}_{Leitung} = Wärmefluss durch Leitung

Die Nußelt-Zahl bei freier Konvektion:

$$Nu = f(Gr, Pr) \quad \text{Formel 5-8}$$

Die Nußelt-Zahl bei freier Konvektion kann somit als eine Funktion der Grashof- und der Prandtl-Zahl gesehen werden. Wohingegen bei einer erzwungenen Konvektion die Nußelt-Zahl eine Funktion von Reynolds- und Prandtl-Zahl ist.

Die Nußelt-Zahl bei erzwungener Konvektion:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad \text{Formel 5-9}$$

5.3.1 Berechnung des Wärmeverlustes

Für die Berechnung des Wärmeverlustes zwischen der Außenwand des Reaktors und dem Umgebungsmedium wurde der Fall der freien Konvektion, ruhende Umgebungsluft und erzwungene Konvektion mit laminarer Grenzschicht bei kleinen Transportgeschwindigkeiten angenommen.

Nach dem VDI Wärmeatlas [108] können für die Berechnung des Wärmeverlustes folgende empirischen Zusammenhänge herangezogen werden:

Wärmeübergang durch freie Konvektion an umströmten Körpern (VDI Fa 5.1)

- Gültigkeitsbereich: $0 < Pr < \infty$

$$Nu_{frei} = \left\{ 0,752 + 0,387 \left[\frac{Gr * Pr * f_3}{Pr} \right] \right\}^2 \quad \text{Formel 5-10}$$

mit

$$f_3(Pr) = \left[1 + \left(\frac{0,559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right]^{\frac{16}{9}}$$

Symbole:

Nu_{frei} = Nußelt-Zahl bei freier Konvektion an umströmten Körpern

f_3 = Funktion zur Berücksichtigung der Prandtl-Zahl im Gültigkeitsbereich

Wärmeübertragung bei Querströmung um einzelne Rohre, Drähte und Profilzylinder – laminare Strömung (VDI Gf 1)

- Gültigkeitsbereich: $0,6 < Pr < 1000$

$$Nu_{laminar} = 0,664 \sqrt{Re} * \sqrt[3]{Pr} \quad \text{Formel 5-11}$$

Symbole:

$Nu_{laminar}$ = Nußelt-Zahl bei Queranströmung um einzelne Rohre, Drähte und Profilzylinder

- Beim äußeren Wärmeübergang bezogen auf einen m^2 Fläche gilt:

$$\alpha_{a+Str} = \alpha_a + \alpha_{Strahlung} \quad \text{Formel 5-12}$$

Symbole:

α_{a+Str} = Wärmeübergangskoeffizient außen gesamt

α_a = Wärmeübergangskoeffizient außen

$\alpha_{Strahlung}$ = Wärmeübergangskoeffizient außen (Strahlung)

- Mittels der folgenden Gleichung kann der Wärmeübergangskoeffizient für Strahlung berechnet werden:

$$\alpha_{Strahlung} = C_{1,2} * \frac{\left[\left[\frac{T_1}{100} \right]^4 - \left[\frac{T_2}{100} \right]^4 \right]}{T_1 - T_2}$$

Formel 5-13

Symbole:

$\alpha_{Strahlung}$ = Wärmeübergangskoeffizient außen (Strahlung)

T_1 = absolute Temperatur an der Oberfläche des strahlenden Körpers

T_2 = absolute Temperatur der Umgebung

$C_{1,2}$ = wirksame Strahlung des realen Körpers

Mit Hilfe dieser vorangegangenen Formeln und unter Berücksichtigung des VDI Wärmeatlas [108] wurden die Verluste für den im Kapitel 10 beschriebenen Reaktor berechnet. Diese erhaltenen Daten wurden später dazu verwendet, um eine mögliche Effizienzsteigerung der KNV-Anlage, abgebildet in Kapitel 15.3, darzustellen.

6 Heizwert- und Brennwertberechnung

Unter dem Begriff Heizwert/Brennwert versteht man den/die Energieinhalt/-menge von Brennstoffen, der/die bei der vollständigen Verbrennung mit Sauerstoff frei wird.

Will man den Heizwert bei Raumtemperatur bestimmen, so kondensiert das im Rauchgas enthaltene Wasser aus. Die Verdampfungswärme wird also bei der Brennwertbestimmung mitgemessen. Wird die Verdampfungswärme mitgemessen, so spricht man vom **Brennwert (H_o)**. Bei technischen Anwendungen tritt jedoch bei den meisten Anwendungen keine Kondensation auf. Wird vom Brennwert nun die Verdampfungswärme abgezogen, so erhält man den **Heizwert (H_u)**. [77]

Zwischen dem Brennwert und Heizwert besteht also folgender Zusammenhang, wie er in Formel 15-2 dargestellt wird:

$$H_u = H_o - r \cdot m_{H_2O}$$

Formel 6-1

Quelle: [77]

Symbole:

H_u = Heizwert

H_o = Brennwert

r = Verdampfungsenthalpie

m_{H_2O} = Masse des Wassers

Die folgende Tabelle enthält zur Veranschaulichung einige Werte der Verdampfungswärme von Wasser.

Verdampfungsenthalpie (r)			
T	0	25	[°C]
r	2500	2447	[kJ/kg]

Tabelle 6-1: Verdampfungsenthalpie von Wasser

Quelle: [77]

Der Energieinhalt eines Brennstoffes kann mittels eines Bombenkalorimeters gemessen werden. Bei der Bestimmung des Brennwertes wird der zu messende Stoff unter hohem Druck in einer Sauerstoffatmosphäre in einem geschlossenen System gezündet. Dieser Behälter befindet sich wiederum in einem Wasserbad und ist gut isoliert, sodass das System als adiabatisch angesehen werden kann. Der Temperaturanstieg nach der Verbrennung im

Wasserbad wird genau gemessen und somit kann man auf den Brennwert des Stoffes schließen.

Bei der Bestimmung der Heizwerte von flüssigen, gasförmigen und festen Stoffen können auch unterschiedliche Berechnungsarten angewendet werden. Durch Näherungsformeln lassen sich Heizwerte von Brennstoffen über deren elementare Zusammensetzungen berechnen.

So lässt sich der Heizwert von gasförmigen Brennstoffen aus der Summe der einzelnen Heizwerte der Komponenten bestimmen.

Bei flüssigen und festen Brennstoffen jedoch lässt sich der Heizwert nicht genau bestimmen, hat man nur die Daten der Elementaranalyse zur Verfügung, da man hier keine Informationen über die Art der Verbindungen der einzelnen Elemente erhält. Da die Bindungsenergien im Verhältnis zum Heizwert sehr klein sind, können gute Näherungsformeln aufgestellt werden. Eine Liste von Berechnungsmethoden für Heizwert und Brennwert sind in der Tabelle 6-2 und Tabelle 6-3 aufgelistet.

Name des Autors	Zusammenhang (H_u ; MJ/kg)
Boie [67]	$H_u = 34,8c + 93,9h - 10,8o + 10,5s + 6,3n - 2,44w$
Verbandsformel / Dulong [50]	$H_u = 33,91c + 121,42h - 15,18o + 10,47s - 2,44w$

Tabelle 6-2: Heizwertberechnung

Name des Autors	Zusammenhang (H_o ; MJ/kg)
Tillman [22] [101]	$H_o = 0,4373c - 1,6701$
Sheng und Azevedo [22]	$H_o = 0,3259c + 3,4597$
Boie [22] [5]	$H_o = 0,3516c + 1,16225h - 0,1109o + 0,0628n + 0,10465s$
IGT [22] [54]	$H_o = 0,341c + 1,322h - 0,12o - 0,12n + 0,0686s - 0,0153 \text{ ash}$
Graboski und Bain [22] [48]	$H_o = 0,328c + 1,4306h - 0,0237n + 0,0929s - (1 - \text{ash}/100) * (40,11 * h/c) + 0,3466$
Channiwala und Parikh [22] [23]	$H_o = 0,3491c + 1,1783h + 0,1005s - 0,1034o - 0,0151n - 0,0211 \text{ ash}$
Demirbas [22] [35]	$H_o = 0,335c + 1,423h - 0,154o - 0,145n$
Jenkins [22] [57]	$H_o = -0,763 + 0,301c + 0,525h + 0,064o$
Sheng und Azevedo [22]	$H_o = -0,3675 + 0,3137c + 0,7009h + 0,0318e^*$
* hier ist e die Summe von Sauerstoff und den restlichen Elementen (S, N, Cl, etc.); z.B.: $e = 100 - c - h - \text{ash}$	

Tabelle 6-3: Brennwertberechnung

7 Bildungsenthalpie

Die Bildungsenthalpie (ΔH_f°) einer Verbindung aus ihren Elementen, in deren Standardzuständen, ist eine thermodynamische Eigenschaft. Diese Größe, symbolisiert als ΔH_f° , ist die Reaktionsenthalpie der Bindungen der Verbindungen aus den Elementen, die in ihren Normalzuständen vorliegen. Unter Normalzuständen versteht man im Allgemeinen die stabilen Zustände der jeweiligen Elemente bei 25 °C und 1,013 bar ($1,013 \cdot 10^5$ Pa). Der Standardzustand von Kohlenstoff ist Graphit. Wasserstoff und Sauerstoff liegen in ihren Standardzuständen als H_2 - und O_2 -Gase vor. ΔH_f° einer Verbindung kann sowohl negativ als auch positiv sein. Ist ΔH_f° negativ, so bedeutet dies, dass Wärme frei wird, würde man die Verbindung direkt aus ihren Elementen herstellen. Ist ΔH_f° jedoch positiv, muss Energie aufgewendet werden, um die Verbindung aus den einzelnen Elementen herstellen zu können. [100]

7.1 Bildungsenthalpie allgemein

Die Höhe oder der Wert der Bildungsenthalpie definiert auch die chemische Stabilität einer Verbindung, dies bedeutet, je negativer der Wert ist umso stabiler ist eine Verbindung. Bei hohen negativen Werten wird bei der Bildung viel Energie frei und so muss auch bei der Zerstörung der Verbindung wieder viel Energie aufgewendet werden. Die Tabelle 7-1 zeigt einige dieser Bildungsenthalpien exemplarisch.

Verbindungen	Bildungsenthalpie bei 25 °C, ΔH_f° , [kJ/mol]
Methan, CH_4	-74,9
CO	-110,5
CO_2	-394,0
H_2O (g)	-242,0
H_2O (fl)	-286,0
H_2	0
O_2	0
C (Graphit)	0
Propan	-104
Propen	20,5
Ethan (Propylen)	-84,6
Ethen (Ethylen)	52,3

Tabelle 7-1: Bildungsenthalpien

Quelle: [100]

Die Standardbildungsenthalpien von chemischen Elementen in ihren stabilsten Zuständen (z.B.: H_2 , O_2 , C) besitzen per Definition den Wert 0 [kJ/kmol]. [100]

Mit Hilfe der Bildungsenthalpien können Reaktionsenthalpien durch den Satz von Hess berechnet werden, wie aus der Formel 7-1 ersichtlich wird. Der **Satz von Hess** sagt aus, dass jede Energieänderung eines chemischen Prozesses unabhängig vom Weg oder den dafür benötigten Schritten ist, um den Prozess zu vervollständigen. Die Energieänderung ist also wegunabhängig und somit sind nur der Anfangs- und der Endzustand von Bedeutung. [100] [11]

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{Edukte}}^0 \quad \text{Formel 7-1}$$

Symbole:

$$\Delta H_f^0 = \text{Bildungsenthalpie}$$

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \text{Reaktionsenthalpie}$$

Dabei beziehen sich alle Werte auf das thermodynamische Gleichgewicht, da sonst die Temperatur nicht definiert wäre.

Durch den Satz von Hess können somit auch Enthalpieänderungen (ΔH) von Reaktionen bestimmt werden bei denen eine direkte Messung nicht durchgeführt werden kann.

7.2 Bildungsenthalpie von Biomasse und Feststoffen

Mit Hilfe des (unteren) Heizwertes kann laut Baratieri et al. (2008) [11] die Standardbildungsenthalpie von Biomasse errechnet werden. Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, kann der Heizwert durch die vollständige Verbrennung berechnet werden, wobei es sich bei den Verbrennungsendprodukten um CO_2 , H_2O (Dampf), N_2 , SO_2 und Asche handelt.

Sobald die Zusammensetzung der Biomasse durch eine Elementaranalyse als auch der Feuchte- und der Aschegehalt bekannt sind, kann der Heizwert berechnet werden.

Im Normalfall ist die Bildungsenthalpie nicht bekannt, jedoch kann diese mit Hilfe der stöchiometrischen Verbrennungsrechnung bestimmt werden, wie es aus der nachfolgend dargestellten Formel 7-2 ersichtlich ist.

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(X) &= \Delta H_f^0(C_a H_b O_c N_d S_e) + j\Delta H_f^0(H_2O, fl) + \Delta H_f^0(Asche) \\ &= a\Delta H_f^0(CO_2, g) + \left(\frac{1}{2}b + j\right)\Delta H_f^0(N_2, g) + e\Delta H_f^0(SO_2, g) + LHV - \\ &\quad \left(a + \frac{1}{4}b - \frac{1}{2}c + e\right)\Delta H_f^0(O_2, g)\end{aligned}$$

Formel 7-2

Quelle: [11]

Symbole:

 ΔH_f^0 = Bildungsenthalpie

LHV = Heizwert (lower heating value)

a, b, c, d, e, j = Massenanteile der einzelnen Stoffe

In Anlehnung an die Berechnung der ΔH_f^0 von Biomasse wurde auch dieselbe Berechnungsmethode auf die übrigen Feststoffe umgelegt und angewandt. So wurde auch die Bildungsenthalpie der Restkohle über die Formel 7-2 bestimmt.

8 Prozessintensivierung

Prozessintensivierung (PI) erhält immer mehr Aufmerksamkeit von Seiten der Industrie durch ihr großes Optimierungspotential. [34] Aus diesem Grund soll PI auch hier kurz behandelt und besprochen werden.

Es wird die Rolle von PI gegenüber den anderen verfahrenstechnischen Disziplinen betrachtet. Dabei werden die Grenzen, Überschneidungen speziell von Systemverfahrenstechnik (Process System Engineering (PSE)) in Vergleich zu PI genauer erläutert.

8.1 PSE im Vergleich zu PI

Zunächst muss ein Unterschied zwischen PI als ein Objekt für die Prozessentwicklung/Prozessdesign und PI als wissenschaftliche Fähigkeit gemacht werden.

Es fallen einige verfahrenstechnische Fertigkeiten in den Bereich von PI, wenn man die PI als **technisches Ziel (objective)** zur Verbesserung der Prozessanlage betrachtet, wie aus der Abbildung 8–1 hervorgeht. [72]

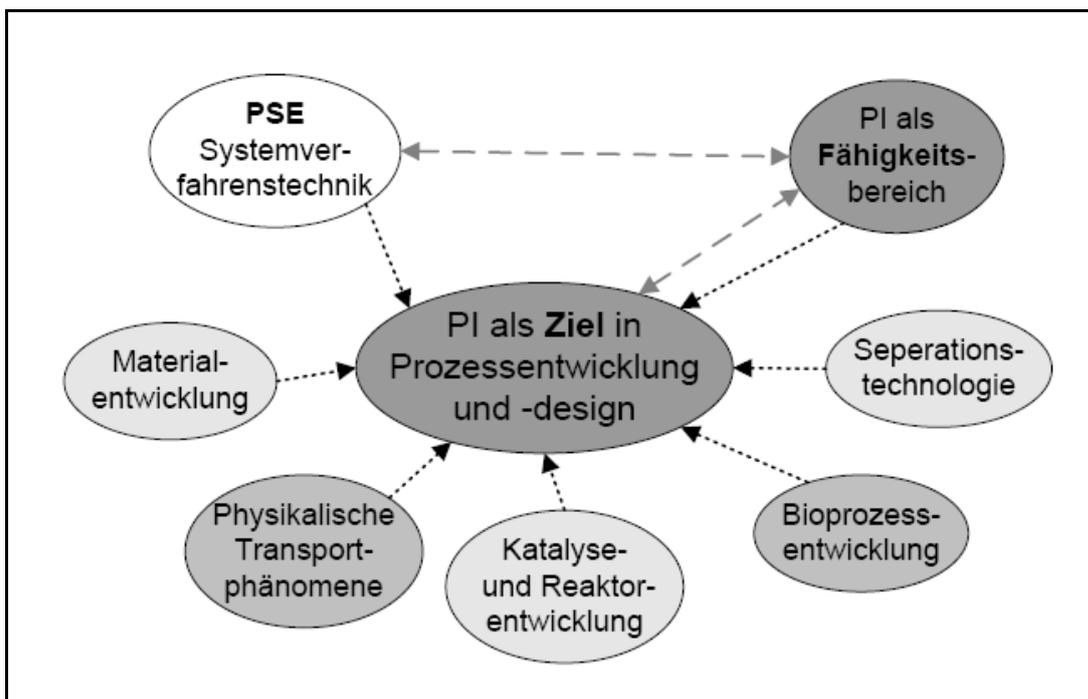


Abbildung 8–1: PI als Ziel und als Fähigkeitsbereich

Quelle: [72]

Betrachtet man PI aber als **Fertigkeits-/Fähigkeitsbereich**, müssen erst die grundlegenden Eigenschaften (PI-Fähigkeiten) definiert werden. Stankiewicz and Moulijn (2000) [72] vertreten die Definition von PI als: einschließlich neuer Apparaturen, Prozesstechnik und Prozessentwicklungsmethoden, die verglichen mit den üblichen Methoden substanzielle Verbesse-

rungen in der (bio-)chemischen Herstellung und Entwicklung bringen. Weiters sehen sie PI als eine ausgedehnte Beschreibung einer PI-Werkzeugkiste, bezogen auf zwei Dimensionen, Apparaturen und Ablaufsteuerungsprozesse.

Für das moderne PSE sind folgende Aufgaben bedeutsam, die Verbesserung der Entscheidungsfindung, die Errichtung und der Betrieb der chemischen Verfahrenskette. Bei dieser Verfahrenskette handelt es sich um das Design, Erzeugen, Auffinden und Verteilen von chemischen Produkten.

Es kommt zu Überschneidungen von PSE und PI Bereichen, welche aus der Abbildung 8–2 ersichtlich werden.

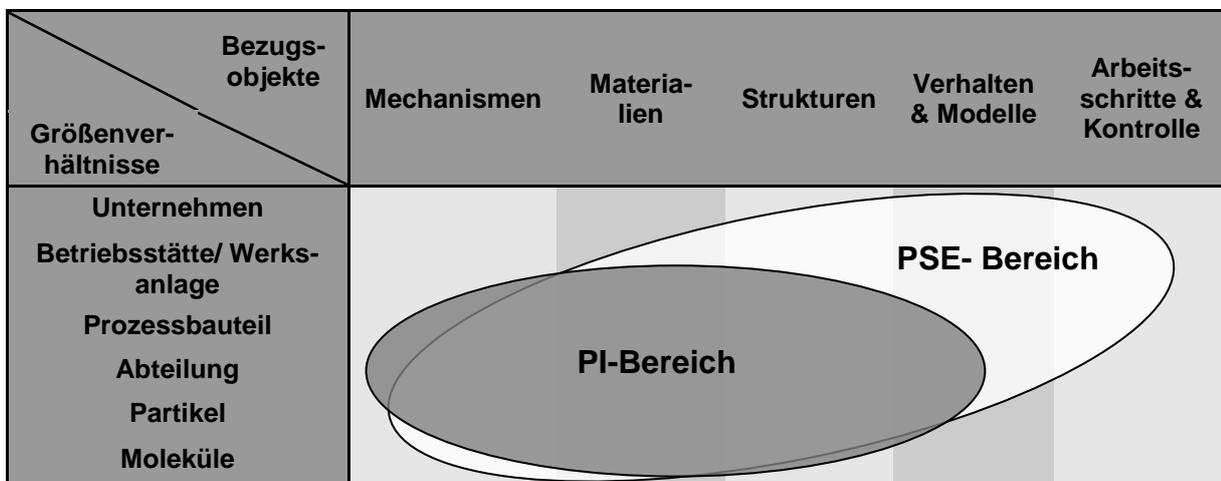


Abbildung 8–2: Objekte und Größenverhältnisse in Bereich von PI und PSE

Quelle: [72]

In der Abbildung 8–2 wird auf der linken Seite der gesamte Bereich, angefangen von den Molekülen bis hin zum gesamten Unternehmen, berücksichtigt. Die Bezugsobjekte beinhalten Mechanismen, Material, Struktur, erwünschte Eigenschaften und Prozesskontrolle in verschiedenen Verhältnissen/Skalen.

Mit dem Begriff **Mechanismen** sind chemische und physikalische Vorgänge gemeint, um Verfahrensschritte durchzuführen. Darin enthalten sind auch die Art und Weise, wie die Energie in den Prozess eingebracht und verwendet wird oder wie der Massentransfer verbessert werden kann.

Materialien beinhalten das Testen und die Auswahl von Materialien um die Strukturen (Einbauten, Partikel, Wände) und Funktionen (z.B.: Durchmischung, Reaktionen, Wärmeübertragung) des Prozesses zu unterstützen.

Bei den **Strukturen** handelt es sich um die Kombination von der Auswahl und Anordnung von Prozessmethoden (z.B.: Wahl der Reaktionsart, der thermodynamischen Reaktionspha-

sen) als auch topologischen Strukturen (Stapelung und Verbindung von Prozessschritten und -einheiten).

Verhalten und **Modelle** bezeichnen die Entwicklung und Anwendung von Modellen auf aktuellem Stand und das dynamische Verhalten der Objekte im Verhältnis zu ihrem Interesse. Bei PI liegt der Schwerpunkt auf der experimentellen Bestätigung von Bewertungsmodellen, währenddessen PSE mehr Wert auf Modellintegration und Berechnung für die Entscheidungsfindung bei Design-, Kontroll- und Leistungsoptimierung legt.

Arbeitsschritte und **Kontrolle/Überwachung** konzentrieren sich auf die Leistung der einzelnen Objekte (Katalysatorpartikel, Prozesseinheiten, Anlage, Versorgungskette) im Praxisbezug.

Die Tabelle 8-1 zeigt, dass die Ansätze der zwei Fertigungs-/Fähigkeitsbereiche sich teilweise klar unterscheiden, aber auch in gewissen Bereichen in hohem Maß ergänzen. In Bezug auf die Forschungsobjekte stimmen beide Methoden oft überein und bei der Herangehensweise an Probleme sind sie sehr ergänzend.

PI Fähigkeitsbereich	PSE Fähigkeitsbereich
Effizienter Einsatz von Ressourcen	Effizienter Einsatz von Ressourcen
ausrüstungs- und materialorientiert	Informations- und Softwareorientiert
ermöglicht experimentelle Techniken	Ermöglicht EDV-Lösungen
Experimente und Modellierung	Modellieren als Hauptansatz
Neue Prozessmethoden	Neue Simulationsmethoden und Entscheidungsfindungswerkzeuge
Entwicklung von Prozessbauteilen, Katalysatoren, integrierte Anlagenarbeitsprozesse	Funktionelles integriertes Design von Produkten und Prozessen
Errichtung räumlicher Strukturen	Kontrolle von zeitlichen Abläufen
Kompakte und robuste Strukturen	Effizienzoptimierung
Lösungen in Micro- und Nanogröße	Integration verschiedenster Baugrößen
Bottom-up, phänomengetrieben, modellbasierend	Top-down, aus Sicht des Systems, modellbasiert

Tabelle 8-1: Vergleich von aktuellen PSE und PI Fertigungsbereichen

Quelle: [72]

8.2 Methoden und Technologien der Prozessintensivierung

PSE wurde schon viel früher in der Technologieentwicklung angewendet als PI. Es haben sich auch die Anlagen und die Prozesse schrittweise weiterentwickelt und verändert, aber nicht in großen Sprüngen. So wurden in den letzten Jahrzehnten aufgrund der höheren Produktion immer größere Anlagen gebaut. Um dem aber entgegenzuwirken wurde das Konzept der Prozessintensivierung seit den späten 70er Jahren bei ICI (Imperial Chemical Industries) aus Großbritannien erforscht. [55] Zunächst war Kostenreduktion das primäre Ziel, doch bald

stellten sich andere Vorteile heraus, wie die verbesserte Energieeffizienz und die größere Anlagensicherheit.

Um PI umsetzen zu können müssen folgende allgemeine Prinzipien [34] berücksichtigt werden:

- Maximierung der Effizienz von inner- und zwischenmolekularen Abläufen
- Jedem der Moleküle die selbe „Prozesserfahrung“ zu geben
- Optimierung der treibenden Kräfte auf allen Ebenen und die Maximierung der spezifischen Flächen auf die die treibenden Kräfte wirken
- Maximierung der Synergieeffekte von Abläufen und Teilprozessen

Bezugnehmend auf diese vier allgemeinen Prinzipien kann PI in vier Bereiche unterteilt werden, welche in der Tabelle 8-2 zusammenfassend dargestellt sind. [34]

Struktur (räumlicher Aspekt)	Energie (thermodynamischer Aspekt)	Synergie (funktionaler Aspekt)	Zeit (zeitlicher Aspekt)
Struktur von molekularen Abläufen	Energie zu den Molekülen bringen (in welcher Form und wie)	Synergie auf Molekularebene	Zeitliche Planung von Ereignissen
Struktur in Katalysatoren	Energie zu den Katalysatoren bringen	Synergie bei Transportprozessen	Dynamische Prozesse anwenden
Struktur bei Phasenkontraktion (phase contracting)	Energietransport bei hydrodynamischen Prozessen, Misch- und Transportprozessen	Synergie bei Prozess-elementen - multifunktionale Reaktoren und Separatoren	Spezielle Prozesskontrolle
Struktur bei Transportphänomenen	Energiemanagement in reaktoren und Separationseinheiten		

Tabelle 8-2: Allgemeine Bereiche der PI

Quelle: [34]

Viel mehr mit viel weniger zu produzieren ist der Schlüssel zur Prozessintensivierung. Es stellt einen neuen Weg für eine bessere Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit von Industrieprodukten dar. [34]

Ein guter Ansatz für PI wäre die gleichzeitige Vereinigung verschiedener treibender Kräfte in der Auslegung durch Kombination von z.B. Reaktion, Abscheidung und Mikrowellen in einem Anlagenteil.

Im Sinne einer nachhaltigeren Produktion/Industrie ist der Wechsel von „big is the best“ zu „small is beautiful“ notwendig. [55] Bei Prozessintensivierung geht es nicht darum, aus den bestehenden Anlagen noch die letzten Prozente an Effizienz herauszuholen, sondern darum grundlegende, neue und innovative Prozesse zu finden. Ziel der Prozessintensivierung ist es, einen Quantensprung im Bereich der Anlageneffizienz in Bezug auf Raumbedarf, Zeit,

Energie, Rohmaterial, Umwelt, etc. zu erreichen. Um diese Ziele zu verwirklichen, werden neue Gerätetypen und auch neue Arten der Anlagen-/Prozessführung benötigt. [99] Die in der Tabelle 8-3 beschriebene Technologien bieten dazu einen Überblick.

Process Intensification (PI)					
Ausrüstung/Geräte		Methoden			
Reaktoren	Geräte ohne Reaktionsbetrieb	Multifunktionsreaktoren	Hybridabscheidung	alternative Energieressourcen	Andere Methoden
Spinning Disk Reaktor	Statischer Mixer	Wärmeintegrierter Reaktor	Membrane Absorption	Zentrifugalfelder	überkritische Fluide
Statischer Mixer	Kompakter Wärmetauscher	Reaktive Separation	Membrane Destillation	Ultraschall	dynamischer (periodischer) Reaktorbetrieb
Monolithischer Reaktor	Rotierendes Schüttbett	Reaktive Zerkleinerung	Adsorptive Destillation	Solarenergie	
Microreaktor	Fliehkraftabsorber	Reaktives Extrudieren		Microwellen	
		Brennstoffzellen		Elektrische Felder	
				Plasmatechnologie	

Tabelle 8-3: PI Technologien

Quelle: [98]

Die Chancen für die Verbreitung von Prozessintensivierung liegen in einer kostengünstigeren Produktion. Durch geringere Anlagengröße, Rohmaterialkosten, Betriebsmittelkosten und der Abfallverringerung. Prozessintensivierung kann sie auch einen großen Einfluss auf die Sicherheit von chemischen Prozessen haben, dadurch dass kleinere Mengen und kleinere Reaktoren verwendet werden. Weiters bietet PI nicht nur den Vorteil kleinerer Anlagen, sondern auch die Möglichkeit den Prozess besser und genauer zu steuern. [99]

Stankiewicz und Moulijn [85] [97] heben sieben Themen hervor, die untermauern, dass dies eine Technologie ist, mit der man die in Zukunft auftretenden Herausforderungen einfacher bewältigen kann. Dazu zählen folgende Punkte:

- Reduktion der Investitionskosten
- Energieeinsparung
- Reduktion der Rohmaterialkosten
- Erhöhung der Prozessflexibilität und Reduzierung des Anlageninventars
- Verstärkte Prozesssicherheit
- Vermehrte Achtung auf die Produktqualität
- Verbesserte Umweltverträglichkeit
-

Es können auch noch andere Punkte hinzugefügt werden, wie zum Beispiel:

- Die Größenreduktion ermöglicht neue und bessere Produkte zu erzeugen und die Produktion auch besser zu kontrollieren.
- Die Geschwindigkeit einiger Prozesse zu erhöhen oder den Wechsel von einem Batch-Betrieb zu einem kontinuierlichen Betrieb kann auch als Vorteil gesehen werden. [85]

PI kann auf diese Weise auch dazu beitragen CO₂-Emissionen zu reduzieren und einige der wichtigsten CO₂-Einsparpotentiale werden nochmals übersichtlich angeführt, dazu zählen folgende Punkte:

- Verringerung des Energieverbrauchs
- Reduktion des Materialbedarfs
- Reduziert die Gefahr von Lecks
- Erhöht die Recyclingfähigkeit
- Verringert die Menge der Nebenprodukte durch erhöhte Produktreinheit
- Möglichkeit der Prozessintegration

9 Katalytische Niederdruckverölung (KNV)

9.1 Direktverflüssigung

Unter Direktverflüssigung versteht man einen Prozess, der dem der Verflüssigung entspricht, jedoch wird kein hoher Druck im System angewendet. Wie bei der Verflüssigung wird ein Trägermedium, Wasser oder eine andere organische Flüssigkeit benötigt. Dieses Medium kann entweder während des Prozesses reagieren oder es bleibt unverändert, beziehungsweise inaktiv. Organische Flüssigkeiten werden während des Prozesses durch Cracken zu Flüssigtreibstoffen umgewandelt.

Die Prozessendprodukte sind Biokoks (Kohlenstoff/Aktivkohle, Asche), nicht kondensierbare Gase (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , etc.) und Öle. Der Prozess wird so geführt, dass ein Maximum an Aufspaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffe in kurzkettigere erreicht wird. Durch Optimierung soll eine hohe Produktausbeute an Ölen und eine möglichst geringe Ausbeute an den übrigen Reaktionsprodukten erreicht werden.

Damit die gewünschten Spaltungsreaktionen stattfinden, muss genügend thermische Energie bereitgestellt werden damit die Aktivierungsenergie der Moleküle überwunden werden kann und diese gecrackt werden können. Ein Überschuss an thermischer Energie führt aber zu weiterer Depolymerisation und einem möglichen Anstieg an Kohleproduktion. Hauptsächlich geht es jedoch darum, Treibstoff mit einem guten Kohlenstoff- zu Wasserstoffverhältnis zu erhalten. Während der Reaktion wird Sauerstoff des biogenen Ausgangsstoffes hauptsächlich in Form von Wasser und Kohlendioxid gebunden. Die Bindung und Abfuhr des Kohlenstoffes durch CO_2 führt zu einer Verringerung an Kohlenstoff und ist nicht erwünscht. Um dies zu verringern, kann Wasserstoff während der Reaktion zugeführt werden, dies erhöht die Produktqualität. [18]

Zusätzlich können Katalysatoren verwendet werden, um die Aktivierungsenergie der Moleküle herabzusetzen, was wiederum zu einem verminderten Energiebedarf führt. Qualität und Quantität des Endproduktes hängen hauptsächlich von der verwendeten Ausgangsbiomasse, den Hilfsstoffen (Trägermedium, Katalysator) und den Reaktionsparametern ab.

9.2 Überblick über Direktverflüssigungsverfahren (Stand der Technik)

Einen Überblick über die verschiedensten Direktverflüssigungsverfahren soll die Tabelle 9-1 bieten. Es wurden dabei alle Verfahren eingebunden, auch jene, die sich mit der Verflüssigung von Kunststoffen beschäftigen. Da es jedoch nur wenige Informationen über diese Verfahren gibt, wurde hauptsächlich auf den Bericht aus Chemical Engineering and Technology zurückgegriffen. [13]

9.2.1 Frühere Prozesse der Direktverflüssigung

Zu diesen Prozessen zählen der PERC-Prozess (Pittsburgh Energy Research Center, Pittsburgh, USA) und der LBL-Prozess (Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, USA). Beide Prozesse arbeiteten mit einem Gemisch der Gase CO_2 und H_2 , welche durch Vergasung von Biomasse hergestellt wurden. Finanzielle Probleme führten jedoch zur Aufgabe der Projekte. Trotz intensiver Entwicklung und Anstrengungen konnten Probleme durch den hohen Sauerstoffgehalt der Biomasse und die daraus resultierenden Nachteile nicht bewältigt werden. [13]

Pittsburgh Energy Research Center (PERC)

Dieser Prozess arbeitet mit aufbereitetem Produktöl und Holzhackschnitzeln, welche in einer Mischung durch einen Rohrreaktor gepumpt wird. Die Verweilzeit beträgt zehn bis dreißig Minuten, die Temperatur 330 bis 370 °C, der Druck bis zu 200 bar. Eine Ölmenge von 45 bis 55 % der trockenen Ausgangsmasse konnte erreicht werden. Das wiederverwendete Öl dient als Wasserstofflieferant.

Lawrence Berkeley Laboratory (LBL)

Der LBL-Prozess beginnt mit der Hydrolyse von Biomasse mit Schwefelsäure, danach folgt die Neutralisierung durch Natriumkarbonat. Später wird diese Mischung in einem Refiner homogenisiert und durch einen Rohrreaktor gepumpt. Dort wird sie bei einer Temperatur von 330 °C und 360 °C und einem Druck von 100 bis 240 bar verflüssigt. Alkalikarbonat wird nun hinzugefügt um Wasserstoff in Anwesenheit von Wasser und CO_2 bei hohem Druck zu erzeugen (Water Gas Shift Reaktion), dies ist notwendig um die freien Radikale zu sättigen. Das Endprodukt des Prozesses ist ein flüssiges Produkt, welches Bitumen (hohe Viskosität, Zusammensetzung: 15 - 19 % Sauerstoff, 6,8 - 8 % Wasserstoff und 74 - 78 % Kohlenstoff) sehr ähnlich ist. Der Brennwert beträgt etwa 34 MJ/kg.

Direct Catalytic High-Pressure Liquefaction – BFH Process

Während den Achtzigern des vorigen Jahrhunderts führte die Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH) aus Deutschland einige Versuche zur Umwandlung von lignozellulosehaltigem Rohmaterial und Abfällen in Flüssigprodukten durch. Es wurde der Einfluss von Änderungen der Reaktionszeit, Temperatur als auch Druck, Lösungsmittel, Katalysatoren und Reduktionsmitteln auf den Prozess untersucht.

Ein Prozess basierend auf der katalytischen Hydrolyse unter Verwendung von Wasserstoff, Katalysator und Öl. Er zeigte gute Resultate in der Produktausbeute und gute Kohlenstoff- und Energiebilanzen. Ausgehend von 100 % Holz konnten 36 % zu Öl als flüssiges Teer, 50

% zu Trägeröl, welches dem Prozess rückgeführt wurde, 5 % zu Kohle und 25 % zu wässriger Phase umgewandelt werden.

9.2.2 Aktuelle Verfahren der Direktverflüssigung

Hydrolytic Process – HTU-Process (Shell)

Beim Hydrothermischen Veredelungsprozess kann unterschiedlichste Biomasse, auch mit hohem Wassergehalt, unter hohem Druck verflüssigt werden [73][74][42]. Bio-Rohöl entsteht bei Temperaturen von 300 bis 350 °C, einem Druck von 120 bis 180 bar und einer Verweilzeit von 5 bis 20 Minuten. Während des Prozesses wird die Biomasse zu Kohlendioxid und Bio-Rohöl zersetzt. Dieses kann leicht vom Wasser getrennt werden, aber es muss noch hydriert werden damit es als Treibstoff, vergleichbar mit anderen, eingesetzt werden kann. [109] Der Sauerstoff in der Biomasse wird dabei durch Wasser und CO₂ entfernt. Das Produkt besteht zu 45 % aus Bio-Rohöl (Gew.- % des Ausgangsstoffes, trocken und ohne Asche), zu 25 Gew.- % aus Gasen (> 90 % CO₂), zu 20 Gew.- % H₂O und 10 Gew.- % gelöste organische Materialien (z.B. Ethanol, Essigsäure). Bio-Rohöl ist eine schwere organische Flüssigkeit, die bei 80 °C fest wird. Der Heizwert beträgt 30 - 35 MJ/kg. Das Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff beträgt eins und der Sauerstoffgehalt liegt bei 10 - 18 %. Die thermische Effizienz beträgt für diesen Prozess theoretisch 78,6 % [73]. [13]

High-Pressure Hydrogenation Process/DoS Process

Der DoS-Prozess (Direct liquefaction of organic Substances) wurde entwickelt von der Hochschule für angewandte Wissenschaften in Hamburg (HAW) und ist ein einstufiger Verflüssigungsprozess für ligninhaltige Biomasse (z.B. Holz, Stroh), der bei einer Temperatur von 350 - 500 °C und einem Druck von etwa 80 bar arbeitet. Zerkleinerte und getrocknete Biomasse wird unter hohem Druck unter Verwendung von Wasserstoff zu Öl, Wasser, Kohle und Gas umgewandelt und durch nachfolgende Aufbereitungsprozesse werden die einzelnen Fraktionen aufgeteilt. Die thermische Effizienz des Prozesses liegt bei 70 % basierend auf dem Heizwert des Eingangsmaterials. [13][69]

B/M Prozess – Mueborit

Dieser Prozess wurde 1999 vom Umweltingenieur Stefan Bothur auf Basis der Solvolyse entwickelt. Hauptaugenmerk lag nicht auf der Herstellung von Flüssigtreibstoffen für den Transport sondern auf der Erzeugung von Alternativen zu den Heizölen oder auf Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen. [18] In einem diskontinuierlichen Ablauf wird lignozellulosehaltige Biomasse in einer Schmelze von Potassiumkarbonhydrat (30 % Wasser) bei 6 bar und 200 °C gelöst. Das Endprodukt ist eine dunkelbraune Flüssigkeit mit einem Heizwert von 35 – 37 MJ/kg, bei einer Flüssigausbeute von bis zu 40 %. [13][24]

NTK-Prozess (Nieder-Temperatur-Konvertierung)

An der Universität Tübingen wurde der Prozess entwickelt und weiterführende Forschungen wurden an der Universität Giessen Friedberg durchgeführt. Der Prozess arbeitet unter Sauerstoffabschluss, bei atmosphärischem Druck, zwischen 350 - 400 °C und Zugabe eines Katalysators. [13] Die Umwandlung von verschiedensten Materialien, wie Klärschlamm, Tiermehl, Teer- und Ölsanden, Tierfetten, Fettabfällen und Kunststoffen wurde durchgeführt. Der Reaktor wurde kontinuierlich mit einem Sprühkondensator ausgeführt. Das Produktöl hat ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften (Heizwert, Sauerstoffgehalt, Emissionen, etc.) wie der Dieseltreibstoff. [13] Das Kondensat wird mittels Zentrifuge getrennt in Reaktionswasser, Öl und Schwebstoffe (powder). [91][114]

Thermofuel/Ozmoenergy/Envosmart

Die direkte Verflüssigung von Kunststoffabfällen und Schwerölen zu sogenannten „Thermotreibstoffen“ wurde von Ozmoenergy/Ozmotech Pty Ltd. aus Australien patentiert. Das Unternehmen EnvoSmart aus den Niederlanden vertreibt diese Technologie. Abfallkunststoff wird der Pyrolysekammer zugeführt, in der das Schmelzen und die Pyrolyse des Kunststoffes stattfinden. [13] Die aufsteigenden Gase werden zu leichten Ölfractionen mit einer Kettenlänge im Bereich von C8 bis C25 mit Hilfe eines patentierten Katalysators umgewandelt. Am Ende werden Asche, Wasser und Öl in einer Zentrifuge aufgetrennt. Das Unternehmen gibt an, dass sich das „Thermofuel“ für stationäre Verbrennungsmotoren und Gasturbinen eignet. [91][119]

Gossler Envitec

Ein weiterer Prozess zur Verwertung von Kunststoffmüll wurde von dem deutschen Unternehmen Gossler Envitec GmbH entwickelt. Die Umwandlung von Polyethylenterephthalat (PET) wird durch Solvolyse durchgeführt, Polyolefine (PE, PP) und Polystyrol (PS) werden mittels katalytischem Cracken und katalytischem Cracken mit zweistufiger Destillation durchgeführt. Die Verflüssigung findet bei Umgebungsdruck unter Zuhilfenahme eines Katalysators bei 350 - 400 °C statt. [13] Dabei werden die langkettigen Polyolefinmoleküle in kurzkettinge Kohlenwasserstoffe umgewandelt und verdampfen. Schließlich werden die Dämpfe zu flüssigen Kohlenwasserstoffen im Bereich von C4 bis C20 kondensiert. Die verwendeten Katalysatoren sind Schwermetallsilikate um eine geringe Menge an Gas und eine hohe Ausbeute an Paraffin und Cycloalkanen zu erhalten. Dabei sollen 97 Gew.- % des Ausgangsprodukten zu Flüssig- und nur 3 Gew.- % zu Gasprodukten umgewandelt werden. Die benötigte Energie für den Prozess wird durch etwa 15 Gew.- % der Endprodukte bereitgestellt. [91][49]

Clyvia Technologies

Schweröle und Kunststoffmüll (PE, PP, PS) können von der Anlage der Firma Clyvia Technology GmbH zu Flüssigtreibstoffen in der Bandbreite von Diesel und Heizöl umgewandelt werden. Nach dem Vorheizen und der Verflüssigung des Rohmaterials bei 150 - 250 °C werden die Produkte einem kontinuierlichen Rührtankreaktor bei 380 - 420 °C und Umgebungsdruck zugeführt. [13] Im Reaktor wird der Kunststoffmüll aufgespaltet und verdampft, später werden die Reaktionsprodukte in Destillationskolonnen in bitumenhaltige und leichtöhlhaltige Fraktionen aufgeteilt. Die Depolymerisation findet ohne Katalysator und Wasserstoff statt, stattdessen werden Kalkhydrat und Natriumkarbonat (Soda) als Additive verwendet. Gemahlener Kunststoff (5 bis 10 Millimeter) wird zusammen mit den Additiven auf 250 °C vorgeheizt und erst dann in den Reaktor eingebracht, wo es zersetzt und depolymerisiert wird. Der Reaktor wird bei 420 °C und 200 bis 300 mbar betrieben. Die Hauptprodukte aus dem Prozess sind Diesel und/oder Heizöl (90 Gew.- %), weiters werden 5 Gew.- % Nebenprodukte, wie Bitumen und brennbare Pellets umgewandelt und weitere 5 Gew.- % werden in kurzkettenige Kohlenwasserstoffe umgeformt.

KDV-Prozess (Dr. Koch, Prof. Willner)

Der KDV-Prozess (Katalytische Drucklose Verölung) ist ein Prozess der bei niedrigem Druck, niedrigem Druck und mit einem Katalysator betrieben wird und wandelt biogene, auf Rohöl basierende oder andere kohleartige Ausgangsstoffe zu Flüssigtreibstoffen um. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe sollen im Bereich von Diesel und Benzin liegen und eine weitere Veredelung sei nicht notwendig. [13]

Der Prozess basiert auf einem Patent von Dr. Christian Koch und arbeitet bei einer relativ geringen Temperatur von 290 bis 370 °C und atmosphärischen Druck oder bei leichtem Unterdruck. [91][122]

ConFuel (New Energy Inc.)

ConFuel GmbH ist ein Tochterunternehmen von New Energy Inc. und bietet Anlagen basierend auf der KDV-Technologie an. [13][91][121]

Das Ausgangsmaterial wird gemahlen und darf maximal eine Korngröße von 3 Millimetern und eine Feuchte von 15 % besitzen. Eine Mischung aus Rohmaterial und Katalysator werden in den Reaktorkreislauf eingebracht und auf eine Reaktionstemperatur von etwa 320 °C erhitzt. Die dafür notwendige Energie wird von einem mit Endprodukt betriebenen Blockheizkraftwerk (BHKW) bereitgestellt. Die Anlage kann Ausgangsstoffe, die Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Öle, Kunststoffe, Tierabfälle, Biomasse etc. enthalten, zu leichtem Mineralöl umwandeln.

Verwendet man Kunststoff als Rohstoff so steigt die Gesamtanlageneffizienz bis auf 90 % an und der entstehende Treibstoff besitzt ähnlich Eigenschaften wie der aus Erdgas hergestellte synthetische Treibstoff. Der Anteil an PVC sollte jedoch weniger als 2 % betragen.

In der Tabelle 9-1 werden alle zuvor beschriebenen Prozesse kurz zusammengefasst und sie gibt die wichtigsten Prozessdaten wieder.

Rohmaterial	Entwickler/Vertreiber des Prozesses	Prozessname	Verflüssigungstemperatur [°C]	Verflüssigungsdruck [bar]	H ₂ -Atmosphäre	Katalysator
Biomasse	Pittsburgh Energy Research Center (USA)	PERC	330-370	200	Ja	Ja
	Lawrence Berkeley Laboratory (USA)	LBL	330-360	170-240	Ja	Ja
	Shell Research Institute (NL)	HTU	265-350	180	Nein	Nein
	BFH (GER)	BFH	380	100	Ja	Nein
	HAW (GER)	DoS	350-500	80	Ja	Nein
	Müller & Bothur	B/M Mueborit	<220	6	Nein	Nein
	Universität Giessen (GER)	LTC	400	1	Nein	Ja
	Uni Tübingen, FH Gießen (GER)	NTK	400	1	Nein	Ja
	Alphakat, Koch (GER)	KDV	270-370	1	Nein	Ja
Kunststoffabfall	ConFuel (GER)	KDV	280-350	-	-	Ja
	Ozmoenergy / Ozmotech Pty Ltd. (AUS)	Ozmoenergy	390-420		Nein	Ja
	Gossler Envitech GmbH (GER)	Gossler	350-400	1	Nein	Ja
	Clyvia Technology GmbH (GER)	Clyvia CL500	380-420	0,2-0,3	Nein	Nein

Tabelle 9-1: Übersicht der Direktverflüssigung von Biomasse und Kunststoffabfällen

Quelle: [18][13]

10 Aufbau der KNV-Anlage

Das Ziel der Labortestreihe war es, den Einfluss der Katalysatoren und der Versuchsparameter auf den Umwandlungsprozess zu finden. So wurden im Laufe der Zeit einige Parameter verändert und das flüssige Endprodukt sollte später mit den Eigenschaften von Diesel oder Benzin verglichen werden. Doch zunächst sollen die Komponenten der Versuchsanlage und der Versuchsaufbau kurz betrachtet werden und einen Überblick über die ausgewählten Komponenten geben.

10.1 Überblick über verschiedene Reaktortypen

Besonderer Wert bei der Reaktorauslegung und -auswahl muss darauf gelegt werden, dass es zu einer guten Homogenität der Einsatzstoffe kommt und dass auch eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Inneren gewährleistet ist.

In der nachfolgenden Abbildung 10–1 sind einige Reaktoren dargestellt, die verwendet werden, wenn es bei einem Prozess zu Feststoff – / Flüssigkeitskontaktreaktionen kommt.

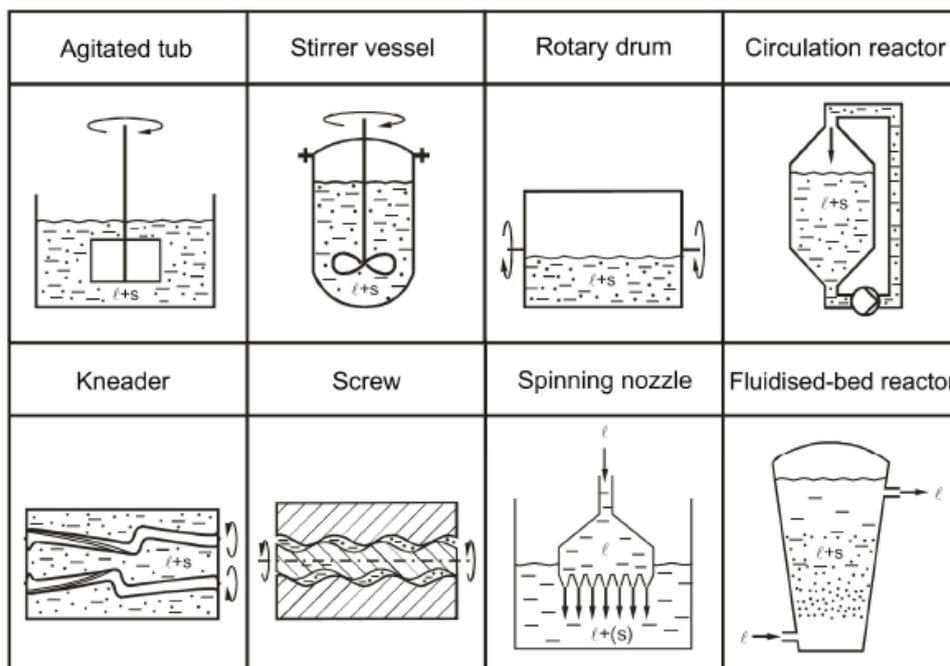


Abbildung 10–1: Reaktortypen zur Umwandlung von flüssigen und festen Ausgangsstoffen

Quelle: [18][25]

Für die Versuche im Labormaßstab wurde ein Rührkessel (stirred vessel) in diskontinuierlichem Betrieb verwendet, da sich dieser gut für Reaktionen mit suspendiertem Katalysator und sich gut für Gas / Flüssigphasenreaktionen eignet. So kommt es im Rührkessel zu einer guten Durchmischung der Reaktanden auch wenn diese in unterschiedlichen Phasen vorlie-

gen. Durch das Rührwerk im Kessel wird eine einheitliche Temperatur und Konzentration im Reaktionsraum erreicht.

10.2 Energieeintrag in den Reaktor/System

Bei thermochemischen Prozessen ist es wichtig einen guten und gleichmäßigen Energieeintrag bei Temperaturen über 300 °C in das System sicher zu stellen. So ist es sehr wichtig, dass es zu keiner lokalen Überhitzung kommt, damit an diesen Stellen eine Verkohlung von Biomasse verhindert werden kann. Solche Verkohlungen im Reaktor führen zu erhöhtem Reinigungsbedarf, schlechtem Wärmeübergang und setzen dadurch auch die Gesamtanlageneffizienz herab. Die richtige Auswahl eines Reaktors, der den Anforderungen der Prozessführung entspricht, ist besonders wichtig für die Qualität und Quantität der Produkte.

10.2.1 Mögliche Beheizungsarten des Reaktors

Bei der Beheizung des Reaktors ist vor allem darauf zu achten, dass es zu einer homogenen Temperaturverteilung kommt, denn lokale heiße oder kalte Punkte sollen vermieden werden. Daraus folgt, dass nicht nur die gewünschte Temperatur erreicht werden muss, sondern, dass es auch zu einer schnellen und gleichmäßigen Erwärmung kommt.

Bei Feststoffpartikeln wie Biomasse im Reaktor kommt hinzu, dass diese vor allem durch Wärmeleitung innerhalb des flüssigen oder festen Trägermediums erwärmt werden. Abhängig von der Partikelgröße müssen höhere Temperaturen verwendet werden, je größer diese werden umso langsamer werden die Reaktionszeiten. [18]

Um Komplexität und die Kosten für den Versuchsaufbau gering zu halten wurde bei der Beheizung des Reaktors auf eine elektrische Widerstandsbeheizung zurückgegriffen.

10.2.1.1 Beheizung über Wärmeträgermedien

Das Beheizen kann man in direkte und indirekte Beheizung unterteilen. So kann der Reaktor zum Beispiel direkt durch heiße Verbrennungsgase oder durch ein Wärmeträgermedium beheizt werden. Das Wärmeträgermedium wird jedoch zunächst über einen Wärmetauscher durch heiße Gase erhitzt und „transportiert“ dann die Wärme weiter. Als Medien werden Heißdampf, Thermoöle, Flüssigmetalle oder auch ionische Flüssigkeiten herangezogen.

Abhängig vom Druck können mit dem **Heißdampf** Temperaturen von bis zu 600 °C erreicht werden. [107]

Bis zu einer Temperatur von 300 °C können **Thermoöle** problemlos verwendet werden. Darüber hinaus sind nur mehr wenige Öle einsetzbar, deren Maximaltemperatur bis 400 °C reicht und die zu diesen Temperaturen chemisch stabil sind. Weitverbreitet sind organische

Medien, die auf Mineralöl basieren und synthetische Öle, wie Marlotherm LH (CHEM Group Inc., -30 – 360 °C), Diphyl (Bayer, 13 – 400 °C), Therminol (Solutia Inc., 12 – 400°C) oder Syltherm (Dow Chemical Company, -40 – 400 °C). [18][39]

Die oben genannten **ionischen Flüssigkeiten** sind flüssige Salze, die stabile Flüssigkeiten bilden. Diese Flüssigkeiten haben einen Temperaturbereich von -75 – 459 °C. Es konnte auch festgestellt werden, dass ionische Flüssigkeiten Vorteile haben, wie eine hohe Dichte, einen großen Temperaturbereich, geringe Viskosität, hohe chemische Stabilität, nicht flüchtig zu sein, hohe Wärmekapazität und eine hohe Lagerungsdichte (storage density). All diese Eigenschaften treffen auf ionische Flüssigkeiten wie $[C_8mim][PF_6]$ zu. [10] Diese Flüssigkeiten sind eutektische Mischungen verschiedener Salze und können in drucklosen Systemen eingesetzt werden. Ein großer Nachteil der flüssigen Salze ist jedoch deren hohe Korrosivität, welche spezielle Anforderungen an die Anlagen stellt.

Flüssigmetalle können theoretisch auch als Wärmeträgermedium verwendet werden, sofern geeigneten Werkstoffe für den Kreislauf zur Verfügung stehen. [52]

10.2.1.2 Elektrische Beheizung

Unter elektrischer Beheizung versteht man die Umwandlung von elektrischer Energie in thermische Energie. Ein großer Vorteil der elektrischen Beheizung sind die hohen erreichbaren Temperaturen, eine gute Handhabung und Kontrollierbarkeit. Jedoch muss bei dieser Art der Beheizung bedacht werden, dass die elektrischen Heizelemente zwar einen hohen Wirkungsgrad besitzen, dass es aber bei der Stromerzeugung selbst zu hohen Wirkungsgrad einbußen kommt.

Bei der elektrischen Beheizung kann man zwischen einer Widerstandsheizung, Induktionsheizung und dielektrischen Heizung unterscheiden.

Widerstandsheizung

Die Widerstandsheizung kann in direkte und indirekte Beheizung unterteilt werden. Zur Funktionsweise: Aufgrund des Ohmschen Widerstandes wird ein mit elektrischem Strom durchflossener Draht erwärmt und gibt dadurch Wärme ab [18][107]. Der Anteil der abgegebenen Wärme ist abhängig vom Verhältnis des Stroms zum elektrischen Widerstand des Leiters, welches sich proportional verhält. Ist der Widerstand hoch, so wird auch eine große Menge an Wärme erzeugt. Der Leiter ähnelt also mehr einem Widerstand.

Zusätzlich müssen die Widerstände auch hohen Temperaturen widerstehen ohne sich zu verschlechtern oder sich zu verformen. Andere erforderliche Eigenschaften sind ein niedriger Temperaturkoeffizient des Widerstandes, Formbarkeit, niedrige Kosten und Verfügbarkeit.

keit des Materials. [19] Widerstandsheizungen werden in der Industrie bis zu einer Temperatur von etwa 650°C verwendet.

Induktionsheizung

Das Prinzip der Induktionsheizung ist ähnlich dem Prinzip eines Transformators. Dieses Heizungssystem besteht aus einem Induktionsband und einem zu beheizenden Werkstück. Das Induktionsband kann dabei als die erste Windung eines Transformators angesehen werden und das Werkstück als zweite, ohne eigentliche Windung.

Fließt nun Wechselstrom durch die erste Windung, so wird ein zweiter Strom in das Werkstück induziert, dieser Strom wird Wirbelstrom genannt.

In gewöhnlichen elektrischen Geräten wird darauf geachtet, Verluste, die durch Wirbelströme erzeugt werden, minimal zu halten, jedoch bei der Induktionsheizung ist ein Maximum dieses Effekts erwünscht. Aus diesem Grund ist ein geringer Abstand zwischen Induktionsband und Werkstück erwünscht und es werden hohe Ströme in den Bändern verwendet, um ein Maximum an induzierten Wirbelströmen zu erhalten, was wiederum hohe Heizraten bedeutet.

Die Vorteile der Induktionsbeheizung gegenüber anderen Beheizungsarten sind im Folgenden angeführt:

Wärme wird direkt in das Material induziert, daher ist es eine sehr schnelle Methode um zu heizen und ist nicht limitiert durch den Wärmedurchgang, wie in konventionellen Prozessen, bei denen über Kontakt oder Strahlung beheizt wird.

Wegen des Randschichteffekts wird nur lokal beheizt und der Heizungsbereich kann einfach durch Form und Größe des Induktionsbandes kontrolliert werden.

Weiters ist die Aufheizphase kurz und Standby-Verluste sind gering oder gar nicht vorhanden. [113]

Dielektrische/ kapazitive Beheizung

Bei der dielektrischen / kapazitiven Beheizung entsteht die Wärme im Werkstoff selbst, wenn er in einem elektrostatischen Feld platziert wird. Die erreichbare Temperatur beträgt rund 800 K und diese wird durch elektromagnetische Strahlung (Funkwellen oder Mikrowellen) erzeugt [107].

Elektrisch nicht leitende Materialien (Dielektrika) können so dielektrisch beheizt werden, wenn sie eine asymmetrische Molekülstruktur besitzen. Durch das elektrische Feld richten sich die Moleküle nach dem elektrischen Feld aus. Ändert sich das elektrische Feld, so versuchen auch die Moleküle sich neu zu orientieren, durch diese Bewegungen zwischen den

Molekülen wird Reibungswärme erzeugt und das Material wird aufgeheizt. Diese Beheizungsart zeichnet sich auch durch eine gleichmäßige Wärmeverteilung aus.

Beheizung durch Funkwellen und Mikrowellen basieren auf denselben Prinzipien, jedoch sind deren Frequenzbereiche unterschiedlich. Funkwellen arbeiten in einem Frequenzbereich von 10 – 30 MHz und die damit verbundene Wellenlänge beträgt 10 – 30 Meter. Mikrowellen wiederum befinden sich in einem Bereich von 900 – 3000 MHz und daraus folgend besitzen sie eine kleinere Wellenlänge von 10 bis 30 Zentimeter.

Durch die unterschiedlichen Wellenlängen ist auch die Eindringtiefe unterschiedlich, so ist die Eindringtiefe von Mikrowellen geringer, weil deren Wellenlänge um ein Vielfaches höher ist als die von Funkwellen. Auch das zu beheizende Material spielt bei der Eindringtiefe eine große Rolle.

Um bei der Beheizung über Funkwellen ein gleichmäßiges Beheizen zu ermöglichen, muss die Elektrodengeometrie der Geometrie des Werkstücks entsprechen, so können nur Produkte mit einer einfachen, regelmäßigen Form in Betracht gezogen werden.

Bei der Beheizung mittels Mikrowellen durchdringen diese die gesamte Oberfläche, außer sie sind in Kontakt mit der Ofenwand oder mit Metallen. Somit können auch Produkte mit unregelmäßiger Oberfläche erhitzt werden. [19]

10.3 Laboraufbau der KNV-Anlage

Zu Versuchszwecken wurden ein Reaktor mit einem Volumen von 12 Litern und dazugehörigen Peripherieteilen ausgelegt. Der genaue Versuchsaufbau sah folgendermaßen aus:

Der Reaktor (a), wie in Abbildung 10–2 dargestellt, ist als diskontinuierlicher Reaktor aus Edelstahl ausgeführt worden, bei dem das Ausgangsmaterial mittels eines Rührwerkes (b) durchmischt wird. Das von außen, über einen Elektromotor, angetriebene Rührwerk ist so ausgelegt, dass er das Trägermedium und das Ausgangsmaterial optimal miteinander vermischt. Diese Homogenisierung ist sehr wichtig für den Prozess, es wird dadurch eine gute Verteilung des Katalysators im Reaktor, eine gleichmäßige Wärmeverteilung und ein guter Wärmeübergang erreicht. Auch soll damit lokales Überhitzen verhindert werden, da dies zu vermehrter Verkohlung des Ausgangsstoffes führt.



Abbildung 10–2: (a) Reaktor, (b) Rührwerk and (c) Kondensationseinheit

Quelle: [18]

Die Kondensationseinheit (c) ist als gläserner Rückflusskühler ausgeführt, er ist mit Leitungswasser gekühlt und führt einen Teil der kondensierten Dämpfe zurück in den Reaktor, der andere Teil des kondensierten Dampfes wird in einem gläsernen Sammelgefäß aufgefangen und für spätere Untersuchungen aufbewahrt. Da der ganze Prozess bei einem leichten Unterdruck betrieben wird, ist eine Vakuumpumpe in das System integriert. Der Reaktor wird elektrisch über Widerstandsdrähte beheizt und über einen Temperaturregler reguliert. Thermoelemente sind an verschiedensten Stellen des Reaktors angebracht um den Prozess genauer überwachen zu können und dabei werden die Temperaturen über einen „Data-Logger“ aufgezeichnet. Aus Sicherheitsgründen werden an zwei verschiedenen Stellen die Drücke gemessen und die Vakuumpumpe über diese Drücke geregelt. Während des Versuchs wird der Verbrauch an elektrischer Energie gemessen und aufgezeichnet. Die nicht kondensierbaren Gase werden in einem speziellen Gasbehälter aufgefangen und werden nach dem Experiment genau analysiert.

Die Labor-KNV-Anlage wird in der Abbildung 10–3 mit dem genauen Geräteaufbau dargestellt.

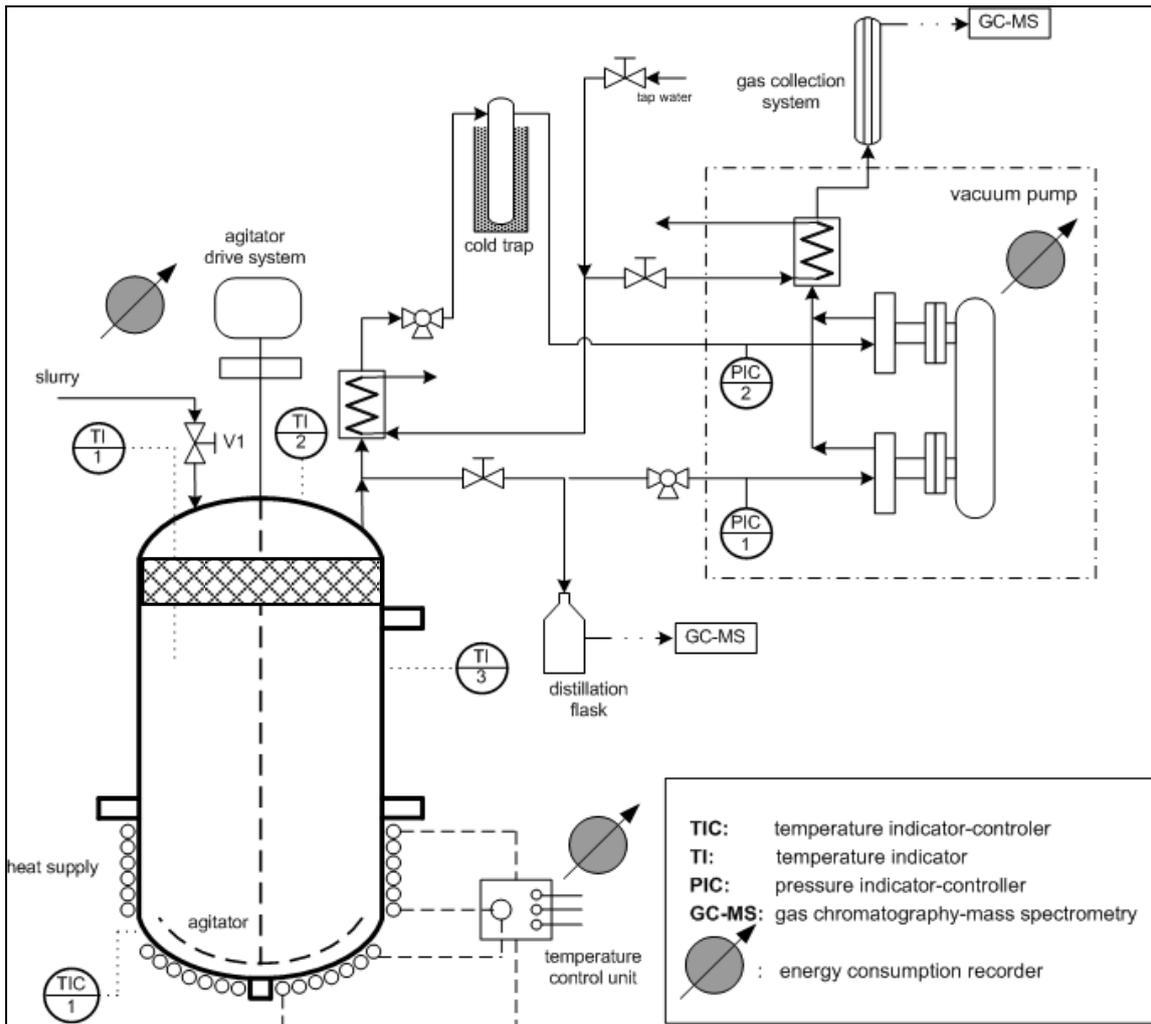


Abbildung 10-3: Geräteaufbau der KNV-Anlage

Quelle: [18]

10.4 Vorbereitung und Durchführung eines Versuches

Vor jedem Versuch wird das biogene Ausgangsmaterial getrocknet (Feuchte <10 Gew.-%), gemahlen und dann gesiebt, um ein Endprodukt mit einer Korngröße von 0,5 bis 1,0 Millimeter zu erhalten. Der Katalysator wird in einem Muffelofen für eine kurze Zeit bei hoher Temperatur aktiviert, um eventuell in die Poren eingedrungenes Wasser freizusetzen.

Zu Beginn des Versuches werden Ausgangsmaterial, Katalysator und Wärmeträgermedium im richtigen Verhältnis gemischt. Wird der Versuch mit einem Katalysator in der Dampfphase betrieben, so muss auch noch der dafür vorgesehene Katalysatorbehälter befüllt und im Reaktorinneren eingebaut werden. Danach wird der Reaktor mit dem Gemisch aus Biomasse, Katalysator und Trägermedium befüllt und sorgfältig verschlossen. Um den Sauerstoff aus dem gesamten System zu entfernen wird dieses mit Stickstoff gespült.

Nun wird die gewünschte Temperatur am Temperaturkontrollgerät eingestellt und auch an der Vakuumpumpe wird der gewünschte Druck festgelegt.

Während des Versuchs wird Temperatur an vier verschiedenen Stellen, Druck an zwei und der Energieverbrauch an zwei Punkten gemessen.

Durch die Vakuumpumpe wird der Systemdruck überwacht und auf leichten Unterdruck geregelt. Die erzeugten Dämpfe werden durch eine Kondensationssäule kondensiert und gesammelt, während die nicht kondensierbaren Dämpfe zu einem Gas auffangbehälter durch die Vakuumpumpe geleitet werden. Der Vakuumpumpe ist eine Kühlfalle vorgeschaltet, damit die Pumpe gegen korrosive Gase geschützt ist.

Nach dem Ende jeden Experiments werden die Kondensationsprodukte und Reststoffe des Prozesses gewogen und analysiert. Das Destillat kann im Normalfall in zwei unterschiedliche Phasen aufgetrennt werden und zwar in eine leichtere organische Phase und in eine schwerere wässrige Phase. Die Auftrennung der beiden Phasen findet in einem Dekanter statt. Die Phasen sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte leicht zu separieren. Alle entnommenen Proben, wie Gase, organische und wässrige Phase und die Prozessrückstände werden auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

Der benutzte Katalysator wird eingesammelt und durch Verbrennen des Kohlenstoffes wieder aufbereitet.

10.4.1 Apparate

Der Reaktor wurde als diskontinuierlicher Reaktor aus Edelstahl ausgeführt. Über einen Elektromotor am oberen Ende des Reaktors wird ein Rührwerk in Bewegung gebracht. Dieses wurde so ausgelegt, dass es zu einer guten Durchmischung zwischen Biomasse und Trägermedium kommt und eine nach oben gerichtete rotatorische/zirkuläre Bewegung erzeugt wird.

Diese erzeugte Homogenität der Mischung ist aus zwei Gründen sehr wichtig:

- Zunächst muss darauf geachtet werden, dass der Katalysator in der Mischung aus Trägermedium und Biomasse gut verteilt ist.
- Während des Versuches ist es zu einem späteren Zeitpunkt wichtig, dass eine gleichmäßige Temperaturverteilung, ein guter Wärmetransport vorhanden ist und es zu keiner lokalen Überhitzung kommt, da es sonst zu einer Verkohlung der Biomasse kommen kann.

Die Destillationssäule ist ein speziell ausgelegtes gläsernes Bauteil mit einem Rückflusskühler durch Frischwasser. Am unteren Ende der Destillationssäule befindet sich eine Ablauföffnung, welche das Destillat zu einem gläsernen Auffangbehälter führt und dort sammelt.

Die Kühlfalle ist ein 250 ml fassendes Glasgefäß, welches durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird und verhindern soll, dass korrosive Bestandteile zur Vakuumpumpe gelangen. Die Vakuumpumpe sorgt dafür, dass der gesamte Prozess unter leichtem Vakuum betrieben wird. Die durch die Vakuumpumpe abgesaugten Gase werden später in einem Gasauffangbehälter für spätere Analysen gesammelt.

10.4.1.1 Gaschromatograph

Unter Gaschromatographie versteht man ein Trennverfahren von Substanzgemischen, die sich bis zu einer Temperatur von 500 °C unzersetzt verdampfen lassen. Der Chromatograph besteht aus einer Trennsäule, einer Kapillare aus Glas, Quarz oder Metall, deren innere Oberfläche beschichtet ist. Die verwendeten Kapillarsäulen können offen oder geschlossen ausgeführt werden.

Man lässt das zu analysierende gasförmige Gemisch mit einem inerten Trägergas, vorwiegend Wasserstoff, Stickstoff, Helium oder Argon, die Trennsäule durchströmen. Je nach Affinität zur stationären Phase werden die Substanzen mehr oder weniger stark zurückgehalten und treten am Ende der Säule getrennt aus. Die Trennleistung dieser Anordnung entspricht einer Destillationskolonne mit bis zu fünftausend theoretischen Böden je Meter. Der Nachweis der Komponenten erfolgt in Detektoren, wie zum Beispiel in einer Wärmeleitfähigkeitsmesszelle, einem Ionisationsdetektor oder einem Massenspektrometer, auf welche später noch genauer eingegangen wird. [14]

Die Analysen der Proben wurden mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen, welcher mit einem 5973 Massendetektor ausgestattet ist, durchgeführt. (siehe Kapitel 14.2)

10.4.1.2 Massenspektrometer

Bei diesem Verfahren wird die organische Verbindung im Hochvakuum verdampft, durch Elektronenbeschuss ionisiert und in Bruchstücke zerschlagen. Diese Ionisation tritt auf, wenn man einen Elektronenstrahl, dessen Energie größer als die Ionisierungsenergie ist, durch die Probe einer organischen Substanz im Dampfzustand schickt. Es wird dabei ein Valenzelektron herausgeschlagen und als Zerfallsprodukte treten dabei vorwiegend positiv geladene Ionen auf, daneben aber auch ungeladene Radikale und kleinere Neutalmoleküle. [14]

Ein Massenspektrometer kann gasförmige Moleküle ionisieren, die erzeugten Ionen aufgrund ihres Massen-/Ladungsverhältnisses trennen und schließlich die relative Anzahl der gebildeten unterschiedlichen Ionen aufzeichnen. Ein Massenspektrum ist eine graphische Darstel-

lung, der aus einem Massenspektrometer erhaltenen Daten. Das Masse-/Ladungsverhältnis wird im Allgemeinen auf der Abszisse aufgetragen. Die relative Anzahl der Ionen, d.h. die relative Intensität (Höhe der Peaks), erscheint als Ordinate. [100] [14]

10.4.1.3 Vakuumpumpe

Da der gesamte Prozess bei einem leichten Vakuum betrieben wird, wird dieses durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

10.4.1.4 Temperatur-, Druck- und Energieüberwachung

Die elektrische Beheizung wird über ein Temperaturkontrollgerät geregelt. An mehreren Stellen des Reaktors wurden Temperaturfühler angebracht, um den Temperaturverlauf zu verfolgen und die Temperaturprofile aufzuzeichnen, zu diesem Zweck speichert ein „Data Logger“ diese Temperaturen während des Versuches. Aus Sicherheitsgründen wurde der Druck an zwei verschiedenen Stellen im System gemessen und von einer Vakuumpumpe geregelt. Der Energieverbrauch der Heizelemente und der Gesamtverbrauch wurden abgelesen und aufgezeichnet.

11 Versuch mit der KNV-Anlage

Ausgangspunkt für die Labortests waren die bereits bekannten Direktverflüssigungsverfahren. So wurde die KNV-Anlage, der Einfluss von Katalysatoren, flüssigen und festen Trägermedien und der Prozessparameter auf die Biomasseumwandlung untersucht.

Die Versuche mit der KNV-Anlage wurden mit verschiedensten Typen von Biomasse durchgeführt, wie zum Beispiel mit zwei unterschiedlichen Algenarten, zwei Typen von Rapspresskuchen (RPK), Knochen- und Fettabfällen, Kommunalabfällen (MSW) sowie Grünschnitt und anderen Biomassematerialien.

Vers.Nr.	Biomasse	Wärmeträger	Katalysator (Biomasse)	Katalysator (Dampfphase)	Temperatur [°C]	Setupveränderungen
1	RPK I	Quarzsand	-	-	400	-
2	RPK I	Quarzsand	Kat I	-	400	-
3	RPK I	Quarzsand	Kat I	-	400	-
4	RPK I	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
5	RPK I	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
6	RPK I	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
7	RPK I	Quarzsand	Kat II	-	400	-
8	RPK I	Quarzsand	Kat II	Kat II	400	-
9	Alge II	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
10	Alge II	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
11	Alge II	Quarzsand	Kat II	Kat II	400	-
12	RPK II	Quarzsand	-	-	400	-
13	RPK II	Quarzsand	-	Kat I	400	-
14	RPK II	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
15	RPK II	Quarzsand	-	-	400	-
16	RPK II	Quarzsand	-	Kat I	400	-
17	RPK II	Quarzsand	Kat I	Kat I	400	-
18	RPK II	Quarzsand	-	-	400	-
19	RPK II	Quarzsand	Kat I	-	350	350 °C
20	RPK II	Quarzsand	Kat I	-	450	450 °C
21	RPK II	Quarzsand	Kat I	-	400	Reflux (30 min)
22	RPK II	Produktöl	Kat I	-	400	Produktöl als Trägermedium

Tabelle 11-1: Durchgeführte Versuche (KNV-Anlage)

Zur genaueren Betrachtung wurden jedoch nur Algen und Rapspresskuchen herangezogen und die Ergebnisse und Resultate aus diesen Versuchen sollen nun dargestellt werden. In Tabelle 11-1 sind alle Versuche aufgelistet, welche mit den relevanten Biomassetypen durchgeführt wurden.

Bei allen Versuchen wurde die Endtemperatur so lange gehalten, bis sich ein Rückgang der Destillatproduktion auf ein Minimum oder sich vollständig eingestellt hatte und erst danach wurde die Beheizung des Reaktors abgestellt.

[min]	17.10.2009		25.09.2009	
	[°C]	[kWh]	[°C]	[kWh]
0	34,1	0	32,9	0
10	160	0,285	146,4	0,232
20	216,2	0,541	224,2	0,487
30	278,4	0,785	268,1	0,739
40	326,7	1,065	320,8	1,004
50	362,1	1,305	365,5	1,225
60	388,5	1,561	374,9	1,465
70	395,2	1,787	399,6	1,744
80	401,1	1,989	400,5	1,873
90	400	2,151	400,6	2,014
100	400	2,356	401,2	2,168
110	399,9	2,523	400	2,332
120			400	2,47
130			401,9	2,663
	RPK	500	RPK	500
bis 400°C	80	min	70	min
	1,989	kWh	1,744	kWh
400°C halten	30	min	60	min
	0,534	kWh	0,919	kWh

Abbildung 11–1: Heizenergieaufzeichnung

Für den Zeitraum des Versuches wurden in regelmäßigen, zeitlichen Abständen Temperatur an vier unterschiedliche Stellen, Druck an zwei Stellen und der Heizenergie- und Gesamtanlagenenergieverbrauch gemessen und aufgezeichnet. In der Abbildung 11–1 sind exemplarisch die Daten zweier Versuche angeführt. Die Tabelle listet die für die Beheizung notwendige elektrische Energie und die für die Aufheizung auf Betriebstemperatur notwendige Zeit und die Zeit bei der der Versuch bei konstanter Betriebstemperatur von 400 °C gehalten wurde auf. Die so gesammelten Daten wurden aufgezeichnet und ein Mittelwert der jeweiligen Biomassetypen berechnet.

11.1 Versuchsaufbauten

Für die Versuche wurden zwei verschiedene Zeolithe als Katalysator verwendet. Aus vorangegangenen Experimenten war die optimale Konzentration von Katalysatoren bestimmt worden. Es wurde der Einfluss der Katalysatoren auf die Produktausbeute und -qualität in verschiedenen Experimenten bestimmt. In Kapitel 11.2.3 werden die unterschiedlichen Versuchsaufbauten unter Verwendung der Katalysatoren genauer erklärt.

11.2 Versuchsergebnisse

Alle Angaben der prozentuellen Anteile der Umwandlung an Biomasse sind auf das gesamte Eingangsmaterial, das auch eine Restfeuchte von weniger als 10 Gew.-% Wasser der Biomasse beinhaltet, bezogen.

11.2.1 Auswertung der Energieaufzeichnung

Die im folgenden Abschnitt angeführten Energiemengen beinhalten sowohl, die für die Beheizung des Reaktors benötigte elektrische Energie, als auch jene, die für den Betrieb des Rührwerkes und der Vakuumpumpe benötigt wurde.

In der Abbildung 11–2 und Abbildung 11–3 wird der durchschnittliche Verbrauch an elektrischer Energie während der Aufheizphase auf die Endtemperatur und während der Haltephase bei der gewünschten Temperatur wiedergegeben.

So wurde im Durchschnitt bei Versuchen mit Rapspresskuchen I (RPK I) elektrische Energie in der Höhe von 1,92 kWh während der Aufheizphase auf eine Temperatur von 400 °C benötigt, diese Temperatur wurde etwa nach 78,7 min erreicht. Dies entspricht einer durchschnittlichen Aufheizrate von 5,1 K/min, wie es auch aus der Abbildung 11–1 ersichtlich ist. Wobei bei den Versuchen mit RPK II eine elektrische Energie von 1,88 kWh für das Erreichen der 400 °C, mit einer Aufheizrate von 5,5 K/min benötigt wurden. Dies bedeutet, dass im Durchschnitt nach 73,3 min die gewünschte Endtemperatur erreicht wurde.

Die Temperatur von 400 °C wurde in der Haltephase im Durchschnitt bei den Experimenten mit RPK I 38,3 min beibehalten und benötigte dabei 0,60 kWh, wie es aus der Abbildung 11–2 ersichtlich ist. Bei den Versuchen mit RPK II wurden im Gegensatz dazu in der Haltephase während eines Zeitraumes von 50 min 0,83 kWh an Energie benötigt.

Bei den Versuchen mit der Alge des Typs II wurden im Mittel 1,95 kWh und etwa 75 min benötigt um die Temperatur von 400 °C zu erreichen, was einer Aufheizrate von 5,3 K/min entspricht und aus der Abbildung 11–3 ersichtlich ist.

	RPK I (Durchschnitt)	RPK II (Durchschnitt)
bis 400°C	78,7 [min]	73,3 [min]
	1,92 [kWh]	1,87 [kWh]
	6912 [kJ]	6722 [kJ]
	6,9 [MJ]	6,7 [MJ]
400°C halten	38,3 [min]	51,1 [min]
	0,60 [kWh]	0,83 [kWh]
	2151 [kJ]	2970 [kJ]
	2,2 [MJ]	3,0 [MJ]
Aufheizrate:	5,1 [K/min]	5,5 [K/min]

Abbildung 11–2: Daten Aufheiz- und Haltephase (RPK I und II)

Das Halten bei einer Temperatur von 400 °C benötigte im Durchschnitt bei Versuchen mit Alge II 0,85 kWh über eine Zeit von rund 51,3 min und kann aus der Abbildung 11–3 abgelesen werden.

Alge II (Durchschnitt)	
bis 400°C	75,0 [min]
	1,95 [kWh]
	7007 [kJ]
	7,0 [MJ]
400°C halten	51,3 [min]
	0,85 [kWh]
	3044 [kJ]
	3,0 [MJ]
Aufheizrate:	5,3 [K/min]

Abbildung 11–3: Daten Aufheiz- und Haltephase (Alge II)

11.2.2 Auswertung / Analyse der Endprodukte

Nach den Versuchen wurden die einzelnen Proben mittels eines GC-MS ausgewertet und somit die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Destillate und der Gasphase bestimmt. Mittlere Gaszusammensetzungen sind als Beispiel aus der Tabelle 11-2 und Tabelle 11-3 zu entnehmen.

11.2.2.1 Gasphase

Gew. -%	Name	chemische Formel
45,88%	Stickstoff	N ₂
1,15%	Methan	CH ₄
45,17%	Kohlendioxid	CO ₂
0,89%	Ethen	C ₂ H ₄
0,39%	Schwefelwasserstoff	H ₂ S
0,37%	Urea	CH ₄ N ₂ O
2,74%	Propan	C ₃ H ₈
1,88%	Propen	C ₃ H ₆
0,07%	Isobutan	C ₄ H ₁₀
0,25%	Butan	C ₄ H ₁₀
0,23%	Buten	C ₄ H ₈
0,14%	Isobuten	C ₄ H ₈
0,06%	Pentan	C ₅ H ₁₂
0,04%	Penten	C ₅ H ₁₀
0,19%	Hexan	C ₆ H ₁₄
0,23%	Hexen	C ₆ H ₁₂
0,03%	Ethansäure	C ₂ H ₄ O ₂
0,07%	Toluen	C ₇ H ₈
0,11%	Ethenol	C ₂ H ₄ O
0,11%	Methylpropen	C ₄ H ₈

Tabelle 11-2: Mittlere Zusammensetzung Gasphase (RPK I)

Bei den Versuchen mit **RPK I** wurden im Mittel 113,5 g nichtkondensierbare Gase erzeugt, was einem Prozentsatz von 24,0 Gew.-% der Umwandlung von einer Ausgangsmenge von 500 g RPK entspricht. Die Zusammensetzung entsprach im Durchschnitt, der in der Tabelle 11-2 aufgezählten, prozentuellen Verteilung, davon waren 9 Gew.-% brennbare Gase.

Alle folgenden Prozentangaben in den folgenden Abschnitten bis inklusive Abschnitt 11.2.2.3 beziehen sich auf Angaben in Gewichtsprozent.

In einer weiteren Serie von Versuchen wurde ein anderer Typ von RPK (**RPK II**) verwendet und dabei wurde eine Menge von 121,4 g im Mittel erzeugt, was wiederum einer Umwandlung von 24,3 % des Ausgangsmaterials entspricht.

Gew. -%	Name	chemische Formel
23,85%	Stickstoff	N ₂
3,86%	Methan	CH ₄
45,82%	Kohlendioxid	CO ₂
3,97%	Ethen	C ₂ H ₄
1,48%	Schwefelwasserstoff	H ₂ S
7,05%	Propan	C ₃ H ₈
7,74%	Propen	C ₃ H ₆
0,22%	Isobutan	C ₄ H ₁₀
0,27%	Chlormethan	CH ₃ Cl
1,22%	Butan	C ₄ H ₁₀
1,19%	Buten	C ₄ H ₈
0,64%	Isobuten	C ₄ H ₈
0,10%	Methylmercaptan	CH ₄ S
0,43%	Pentan	C ₅ H ₁₂
0,32%	Penten	C ₅ H ₁₀
0,11%	Furan	C ₄ H ₄ O
0,39%	Hexan	C ₆ H ₁₄
0,32%	Hexen	C ₆ H ₁₂
0,75%	Methylfuran (Silvan)	C ₅ H ₆ O
0,18%	Dimethylfuran	C ₆ H ₈ O
0,09%	Ethansäure	C ₂ H ₄ O ₂

Tabelle 11-3: Mittlere Zusammensetzung Gasphase (Alge II)

Bei der Umwandlung von Algen des Typs II wurden im Durchschnitt 184,30 g an nichtkondensierbaren Gasen erzeugt, was einem Prozentsatz von 37 % der Ausgangsmasse entspricht. Von diesen Gasen sind wiederum 30 % brennbare Gase, die in der Tabelle 11-3 aufgelistet sind.

Bei den Versuchen mit einem anderen Algentyp (Alge I) mit einer Ausgangsmasse von 250 g wurden wesentlich unterschiedlichere Ergebnisse erzielt, so wurden im Mittel 32 % zu Gasen umgewandelt, was mit einer Masse von 81,20 g übereinstimmt.

In der folgenden Abbildung 11–4 werden die einzelnen Biomassetypen in Bezug auf ihre Gasausbeute verglichen, dabei wird die prozentuelle Umwandlung von Biomasse zu nicht-kondensierbaren Gasen angegeben.

Der zweite Balken gibt den prozentuellen Anteil an den kurz-kettigen Umwandlungsprodukten/Dämpfen (Flüssigkeit und Gasphase) an. Mit dieser Darstellung soll das Verhältnis von, bei Umgebungstemperatur, kondensierbaren zu nicht kondensierbaren Gasen verdeutlicht werden. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass bei der Umwandlung von Algen des Typs II am meisten Gas im Vergleich zu den übrigen Biomassetypen erzeugt wird.

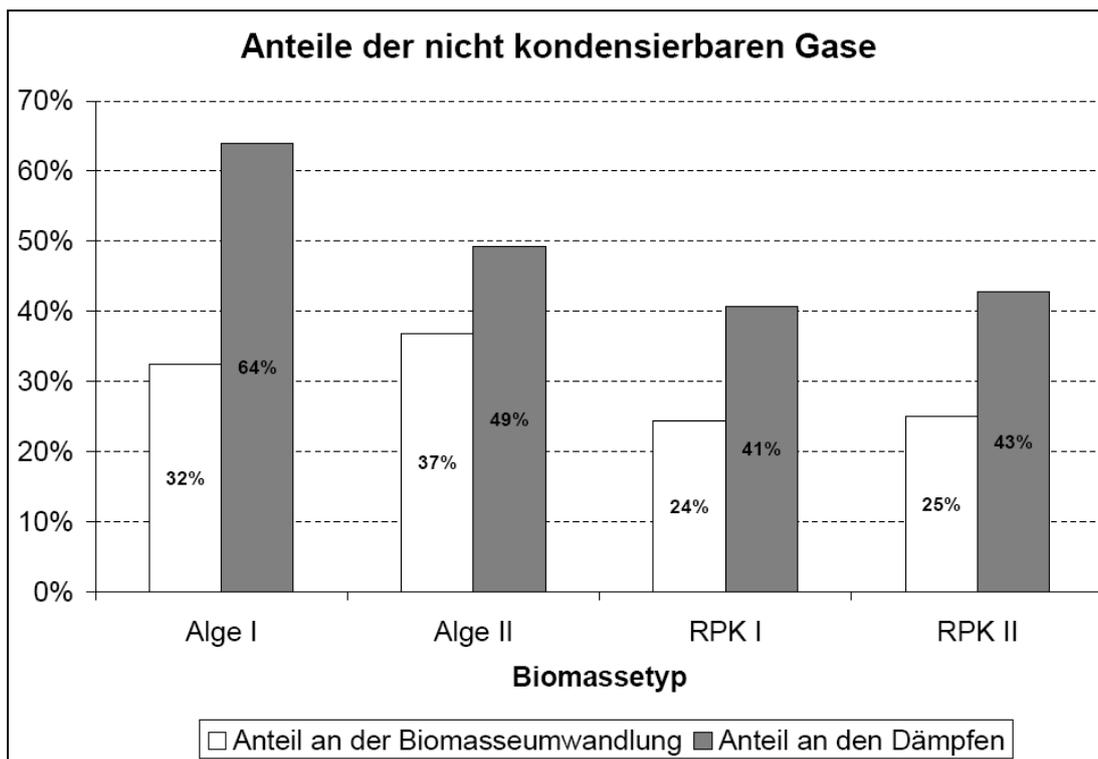


Abbildung 11–4: Vergleich der durchschnittlichen Gasausbeute

11.2.2.2 Flüssigphase

Bei den Flüssigprodukten kann zwischen einer wässrigen und einer organischen Phase unterschieden werden. Die wässrige Phase besteht im Durchschnitt bei Versuchen mit Alge zu 72 – 83 Gew.- % aus Wasser und die übrigen Bestandteile sind wasserlösliche Bestandteile des flüssigen Endproduktes. Da die organische Phase eine etwas geringere Dichte, etwa $\rho_{\text{org}} = 0,85 \text{ kg/m}^3$, besitzt, schwimmt diese auf der wässrigen Phase ($\rho_{\text{wäss}} = 1 \text{ kg/m}^3$) auf und

kann deshalb leicht in einem Dekanter separiert werden. Im Gegensatz zur wässrigen Phase besitzt die organische Flüssigkeit nur einen Wasseranteil von 3,8 – 16,5 Gew.- %.

Destillate

Die Menge an flüssiger, wässriger Phase, die aus 250 g Alge I hergestellt wurde betrug 34,6 g und bei der organischen Phase konnten 11,3 g gewonnen werden, dabei wurde auch das Kondensat in der Kühlfalle eingerechnet und entspricht insgesamt einer Umwandlung von 18,4 % an Flüssigprodukten.

Bei der Umwandlung von 500 g Alge II wurden im Mittel 89,3 g in wässrige Phase und 100,7 g in organische Phase umgewandelt, davon wurden in der Kühlfalle im Durchschnitt 10,3 g auskondensiert. Insgesamt ergibt dies eine Ausbeute von 38,0 % aus der Biomasse.

Im Durchschnitt wurde bei RPK I aus 500 g eine Menge von 113,0 g wässriger und 55,6 g organischer Phase auskondensiert. 15,0 g wurden davon in der Kühlfalle aufgefangen und so konnte eine Umwandlung von 35,3 % erreicht werden.

500 g RPK II wurde zu 131,5 g wässriger und 36,5 g zu organischer Phase umgewandelt und 14,7 g wurden davon in der Kühlfalle zurückgehalten. Somit ergibt sich eine Gesamtumwandlung in Flüssigprodukte von 33,7 %.

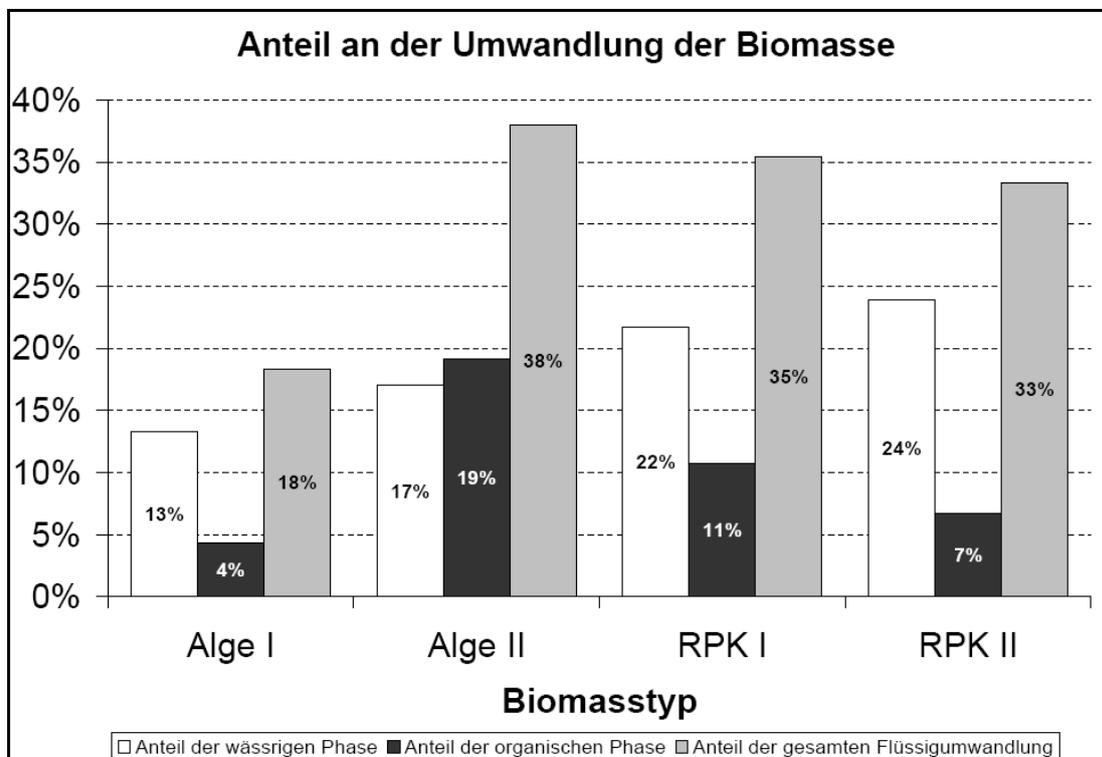


Abbildung 11–5: Vergleich der durchschnittlichen Destillatausbeute

In der Abbildung 11–5 werden die einzelnen Biomassetypen in Bezug auf ihre Umwandlung in Flüssigprodukte miteinander verglichen. In der Grafik fällt besonders die Umwandlung in

Flüssigprodukte der Alge I auf, da im Mittel nur 18,4 % in Flüssigkeit umgewandelt wird und die Umwandlung der anderen Biomassetypen sich im Bereich von 33 bis 38 % befindet. Der Anteil an den wässrigen Umwandlungsprodukten liegt bei der Alge II, RPK I und RPK II im Durchschnitt zwischen 17 % und 24 % und der Anteil bei der Alge I liegt bei durchschnittlich 13 %. Die Umwandlung der Biomasse zu organischer Phase erfolgte bei Alge I, II und RPK I, II zu 4 %, 19 %, 11 % und 7 %.

Zum besseren Vergleich sind in der Abbildung 11–6 die Umwandlungsanteile der Biomassetypen zu organischen und wässrigen Flüssigprodukten angeführt und miteinander verglichen.

So wurde bei den Experimenten mit Alge I 24,7 % des Destillates in organische Phase und 75,3 % in wässrige Phase umgewandelt. Dieses Verhältnis änderte sich bei den Versuchen mit Alge II auf 53,0 % organisches Destillat und 47,0 % wässrige Flüssigphase. Bei den Versuchen mit RPK lag die Produktion an organischer Phase zwischen 21,8 % und 33,1 % und die von wässriger Phase lag zwischen 67,6 % und 78,2 %.

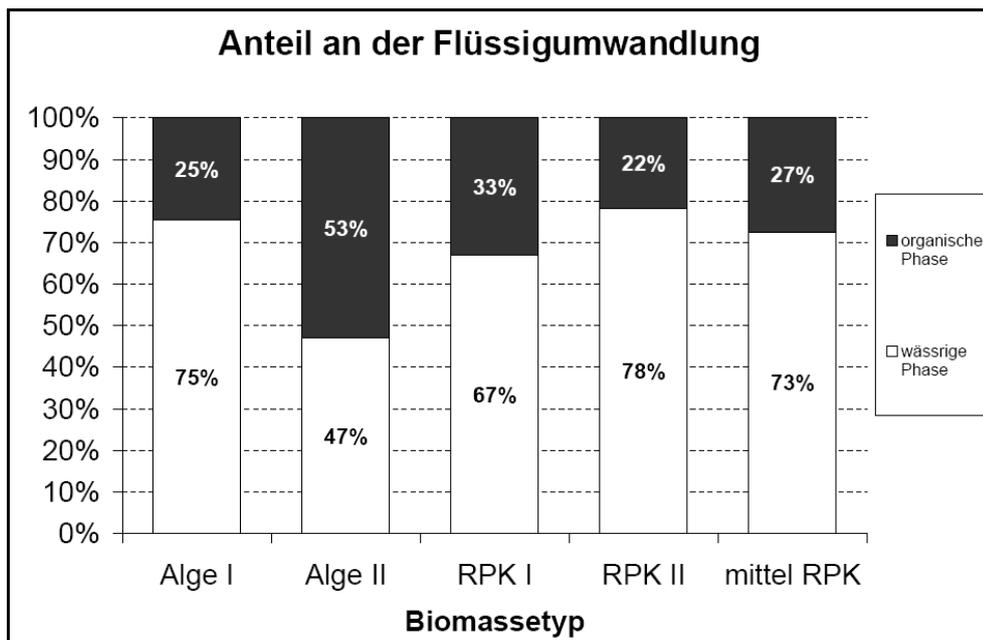


Abbildung 11–6: Vergleich der Flüssigprodukte

11.2.2.3 Biokoks

Die Menge der Feststoffe nach den Versuchen betrug bei den Versuchen mit Alge I im Durchschnitt 122,9 g, bei einer Ausgangsmenge von 250 g, was einer Umwandlung von 49 % entspricht.

Wurden Experimente mit der Alge II 500 g durchgeführt, konnte eine mittlere Menge von 125,7 g in Restkohle abgewogen werden, dies ergibt eine Umwandlung von 25 %.

Bei Versuchen mit RPK I konnte 200,6 g Restkohle aus 500 g Ausgangsmaterial mit einer Umwandlungsrate von 40 % erzeugt werden.

Wurde 500 g RPK II umgewandelt, so erhält man nach dem Versuch 208,5 g an Restkohle, was wiederum 42 % der Biomasseumwandlung entspricht.

Vergleicht man alle Umwandlungsprodukte miteinander, wie in Abbildung 11–7 dargestellt, so ist daraus ersichtlich, dass die Umwandlung von Alge II die besten Resultate liefert, was die Umwandlung zu Flüssigprodukten/Destillat und Gase betrifft. Danach folgen beide RPK - Typen und später erst die Ausbeute aus Alge des Typs I. Daher beträgt der Anteil von Restkohle bei der Umwandlung von Alge II durchschnittlich 25 %, bei RPK I und II 40 % und 42 % und bei Alge I 49 %.

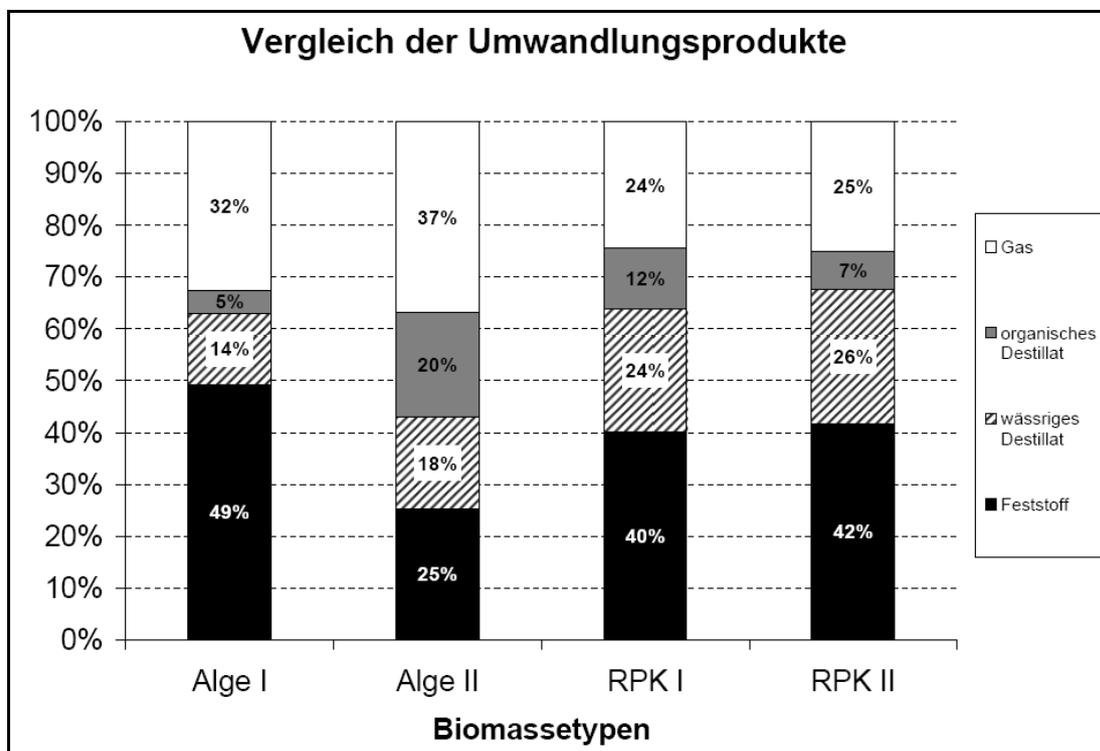


Abbildung 11–7: Vergleich der Biomasse Umwandlung

11.2.3 Bewertung der Endprodukte

Um die verschiedenen Betriebsweisen zu testen, wurden die Versuche auf wenige Biomassearten beschränkt, so wurden die folgenden Versuche mit Alge II, RPK I und RPK II durchgeführt. Die unterschiedlichen Betriebsweisen des Prozesses sollten einen besseren Einblick in die Produktqualität, die Produktausbeute und des Energieverbrauchs geben.

Durch die Analyse durch eine GC-MC konnten die einzelnen Bestandteile der Produkte bestimmt werden und diese Ergebnisse dienten als Ausgangsdaten für die weitere Beurteilung der Bestandteile.

Um die Produktqualität besser zu bestimmen, wurden die Endprodukte in einzelne Übergruppen unterteilt. Zunächst wurde eine Aufteilung der Komponenten nach ihren Verbindungsbestandteilen durchgeführt, und so festgelegt ob es eine reine Verbindung von C und H ist oder ob auch andere Elemente wie N, O in den Endprodukten vorhanden sind.

Die Aufteilung in die einzelnen Komponentengruppen erfolgte aufgrund einer üblichen Zusammensetzung eines Dieseltreibstoffes, um diesen später mit dem gewonnenen Destillat besser vergleichen zu können. Dieseltreibstoffe bestehen aus einer Mischung von C10 bis C19 Kohlenwasserstoffe, welche etwa 64 % aliphatische Kohlenwasserstoffe, 1 – 2 % Olefine und 35 % aromatische Kohlenwasserstoffe beinhalten. [104]

So wurden nun die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen in Aromaten, Olefine, aliphatische Alkane und Cycloalkane eingeteilt.

Die Stickstoffverbindungen wurden in N-Aromaten/N-Heterocycles und N-Aliphaten gliedert, wobei die N-Aliphaten weiter in Nitrile, Amine und Amide unterteilt wurden

Verbindungen mit Sauerstoff wurden ebenso in O-Aromaten/O-Heterocycles und O-Aliphatics eingeteilt, die O-Aliphaten und O-Aromaten wurden auch hier wieder weiter unterteilt in Ketone, Aldehyde, Säuren, Ether und Ester.

Alle Prozentangaben in den folgenden Abbildungen (Abbildung 11–8 bis Abbildung 11–22) beziehen sich auf Gewichtsprozent und alle Angaben beziehen sich auf eine organische Phase mit einem Wassergehalt von 0 Gew.-%.

Die einzelnen Versuche wurden nun zusammengefasst und nach ihren Versuchsaufbauten und Betriebsweisen sortiert. Es wurden Versuche ohne jeglichen Katalysator („**kein Kat.**“) durchgeführt. In den nächsten Versuchen wurden zwei unterschiedliche Katalysatortypen in einer Biomasse/Katalysator-Mischung („**Kat. I Biomasse**“, „**Kat.II Biomasse**“) verwendet. Weiters wurden Versuche durchgeführt bei denen sowohl Biomasse mit Katalysator vermischt wurde, als auch in der Dampfphase ein Katalysatorträger eingebaut wurde („**Kat. I Biom. + Korb**“, „**Kat. II Biom. + Korb**“).

Die optimale Versuchsendtemperatur für die KNV-Anlage von 400 °C wurde durch Versuche mit RPK I herausgefunden, jedoch sollte auch für RPK II der Temperatureinfluss genauer betrachtet werden.

Es wurden deshalb weitere Versuche mit der Endtemperatur von 350 °C und 450 °C durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden Katalysatoren nur in die Biomasse eingebracht und auf die Verwendung der Dampfverbesserungseinheit wurde verzichtet. („**350 °C (Kat I Biomasse)**“, „**450 °C (Kat I Biomasse)**“)

Eine weitere Abänderung der Testdurchführung fand statt, als das Destillat nicht wie üblich sofort in einem Glaskolben aufgefangen und gesammelt wurde, sondern das Destillat ab dem ersten bemerkbaren Destillatstropfen 60 Minuten mit Rückfluss („**reflux**“) betrieben wurde und erst danach die Flüssigkeit im Kolben gesammelt wurde. Mit Rückfluss ist in diesem Fall gemeint, dass die kondensierten Dämpfe mittels eines Sperrventils daran gehindert wurden in das Auffangglas zu fließen. Stattdessen wurden diese Kondensate wieder zurück in den Reaktor geleitet und erst nach 60 Minuten wurde das Sperrventil geöffnet und das Destillat gesammelt. Mit diesem zusätzlichen Rückfluss, ein gewisser Rückfluss findet schon während des ursprünglichen Versuchsaufbaus statt, sollte der Einfluss auf das Produktöl beobachtet werden. Dieser „ursprüngliche“ Rückfluss kommt aufgrund der Konstruktion der Kondensationseinheit und der Kondensation an den „kalten“ Wänden im Reaktorinneren zustande.

Bei einer weiteren Abänderung des Versuchsaufbaus wurde statt des inerten Feststoffwärmeträgermediums eine Auswahl an organischer Flüssigphase („**biooil**“) als Trägermedium verwendet. Es wurde Biomasse mit Katalysator vermengt und diese Mischung wurde wiederum in der organischen Flüssigkeit verteilt, sodass ein dünnflüssiger „Brei“ entstand. Der Reaktor wurde nun mit diesem „Brei“ befüllt und die Standardparameter, wie Druck und Temperatur (400 °C), wurden beibehalten. Bei der Auswertung der Umwandlungsprodukte bei der Umwandlung von RPK I und Alge II ist auffällig, dass besonders viele Olefine und aliphatische Alkane bei der Umwandlung der Alge II entstehen, wie es aus der Abbildung 11–8 entnommen werden kann. Je nach verwendetem Katalysator liegt die Ausbeute von Olefinen zwischen 14 und 22 %. Bei der Umwandlung zu aliphatischen Alkanen lagen die Anteile zwischen 44 und 51 % an der organischen Phase.

Auch beim Anteil von Sauerstoff beinhaltenen Verbindungen wurden bei den Versuchen mit der Alge II die geringsten Werte erreicht und diese hatten einen Anteil von 11 bis 13 % an der gesamten organischen Flüssigkeit, wohingegen bei dem Ausgangsmaterial RPK I diese Werte zwischen 43 und 55 % lagen, wie es aus Abbildung 11–9 ersichtlich ist.

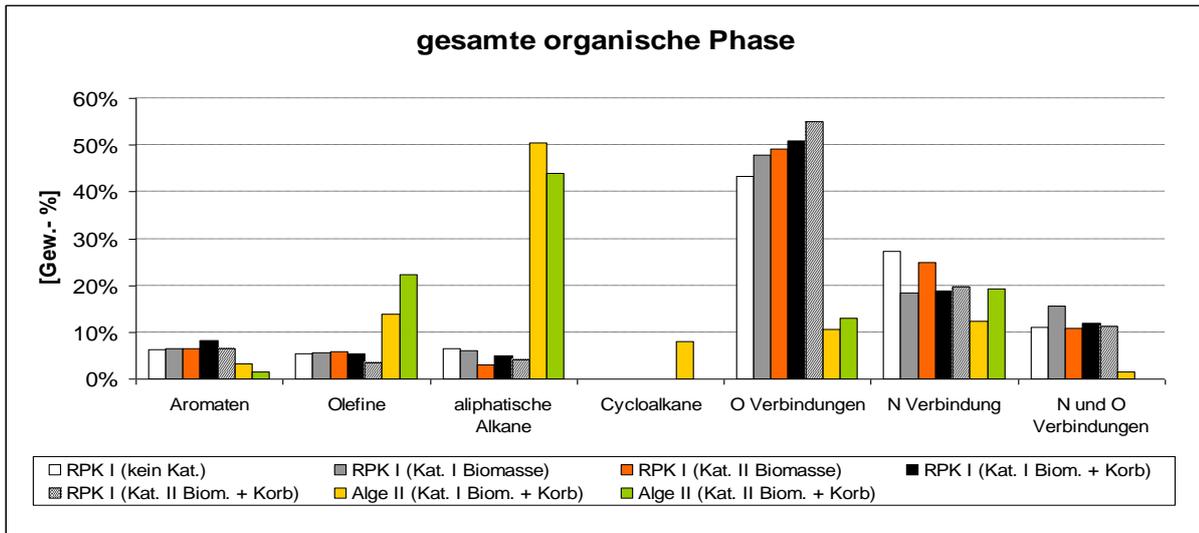


Abbildung 11-8: Auswertung der organischen Phase von RPK I und Alge II

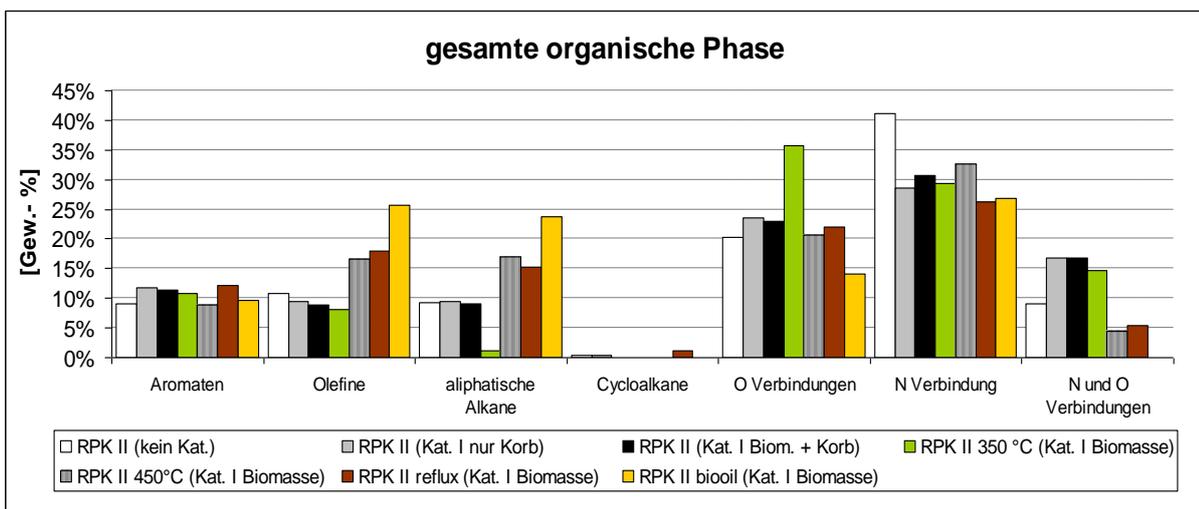


Abbildung 11-9: Auswertung der organischen Phase von RPK II

Sauerstoff und Stickstoffverbindungen

Bei der Aufteilung der Verbindungen mit Sauerstoff oder Stickstoff wurde jeweils in Aromate/Heterocycles und Aliphate unterteilt. Konnten einzelne Bestandteile nicht in eine der Unterteilungen zugeteilt werden, so wurden sie unter „andere“ zusammengefasst. Diese Aufteilungen sind in der Abbildung 11-10 und Abbildung 11-11 grafisch dargestellt.

Bei diesen Aufteilungen sticht besonders der große Unterschied bei den Sauerstoffaliphaten im Vergleich der beiden RPK hervor. So wurden bei RPK II ohne Katalysator weniger als 5 % der Biomasse in Sauerstoffaliphate umgewandelt, wohingegen bei RPK I dieser Wert bei über 30 % lag. Bei den Stickstoffaromaten/-Heterocycles verhält es sich genau entgegengesetzt, denn bei Versuchen mit RPK II ohne Katalysator wurden mehr als 25 % dieser Verbindungen bestimmt und wobei nur etwa 5 % mit RPK I als Ausgangsmaterial bestimmt wurden.

Bei den Sauerstoffaromaten/-Heterocycles bei der Umwandlung von RPK II wurden bei allen Versuchen Anteile von etwa 10 bis 20 % erreicht, jedoch bei Versuchen, bei denen die Endtemperatur 350 °C betrug, wurden über 30 % dieser Verbindungen bestimmt.

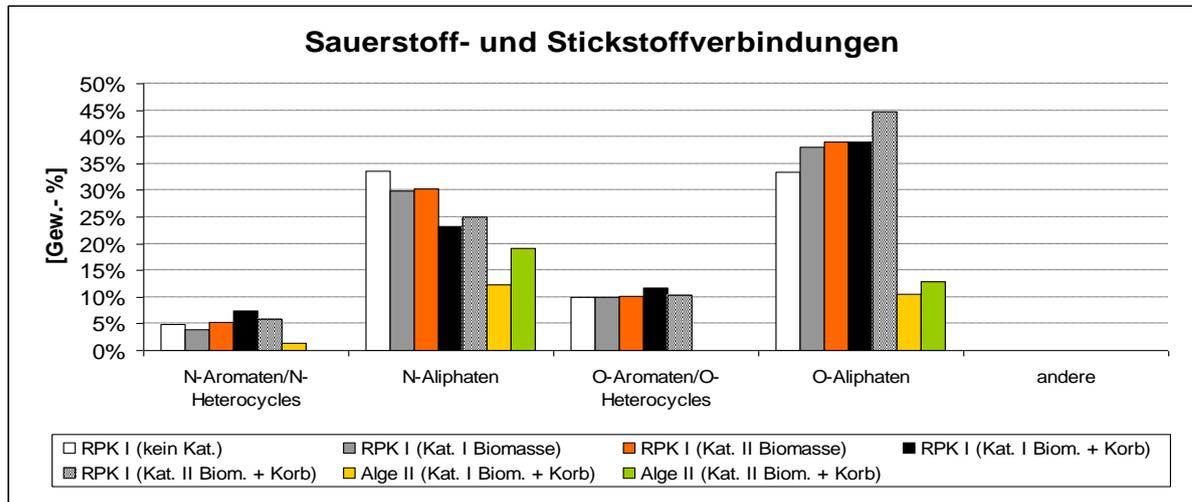


Abbildung 11-10: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (RPK I und Alge II)

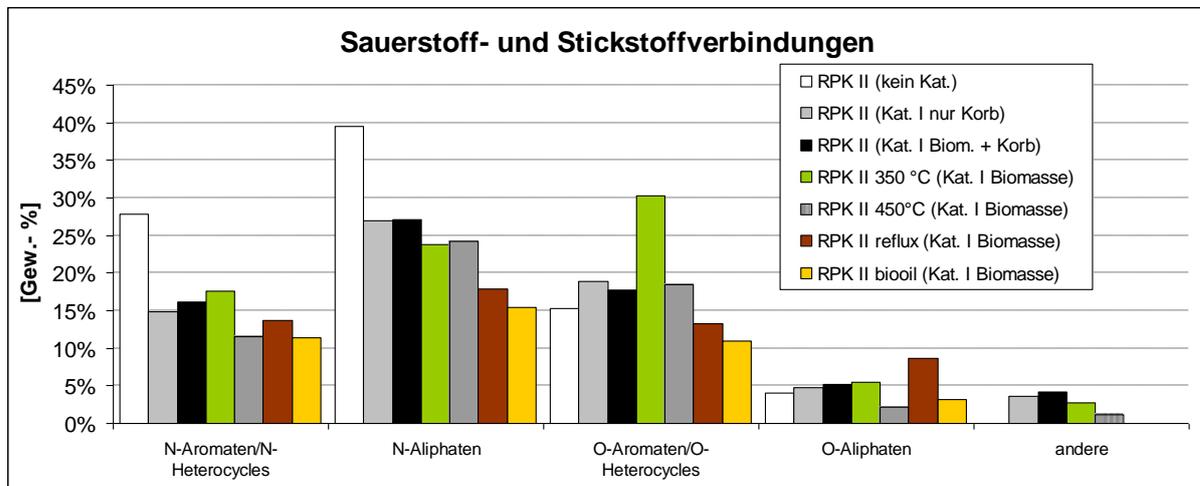


Abbildung 11-11: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (RPK II)

Sauerstoff- und Stickstoffaliphate und -aromaten

Bei der Differenzierung der Sauerstoff- und Stickstoffaliphaten wurden im Vergleich zu den Versuchen mit RPK II bei der Umwandlung von RPK I 25 % bei Experimenten ohne Katalysator und 30 bis 40 % bei Verwendung von Katalysatoren, an Carbonsäure festgestellt. Mehr Alkohole wurden mit dem Ausgangsstoff RPK II erzeugt, 10 bis 13 %, als mit dem RPK I, bei dem der Anteil zwischen 5 und 8 % lag. Besonders auffällig ist, dass bei Versuchen mit RPK

II ohne Katalysator im Vergleich zu den übrigen Versuchen mit RPK II der Anteil von Nitrilen bei 27 % lag, aber bei vergleichbaren Experimenten der Anteil bei 13 und 14 % lag.

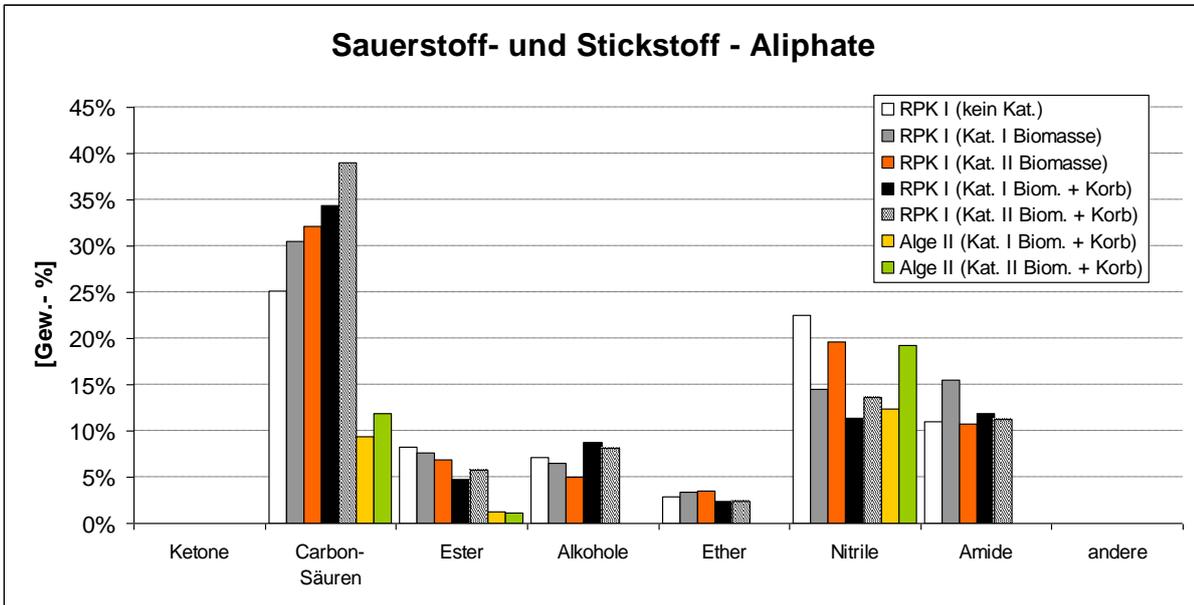


Abbildung 11-12: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (RPK I und Alge II)

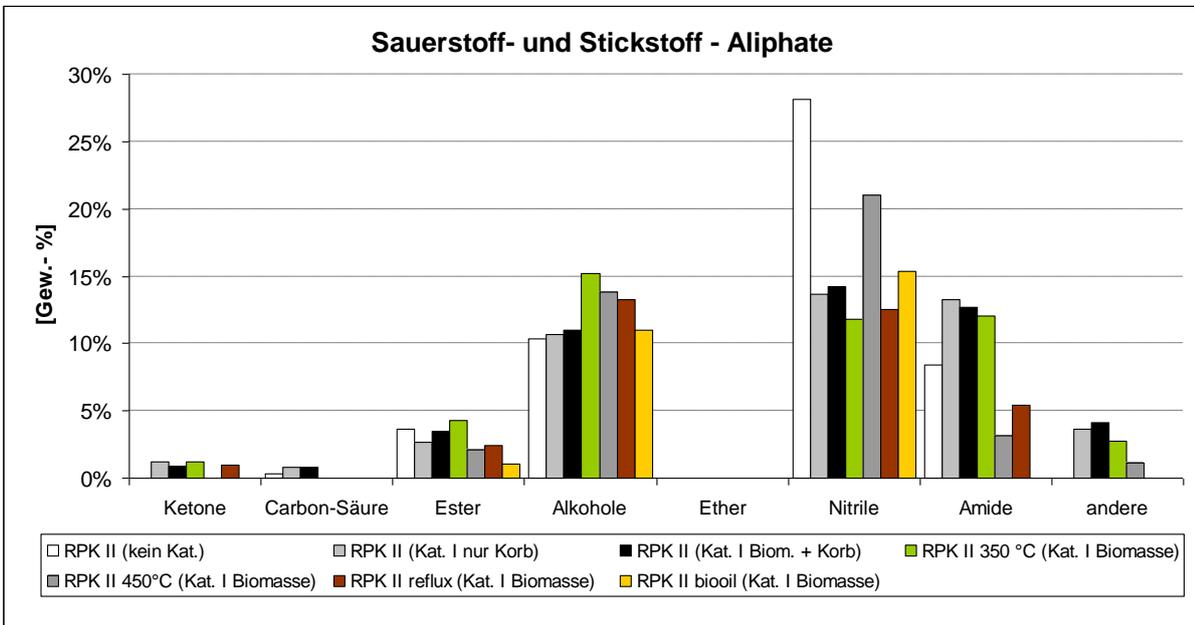


Abbildung 11-13: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (RPK II)

Elementarzusammensetzung

In Abbildung 11-14 und Abbildung 11-15 sind die Elementarzusammensetzungen abgebildet. Bei Versuchen mit RPK I liegt der Sauerstoffgehalt zwischen 6 – 7 % und bei RPK II bei

4 – 7 %. Wohingegen bei vergleichbaren Versuchen mit Alge II ein Gehalt von 2 – 3 % erreicht werden konnte. Es wurde ein Kohlenstoffanteil bei RPK I und II von 77 – 82 % bestimmt. Bei derselben Biomasse lagen der Wasserstoffgehalt zwischen 10 und 12% und der Stickstoffgehalt bei 3 bis 4 % im organischen Flüssigprodukt. Wurde Alge II als Ausgangsstoff verwendet, so wurde ein Kohlenstoffgehalt von 82 bis 83 %, ein Wasserstoffgehalt von 12 – 13 % und ein Stickstoffgehalt von 2- 3 % festgestellt.

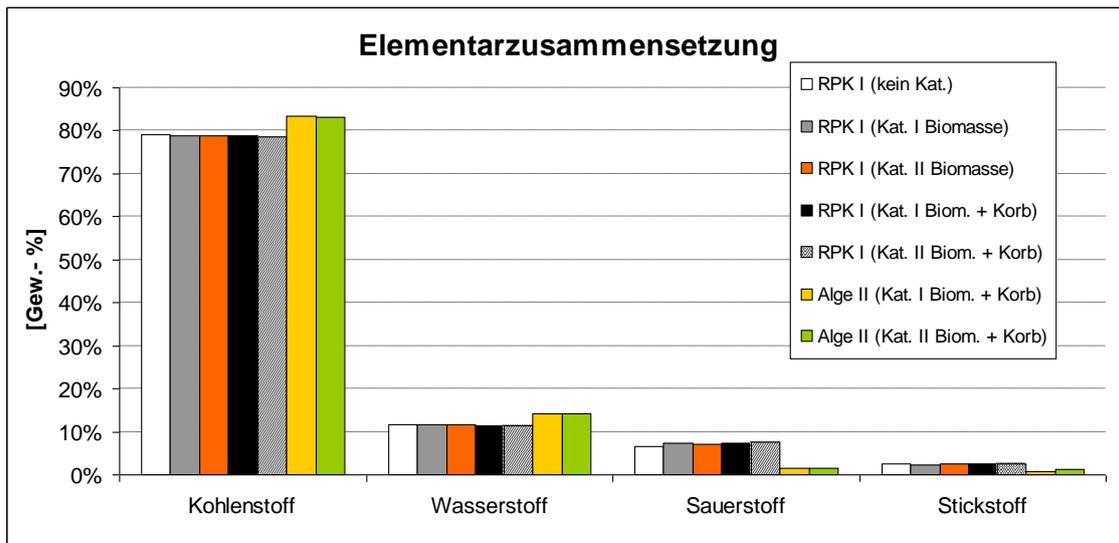


Abbildung 11–14: Elementarzusammensetzung der organischen Phase (RPK I und Alge II)

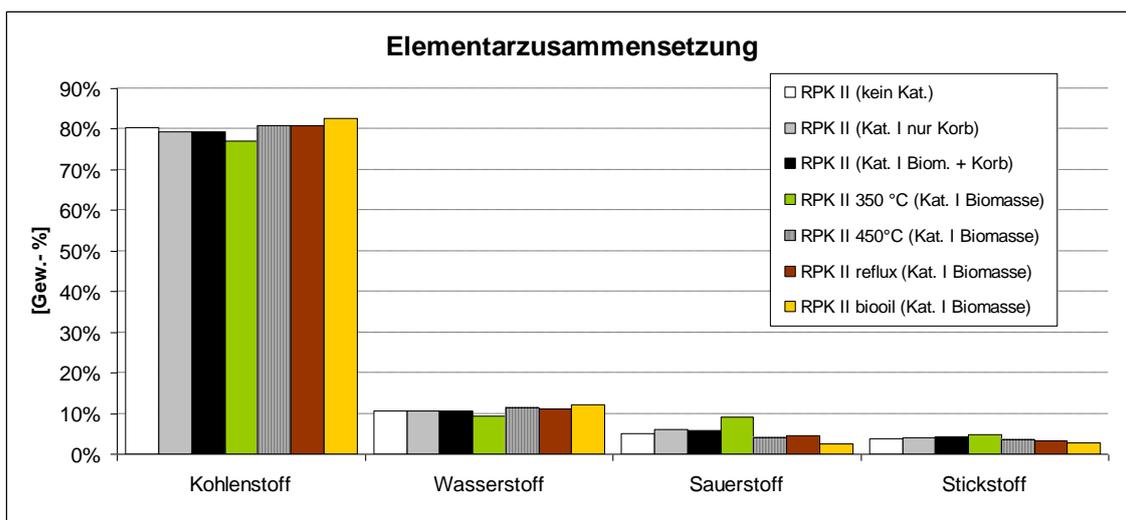


Abbildung 11–15: Elementarzusammensetzung der organischen Phase (RPK II)

11.2.3.1 Heizwert der organischen Phase

Für die Berechnung des Heizwertes der organischen Phase wurde ein Mittel der Ergebnisse aus den in der Tabelle 6-2 angeführten Berechnungsmethoden gebildet.

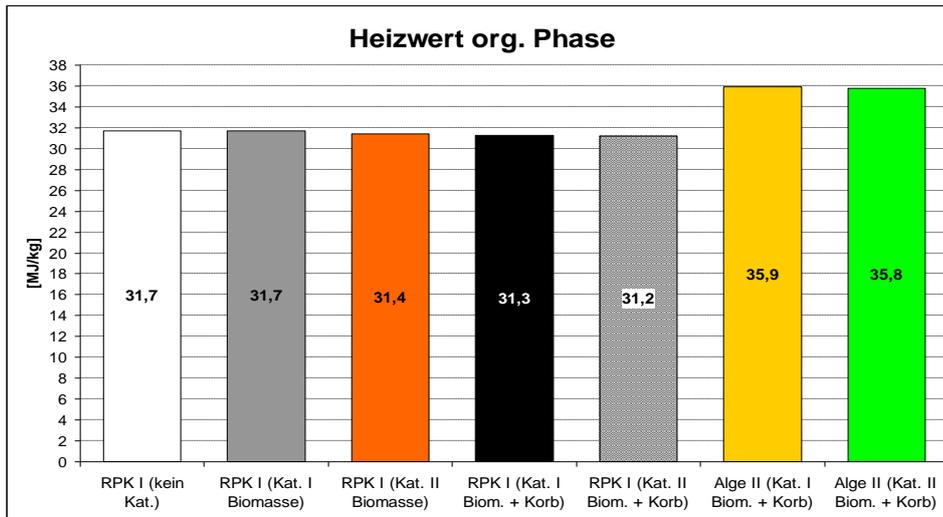


Abbildung 11–16: Heizwert der organischen Phase von RPK I und Alge II

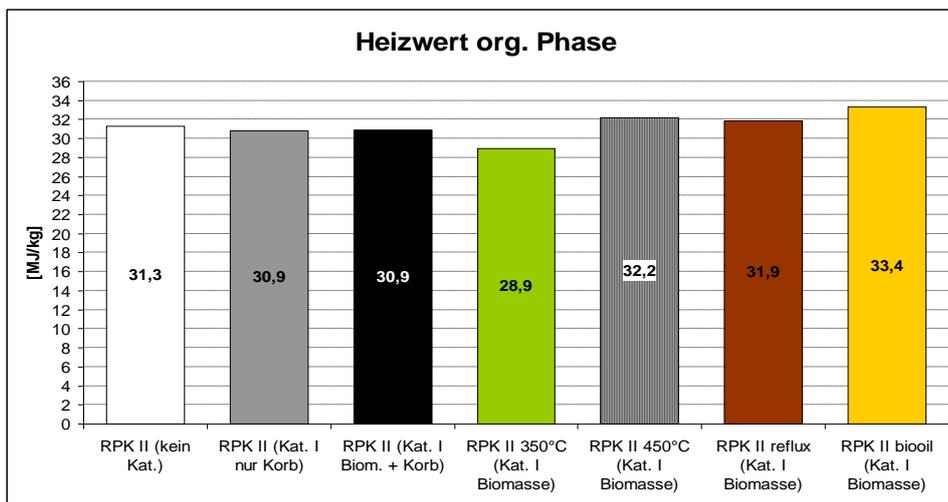


Abbildung 11–17: Heizwert der organischen Phase von RPK II

Die Ergebnisse der Heizwertberechnung liegen bei den Endprodukten aus den Standardversuchen mit RPK I als auch RPK II nahe beieinander und es wurden Heizwerte von 30 bis 32 MJ/kg für die organische Flüssigkeit berechnet. Nur bei dem Experiment mit der Endtemperatur von 350 °C wurde ein Wert von 28,9 MJ/kg bestimmt. Auch die restlichen Versuche mit der höheren Endtemperatur von 450 °C, der Rückführung der Destillate oder auch bei der Verwendung organischer Phase als Wärmeträgermedium wurden höhere Heizwerte im Bereich von 31,9 bis 33,4 MJ/kg berechnet.

In der Abbildung 11–19 und der Abbildung 11–20 wird dargestellt, wie viel des Heizwertes der Biomasse sich am Ende im Ausgangsprodukt der organischen Phase befindet. Bei der Berechnung der Heizwerte der Biomasse wurde ebenfalls auf die Formeln aus Tabelle 6-2 zurückgegriffen und als Ausgangsdaten dienten die Werte aus Tabelle 15-1.

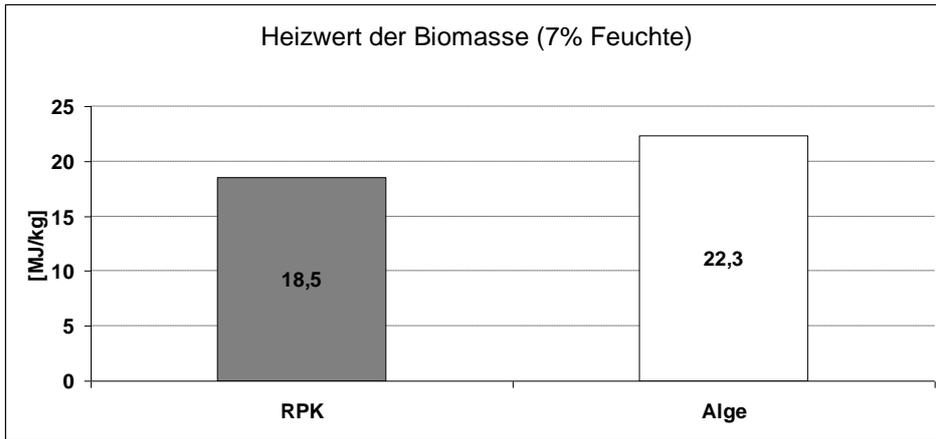


Abbildung 11–18: Heizwert der Biomasse

Besonders auffällig ist hier das Umwandlungsverhältnis aus Alge II, bei der Werte von über 33 % erreicht wurden, wohingegen die schlechtesten Ergebnisse bei Versuchen mit RPK II mit Werten von 13 bis 17 % berechnet wurden. Erst bei einer Änderung der Endtemperatur des Versuches auf 400 °C tritt eine Verbesserung ein.

Beim Vergleich der einzelnen Versuche in Abbildung 11–19 und Abbildung 11–20 wird der Energieinhalt stets auf den Energieinhalt der Eingangsbiomasse bezogen, jedoch bei dem Versuch „RPK II biooil“ wurde neben der Biomasse auch organische Flüssigkeit von vorhergehenden Versuchen als Ausgangsmaterial verwendet.

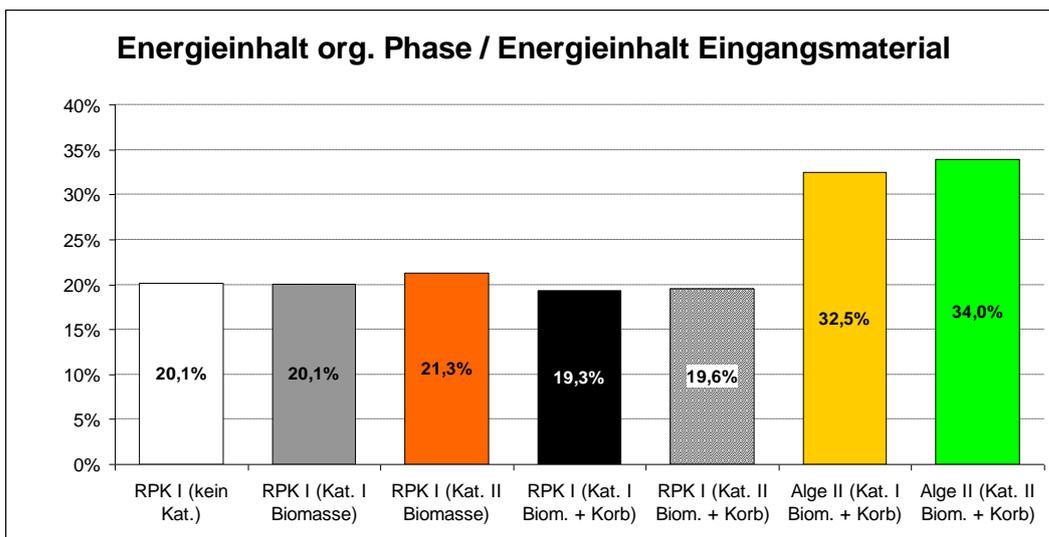


Abbildung 11–19: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Eingangsmaterial (RPK I und Alge II)

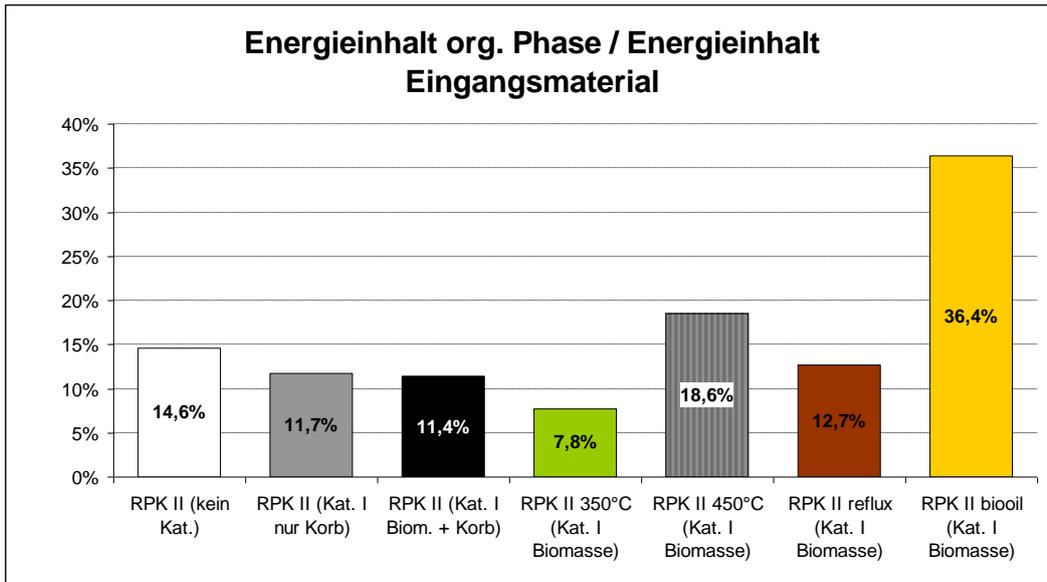


Abbildung 11–20: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Eingangsmaterial (RPK II)

11.2.3.2 Sauerstoffgehalt

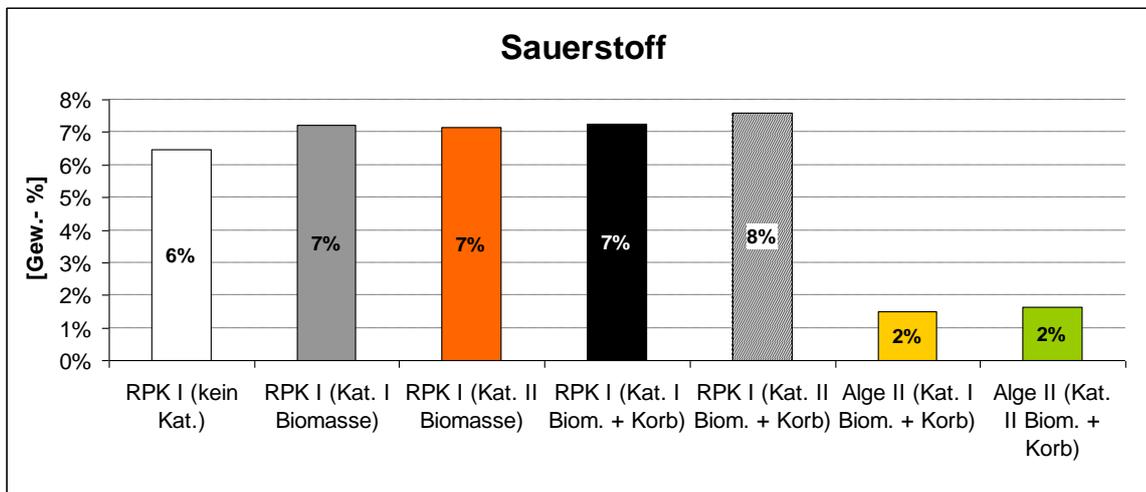


Abbildung 11–21: Sauerstoffgehalt der organischen Phase (RPK I und Alge II)

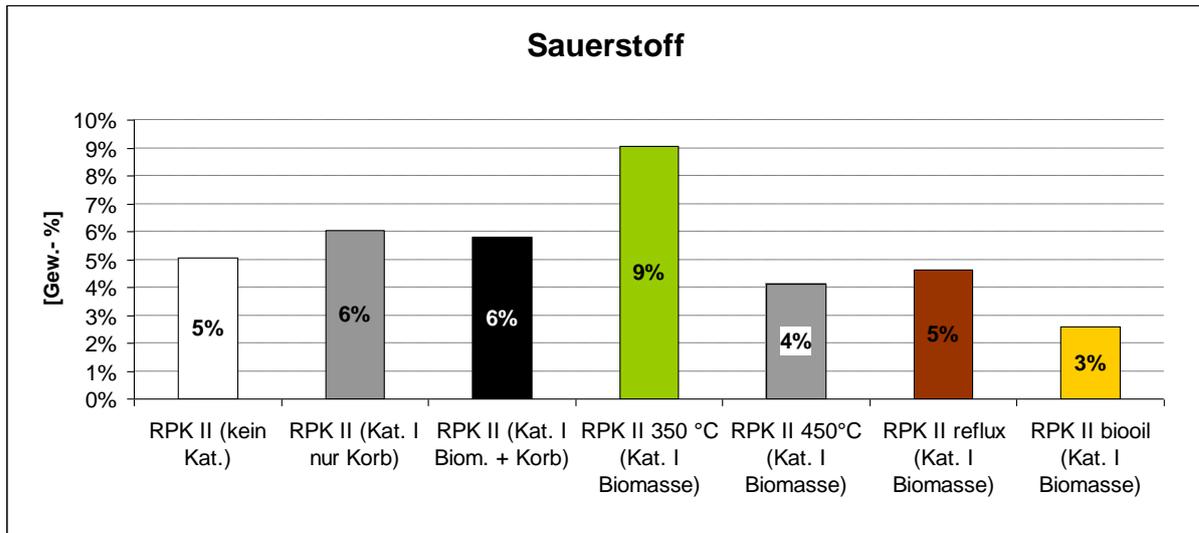


Abbildung 11–22: Sauerstoffgehalt der organischen Phase (RPK II)

Bei den Versuchen von RPK I mit Katalysatoren lag der Sauerstoffgehalt sehr nahe beieinander und lag zwischen 7 und 8 Gew.-%. Nur bei Versuchen ohne Katalysator lag der Sauerstoffgehalt niedriger und erreichte einen Wert von 6 Gew.-% bei RPK I. Wurde jedoch Alge II als Ausgangsmaterial verwendet, so wurden Werte von 2 Gew.-% an Sauerstoff im flüssigen organischen Endprodukt bestimmt. Bei den vergleichbaren Versuchen mit RPK II und Katalysator wurde bei diesem Biomassetyp ein Sauerstoffgehalt von 6 Gew.-% festgestellt, wobei wiederum bei Experimenten ohne Katalysator der Sauerstoffgehalt auf 4 Gew.-% sank.

Bei den Versuchen mit geänderten Prozessparametern schnitt der Versuch mit der Endtemperatur von 350 °C am schlechtesten ab, es wurde ein Sauerstoffanteil von 9 Gew.-% bestimmt. Wesentlich besser fielen die Versuche bei höheren Temperaturen, mit Kondensatrückführung und verändertem Trägermedium aus, bei denen Werte von 3 bis 5 Gew.-% an Sauerstoff in der organischen Flüssigkeit festgestellt wurden.

Der Sauerstoffgehalt ist bei allen Versuchen auf die Trockenmasse der organischen Phase bezogen.

11.2.3.3 Kettenlänge der Kohlenstoffverbindungen

Zur besseren Beurteilung der organischen Phase wurden die einzelnen Endprodukte auch nach ihrer Kohlenstoffanzahl in den Verbindungen aufgeschlüsselt, um den Einfluss der einzelnen Versuchsaufbauten in Hinblick auf die Molekülkettenlänge genauer beurteilen zu können. Um eine gewisse Tendenz erkennbar zu machen erfolgte die Einteilung in Verbindungen, die eine Länge bis zu 8 C-Atomen, von 9 bis 16 C-Atomen, von 17 bis 20 C-Atomen und mehr als 20 C-Atomen hatten.

Bei der Unterteilung in die verschiedenen Kettenlängen von Kohlenstoffverbindungen wurde wiederum auf die Länge von handelsüblichen Treibstoffen Rücksicht genommen. So liegt zum Beispiel die Kettenlänge von „fuel oil no.1“ einem Bereich von C₉ bis C₁₆ und „fuel oil no.2“ bei C₁₁ bis C₂₀. Dieseltreibstoffe sind den beiden eben genannten Treibstoffen sehr ähnlich in ihrer chemischen Zusammensetzung, außer in Bezug auf die beigemengten Additive. So bestehen Dieseltreibstoffe üblicherweise aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₁₉. [104]

Auffällig ist bei Versuchen mit RPK I, dass bei Experimenten ohne Katalysator weniger Bestandteile mit langen Kohlenstoffverbindungen bestimmt wurden als bei einigen Experimenten unter Verwendung von Katalysatoren. Wohingegen bei denselben Versuchsbedingungen und RPK II ein deutlicher Unterschied bei der Verteilung der Kettenlänge der Kohlenstoffverbindungen erkennbar ist.

So wurde bei RPK I erst mit der Verwendung des in der Dampfphase befindlichen Katalysatorbettes eine bessere Verteilung in Richtung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe feststellbar.

		RPK I	RPK II	Alge II
• bis C 8	nicht gewünscht	18-24%	30-46%	5%
• C 9 – C 16	gewünscht	13-26%	21-36%	90-92%
• C 17 – C 20	gewünscht	54-69%	30-50%	3-5%
• über C 20	nicht gewünscht	0%	0 - 2%	0%

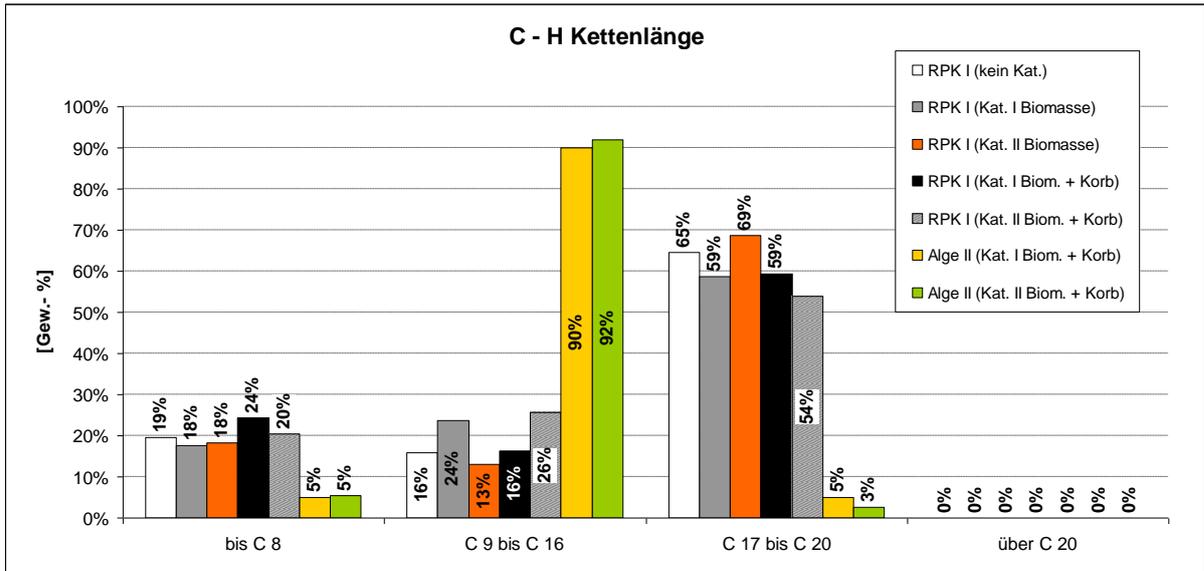


Abbildung 11-23: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen der organischen Phase (RPK I und Alge II)

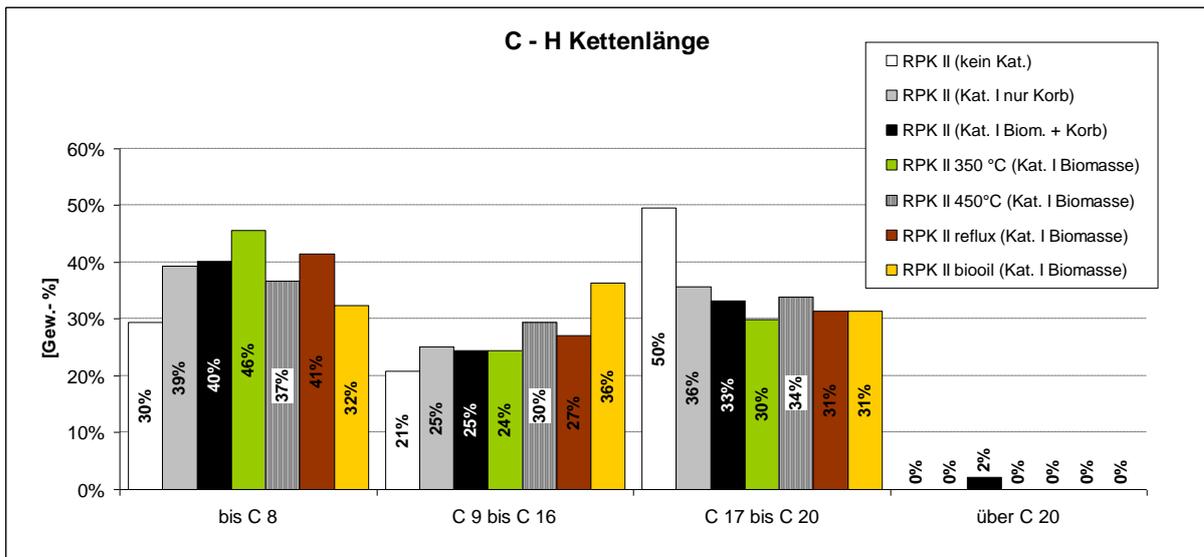


Abbildung 11-24: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen der organischen Phase (RPK II)

11.3 Physikalische Eigenschaften

In der folgenden Tabelle 11-4 werden der Flamm-, Siedepunkt, kinematische Viskosität und die Dichte der einzelnen Komponenten zusammengefasst. Die Gesamtdichte wurde über die Massenanteile und die Dichte der Einzelkomponenten errechnet.

Um die Viskosität einer flüssigen Mischung von Kohlenwasserstoffen zu bestimmen wird die Formel 11-1 verwendet. Die Formel hängt dabei nur von der Viskosität der Einzelkomponente bei einer bestimmten Temperatur und Druck und der Zusammensetzung der Mischung ab.

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

Formel 11-1

Quelle: [75]

Symbole:

μ_m = dynamische Viskosität des Gemisches [Pa·s]

x_i = Stoffmengenanteil der Einzelkomponenten der Flüssigphase

μ_i = dynamische Viskosität der Einzelkomponenten [Pa·s]

Die Formel 15-2 dient dazu die Viskosität von nicht Kohlenwasserstoffflüssigkeiten abzuschätzen. Der mittlere Fehler liegt dabei annähernd bei 15 Prozent. [75]

$$\ln \mu_m \approx \sum_i x_i \ln \mu_i$$

Formel 11-2

Quelle: [75]

Symbole:

μ_m = dynamische Viskosität des Gemisches [Pa·s]

x_i = Stoffmengenanteil der Einzelkomponenten der Flüssigphase

μ_i = dynamische Viskosität der Einzelkomponenten [Pa·s]

Typische Werte der physikalischen Größen		
Dichte der Einzelkomponenten	711 – 1220	[kg/m ³]
Dichte der gesamten organischen Phase	833 - 891	[kg/m ³]
Flammpunkt der Einzelkomponenten	10 – 284	[°C]
Siedepunkt der Einzelkomponenten	110 – 418	[°C]
kinematische Viskosität der gesamten organischen Phase	2,2 – 7,3	[mm ² /s]

Tabelle 11-4: Physikalische Größen der organischen Phase von RPK I und RPK II

11.4 Heizraten

Die durchschnittlichen Heizraten der Versuche lagen bei 5,1 bis 5,5 K/min bei RPK I und II und die mittlere Heizrate bei Alge II betrug 5,3 K/min, diese Werte sind aus Abbildung 11–2 und Abbildung 11–3 ersichtlich.

12 Aufbau der Mikro-KNV-Anlage

12.1 Laboraufbau der Mikro-KNV-Anlage

Für die Versuche mit der Mikro-KNV-Anlage wurde die gesamte Anlage aus Edelstahlkomponenten zusammengebaut, die Innendurchmesser der einzelnen Verbindungsrohre und Apparaten betragen 1,5 bis 5,5 Millimeter. Diese Laboranlage sollte dazu dienen die gewonnenen Erkenntnisse aus dem im nichtkontinuierlichen Betrieb betriebenen KNV-Reaktor zu überprüfen, und um Rückschlüsse und Erkenntnisse für einen kontinuierlichen Betrieb des KNV-Prozesses zu erhalten.

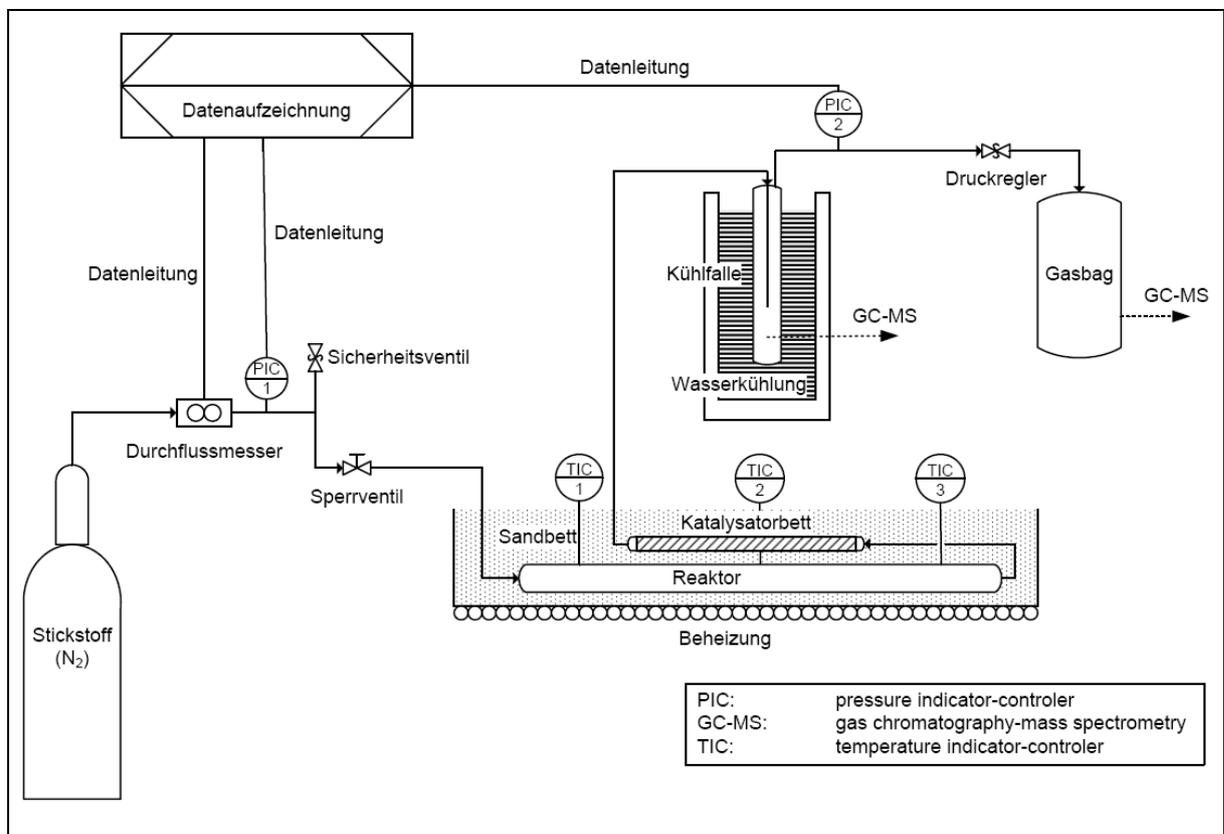


Abbildung 12–1: Aufbau der Mikro-KNV-Anlage

12.1.1 Reaktoren

Der **Biomassereaktor** der Mikro-KNV-Anlage besteht aus einem 35 Zentimeter langen und im Durchmesser 6 Millimeter starken Rohr, welches am vorderen Ende mit der Versorgungsleitung von Stickstoff verbunden ist. Die Biomasse, die sich im Inneren des Reaktors befindet, wird durch Glaswolle an beiden Enden des Reaktors fixiert, um ein Verrutschen und das Austragen durch den Stickstoffstrom zu verhindern.

Nachfolgend an den Biomassereaktor wird parallel darüber der **Katalysatorreaktor** platziert, welcher auch wiederum aus einem 15 Zentimeter langen und im Durchmesser 3,5 Millimeter starken Rohr besteht. Im Inneren dieses Rohres wird eine dichte Packung an Katalysator mit einer Korngröße zwischen 0,5 und 1 Millimeter durch Glaswolle am Rohreingang/-ausgang fixiert.

12.1.2 Energieeintrag in den Reaktor, in das System

Im Folgenden sollen nun die möglichen Beheizungsmöglichkeiten des Systems besprochen und dargestellt werden.

12.1.2.1 Möglichkeiten des Energieeintrags in den Reaktor

Zu den in Betracht gezogenen Möglichkeiten des Energieeintrages gehörten die elektrische Beheizung, Direktbefeuerung und die indirekte Beheizung über ein Ölbad oder ein Sandbett. Im Folgenden sollen die angesprochen Optionen kurz erläutert und betrachtet werden.

Elektrische Beheizung

Bereits im Kapitel 10.2.1.2 wurden Möglichkeiten der elektrischen Beheizung näher betrachtet, obwohl diese Art der Beheizung große Vorteile in Bezug auf Regelbarkeit bietet, so ist es jedoch nicht möglich diese Beheizungsart auf einfache, schnelle und kostengünstige Art in das System zu integrieren.

Direktbefeuerung

Die direkte Befeuerung des Reaktors durch brennbare Gase würde dazu führen, dass es zu lokalen Überhitzungen und/oder kalten Bereichen kommen würde. Zwar würden die von der Flamme direkt berührten Bereiche die gewünschte Temperatur erreichen, doch durch eine schlechte Wärmeverteilung über die gesamte Rohrlänge kommt es zu kalten bzw. heißen Stellen zwischen den Berührungspunkten der Flammen.

Indirekte Beheizung über ein Ölbad oder Sandbett

Eine Möglichkeit, das vorher erwähnte Problem der lokal unterschiedlichen Temperaturen zu umgehen, wäre, die Reaktorrohre indirekt über ein Wärmeträgermedium zu beheizen. Im Falle der Beheizung mittels eines Ölbadetes können jedoch nur Temperaturen von etwa maximal 250 °C [107] erreicht werden, welche jedoch zu niedrig ist, um den vorliegenden Prozess betreiben zu können. Somit kommt ein Ölbad nicht in Frage und es muss auf ein ruhendes Sandbett zurückgegriffen werden. Die Wärmeübertragung zum Reaktor ist zwar nicht so gut wie die eines Ölbadetes, doch bietet es eine bessere Temperaturverteilung als bei einer Direktbefeuerung durch Bunsenbrenner.

12.1.2.2 Gewählte Reaktorbeheizung

Der Energieeintrag in den Reaktor erfolgt über ein Sandbett, das von unten über drei Bunsenbrenner erhitzt wird und die entstehende Wärme später an den eingebetteten Biomasse-reaktor und den Katalysatorreaktor abgibt und wird in der Abbildung 12–2 gezeigt. Überwacht wird die Temperatur über drei Temperaturmessstellen am Biomassereaktor und die Regelung der Brenner wird manuell, unter Berücksichtigung der Temperaturanzeige durchgeführt.



Abbildung 12–2: Reaktorbeheizung

12.1.3 Aufbau des Gesamtsystems

Wie in der Abbildung 12–1 erkennbar, ist das System mit einer Stickstoffleitung auf der Eingangsseite verbunden. Dies ist notwendig, um das System einerseits mit einem inerten Gas zu versorgen und andererseits den gewünschten Systemdruck zu erreichen. Die Systemleitung führt nun weiter zu einem Durchflussmesser, welcher wiederum an einen Rechner zur Überwachung und Steuerung angeschlossen ist und übernimmt die Regelung des gewünschten Stickstoffdurchfluss während des Versuches. Anschließend an den Durchflussmesser ist ein Drucksensor angebracht, um den Systemdruck vor den Reaktoren überwachen zu können. Auf den Drucksensor folgt nun ein Überdruckventil um bei Problemen mit zu hohem Druck die Sicherheit der Anlage und Messgeräte zu gewährleisten. Im Weiteren führt die Systemleitung nun zum Biomassereaktor und danach in den Katalysatorreaktor. Beide Reaktoren befinden sich in einem Sandbett, welches von unten durch drei Bunsenbrenner beheizt wird. Die entstehenden Dämpfe werden nun über das Leitungssystem zur Kühlfalle, der Kondensationseinheit in diesem System, geführt. Die Kühlfalle wird durch Eis-

wasser gekühlt und soll somit die leichtkondensierbaren Gase auffangen. Nach dieser Kondensationseinheit ist ein weiterer Drucksensor eingebaut, der zur Überwachung dient. Auf diesen Sensor folgt nun ein Druckregelorgan, durch welches der gesamte Systemdruck eingestellt und manuell geregelt werden kann. Die nichtkondensierbaren Gase werden auf Umgebungsdruck entspannt und in einem Gasauffangbehälter gesammelt.

Nach jedem Versuch, werden das in der Kühlfalle eingesammelte Kondensat und die Gase im Gasauffangbehälter mittels Gaschromatograph (GC) und Massenspektrometer (MS) analysiert und ausgewertet.

12.1.4 Apparate

12.1.4.1 Durchflussmesser

Mittels eines Durchflussmessers (Bronkhorst Mass Flow Meter) konnte der gewünschte Volumenstrom an Stickstoff genau geregelt werden und wurde über ein am Rechner installiertes Programm gesteuert.

12.1.4.2 Datalogger

Die beiden Drucksensoren, die in einem Messbereich von 0 bis 100 bar eingesetzt werden können, wurden an einen „Datalogger“ (Keithley Model 2700, Module M7708) und dieser wiederum an einen Rechner angeschlossen. Die Spannungen konnten somit in Druck umgerechnet werden und zugleich auch aufgezeichnet werden.

12.2 Vorbereitung und Durchführung eines Versuches

Bei der Vorbereitung der Biomasse für die Versuche wird das Ausgangsmaterial wie bei den Versuchen mit dem KNV-Reaktor auf eine Feuchte von unter 10 Gew.-% getrocknet, gemahlen und später gesiebt, um eine Korngröße von 0,5 bis 1 Millimeter zu erhalten. Vor jedem Versuch wird die Biomasse im richtigen Verhältnis mit dem Katalysator vermischt und anschließend in das Biomassereaktorrohr gefüllt und mittels Glaswolle in diesem fixiert.

Damit das Katalysatorrohr befüllt werden kann, werden die Katalysatorpellets auf eine geeignete Größe von 0,5 - 1 Millimeter gemahlen. Danach wird das dafür vorgesehene Rohr befüllt und der Katalysator wird wiederum mittels Glaswolle an beiden Enden in einer dichten Packung gehalten.

Zur Kühlung der Produktdämpfe wird ein Dewargefäß benutzt, welches mit Eiswasser befüllt wird und in das später eine Kühlfalle eingehängt wird. Anschließend an die Kühlfalle befindet sich ein Druckregelventil, welches den Betriebsdruck auf 2 bar begrenzt. Schließlich wird dann, das nicht kondensierte Gas in einem Gasauffangbehälter gesammelt.

Ist nun das System wie in Abbildung 12–1 aufgebaut, so wird das System zunächst auf einen Betriebsdruck von 2 bar gebracht und mittels des Durchflussmessers der gewünschte Stickstoffdurchfluss geregelt. Dieser konstante Durchfluss sorgt dafür, dass die im Biomassereaktor entstehenden Dämpfe durch das gesamte System gefördert werden. Die durch die thermische Zersetzung entstehenden Gase werden nun durch den Stickstoffstrom aus dem Reaktor hinausbefördert und weiter zum Katalysatorbett gebracht, wo die Eigenschaften der Pyrolysedämpfe weiter verbessert werden. Nach diesem Katalysatorbett kondensiert ein Großteil der Gase in der Kühlfalle und die nicht kondensierbaren Gase gelangen über das Druckregelventil schließlich in den Gasauffangbehälter.

Während des gesamten Versuches wird der Druck über zwei Druckmessstellen überwacht und wenn es nötig ist, nachgeregelt. Die erste Messstelle befindet sich vor dem Biomassereaktor und die zweite Messstelle nach der Kühlfalle, wie es auch aus der Abbildung 10–1 ersichtlich ist.

Nach jedem Versuch werden die flüssigen und gasförmigen Endprodukte durch einen GC und einen MS ausgewertet.

13 Versuche mit der Mikro-KNV-Anlage

Die Versuche mit der Mikro-KNV-Anlage sollten dazu dienen, um einen Unterschied zwischen dem im diskontinuierlich betriebenen KNV-Reaktor und dem kontinuierlich betriebenen Prozess aufzuzeigen.

Vers.Nr.	Biomasse	Katalysator	Temperatur [°C]	Stickstoff [ml/min]	Setup-veränderungen
1	RPK I	Kat I	400	250	old setup
2	RPK I	Kat I	400	250	old setup
3	RPK I	Kat I	400	250	old setup
4	Alge I	Kat I	400	250	old setup
5	Alge I	Kat I	400	250	old setup
6	Alge I	Kat I	400	250	old setup
7	Alge I	Kat I	400	250	old setup
8	RPK I	Kat I	400	50	new setup
9	RPK I	Kat I	400	50	new setup
10	RPK I	Kat I	400	50	new setup + higher temp
11	RPK I	Kat I	400	50	new setup + higher temp
12	RPK I	Kat I	400	50	new setup + higher temp

Tabelle 13-1: Versuche der Mikro-KNV-Anlage

Zunächst wurden einige Versuche durchgeführt, die den beschriebenen Versuchsaufbau hatten, wie in der Abbildung 12–1 dargestellt. Doch da die erzielten Ergebnisse nicht den Erwartungen der Produktqualität entsprachen, wurden der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung leicht modifiziert. Die durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 13-1 aufgelistet.

So wurde im ursprünglichen Versuchsaufbau („**old setup**“, „“) der Biomassereaktor vollständig mit Biomasse befüllt und dasselbe geschah mit dem Katalysatorreaktor und dem Katalysator, und weiters wurde der Stickstoffdurchfluss auf konstanten 250 ml/min gehalten.

In einem ersten Verbesserungsschritt („**new setup**“, „**verb.**“) wurde nun auch im Austritt des Biomassereaktors ein Drittel des Reaktors mit Katalysator befüllt und der Stickstoffdurchfluss wurde auf 50 ml/min heruntergeregelt.

Die letzte Änderung („**new setup + higher temp**“, „**verb., T+**“) bestand darin, die Temperaturmessung, nicht wie bei den vorhergehenden Versuchen auf Höhe der Unterkante des Biomassereaktors durchzuführen, sondern die Messung auf die Oberkante des Reaktors zu verlegen. Dies sollte dazu führen, dass der Reaktor über die gesamte Höhe die gewünschte Temperatur erreicht, welche zuvor nicht immer erreicht werden konnte, da der Versuchsauf-

bau hohe Wärmeverluste zuließ und auch das ruhende Sandbett keine gleichmäßige Temperaturverteilung gewährleisten konnte.

So wurden die ersten Versuche mit dem ursprünglichen Versuchsaufbau mit Alge I und RPK I durchgeführt. Die weiteren Verbesserungsversuche des Versuchsaufbaus wurden nur mit RPK I durchgeführt, da zu dieser Art der Biomasse bereits umfangreiche Daten mit der KNV-Anlage, wie sie in der Abbildung 10–3 dargestellt ist, gesammelt wurden. Die Zusätze „verb.“ und „verb., T+“ in der Abbildung 13–1 bis und Abbildung 13–4 bezeichnen die einzelnen Änderungsschritte im Versuchsaufbau und der Versuchsdurchführung. So steht „verb.“ für die Absenkung des Stickstoffdurchflusses und die Erweiterung des Katalysatorbettes auf den Biomassereaktor und „verb., T+“ steht für die im vorigen genannten Abänderungen einschließlich der Temperaturmessung an der Oberkante des Biomassereaktors.

13.1.1 Gasphase

In der Abbildung 13–1 sind die mittleren Anteile der Gasumwandlungen der verschiedenen Biomassetypen und Versuchsaufbauten dargestellt. Alle Prozentangaben in den folgenden Abschnitten beziehen sich auf **Gew.- %**.

Die mittlere Gasausbeute von Alge I betrug 20,4 %, die von RPK I 29,3 % beim ursprünglichen Versuchsaufbau und wandelte sich mit den Änderungsschritten auf 22,6 % und weiter auf 16,5 % ab. Der Anteil der Gasprodukte an den Gesamtumwandlungsprodukten (Dämpfe vor der Kondensation) betrug bei Alge I 53,6 % und bei RPK I änderte sich der mittlere Anteil von 52,6 % auf 47,0 % und schließlich auf 27,7 %.

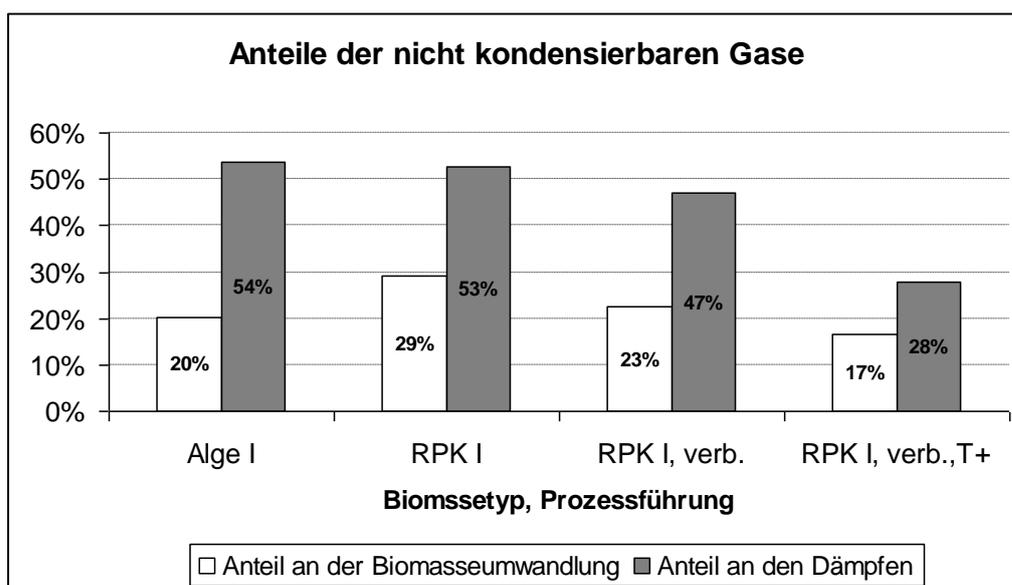


Abbildung 13–1: Vergleich der Anteile der gasförmigen Umwandlungsprodukte

13.1.2 Flüssigphase

Bei der Flüssigphase konnte nach den Experimenten aufgrund der geringen Menge keine Trennung von organischer und wässriger Phase durchgeführt werden und so wird hier in der Abbildung 13–2 keine Unterscheidung der Flüssigprodukte gemacht und nur die Gesamtmenge betrachtet. An „kalten“ Stellen in den Leitungen kondensierte ein geringer Teil der Dämpfe bereits in den Leitungen. Zur Bestimmung der Ausbeute an Destillat wurde jedoch nur das in der Kühlfalle gesammelte Kondensat herangezogen. Für die Auswertung der flüssigen Endprodukte wurde das in den Leitungen angesammelte Material mittels Dichlormethan ausgewaschen und mit dem GC/MS analysiert.

Die Umwandlung von Alge I in Flüssigprodukte erreichte einen Anteil von durchschnittlich 17,7 % und einen Anteil von 46,4 % an den gesamten Umwandlungsprodukten. Bei den Versuchen mit RPK I wurde eine mittlere Flüssigkeitsumwandlung von zunächst 26,4 % und später von 25,3 % und 43,1 % erreicht, diese Ausbeute entspricht einem Anteil von 47,4 %, 53,0 % und 72,3 % an den Gesamtumwandlungsprodukten.

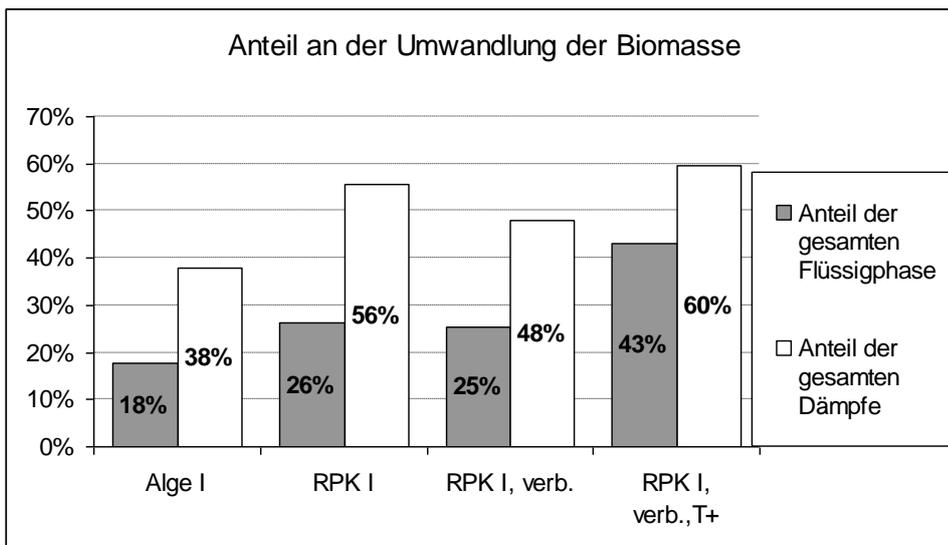


Abbildung 13–2: Vergleich der Flüssigproduktumwandlung im der Mikro-KNV

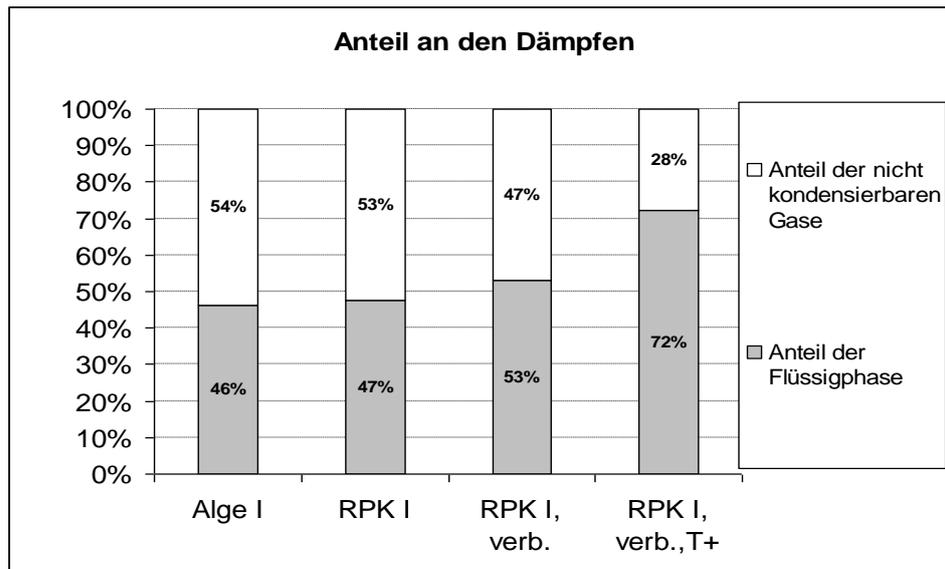


Abbildung 13–3: Vergleich von Flüssigumwandlung zur Gasumwandlung im Mikro-Reaktor

In der Abbildung 13–3 werden die Anteile der Flüssig- und Gasumwandlung zur Umwandlung zu Dämpfen vor der Kondensation verglichen. Mit der Darstellung soll das Verhältnis, von bei Umgebungstemperatur kondensierbaren zu nicht kondensierbaren Gasen verdeutlicht werden.

Der Anteil der Gasphase von Alge I an den Dämpfen vor der Kondensation beträgt durchschnittlich 53,6 % und der Anteil der Flüssigphase nimmt einen durchschnittlichen Wert von 46,4 % ein. Der Anteil an Gasphase betrug bei der Umsetzung von RPK I zunächst 52,6 %, danach 47,0 % und am Ende 27,7 %. Somit konnte der Anteil von flüssigem Endprodukt von anfänglich 47,4 % und 53,0 % auf 72,3 % der Umwandlung auf flüssige und gasförmige Produkte gesteigert werden.

13.1.3 Biokoks

Wie in der Abbildung 13–4 dargestellt wurden aus 4,56 g Alge I im Durchschnitt 0,80 g Destillat, 0,93 g Gas gewonnen und die Menge der Restkohle betrug 2,83 g, was einem Anteil von 62,0 % der Umwandlung entspricht.

Mit demselben Versuchsaufbau konnte aus 4,94 g RPK I 1,30 g in Flüssigphase und 1,44 g Gasprodukte erzeugt werden. Die Menge der Restfeststoffe betrug 2,19 g was wiederum einem durchschnittlichen Anteil von 44,3 % entspricht.

Nach dem ersten Verbesserungsschritt konnten 5 g RPK I durchschnittlich 1,26 g Destillat und 1,44 g Gas gesammelt werden. Der Reststoffanteil betrug nach dem Experiment 2,61 g und dies entspricht einem Anteil von 52,1 %.

Beim letzten Änderungsschritt wurde 5 g RPK I zu 2,16 g Flüssigphase und 0,83 g Gasphase umgewandelt. Somit verringerte sich die Feststoffmenge auf 2,02 g und entspricht einem Anteil von 40,4 %.

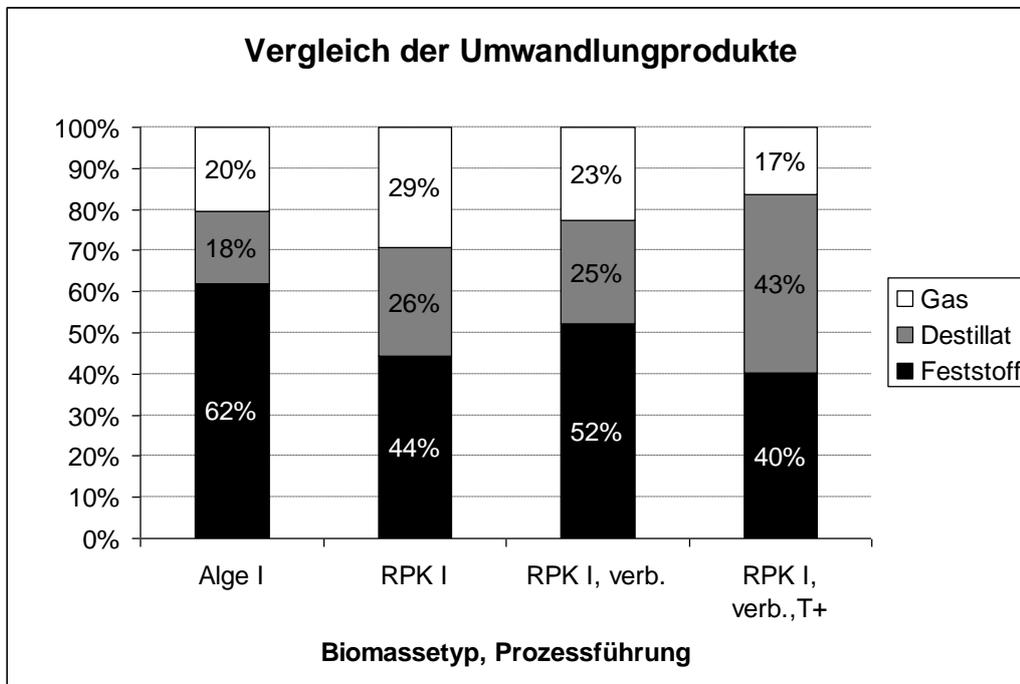


Abbildung 13–4: Vergleich der Biomasse Umwandlung

13.1.4 Bewertung der Endprodukte

Mittels zweier unterschiedlicher Lösungsmittel (Dimethylether, Dichlormethan) wurden die Proben in organische und wässrige Phase separiert und dann getrennt im GC-MS analysiert. Alle Prozentangaben stellen Angaben in Gew. -% dar und beziehen sich auf die wasserfreie (trockene), organische Flüssigkeit.

Bei der Bewertung der Endprodukte der Mikro-KNV-Anlage wurde dieselbe Unterteilung wie bei den Versuchen mit der KNV-Anlage vorgenommen. So wurden zunächst alle Komponenten in Aromaten, Olefine, aliphatische Alkane, Cycloalkane, Sauerstoffverbindungen, Stickstoffverbindungen und Sauerstoff-Stickstoffverbindungen unterteilt. Danach wurden zur genaueren Betrachtung die Verbindungen mit Sauerstoff, und/oder Stickstoff weiter aufgeschlüsselt.

Betrachtet man die gesamte Flüssigausbeute, fällt der hohe Anteil an Olefinen bei der Umwandlung der Alge I im Gegensatz zu Versuchen mit RPK I auf. Werden die Produkte mit Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen zusammen gezogen, so erreichen diese einen Anteil von 95 % bei der Umwandlung von RPK I mit dem ursprünglichen Versuchsaufbau.

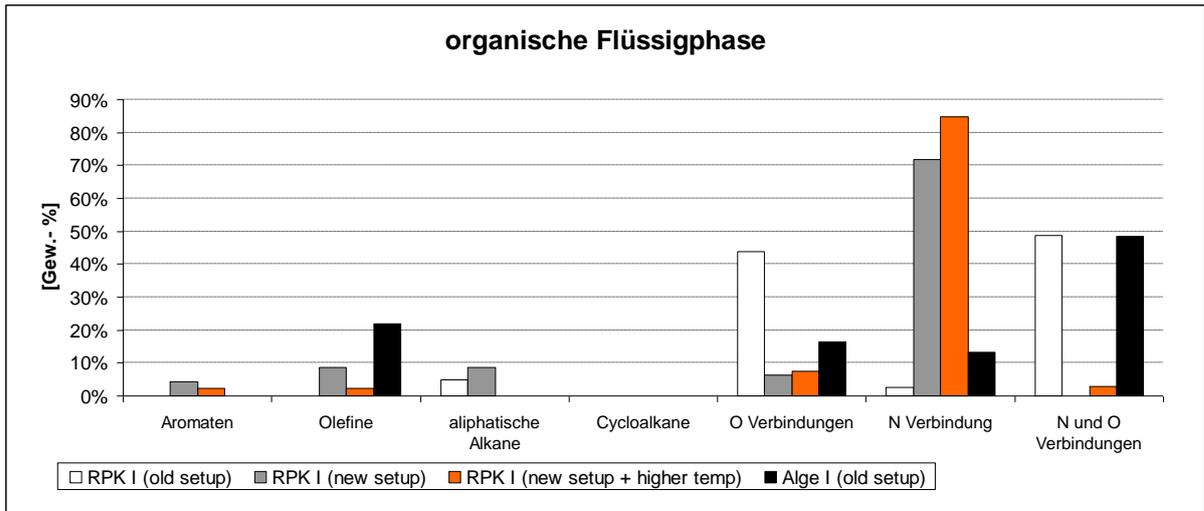


Abbildung 13–5: Auswertung der organischen Phase von PRK I und Alge I

Beim ersten Verbesserungsschritt sank der Anteil auf 78 % und im letzten Umbauschritt wurde bei den Versuchen wieder ein Anteil von 95 % Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen an den gesamten Flüssigprodukten festgestellt. Bei der Umwandlung von Alge I wurde schon beim ursprünglichen Versuchsaufbau ein Anteil von 78 % erreicht.

Sauerstoff und Stickstoffverbindungen

Bei der Verwendung von RPK als Ausgangsmaterial wurden hauptsächlich Stickstoff- und Sauerstoffaliphate bestimmt und erreichten einen Anteil von 68 bis 94 Gew.- %. Wurde jedoch Alge I verwendet, erreichte der Anteil der Aliphate 44 Gew.- % und ein deutlich höherer Anteil der Stickstoff- und Sauerstoffaromaten und – heterocycles wurde bestimmt im Vergleich zu RPK. In der Abbildung 13–6 wurden unter dem Begriff „andere“, jene Verbindungen mit Stickstoff oder Sauerstoff zusammengefasst, welche nicht eindeutig einer der Unterteilungsgruppen zugeordnet werden konnten.

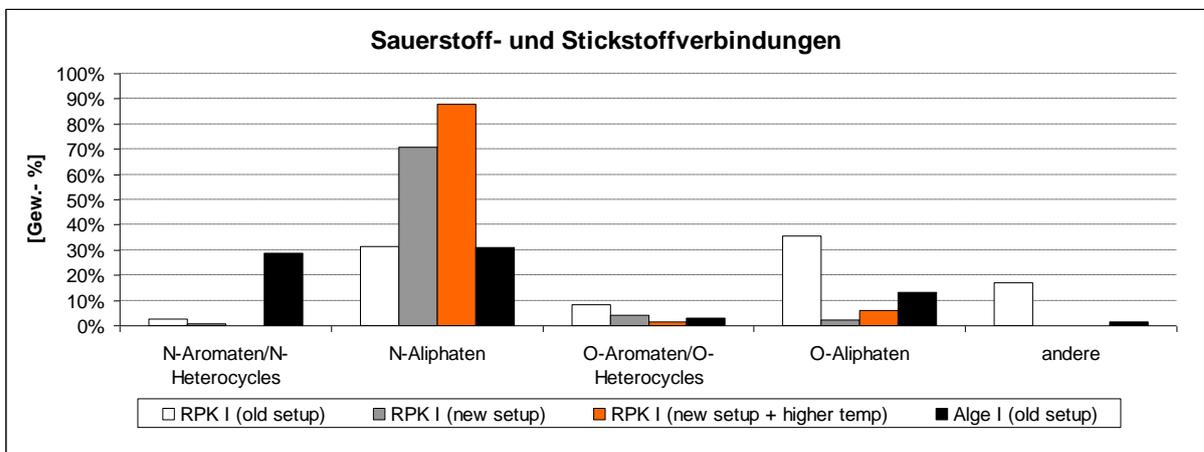


Abbildung 13–6: Unterteilung der Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen (PRK I und Alge I)

Sauerstoff-, Stickstoffaliphate und -aromaten

Bei der Auswertung der Versuche mit Alge I wurde ein Anteil von 44 % an Aliphaten und Aromaten in 13 % Nitrile, 15 % Amide und zu jeweils geringen Anteilen an Ester, Ether und Carbonsäure aufgeteilt.

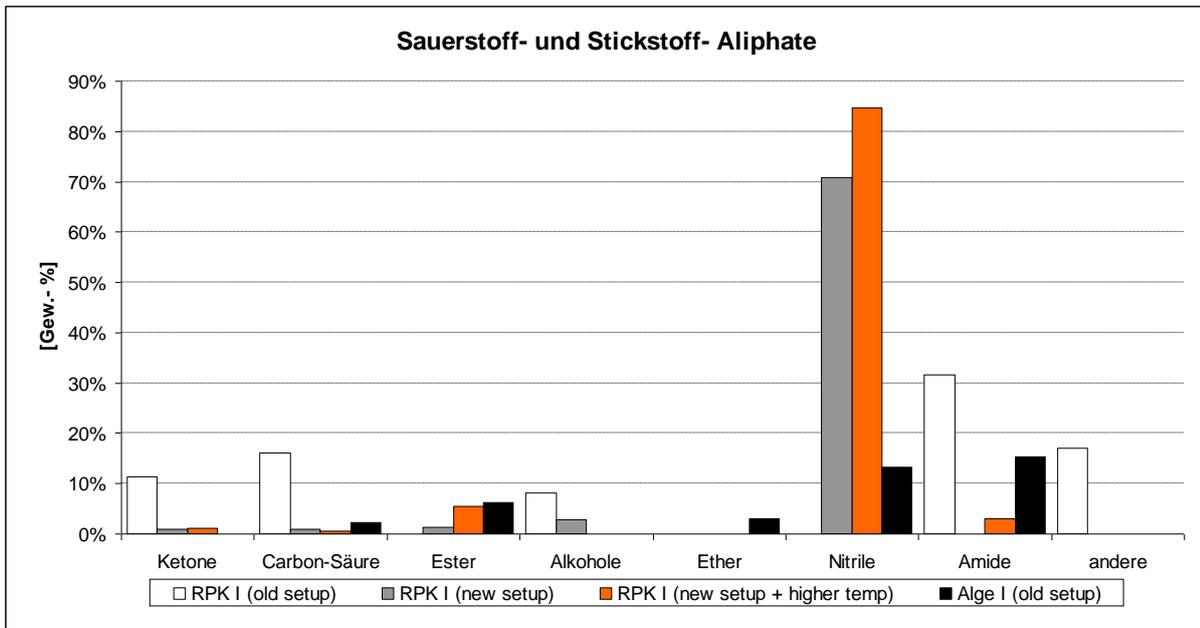


Abbildung 13–7: Aufteilung der Stickstoff-, Sauerstoffaliphaten und -aromaten (PRK I und Alge I)

Bei Versuchen mit dem ursprünglichen Versuchsaufbau fällt auf, dass im Vergleich zu den Experimenten mit verändertem Aufbau keine Nitrile im Endprodukt festgestellt werden konnten, wobei aber bei den Experimenten mit verändertem Versuchsaufbau der Nitrilanteil zwischen 71 und 85 Gew.- % lag.

Elementarzusammensetzung

Die Anteile bei der Elementarzusammensetzung in der Abbildung 13–8 beziehen sich wiederum auf eine wasserfreie, organische Flüssigkeit.

Besonders auffällig bei der Zusammensetzung des Produktöls ist der sehr geringe Anteil von Sauerstoff von 1 % und der höhere Kohlenstoffgehalt von 81 und 82 % bei Versuchen mit dem modifizierten Versuchsaufbau und RPK I als Ausgangsstoff. Bei Versuchen mit dem ursprünglichen Aufbau ist bei Alge I als auch RPK I der Kohlenstoffgehalt niedriger und liegt bei 74 und 77 %, wohingegen sich der Sauerstoffgehalt erhöht bei 9 und 11 % befindet. Der Stickstoff- und Wasserstoffanteil liegt bei allen Versuchen etwa im selben Bereich.

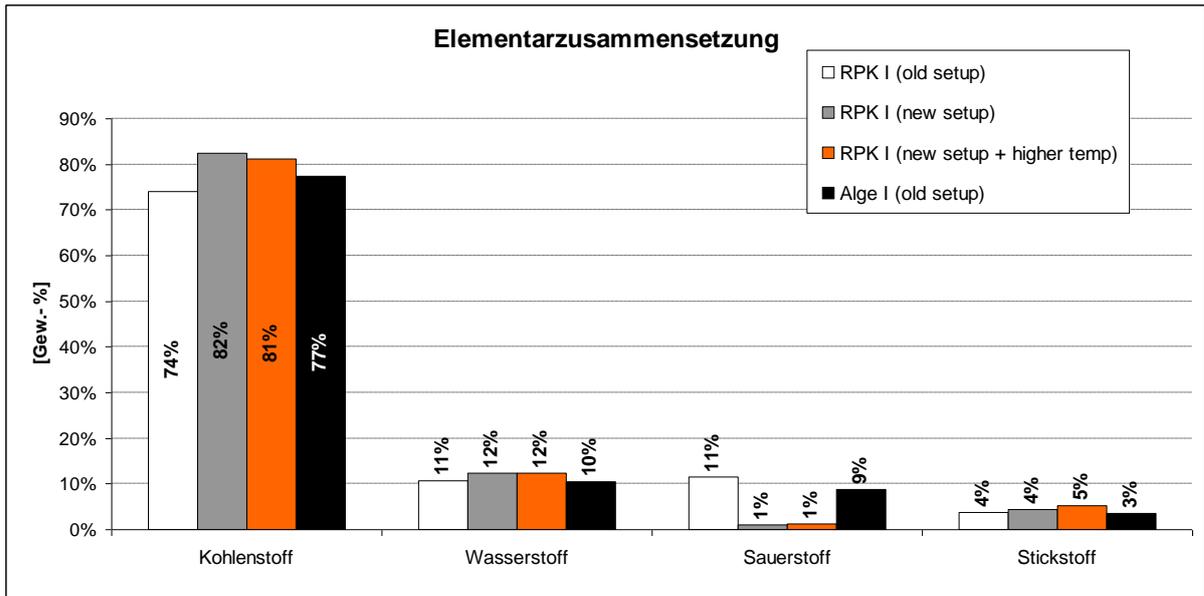


Abbildung 13–8: Elementarzusammensetzung (PRK I und Alge I)

13.1.4.1 Heizwert der organischen Phase

Der Heizwert der organischen Phase wurde mittels der in Tabelle 6-2 angeführten Formeln berechnet und ein Mittelwert aus den erhaltenen Werten berechnet.

Die Berechnung der Heizwerte erfolgte unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der organischen Flüssigkeit, der bei Alge im Mittel bei 16 Gew.- % und bei RPK bei 17 Gew.- % lag.

So konnte bei den Versuchen mit dem abgeänderten Versuchsaufbau ein Heizwert von 34 MJ/kg berechnet werden. Jener von Alge und RPK mit dem unveränderten Aufbau betrug 30 und 29 MJ/kg.

Bei der Berechnung der Energieinhalte wurde die Menge der organischen Phase über ein mittleres Verhältnis von wässriger zu organischer Phase aufgrund der Versuche mit der KNV-Anlage umgerechnet. Dies geschah, da eine akkurate Bestimmung des Verhältnisses an der geringen Menge der Destillate scheiterte. Die in der nachfolgenden Abbildung 13–10 dargestellten Werte können deshalb nur eine ungefähre Abschätzung des Verhältnisses wiedergeben. Das Verhältnis bezieht sich auf die in der organischen Phase enthaltenen, zu der in der Biomasse enthaltenen Energie.

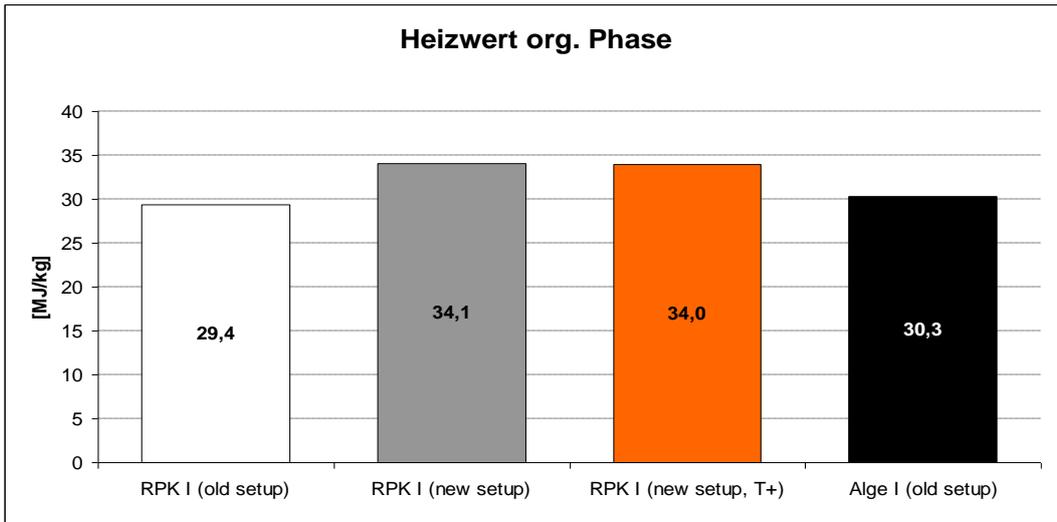


Abbildung 13–9: Heizwert der organischen Phase von RPK I und Alge I

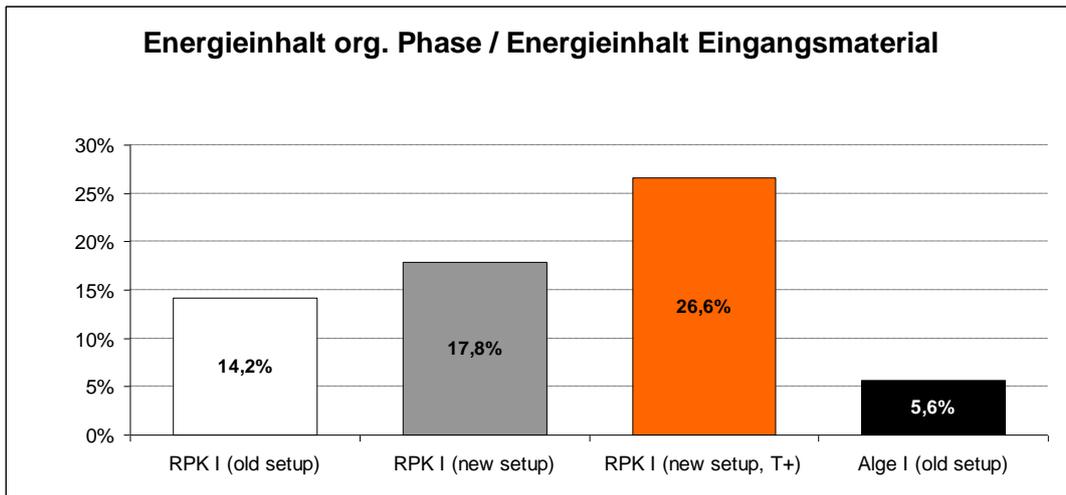


Abbildung 13–10: Verhältnis des Energieinhalts der organischen Phase zum Energieinhalt der Biomasse (RPK I und Alge I) (Abschätzung)

13.1.4.2 Sauerstoffgehalt

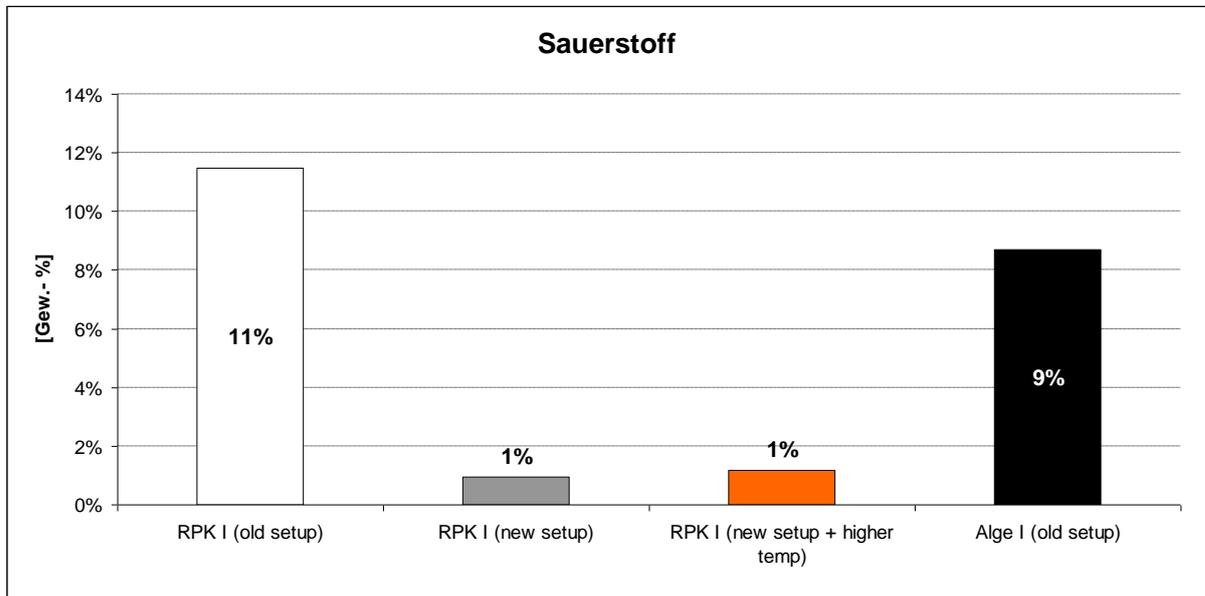


Abbildung 13–11: Sauerstoffgehalt [Gew.-%] in der organischen Phase (RPK I und Alge I)

Erstaunlich bei der Analyse der Endprodukte war der Rückgang des Sauerstoffanteils. Bei Experimenten mit RPK I sank der Sauerstoffanteil von 11 Gew.- % auf 1 Gew.- % durch die Veränderung des Versuchsaufbaus. Bei Versuchen mit Alge I wurde ein Sauerstoffanteil am flüssigen, organischen Endprodukt von 9 Gew.- % festgestellt.

13.1.4.3 Energieverbrauch

Bei den Versuchen mit der Mikro-KNV-Anlage wurde auf die Bestimmung des Energieeinsatzes verzichtet, da das Augenmerk auf die die Ausbeute und die Produktqualität der organischen Phase gelegt wurde.

13.1.4.4 Kettenlänge der Kohlenstoffverbindungen

Bei den Versuchen mit der Mikro-KNV-Anlage ist die Veränderung der Verteilung der Kettenlängen durch die Veränderung der Versuchsaufbauten sehr deutlich. So lag der Großteil (61 %) der Kohlenstoffverbindungen bei einer Kettenlänge von 17 bis 20 C-Atomen, bei Experimenten mit dem ursprünglichen Versuchsaufbau unter Verwendung von Alge I und RPK I. Durch die Verwendung von einem größeren Katalysatorbett wurde dieser Anteil (89 –92 %) der Verbindungen erhöht, wobei bei Versuchen („new setup + higher temp“) keine C-Kettenlängen mit weniger als 8 C-Atomen und mehr als 20 C-Atomen bestimmt wurden.

- bis C8 0 – 11 %
- C 9 bis C 16 8 – 29 %

- C 17 bis C 20 61 – 92 %
- Über C 20 0 %

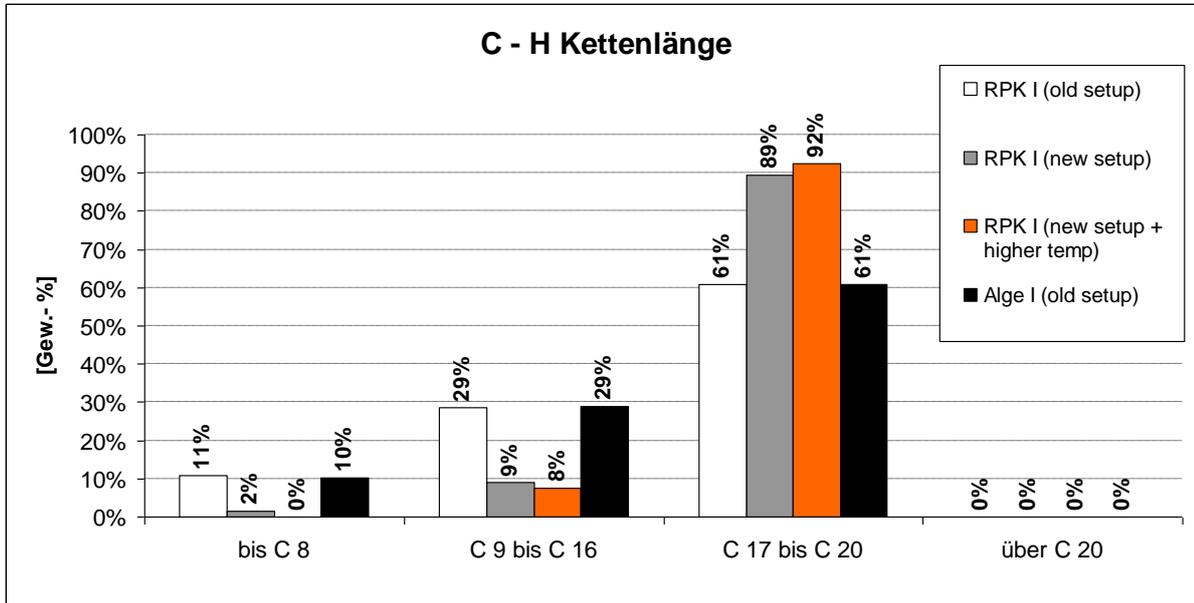


Abbildung 13-12: Anzahl der Kohlenstoffatome in den Verbindungen bei Versuchen mit RPK I und Alge I

13.1.4.5 Physikalische Eigenschaften

In der Tabelle 13-2 werden der Flamm-, Siedepunkt und die Dichte der einzelnen Komponenten aus den Versuchen zusammengefasst. Die Gesamtdichte wurde über die Massenanteile und die Dichte der Einzelkomponenten errechnet.

Physikalische Größen		
Dichte der Einzelkomponenten (RPK I)	658 – 1389	[kg/m ³]
Dichte der Einzelkomponenten (Alge I)	787 - 1410	[kg/m ³]
Dichte der gesamten organischen Phase (RPK I)	667 – 872	[kg/m ³]
Dichte der gesamten organischen Phase (Alge I)	960	[kg/m ³]
Flammpunkt der Einzelkomponenten (RPK I)	10 – 270	[°C]
Flammpunkt der Einzelkomponenten (Alge I)	11 – 215	[°C]
Siedepunkt der Einzelkomponenten (RPK I)	20 – 548	[°C]
Siedepunkt der Einzelkomponenten (Alge I)	104 – 434	[°C]

Tabelle 13-2: Dichte, Flamm- und Siedepunkt der organischen Phase von RPK I und Alge I

13.1.4.6 Heizraten

Die Heizrate der Experimente mit RPK I lag bei 5,1 bis 9,6 K/min und bei der Verwendung von Alge I als Ausgangsmaterial wurde eine Heizrate von durchschnittlich 11,8 K/min erreicht.

14 Analyse- und Berechnungsmethoden der Endprodukte

Die Analyse der Flüssigproben (Destillate) wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC/MS) durchgeführt. Karl-Fischer-Titration wurde verwendet um den Wassergehalt der Flüssigkeiten zu bestimmen.

Die Gasproben wurden in einem „platigas-Beutel“ der Firma Linde eingesammelt und ebenfalls mit dem GC/MS analysiert.

14.1 Probenaufbereitung

Die organische Phase wurde in Dichlormethan mit einem Faktor 10 (1 ml der Probe wurden 9 ml Dichlormethan hinzugefügt) verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (1 ml der Probe mit 10 ml Ether) extrahiert. In beiden Fällen wurden die zu analysierenden Phasen (Dichlormethanphase und Etherphase) durch die Zugabe von Silikagel und Natriumsulfat getrocknet. Die Trocknungshilfen wurden später durch einen Filter abgeschieden und die nach der Filtration erhaltenen Proben wurden im GC/MS analysiert.

14.2 Gaschromatographie von Flüssigproben

Die Gaschromatographie wurde mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen, welcher mit einem 5973 Massendetektor ausgestattet ist, durchgeführt. Helium (0,3 ml/min) wurde als Trägergas verwendet und die Abscheidung wurde mit Hilfe einer HP5-MS Säule (Agilent Technologies) erreicht. Diese Säule hat einen Innendurchmesser von 0,25 mm mit einer fünfprozentigen Phenylpolysiloxane-Beschichtung von 0,25 µm und hat eine Länge von 30 m.

Die Einlasstemperatur wurde auf 240 °C (split ratio 20:1) gesetzt, während die Ofentemperatur bei 40 °C mit einer Heizrate von 5 K/min startete und bei 300 °C wurde die Temperatur für zwei Minuten beibehalten. Das Injektionsvolumen betrug 1 µl und sowohl organische als auch wässrige Phasen wurden mit derselben Methode analysiert.

Die einzelnen Bestandteile wurden mit Hilfe der Bibliothek von Wiley identifiziert. Die Resultate der Einzelkomponenten (Peaks) des GC-MS Chromatogramms entsprechen den anteiligen Massenprozenten der Einzelprodukte.

14.3 Gaschromatographie der Gasphase

Die Gaschromatographie wurde wiederum auf einem Agilent 6890N Gaschromatographen ,ausgerüstet mit einem 5973 Massendetektor, durchgeführt. Das Trägergas war Helium (3,3 ml) und die Auftrennung geschah mit einer GS-GASPRO- Säule (Agilnet Technologies) mit einem Innendurchmesser von 0,324 mm und einer Länge von 60 m. Die Einlasstemperatur

wurde auf 60 °C (split ratio 1:17) eingestellt. Die Ofentemperatur startete bei 80 °C für 0,5 min und später wurde die Temperatur mit einem Gradienten von 25 K/min erhöht und bei 175 °C wurde die Temperatur für 2 min beibehalten. Danach wurde mit demselben Gradienten von 25 K/min auf eine Temperatur von 250 °C erhöht.

Das Injektionsvolumen betrug 500 µl (manuelle Injektion mit einem gasdichten Kolben). Die Einzelkomponenten wurden wieder mit Hilfe der Bibliothek von Wiley identifiziert. Die Resultate entsprechen den relativen Anteilen der einzelnen Komponenten-Peaks des GC-MS-Chromatogramms.

14.4 Berechnete Stoffwerte durch Aspen Plus 2006

Die Viskosität der Einzelkomponenten und ein Teil der Bildungsenthalpien, bei denen keine Werte in der Onlinedatenbank [115] vorhanden waren, wurden mit Hilfe von „Aspen Plus 2006“ und den Modellen UNIQUAC und NRTL ermittelt.

Die bekannten Modelle UNIQUAC [1] und NRTL [87] lieferten somit die Ausgangswerte für die weiterführende Berechnung und Abschätzung der Viskosität von Mischungen mit Hilfe der Formel 15-2.

15 Bilanzierung

Für die energetische Bilanzierung des Prozesses wurde nur dieser selbst betrachtet. So wurde etwa die Ernte oder Trocknung der Biomasse außen vorgelassen. Besonders der Vergleich von RPK mit Alge fällt daher unverhältnismäßig aus, da der RPK bereits mit einer sehr geringen Feuchte angeliefert wurde. Die Alge mit einem Wasseranteil von bis zu 50 %, musste jedoch erst längere Zeit getrocknet werden um auf eine Endfeuchte von unter 10 % zu kommen.

Weiters sollen in dieser Betrachtung nur die Versuche der KNV-Anlage genau untersucht werden. Bei den Versuchen mit der Mikro-Anlage muss wegen der fehlenden Heizenergieaufzeichnung auf eine solche Betrachtung verzichtet werden.

In einer ersten Analyse wurden die Versuche mit all den gemessenen Werten gegenübergestellt und unter der Bezeichnung „**batch, ohne D.**“ zusammengefasst.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, die Wärmeverluste zu vermindern und dies geschah über eine fiktive Verbesserung der Dämmung (max. 100 mm, „**batch, mit D.**“). Diese Verbesserung wurde mathematisch nachgerechnet, um eine Abschätzung der Energieeffizienz abgeben zu können.

In weiterer Folge wurde der Prozess als kontinuierlich angesehen mit denselben unterschiedlichen Betrachtungen in der Dämmung, wie es bei den diskontinuierlichen Versuchen der Fall war („**kont., ohne D.**“, „**kont., mit D.**“). Der Schritt vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Prozess erfolgte durch die vereinfachte Annahme, dass der diskontinuierliche Reaktor nun kontinuierlich betrieben wurde. Beim kontinuierlichen Betrieb würde in einem vereinfachten Fall die aufgewendete Energie für das Aufheizen des Reaktors und des Trägermediums wegfallen und somit die Energieeffizienz steigern.

15.1.1 Ausgangs-/Endprodukte – Analysen

Das Ausgangsmaterial (RPK, Alge) wurde auf ihre Elementarzusammensetzung untersucht und die Ergebnisse sind aus der Tabelle 11.2.3 und 13.1.4 ersichtlich.

Bei der Analyse von RPK II und den Reststoffen der Versuche mit RPK II traten Probleme auf und eine Wiederholung der Analyse ist daher notwendig, um aussagekräftige Daten zu erhalten.

Zusammensetzung der Biomasse	RPK I	RPK II	Alge
C	44,7	47,3*	55,8
H	5,6	6,94*	8,4
O	26,1	39,43*	29,0
N	1,0	5,28*	2,5
S	0,7	1,05*	0,3
Asche	11,5	-*	4,0
Wasser	10,4	-*	0
Heizwert (7 % Feuchte) [MJ/kg]	18,5	-*	22,3
* genauere Ergebnisse lagen zu diesen Zeitpunkt noch nicht vor und müssen später nachgereicht werden			

Tabelle 15-1: Elementarzusammensetzung der Biomasse [Gew.-%]

Zusammensetzung der Endprodukte	Feststoff	RPK I (Mittelwert)		Alge II (Mittelwert)	
		Organische Phase	Wässrige Phase	Organische Phase	Wässrige Phase
C	78,25	64,8	1,45	68,1	3,19
H	9,70	9,5	1,90	10,5	2,85
O	5,24	5,9	14,58	4,4	21,57
N	1,55	2,0	0,24	0,6	0,25
S	0,08	0	0,01	0	0,03
Asche	5,19	0	0,00	0	0,01
Wasser	0	17,85	81,81	16,37	72,10
Heizwert [MJ/kg]	36,1	31,06	4,9	33,4	4,7

Tabelle 15-2: Elementarzusammensetzung der Endprodukte [Gew.-%]

15.2 Berechnungen, Bestimmung von Werten

Im folgenden Abschnitt sollen einige Werte wiedergegeben werden, die für die Analyse der Energieeffizienz benötigt werden.

15.2.1.1 Heizwertberechnung

Die Berechnung des Heizwertes der Biomasse und der festen Reststoffe wurde mittels der Formeln aus Tabelle 6-2 durchgeführt. Typische Werte können aus Tabelle 15-1 und Tabelle 15-2 entnommen werden.

Bei der organischen Phase und den Gasen wurden zunächst die Heizwerte der einzelnen Komponenten bestimmt und danach mit ihrem Anteil an der Ausbeute multipliziert und anschließend aufsummiert. Werte, die einen Mittelwert der organischen Phase widerspiegeln, können aus der Tabelle 15-2 entnommen werden. Eine beispielhafte Gaszusammensetzung kann aus Tabelle 11-2 und Tabelle 11-3 abgelesen werden und ein mittlerer Heizwert für Versuche mit RPK und Alge ist in der Tabelle 15-3 dargestellt.

Biomassetyp	Heizwert	
Alge	13,5	[MJ/kg]
RPK	4,3	[MJ/kg]

Tabelle 15-3: Heizwerte der Gasphase von Versuchen mit Alge und RPK

15.2.1.2 Bildungsenthalpie

Die Berechnung der Bildungsenthalpie von Biomasse und den Feststoffen wurde in Kapitel 7.2 bereits beschrieben und mit Hilfe dieser Berechnungsmethoden wurden die entsprechenden Werte bestimmt. Durchschnittliche Werte der Bildungsenthalpie sind in der Tabelle 15-4 angegeben.

Bildungsenthalpie		
Festsstoffrückstand	690	[kJ/kg]
Biomasse (Alge)	-4.607	[kJ/kg]
Biomasse (RPK)	-5.353	[kJ/kg]
Organische Phase (Alge)	-1.128	[kJ/kg]
Organische Phase (RPK)	-1.193	[kJ/kg]
Gasphase (Alge)	-4.683	[kJ/kg]
Gasphase (RPK)	-4.233	[kJ/kg]

Tabelle 15-4: Werte der Bildungsenthalpien

Die Bildungsenthalpien der organischen Phase und der Gase wurden zunächst über die Bildungsenthalpien der einzelnen Komponenten bestimmt, dies geschah mit Hilfe einer Online-datenbank [115]. Danach wurden die Komponenten nach ihrem Anteil an der jeweiligen Phase aufgerechnet und die Gesamtenthalpie der Phase bestimmt. Mittelwerte für Gas- und Flüssigphase sind in Tabelle 15-4 angeführt.

Mit Hilfe der Bildungsenthalpien konnte nun wie in Kapitel 7 beschrieben, die für die Umwandlung in die einzelnen Endprodukte benötigte Energie bestimmt werden. Im Mittel werden für Alge II 1,36 MJ/kg Biomasse und bei RPK im Mittel bei beiden Typen 1,74 MJ/kg Biomasse benötigt.

Vergleichbare Werte der Pyrolyseenthalpien für Weich- und Hartholz liegen bei 1,04 bis 2,0 MJ/kg. [31]

15.2.1.3 Verluste des Reaktors

Abschätzen der Verluste des Reaktors über die Bildungsenthalpie

Um einen Überblick und eine Abschätzung der Verluste zu haben, wurden auf die aufgezzeichneten Werte des Energieverbrauchs, der Heizelemente und der Betriebsmaschinen, Vakuumpumpe und des Antriebes des Rührwerkes zurückgegriffen. So wurde von der ins-

gesamt benötigten elektrischen Energie die Antriebsenergie der Pumpe und des Rührwerkes abgezogen und weiters auch die für die Umwandlung benötigte Energie in Abzug gebracht.

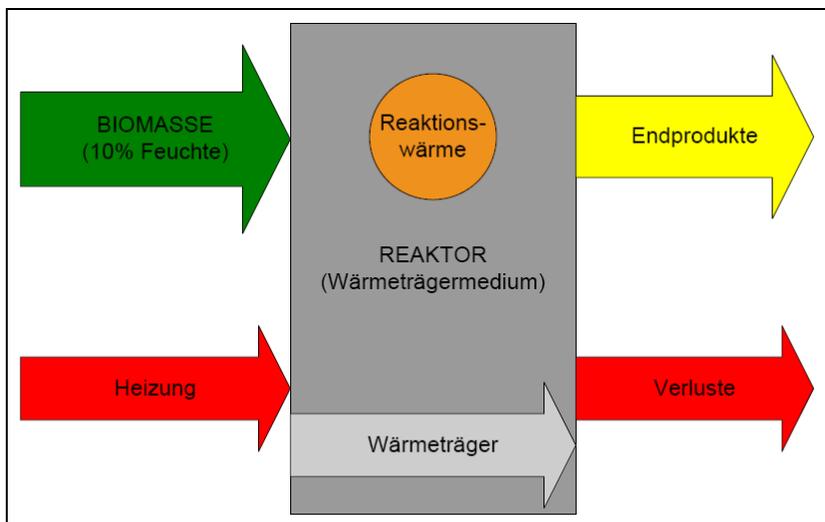


Abbildung 15–1: Energie- und Stoffströme in und aus dem Reaktor

Weiters wurde die für das Aufheizen des Reaktors selbst und des Feststoffträgermediums benötigte Energie abgezogen. Des Weiteren wurden die Energien zur Verdampfung des enthaltenen Wassers und zur Aufwärmung der Biomasse einbezogen. Somit konnte eine Abschätzung der Verlustleistung mit geringer Dämmung des Reaktors berechnet werden. Die Verlustleistung lag im Mittel zwischen 4,7 bis 5,3 MJ über den ganzen Versuchszeitraum betrachtet. Alle Werte wurden bei der Berechnung auf Umgebungszustand bezogen.

$$Q_{\text{Verluste}} = Q_{\text{Heizung}} - m_{\text{Endpr}} \cdot \Delta H_{0,\text{Endpr}}^f - m_{\text{Wärmetr}} \cdot c_{\text{Wärmetr}} \cdot (T_a - T_e) - m_{\text{Wasser}} \cdot \Delta h_{\text{Wasser}} - m_{\text{org.Phase}} \cdot \Delta h_{\text{org.Phase}} - m_{\text{wäss.Phase}} \cdot \Delta h_{\text{wäss.Phase}} - m_{\text{Biomasse}} \cdot c_{\text{Biomasse}} \cdot (T_a - T_e)$$

Formel 15-1

Quelle: [65]

Symbole:

Q_{Verluste} = Verlustleistung des Reaktors

Q_{Heizung} = Heizungsenergie

m = Masse der unterschiedlichen Ausgangs- und Endprodukte

$H_{0,\text{Endpr}}^f$ = Bildungsenthalpie der Endprodukte

Δh_{Wasser} = Verdampfungsenthalpie von Wasser

$\Delta h_{\text{orgPhase}}$ = Verdampfungsenthalpie der organischen Phase

$\Delta h_{\text{wässPhase}}$ = Verdampfungsenthalpie der wässrigen Phase

c_{Biomasse} = spezifische Wärmekapazität der Biomasse

$c_{\text{Wärmeträger}}$ = spezifische Wärmekapazität des Wärmeträgers

T_a = Endtemperatur

T_e = Anfangstemperatur

Reaktorverluste über den Wärmeübergang berechnet

In weiterer Folge wurde die Verlustleistung mit Hilfe der Berechnungsmethoden, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, berechnet und als Grundlage für Verbesserungen in Bezug auf den Energieverbrauch herangezogen. So wurde in einem ersten Schritt die Verlustleistung des bestehenden Reaktors mit geringer Dämmung (15 mm) nachgerechnet, um später einen Vergleich für die Einsparungen von Energie bei einer stark verbesserten Dämmung (100 mm) zu haben.

Die sich ergebenden Unterschiede der Energieeffizienz der Anlage in der Abbildung 15–2 und Abbildung 15–3 kann dadurch erklärt werden.

15.3 Energiebilanz/-effizienz der KNV-Anlage

Bei der Betrachtung der Energiebilanz/-effizienz des Umwandlungsprozesses wurden alle ein- und ausgehenden Stoff-/Massen- und Energieströme berücksichtigt und zueinander, in Bezug auf ihren Energieinhalt, in Verhältnis gesetzt.

Dabei wurden folgende eingehenden Energie- und Stoffströme betrachtet:

- Elektrische Energie für die Beheizung (Aufheizphase und Haltephase)
- Elektrische Energie für den Betrieb der Apparate (Vakuumpumpe und Antriebsmotor des Rührwerkes)
- Biomasse (RPK und Alge)
- Flüssiges Trägermedium (Versuch „biooil“)

Bei den ausgehenden Stoffströmen handelte sich um folgende Punkte:

- Feste Verflüssigungsrückstände
- Flüssige organische Phase
- Flüssige wässrige Phase
- Gasphase

Wegen des hohen Wasseranteils und des daraus folgenden niedrigen Energieinhaltes wurde die wässrige Phase bei der Bilanzierung in Abbildung 15–2 und Abbildung 15–3 nicht berücksichtigt. Weiters wurde auch eine Betrachtung der Kühlung und die dafür benötigte Pumpe für das Kühlwasser nicht betrachtet.

Die Berechnungsmethode für die Ermittlung der Energieeffizienz (Reaktor im diskontinuierlichen Betrieb) ist in der Formel 15-2 dargestellt.

$$\eta_{EE, batch} = \frac{H_{U, fest} * m_{fest} + H_{U, org. Ph} * m_{org. Ph} + H_{U, gas} * m_{gas}}{E_{el, heating} + E_{el, p+m} + H_{U, Biomasse} * m_{Biomasse} + H_{U, biooil} * m_{biooil}} \quad \text{Formel 15-2}$$

Symbole:

$\eta_{EE, batch}$ = Energieeffizienz der Reaktors im diskontinuierlichen Betrieb

m = Massen der einzelnen Ausgangs- und Endstoffe

H_U = Heizwert der einzelnen Ausgangs- und Endprodukte

$E_{el, heating}$ = aufgewendete elektrische Energie zur Beheizung

$E_{el, p+m}$ = elektrische Energie zum Betrieb der Vakuumpumpe und des Rührwerks

Aus der Überlegung weitere Energieeinsparungen zu erreichen, wurde neben dem vorhandenen Batch-Betrieb der Anlage auch eine kontinuierliche Betriebsweise des Prozesses betrachtet. Bei einem kontinuierlichen Betrieb des Reaktors fällt somit das ständige Aufheizen des Reaktors selbst weg und auch das Erhitzen des Trägermediums auf die Endtemperatur im Inneren des Reaktors wird dabei vernachlässigt werden.

Es wurde nun bei der Betrachtung zwischen den Versuchen im diskontinuierlichen Betrieb mit („**batch, mit D.**“) und ohne („**batch, ohne D.**“) Dämmung unterschieden. Wie bereits vorher erwähnt wurde die Betrachtung erweitert auf einen vereinfacht betrachteten, kontinuierlichen Betrieb des Reaktor mit („**kont., mit D.**“) und ohne („**kont., ohne D.**“) Dämmung.

In der Abbildung 15–2 und Abbildung 15–3 fällt auf, dass durch die Verwendung von Katalysator I in der Biomasse, die Energieeffizienz besser ausfällt als ohne Katalysator. Eine weitere Steigerung kann durch die Verwendung von zusätzlichen Katalysatoren in der Dampfphase erreicht werden.

Hohe Effizienzwerte konnten auch bei Versuchen mit der Endtemperatur von 350 °C und Tests mit Alge II erreicht werden.

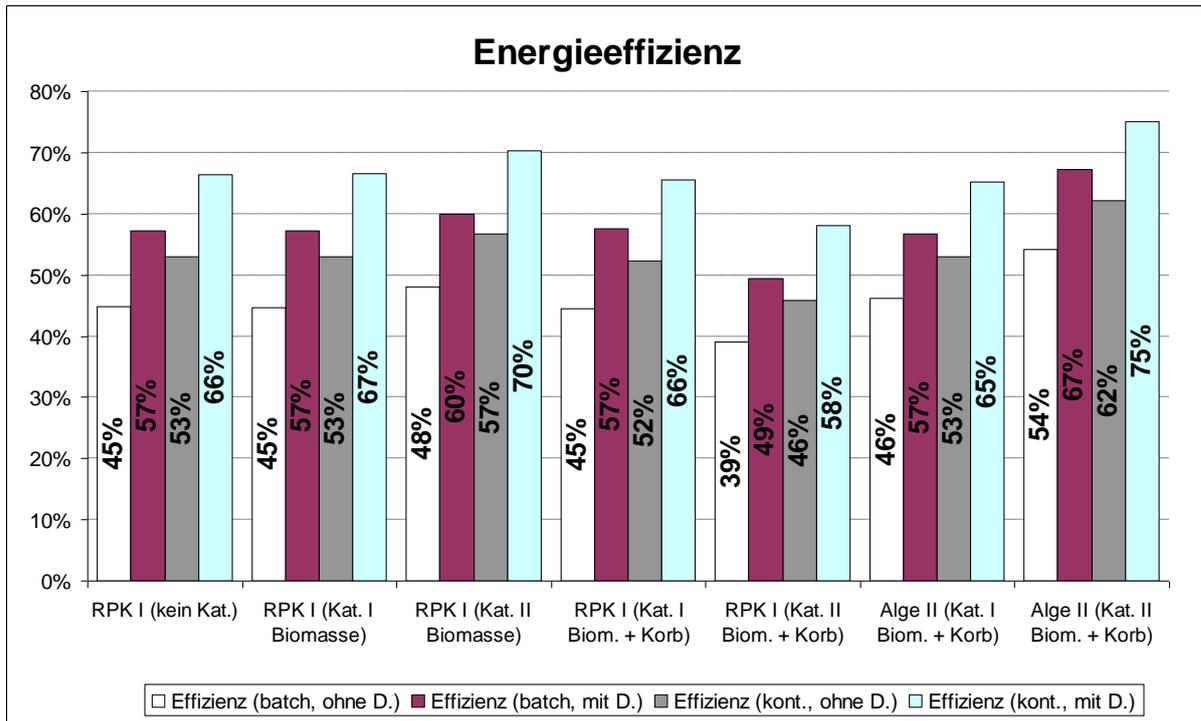


Abbildung 15–2: Energieeffizienz der Versuche mit RPK I und Alge II

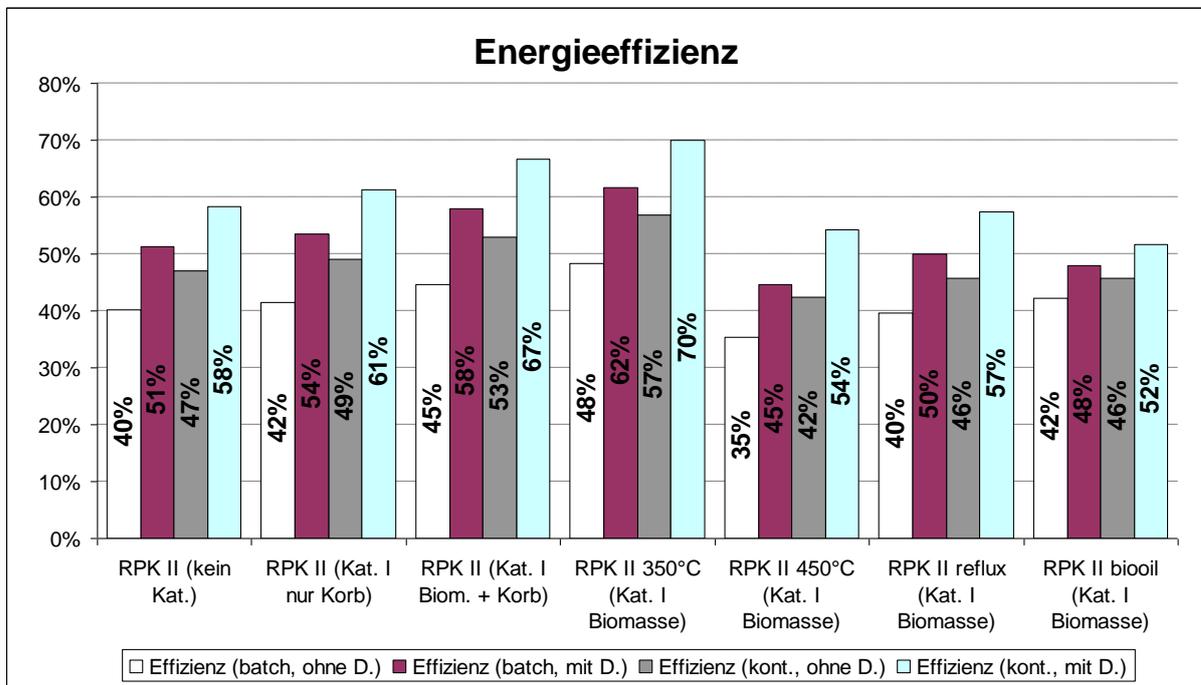


Abbildung 15–3: Energieeffizienz der Versuche mit RPK II

16 Vergleich der Prozesse

Um all die gesammelten Werte und Daten zusammenzufassen und miteinander vergleichbar zu machen, wurden die Ergebnisse der Tests auf ihre positiven und negativen Eigenschaften untersucht. Dies sollte dazu dienen, um die Resultate der Versuche nach ihren positiven Eigenschaften zu gewichten, je näher die Gewichtung an 100 % herankommt umso wichtiger, positiver und wünschenswerter ist der Wert oder die Komponente. Negative Bewertungen können bis -100% reichen, jedoch wurde in der nachfolgenden Bewertung keine Komponente so stark negativ bewertet, da stets auch positive Aspekte einer Komponente vorhanden waren. Die Ergebnisse wurden somit nach ihrer Menge und der Qualität der Resultate bewertet und nach ihrer Bedeutung gewichtet (siehe Kapitel 16.1).

Ein Mittelwert der ausgewerteten Prozentpunkte von den Übergruppen „organische Phase“, „physikalische, chemische Eigenschaften“ und „energetische Betrachtung“ wurden erstellt und in der Abbildung 16–1 dargestellt. Um das Destillat der KNV-Anlage besser mit Dieseltreibstoff und Biodiesel vergleichbar zu machen, wurden sie in der Tabelle 16-1 gegenüber gestellt, wobei die Grenzwerte von Biodiesel herangezogen wurden, um später das Destillat zu bewerten.

Treibstoffeigenschaften	Diesel	Biodiesel	KNV-Destillate
Treibstoffstandard	ASTM D975	ASTM D6751	
Heizwert [MJ/kg]	~35	~32	29 – 36 **
Dichte [kg/m ³]	848	878	788 – 896 *
Wasser und Sedimente [vol%]	0,05 max	0,05 max	3,2 – 17 **
Kohlenstoff [Gew.-%]	87	77	77 – 84 *
Wasserstoff [Gew.-%]	13	12	9 – 14 *
Sauerstoff, [Gew.-%]	0	11	2 – 9 *
Schwefel [Gew.-%]	0,05 max	0,0 – 0,0024	0
Siedepunkt [°C]	180 – 340	315 – 350	110 – 440 ***
Flammpunkt [°C]	60 – 80	100 – 170	10 – 70 ****
Kristallisations-, Trübungspunkt [°C]	-15 – 5	-3 – 12	-
Fließpunkt [°C]	-35 – -15	-15 – 10	-
Cetanzahl	40 – 55	48 – 65	-
Kinematische Viskosität [mm ² /s] @ 40 °C	1,3 – 4,1	4,0 – 6,0	2,2 – 11,1 *
* bezogen auf Wasser freies Destillat, Trockensubstanz			
** beinhaltet den ursprünglichen Wassergehalt			
*** Werte der Einzelkomponenten			

Tabelle 16-1: Eigenschaften von typischem „No. 2 Diesel“, Biodieseltreibstoffen und KNV-Destillaten

Quelle: [116]

Ein minimaler Flammpunkt von Treibstoffen ist Voraussetzung für die Züandsicherheit, so sollte der Flammpunkt von Diesel über 60 °C liegen. Bereits geringe Mengen eines Bestandteils

mit niedrigem Flammpunkt (10 °C statt 60 bis 80 °C) senken den gesamten Flammpunkt des Treibstoffes und können zu schlechten Verbrennungs- und Lagereigenschaften führen.

Wasser und Sedimente beziehen sich auf freie Wassertröpfchen und Sedimentpartikel. Ein zu hoher Wasseranteil kann Korrosion führen und bietet einen Lebensraum für Mikroorganismen. Durch Oxidation des Treibstoffes kann auch der Sedimentanteil während der Lagerung steigen.

Eine minimale Viskosität wird von einigen Arbeitsmaschinen verlangt, wegen des Leistungsverlustes. Weiters ist die maximale Viskosität wiederum durch die Art und Konstruktion der Einspritzsysteme begrenzt. Hohe Viskosität hingegen kann auch zu einer schlechten Verbrennung führen und es kann zu Ablagerungen im Brennraum führen.

Der Schwefelgehalt wird begrenzt, um Sulfate und Schwefelsäure in den Schadstoffemissionen zu verhindern, wobei bei Biodiesel der Schwefelgehalt generell sehr gering ist (weniger als 15 ppm).

Der Kristallisations-, Trübungspunkt ist besonders wichtig um eine Funktionstüchtigkeit des Treibstoffes bei tiefen Temperaturen zu gewährleisten. Bei dieser Temperatur werden die ersten festen Kristalle beim Abkühlen der Flüssigkeit beobachtet. Die Filterverstopfungstemperatur CFPP (Cold Filter Plug Point) ist jene Temperatur, bei der sich die Treibstoffkristalle in einer solch großen Zahl agglomerieren, dass ein Testfilter verstopft wird und kann als besserer Indikator für die Verwendung bei tiefen Temperaturen angesehen werden.

Der Fließpunkt ist jene Temperatur, bei der der Treibstoff so zähflüssig ist, dass er nicht mehr als Flüssigkeit angesehen werden kann. In der Praxis hat dieser Wert keine Bedeutung, denn ohne Vorwärmung wäre der Treibstoff nicht zu gebrauchen. Dennoch kann mit Hilfe dieses Wertes bestimmt werden ob der Brennstoff noch gepumpt werden kann oder nicht.

Die richtige Cetan-Zahl ist Voraussetzung für die Verwendung als Dieseltreibstoff in einer Kraftmaschine. Laut des amerikanischen Dieseltreibstoffstandards ASTM (American Society for Testing and Materials) sollte Diesel eine Cetanzahl von mindestens 40 aufweisen. Eine höhere Cetanzahl hilft gute Kaltstarteigenschaften zu erzielen und auch weißen Rauch zu verhindern.

Die Zusammensetzung des Treibstoffes beeinflusst wie viel NO_x durch den Treibstoff in einem Motor erzeugt wird, aber auch die Feuchtigkeit (Luft, Treibstoff) hat einen großen Einfluss auf die NO_x-Emissionen. [117] [105]

Dieseltreibstoffstabilität ist ein wichtiger Punkt für die Langzeitlagerung von Treibstoff. Die Stabilität bezieht sich vor allem auf die Lagerungsstabilität und die Stabilität bei erhöhter

Temperatur und/oder erhöhtem Druck. Bei der Lagerungsstabilität kommt es besonders auf die Oxidationsstabilität an. Die thermische Stabilität hängt vor allem von der Stabilität bei erhöhter Treibstofftemperatur ab. Treibstoffalterung und –oxidation können zu einer hohen Säurezahl, einer hohen Viskosität und der Bildung von Sedimenten führen.

Es gibt einige Richtwerte und Bedingungen, die eine höchstmögliche Stabilität von Treibstoffen garantieren.

Je höher der Anteil von ungesättigten Fettsäuren, desto wahrscheinlicher ist es, dass der Treibstoff oxidiert, wohingegen gesättigte Fettsäuren stabil sind. Die Stellen, an denen eine Ungesättigtheit der Treibstoffmoleküle herrscht, können mit Sauerstoff reagieren und es formen sich Peroxide, die sich zu Säuren, Sedimenten und Gummi aufspalten. Hitze und Sonnenlicht beschleunigen diesen Prozess. Gewisse Metalle wie Kupfer, Bronze, Messing, Blei, Zinn und Zink beschleunigen den Abbau des Treibstoffes und führen sogar zu höheren Sedimentanteilen als normalerweise entstehen würden.

Sauerstoff vom Treibstoff fernzuhalten würde die Oxidation verringern oder sogar stoppen und die Lagerungszeit erhöhen. Auch zum Treibstoff hinzugefügte Antioxidantien können das Lagerungsvermögen verbessern. [116]

16.1 Gewichtung der Komponenten und Eigenschaften

Organische Phase:

Massenanteil: 25 %

Bei der Bewertung des Massenanteils wird die Menge der organischen Phase, die aus der Biomasse gewonnen werden konnte, bewertet. Als Zielausbeute wurde der Wert von 35 % gewählt und die einzelnen Versuche wurden nun so bewertet, inwieweit sie dieses Ziel erreichen konnten.

Ergebnisse der Analyse: 75 %

- Reine Kohlenwasserstoffverbindungen:
- Aromaten 20 %

Aromaten haben sehr gute Treibstoffeigenschaften, jedoch haben sie schlechten Einfluss auf die Emissionen, vor allem aber haben Benzene einen sehr schlechten Einfluss auf die Emissionen.

- Olefine 23 %

Olefine gehen leicht Reaktionen ein und haben deshalb einen negativen Einfluss auf die Lagerstabilität der Produkte.

- aliphatische Alkane 25 %
- Cycloalkane 25 %

Aliphatische Alkane und Cycloalkane sind Kohlenstoffverbindungen mit einfacher Bindung und sind besonders gewünscht bei der Treibstoffzusammensetzung.

- Kohlenwasserstoffverbindungen mit Sauerstoff:
- O-Aromaten/O-Heterocycles 8 %

Durch den Sauerstoffanteil in den Aromaten und Heterocyclen werden die Eigenschaften des Treibstoffes negativ beeinflusst.

Sauerstoffaliphate:

- Ketone 8 %

Ketone sind durch ihre Polarität leicht in Wasser löslich, dennoch haben sie einen entscheidenden Anteil am Heizwert durch ihre langkettigen Kohlenstoffverbindungen und haben dennoch einen geringen Anteil an Sauerstoff an der Verbindung.

- Aldehyde -

Kurzkettige Aldehyde sind leicht in Wasser löslich, langkettige jedoch nicht mehr. Bei der Auswertung der organischen Phase wurden jedoch keine Aldehyde gefunden.

- Carbonsäuren -4 %

Durch hohe Säurehaltigkeit nimmt der Treibstoff ungewünschte korrosive Eigenschaften an.

- Alkohole 8 %
- Ether -1 %

Ether ist hydrophober als Ester oder Amide mit vergleichbarer Struktur. [118] Betrachtet man die Verdampfungstemperatur so ähneln Ether mehr den Alkanen, bei der Wasserlöslichkeit sind sie jedoch den Alkoholen ähnlicher. [21]

- Ester 8 %

Ester ist ein wichtiger Bestandteil von Biotreibstoffen. Die technischen Vorteile von Estern sind, dass sie die Schmierung der Einspritzanlage sichern und auch Ruß in den Abgasen reduzieren. [80]

- Kohlenwasserstoffverbindungen mit Stickstoff:

Der negative Aspekt der Verbindungen mit Stickstoff sind die Emissionen von NO_x bei der Verbrennung, jedoch sind dies langkettige Verbindungen und stellen einen bedeutenden Anteil am Heizwert dar. Aus diesem Grund werden die nachfolgenden Komponentengruppen

zwar negativ bewertet, jedoch wird dem positiven Einfluss der langkettigen C-Verbindungen dabei auch Rechnung getragen.

- N-Aromaten/N-Heterocycles -1 %
- Stickstoffaliphate:
- Nitrile -5 %
- Amide -5 %
- Kohlenwasserstoffverbindungen mit Stickstoff und Sauerstoffverbindungen: -8 %

Physikalische, chemische Eigenschaften:

Heizwert: 33 %

Als Zielwert des Heizwertes wurde der Heizwert des handelsüblichen Dieseltreibstoffes (Tabelle 16-1) angegeben. Das bedeutet, je näher der Heizwert der organischen Phase an dem gewünschten Wert liegt, desto mehr Prozentpunkte wurden vergeben.

Kettenlänge der Verbindungen: 56 %

Die Bewertung der unterschiedlichen Kettenlänge wurde in Bezug auf handelsübliche Treibstoffe [104] durchgeführt.

- Bis C 8 3 %
- Von C 9 bis C 16 57 %
- Von C 17 bis C20 57 %
- Mehr als C 20 -17 %

Sauerstoffgehalt: -22 %

Beim Sauerstoffgehalt wurde ein nicht zu überschreitender, maximaler Sauerstoffgehalt (Tabelle 16-1) angegeben. Bei Überschreitung desselben wurden die vollen negativen Prozentpunkte auf den Versuch aufgerechnet. Lag der Wert jedoch darunter, so erhielt der Versuch weniger negative Prozentpunkte, je weiter der Wert von der Maximalgrenze entfernt war.

Bei der Bewertung von Dichte und Viskosität wurde mit derselben Methode vorgegangen. Lag der Wert im gewünschten Bereich (Tabelle 16-1) so wurden die vollen erreichbaren Prozentpunkte vergeben. Wurde aber der Zielbereich unter- oder überschritten, so wurden in Relation zum oberen oder unteren Grenzwert weniger Prozentpunkte vergeben.

Dichte:	17 %
Viskosität:	17 %

Energetische Betrachtung:

Um auch Vergleichswerte hinsichtlich des Energieverbrauchs, -einsatzes zu haben, wurden die folgenden drei Vergleichswerte ausgewählt.

Bilanzierung der Energieeffizienz **50 %**

Bei dieser Bilanzierung werden nur die in Kapitel 15.3 in der Abbildung 15–2 und Abbildung 15–3 dargestellten Effizienzen der diskontinuierlichen Versuche miteinander verglichen. Der Versuch, der dabei am besten abschnitt, sollte als Zielwert dienen, um jedoch Spielraum für nachfolgende Verbesserungsmöglichkeiten zu lassen, wurde dieser Wert um etwa 25 % angehoben auf einen Zielwert von 75 %. Somit erhielten die einzelnen Versuche anteilmäßig, in Bezug auf den Zielwert, Prozentpunkte verteilt.

Energieinhalt der organischen Phase zu Energieinhalt der Biomasse **25 %**

Bei dieser Betrachtung ging es darum, herauszufinden wie viel, der in der Ausgangsbiomasse enthaltenen Energie, später im flüssigen, organischen Endprodukt enthalten ist. Als oberster Zielwert wurde 50 [MJ/MJ, %] gewählt und sollte einen Zielwert bei einer Umwandlung bei moderaten Bedingungen darstellen.

Energieinhalt der organischen Phase zum Energieeintrag **25%**

Dieses Verhältnis stellt den Energieaufwand/ -einsatz in Bezug auf das erhaltene flüssige, organische Endprodukt dar. Wie auch beim Vergleich der Energieeffizienzen wurde hier wiederum der beste Versuch herangezogen und um 25 % auf 100 % erhöht, damit auch hier Raum für Verbesserungen ist.

Organische Phase		100 %	
	Massenanteil an der Umwandlung	25 %	
	Ergebnisse der Analyse	75 %	
		Aromate	20 %
		Olefine	23 %
		Aliphatische Alkane	25 %
		Cycloalkane	25 %
		O-Aromaten/O-Heterocycles	8 %
		Ketone	8 %
		Aldehyde	-
		Carbonsäuren	-4 %
		Alkohole	8 %
		Ether	-1 %
		Ester	8 %
		N-Aromaten/N-Heterocycles	-1 %
		Nitrile	-5 %
		Amide	-5 %
		Verbindungen mit N und O	-8 %
Physikalische und chemische Eigenschaften		100 %	
	Heizwert	33 %	
	Kettenlänge der Verbindungen	56 %	
		Bis C 8	3 %
		Von C 9 bis C16	57 %
		Von 17 bis C 20	57 %
		Mehr als C 20	-17 %
	Sauerstoffgehalt	-22 %	
	Dichte	17 %	
	Kinematische Viskosität	17 %	
Energetische Betrachtung		100 %	
	Bilanzierung der Energieeffizienz	50 %	
	Energieinhalt der org. Phase zum Energieinhalt der Biomasse	25 %	
	Energieinhalt der org. Phase zum Energieeintrag	25 %	

Tabelle 16-2: Zusammenfassung der Gewichtung

16.2 Ergebnis der Bewertung

Die Gesamtwerte der Übergruppen „organische Phase“, „physikalische, chemische Eigenschaften“ und „energetische Betrachtung“ wurden am Ende zusammengeführt und ein Mittelwert daraus berechnet. Der resultierende Wert soll die Eignung des Endproduktes (organische Phase) als Treibstoff, die für dessen Herstellung benötigte Energie, als auch die Aus-

beute aus der Biomasse widerspiegeln. Mit diesem Vergleich soll es möglich sein, auf einfache Weise, durch das Bewerten einiger grundlegender Daten, verschiedene Biomasseverflüssigungsprozesse und auch andere Verfahren gegenüberzustellen und optimale Betriebseinstellungen leichter erkennbar zu machen.

In der Abbildung 16–1 sind nun alle durchgeführten Versuche zusammengefasst und können somit miteinander verglichen werden.

Besonders stechen die Versuche mit Alge II hervor, die ein sehr gutes Gesamtergebnis erzielen. Hervorzuheben sind auch die Versuche mit RPK I bei dem die Versuche mit Katalysator gleich gut oder etwas schlechter ausfallen, wie bei Versuchen ohne Katalysator. Die Versuche mit Katalysator ergeben gute Teilergebnisse (z.B.: Energieeffizienz) jedoch summiert man alle Ergebnisse auf, so stellen sich die Versuche ohne Katalysator als die besseren heraus. Verwendet man RPK II als Ausgangsmaterial, fallen ein deutlicher Unterschied und eine starke Abnahme bei der Verwendung von Katalysator auf. Nur durch eine erhöhte Prozesstemperatur kann das Gesamtergebnis der Versuche ohne Katalysator noch übertroffen werden.

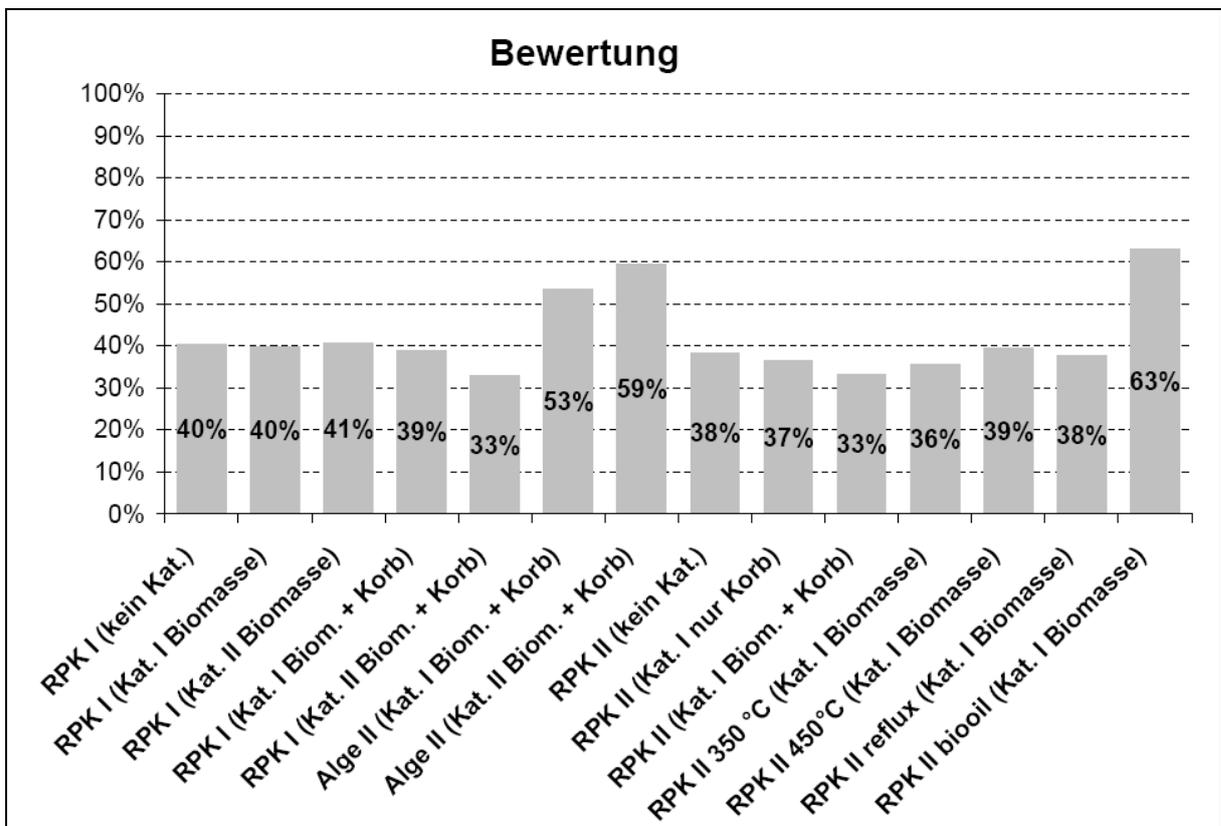


Abbildung 16–1: Gesamtbewertung der Versuche der KNV-Anlage

17 Schlussfolgerungen

Im Folgenden sollen Verbesserungsmaßnahmen als auch optimale Prozessparameter herausgefunden werden, indem die verschiedensten Ansätze und Parameter einander gegenübergestellt werden und auf eine einfache Art und Weise bewertet werden. Dies sollte dazu dienen, die KNV-Anlage energieeffizienter und damit auch wirtschaftlicher zu machen.

17.1 Ergebnisse der Bewertung/Optimierung

Die gesammelten Ergebnisse sind zusammengefasst, wie es in der Tabelle 17-1 und Tabelle 17-2 der Fall ist und werden untereinander in Bezug auf ihren Energieverbrauch und die Produktqualität verglichen.

Die Bewertung erfolgt über die Vergabe von „+“, „-“ und „o“. Positive Eigenschaften in Bezug auf den Energieverbrauch und die Produktqualität werden mit „+“ bewertet, negative mit „-“. Sind keine wesentlichen Vor- oder Nachteile erkennbar, so wird ein „o“ vergeben.

		Energieverbrauch/-effizienz			
		Vorbehandlung	Umwandlung	Nachbehandlung	gesamt
Reaktor und Katalyse					
Energieeffizienz					
	Dämmung/Isolierung	o	++	o	++
	Wärmeintegration/-rückgewinnung	++	++	+	+++++
	Prozessintensivierung	o	+	+	+++
Katalyse					
	Füllkörperkolonne	o	+	+	++
	Monolithische Katalysatoren	o	++	++	++++
Biomasseaufbereitung					
Feuchte					
	Geringe Feuchte (< 10%)	--	+	+	o
	Hoher Feuchtegrad (> 10%)	o	-	-	--
Korngröße					
	Kleine Korngröße (< 2 mm)	--	+++	o	+
	Große Korngröße (> 2 mm)	o	-	o	-

Tabelle 17-1: Energieverbrauch und -effizienz

Bei der Energieeffizienzverbesserung des Reaktors stellt sich eine Wärmeintegration und –rückgewinnung als die beste Option heraus. In einem ersten Schritt müsste jedoch die Dämmung des KNV-Reaktors deutlich verbessert werden, damit die Energieeffizienz des Reaktors klar gesteigert werden kann. Einen weiteren Schritt würde dann die Wärmeintegration und –rückgewinnung darstellen. Die Prozessintensivierung wurde hier bei der Umwandlung, durch die Erfahrungen mit der Mikro-KNV-Anlage weniger positiv bewertet.

Beim Einsatz von Katalysatoren stellt sich die Verwendung von Monolithen und beschichteten Platten gegenüber einer Füllkörperschüttung als vorteilhafter heraus, da diese ein besseres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besitzen. Füllkörperschüttungen von Katalysatoren haben weitere Nachteile, wie ungleichmäßige Verteilung und dadurch ungleichförmigen Zugang der Reaktanden zum Katalysator, großen Druckverlust über die Schüttung hinweg und das Problem des Fouling, das durch kleine Partikel (dust) hervorgerufen werden kann [27]. Bei der Verwendung von Katalysatoren muss in Bezug auf die energetische Betrachtung auch die Abreinigung dieser genauer untersucht werden. Vielversprechende Möglichkeiten der Katalysator- Aufbereitung werden in Kapitel 4 aufgezählt und genauer erklärt. Eine dieser Möglichkeiten wäre eine Regeneration mittels Ultraschall oder Mikrowellen.

Bei der Aufbereitung der Rohstoffe werden für die zukünftige Anlage die Feuchte und die Korngröße des Materials entscheidend sein und es soll deshalb auf diese Punkte eingegangen werden.

Bei der Betrachtung der Feuchte ist trockeneres Material gegenüber feuchterem zu bevorzugen. Zwar ist dabei der Trocknungsaufwand am Beginn (Vorbehandlung) höher, doch überwiegen bei den nachfolgenden Prozessschritten die Vorteile und gleichen den anfänglichen Nachteil wieder aus. So wird während der Umwandlung mehr Energie zur Verdampfung des zusätzlichen Wassers benötigt. Auch bei der Nachbehandlung der Endprodukte, in diesem Fall die wässrige Phase, die vermehrt anfallen würde, bringt einen höheren Entsorgungsaufwand mit sich.

In ähnlicher Art und Weise verhält es sich mit der Korngröße des Ausgangsmaterials. Nachteile von kleinen Korngrößen bei der Vorbehandlung (Mahlung) werden durch verbesserte Eigenschaften während des Verölungsprozesses wieder ausgebessert. Bei einer Gesamtbetrachtung stellt sich somit eine kleine Korngröße als vorteilhaft heraus. So zeigten Pyrolyseversuche mit Rapskuchen bei einer Korngröße von 0,85 bis 1,8 mm die größte Ausbeute und noch keinen Einfluss der Diffusionslimitierung wie es sie bei größeren Partikeln gibt [93].

Bei der Beurteilung nach der Produktqualität (Tabelle 17-2) wurde zwischen den Einflussfaktoren Temperatur, Katalysator und Biomasse unterschieden. Die zur Beurteilung herangezogenen Daten wurden auch bei der Gesamtbewertung der einzelnen Versuche, wie in Kapitel 16, verwendet.

Betrachtet man den Einfluss der Temperatur im Reaktor, so wird mit einer Temperatur von 450 °C die Produktqualität am positivsten beeinflusst.

Bei der Beurteilung, ob ein Katalysator oder welcher Katalysator verwendet werden soll, hat die Verwendung des Katalysators I die positivste Wirkung auf die Qualität bei der Umwandlung von RPK.

Betrachtet man nur die eingesetzte Biomasse, so erhält man die besten Resultate mit Alge des Typs II. In Bezug auf die Verwendung von unterschiedlichen Biomassetypen muss gesagt werden, dass bei jedem Rohstoff der Gesamtprozess wichtig ist. Damit ist nicht nur die Umwandlung im Reaktor gemeint, sondern auch wie energieeffizient man den Rohstoff anbauen, ernten und trocknen kann.

	Temperatur *			Katalysator *			Biomasse	
	350 °C	400 °C	450 °C	kein Kat.	Kat. I	Kat. II **	RPK	Alge II
Heizwert	-	+	++	o	o	o	o	+
Sauerstoffgehalt	-	+	++	+	+	o	o	+
Dichte	+	+	+	o	o	+	o	+
Viskosität	o	o	-	+	o	-	+	-
Stickstoffgehalt	-	+	-	-	+	o	o	+
Positive Komponentenbewertung	--	-	+	-	+	o	o	+
Gesamt	----	+++	++++	o	+++	o	+	++++

* Bei der Bewertung wurde auf Ergebnisse von Versuchen mit RPK zurückgegriffen.
 ** Um bessere Aussagen über die Verwendung von Kat. II zu haben müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

Tabelle 17-2: Einfluss auf die Produktqualität

17.2 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend betrachtet, besteht bei der im Moment vorhandenen Anlage, Optimierungsbedarf hinsichtlich der Prozessführung. Eine höhere aber dennoch moderate Heizrate und auch eine höhere Endtemperatur von 450 °C oder darüber erscheinen erstrebenswert. Mit dieser Veränderung könnten die Flüssigproduktausbeute gesteigert und der Restkohleanteil gesenkt werden.

Die Verwendung des Katalysators in der momentanen Anlagenausführung scheint nicht sinnvoll zu sein, wie aus Abbildung 16–1 ersichtlich. Jedoch kann durch eine erhöhte Produktausbeute bei einer verbesserten Heizrate, wie es bei den Versuchen mit der Mikro-KNV-Anlage der Fall war, den Einsatz von Katalysator wieder erforderlich machen. In Bezug auf den Katalysator konnte hier zwar der positive Einfluss auf eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes im Produktöl nachgewiesen werden, jedoch konnte auch zugleich eine leichte Erhöhung des Stickstoffgehaltes festgestellt werden. Bei den Versuchen der Mikro-KNV-Anlage sollte jedoch auch noch bedacht werden, dass es im Vergleich zur KNV-Anlage zu keiner Rückführung der Destillate kam und daher der positive Effekt der Rückführung und ein weiteres Cracken der Destillate nicht stattfanden.

Bei einer Vergrößerung der Anlage sollten die in Tabelle 17-1 angeführten Punkte näher betrachtet werden, um die Anlageneffizienz entscheidend verbessern zu können. So sollte bei einer Verwendung von Katalysatoren statt der Schüttung, monolithische Katalysatoren verwendet werden. Besonders wichtig ist für weitere Ausbaustufen der Umstieg auf einen kontinuierlichen Prozess, bei dem aber die positiven Eigenschaften des Batch-Reaktors nicht verloren gehen dürfen. Dabei sollte auch Wert darauf gelegt werden, eine optimale Wärmeintegration und -rückgewinnung zu gewährleisten, wie etwa die Verwendung der anfallenden „Abgasströme“ als auch eine Weiterverwendung und Integration. Die in der Kohle enthaltene Energie sollte genauer betrachtet werden. Bei einer Umwandlung mit dem momentanen Anlagenaufbau ist ein beträchtlicher Teil der in der Biomasse enthaltenen Energie später in der Kohle enthalten (40-80 %).

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Entfernung des in der organischen Phase vorhandenen Wassers. Denn bei der momentanen Separierung der Destillate liegt der Wasseranteil bei 3 bis 17 vol-% an der organischen Phase. Durch diesen hohen Wasseranteil wird nicht nur der Heizwert gemindert auch die Lagerungseigenschaften werden dadurch herabgesetzt.

So sollten für weiterführende Versuche die erwähnten Punkte, der erhöhten Endtemperatur, der erhöhten Heizrate mit vorhandener Rückführung und der Einfluss des Katalysators auf diese veränderten Prozessparameter untersucht werden (siehe Tabelle 17-1 und Tabelle 17-2).

Quellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] **Abrams A.S., Prausnitz J.M. (1975):** The American Institute of Chemical Engineering Journal 21 (1975) 116–128
- [2] **Adam J., Antonakou Eleni, Lappas Angelos, Stöcker Michael, Nilsen Merete H., Bouzga Aud, Hustad Johan E., Øye Gisle (2006):** *In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials*, Microporous and Mesoporous Materials 96 (2006) 93-101
- [3] **Aguayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A, Valle B., Bilbao J. (2005):** *Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons*, Catalysis Today 107–108 (2005): 410–416
- [4] **Aho A., Kumar N., Eränen K., Salmi T., Hupa M., Murzin D. Yu. (2008):** *Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure*, Fuel 87 (2008) 2493-2501
- [5] **Annamalai K., Sweeten J.M., Ramalingam S.C. (1997):** *Estimation of gross heating values of biomass fuels*. Transactions of ASAE 1987; 30:1205–8
- [6] **Antal M.J., Allen S.G., Schuhman D., Xu X.,** *Biomass gasification in supercritical water*, Ind Eng. Chem. Res, 39: p4040-4053.
- [7] **Antonakou Eleni V., Vasilios S. Dimitropoulos (2006):** *Production and characterisation of bio-oil from catalytic biomass pyrolysis*, Thermal Science 10 (2006) 151-160
- [8] **Antonakou Eleni, Lappas Angelos, Nilsen Merete H., Bouzga Aud, Stöcker Michael (2006):** *Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals*, Fuel 85 (2006) 2202-2212
- [9] **Babu, B.V. (2001):** *Optimization of Thermal Cracking Operation using Differential Evolution*. Department of Chemical Engineering, Birla Institute of Technology & Science, Proceedings of International Symposium & 54th Annual Session of IChE (CHEMCON-2001), CLRI, Chennai: 2001.
- [10] **Banqiu Wu, Ramana G. Reddy, Robin D. Rogers (2001):** *Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems*, Proceedings of Solar Forum 2001, Solar Energy: The Power to Choose April 21-25, 2001, Washington, DC
- [11] **Baratieri M., Baggio P., Fiori L., Grigiante M. (2008) :** *Biomass as an energy source : Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process*, Bioresource Technology 99 (2008) 7063-7073
- [12] **Basu P. (2006):** *Combustion and gasification in fluidized*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2006. p. 59–101.
- [13] **Behrendt Frank, Neubauer York, Oevermann Michael, Wilmes Birgit, Zobel Nico (2008):** *Direct Liquefaction of Biomass*, Chem. Eng. Technol. 2008, 31, No. 5, 667–677
- [14] **Beyer H., Walter W. (1991):** *Lehrbuch der Organische Chemie*, 22. Auflage, Stuttgart: S.Hirzel Verlag

- [15] **Bridgwater A. V. (2003):** *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chemical Engineering Journal 91(2003) 87-103
- [16] **Bridgwater A. V., Czernik S., Piskorz J. (2001):** *An overview of fast pyrolysis*. In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Volume 2; Bridgwater, A. V., Ed.; Blackwell Science: London, 2001, pp 977-997
- [17] **Bridgwater A.V. (1994):** *Catalysis in thermal biomass conversion*, Applied Catalysis A: General 116 (1994) 5-47
- [18] **Brunner C., Giannakopoulou K., Lukas M., Slawitsch B., Schober S., Boechzelt H., Mittelbach M., Schnitzer H. (2008):** *Katalytische Niederdruckverölung von biogenen Rohstoffen zu Treibstoffe (KNV)*
- [19] **Callebaut Jean (2007):** *Power Quality & Utilisation Guide, Dielectric Heating*, European Copper Institute & Laborelec, Homepage September 2009 URL: <http://www.leonardo-energy.org>;
- [20] **Calvert S., Englund H. M. (1984):** *Handbook of Air Pollution Technology*. John Wiley and Sons, New York
- [21] **Carrey Francis A. (2004):** *Carrey: Organic Chemistry, Fifth Edition*, The McGraw-Hill Companies
- [22] **Changdong Sheng, J.L.T. Azevedo (2005):** *Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data*, Biomass and Bioenergy 28 (2005) 499–507
- [23] **Channiwala SA, Parikh PP. (2002):** *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels*. Fuel 2002; 81(8):1051–1063
- [24] **Chornet E., Overend R. P. (1985):** *Biomass Liquefaction: An Overview*, in *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. (Eds.: R. P. Overend, T. A. Milne, L.-K. Mudge), Elsevier, London 1985.
- [25] **Christen, D.S. (2005):** *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. ISBN: 3-540-40322-1. Berlin: Springer Verlag: 2005
- [26] **Cummera K, Brown RC. (2005):** *Indirectly heated biomass gasification using a latent-heat ballast—Part 3: refinement of the heat transfer model*. Biomass & Bioenergy 2005;28:321–30.
- [27] **Cybulski Andrzej, Moulijn Jacob A. (2006):** *Structured Catalysts and Reactors, Second Edition*, Seite 1 ff.,
- [28] **Czernik S., Bridgwater A.V. (2004) :** *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*, Energy & Fuels 18 (2004) 590-598
- [29] **Czernik Stefan (2004):** *Review of Fast Pyrolysis of Biomass*, Mississippi Bioenergy Thermochemical Conversion Technologies Roundtable, January 2004, National Renewable Energy Laboratory, USA
- [30] **Datka Jerzy, Gil Barbara (2007):** *In situ IR and catalytic studies of the regeneration of acid sites in coked zeolite Y*, Microporous and Mesoporous Materials 103 (2007): 225–229
- [31] **Daugaard Daren E., Brown Robert C. (2003):** *Enthalpy for Pyrolysis for Several Types of Biomass*, Energy & Fuels, 17, 934-939

- [32] Davda R., Shabaker J.W., Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A. (2005): *A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 171-186
- [33] de Klerk A. (2007): *Environmentally friendly refining: Fischer–Tropsch versus crude oil*, Green Chemistry 9(2007) 560-565
- [34] de Wit H., de Groot A., van der Pas Frank, Stankiewicz A., de Vries W., Schoenmakers H. (2007): *European Roadmap For Process Intensification*, Creative Energy, energy Transition, Ministry of Economic Affairs
- [35] Demirbas A. (1997): *Calculation of higher heating values of biomass fuels*. Fuel 1997;76(5):431–4
- [36] Demirbas Ayhan (2001): *Biomass resources facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy Conversion and Management 42, 1357-1378
- [37] Demirbas Ayhan (2009): *Biofuels securing the planet's future energy needs*, Energy Conversion and Management 50 (2009) 2239–2249
- [38] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJJG. (2003): *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*. Biomass & Bioenergy 2003;24:125–40.
- [39] Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau (2005): 21. Auflage, Berlin 2005
- [40] Elliott D. C. et al. (1989): *Preprints of Papers American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 34 (1989) 1160
- [41] Elliott P. (1992): *Brazilian demonstration of advanced biomass power generation technology*. In Renewable Energy Technology and The Environment Vol. 3 p. 1384. Pergamon Press, New York
- [42] Feng W., van der Kooi H. J., de Swaan Arons J. (2004): *Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water*, Chemical Engineering Journal 98 (2004) 105–113
- [43] Gabra M, Pettersson E, Backman R, Kjellstrom B. (2001): *Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue-Part 1: gasification of bagasse*. Biomass & Bioenergy 2001; 21:351–69.
- [44] Garcia L, Salvador ML, Arauzo J, Bilbao R. (2001): *CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperature using Ni/Al coprecipitated catalyst*. Fuel Processing Technology 2001;69:157–74.
- [45] Gayubo Ana G., Aguayo Andreés T., Atutxa Alaitz, Valle Beatriz, Bilbao Javier (2005): *Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80 (2005) 1244-1251
- [46] Gil J, Corella J, Aznar MP, Caballero MA. (1999): *Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution*. Biomass & Bioenergy 1999; 17:389–403.
- [47] Goyal H. et al (2008): *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (2008) 504-517

- [48] Graboski M, Bain R. (1981): *Properties of biomass relevant to gasification*. In: Reed TB, editor. Biomass gasification: principles and technology. New Jersey, USA: Noyes Data Corporation
- [49] Gutknecht, M., Gossler Envitec GmbH (2007): *Symposium "Direct Liquefaction of Biomass and Plastics"*. 29th November 2007, Magdeburg, Germany.
- [50] Hahne E. (1999): *Technische Thermodynamik, Einführung und Anwendung, 4. Auflage*, Oldenburg Verlag, München
- [51] Higan C, van der Burgt M (2005): *Gasification*. Burlington, MA: Elsevier; 2003.
- [52] Hirschberg Hans Günther (1999): *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau, Chemie Technik, Wirtschaftlichkeit*, Springer, Berlin
- [53] Hofbauer H, Fleck T, Veronik G, Rauch R, Mackinger H, Fercher E. (1997): *The FICFB-gasification process*. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion. London: Blackie; 1997. p. 1016–25.
- [54] Institute of Gas Technology (1978): *Coal conversion systems technical data book*. NTIS (National Technical Information Service), Springfield, VA, 1978
- [55] Jachuck R. J., Lee J., Kolokotsa D., Ramshaw C., Valachis P., Yanniotis S. (1997): *Process intensification for energy saving*, Applied Thermal Engineering Vol. 17, Nos. 8-10, pp. 861-867. 1997
- [56] Jain R.K., Singh B. (1999): *Fuel Characteristics of selected indigenous tree species from central India*. Bioresource Technol 1999; 68:305-8
- [57] Jenkins BM, Ebeling JM. (1985): *Correlations of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion*, Symposium energy from biomass and waste IX IGT, Seite 371
- [58] Kim D.H., Kwak J.H., Wang X., Szanyi J., Peden C.H.F. (2008): *Sequential high temperature reduction, low temperature hydrolysis for the regeneration of sulfated NOx trap catalysts*, Catalysis Today 136 (1-2):183-187
- [59] Kim H.H., Tsubota S., Daté M., Ogata A., Futamura S. (2007): *Catalyst regeneration and activity enhancement of Au/TiO₂ by atmospheric pressure nonthermal plasma*, Applied Catalysis A: General 329 (2007) 93–98
- [60] Kirkbride Chalmer G. (1979): *Process for regenerating spent cracking catalyst*, United States Patent 4144189
- [61] Klason P., Heidenstom G. V., Norlia E. (1910): *Investigation into the carbonization of wood. II. Dry distillation of pine, spruce, birch and beech wood*. Zeitschrift für Angewandte Chemie 23,(27) 1252-1257
- [62] Knoef H.A.M. (2005): *Handbook of biomass gasification*. Biomass Technology Group, Enschede, The Neatherlands
- [63] Koch C. (2005): *Diesel oil from residues by catalytic depolymerization with energy input from a pump-agitator system*, US patent application 2005/0115871 A1
- [64] Kolmann F. (1957). *Technology of Wood and Wood-Base Products*. Springer Verlag, Berlin
- [65] Kornmayer Christoph (2008): Statuskolloquium „Sustainable BioEconomy“, 08.12.2008
- [66] Küçük M. M., Demirbas A. (1997): *Biomass conversion process*. Energy Convers. Mgmt Vol. 38, No. 2, pp. 151-165, 1997

- [67] Lettner F. (2007): *Biomassetechnologien für eine nachhaltige Energieversorgung*, Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz
- [68] Lijun Wang, Curtis L. Weller, David D. Jones, Milford A. Hanna (2008): *Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production*, BIOMASS AND BIOENERGY 32 (2008) 573 – 581
- [69] Meier D. (2003): *Pyrolyseöle als Zwischenprodukte bei der Kraftstofferzeugung*, FVS-Fachtagung „Regenerative Kraftstoffe“, Stuttgart, Germany, 13.-14.11.2003.
- [70] Mikkola Jyri-Pekka, Salmi Tapio (1999): *In-situ ultrasonic catalyst rejuvenation in three-phase hydrogenation of xylose*, Chemical Engineering Science 54 (1999) 1583-1588
- [71] Mohan Dinesh, Pittman Charles U., Steele Philip H (2006): *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels 2006, 20, 848-889 Auflage.
- [72] Moulijn Jacob A., Stankiewicz Andrzej, Grievink Johan, Andrzej Górak (2008): *Process intensification and process systems engineering: A friendly symbiosis*, Computers and Chemical Engineering 32 (2008) 3–11
- [73] Naber J. E., Goudriaan F. (2004): *Successfully using biomass to harness renewable energy in an efficient and cost-effective way*, Biofuel B.V., EMIMENT Workshop, Riga 2004.
- [74] Naber J. E., Goudriaan F. (2005): *HTU®-Diesel from biomass*. ACS Division of Fuel Chemistry, Biofuel B.V., Washington DC, 31.08.2005
- [75] Perry Robert H., Grenn Don W., Maloney James O. (1997): *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition*, Seite 162, New York: McGraw-Hill
- [76] Pindoria R. V., Megaritis A., Herod A. A., Kandiyoti R. (1998): *A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics*, Fuel 77 (1998) 1715
- [77] Pischinger, R (1989): *Thermodynamik*, 11. Auflage, Hochschülerschaft an der TU Graz GmbH
- [78] Pletka R, Brown RC, Smeenk J. (2001): *Indirectly heated biomass gasification using latent heat ballast - Part 1: experimental evaluations*. Biomass & Bioenergy 2001; 20:297–305.
- [79] Pletka R, Brown RC, Smeenk J. (2001): *Indirectly heated biomass gasification using a latent heat ballast—Part 2: modeling*. Biomass & Bioenergy 2001;20:307–15.
- [80] Prankl H., Körbitz W., Mittelbach M., Wörgetter M. (2004): *Review On Biodiesel Standardization World-Wide*, IEA Bioenergy Task 39, Subtask „Biodiesel“
- [81] Pütü Ersan, Uzun Basak Burcu, Pütün Ayse Eren (2006): *Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere*, Biomass and Bioenergy 30 (2006) 592-598
- [82] Querini Carlos A. (2000): *Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts*, Catalysis Today 62 (2000): 135–143
- [83] Rapagna S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. (2000): *Steam Steamgasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles*. Biomass & Bioenergy 2000; 19:187–97.

- [84] **Rasmussen Søren Birk, Kustov Arkady, Due-Hansen Johannes, Siret Bernard, Tabaries Frank, Fehrmann Rasmus (2006):** *Characterization and regeneration of Pt-catalysts deactivated in municipal waste flue gas*, Applied Catalysis B: Environmental 69 (2006) 10–16
- [85] **Reay David (2008):** *The role of process intensification in cutting greenhouse gas emissions*, Mechanical Engineering, School of Engineering and Physical Sciences, Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh EH14 4AS, UK; Received 19 September 2007; accepted 7 January 2008; Available online 12 January 2008
- [86] **Reith J.H., van Ree R., Capote Campos R., Gutiérrez Gómez P., Bakker R. R., de Wild P.J., Monot F., Estrine B., Bridgwater A.V., Kavalov B. (2008):** *Development of integrated lignocellulose biorefinery for co-production of chemicals, transportation fuels, electricity and heat*, 16th Biomass Conference and Exhibition, 02.-06.06.2008, Valencia, Spain
- [87] **Renon H., Prausnitz J.M., (1968):** The American Institute of Chemical Engineering Journal 14 (1968) 135–144
- [88] **Rodewald Paul G. (1991):** *Reactivation of partially deactivated catalyst employing ultrasonic energy*, US Patent 4992614
- [89] **Salvador Palacios Francisco, Sanchez Jimenez Carmen (1999):** *Procedure for the regeneration of catalysts and adsorbent materials*, United States Patent 5998324
- [90] **Schaub G. (2005):** *Synthesis of Automotive Fuels from Biomass Syngas – An Overview of available Technologies*, Department of Chemical Engineering and Process Engineering, Universität Karlsruhe (TH) Engler-Bunte-Institut, August 2005
- [91] **Schmitt Bastian (2008):** *Development of a Process for the Direct Liquefaction of Biogenic Materials*
- [92] **Scott D.S., Piskorz J. (1984):** *The Continuous Flash Pyrolysis of Biomass*. Can. J. Chem. Eng. 62 (3), 404-412.
- [93] **Sensöz S., Angin D., Yorgun S. (2000):** *Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (Brassica napus L.): fuel properties of bio-oil*, Biomass and Bio-energy 19 (2000) 271-279
- [94] **Serrano D.P., Aguado J., Rodríguez J.M., Peral A. (2007):** *Catalytic cracking of polyethylene over nanocrystalline HZSM-5: Catalyst deactivation and regeneration stud*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007): 456–464
- [95] **Shelton J. W. (1976):** *The Woodburner's Encyclopedia*. Vermont Crossroads Press, Waitsfield, VT (1976).
- [96] **Spath P. and Dayton D. (2003):** *Technical Report: Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*, December 2003, NREL, USA
- [97] **Stankiewicz A.I., Moulijn J.A. (2000):** *Process intensification: transforming chemical engineering*, Chemical Engineering Progress, January 2000, pp. 22–34.
- [98] **Stankiewicz Andrzej (2008):** *Introduction to process intensification: philosophy and basic principles*, TU Delft, VO Process Intensification, 02.11.2008
- [99] **Stankiewicz Andrzej, Moulijn Jacob A. (2002):** *Process Intensification*, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1920-1924

- [100]Streitwieser A., Heathcock C.H., Kosower E.M. (1994): *Organische Chemie, Zweite Auflage*; Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VHC
- [101]Tillman DA. (1978): *Wood as an energy resource*. New York: Academic Press; 1978
- [102]Triantafyllidis Kostas S., Iliopoulou Eleni F., Antonakou Eleni V., Lappas Angelos A., Wang Hui, Pinnavaia Thomas J. (2007): *Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis*, Microporous and Mesoporous Materials 99 (2007) 132-139
- [103]Ucar Suat, Ozkan Ahmet R. (2008): *Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake*, Bioresource Technology 99 (2008) 8771–8776
- [104]United States Department of Health and Human Services (1995): *Toxicological Profile for Fuel Oils*, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia (<http://www.atsdr.cdc.gov>)
- [105]United States Environmental Protection Agency (2002): *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, Draft Technical Report*, Oktober 2002,(<http://www.epa.gov>)
- [106]van der Drift A, van Doorn J, Vermeulen JW. (2001): *Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification*. Biomass & Bioenergy 2001; 20:45–56.
- [107]Vauck W., Müller H. (2000): *Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik, 11. Auflage*, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- [108]VDI- Wärmeatlas (2006): *Einführung in die Lehre von der Wärmeübertragung, Ausgabe 2006*
- [109]Veringa H.J (2004): *Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste*. ECN Biomass
- [110]Vitolo S., Seggiani M., Frediani P., Ambrosini G., Politi L. (1999): *Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites*, Fuel 78 (1999) 1147-1159
- [111]Williams Paul T., Nugranad Nittaya (2000): *Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks*, Energy 25 (2000) 493-513
- [112]Zeevalkink J (2005): *The Hydrothermal Biorefinery – Chemicals and Fuels from Biomass using Hydrothermal Processing*, TNO Präsentation, 28.02.2005
- [113]Zinn S., Semiatin S.L. (1988): *Elements of Induction Heating, Design, Control and Applications*, 1. Auflage, Palo Alto, California: Electric Power Research Institute

Verzeichnis der Internetquellen

- [114]Labor für Entsorgungstechnik (2009): FH Gießen-Friedberg, Germany. Instituts-homepage Oktober 2009. URL: <http://let.mni.fh-giessen.de>
- [115]National Institute of Standards and technology NIST (2009): USA. Homepage Dezember 2009. URL: <http://webbook.nist.gov>
- [116]National Renewable Energy Laboratory NREL (2009): USA. Homepage Dezember 2009. URL: <http://www.nrel.gov>

- [117] **National Renewable Energy Laboratory NREL (2010)**: USA. Homepage Jänner 2010. URL: <http://www.nrel.gov/docs/>, <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels>
- [118] **Encyclopædia Britannica (2010)**: USA, Illinois, Chicago, Homepage Februar 2010, URL: <http://www.britannica.com>
- [119] **Ozmo Energy Ltd. (2007)**: Ungarn/Australien. Homepage Oktober 2007. URL: (veraltet: <http://www.ozmoenergy.com>) <http://www.ozmotech.com.au/>
- [120] **Clark Jim (2009)**: <http://www.chemguide.co.uk>, Juli 2009
- [121] **ConFuel (2009)**: <http://www.confuel.com>, Juli 2009
- [122] **Alphakat GmbH (2009)**: Deutschland. Homepage Oktober 2009. URL: <http://www.alphakat.de>

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt,

dass ich die vorliegende Studienarbeit selbstständig angefertigt,

keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt,

die wörtlich oder dem Inhalt nach aus fremden Arbeiten entnommenen Stellen, bildlichen Darstellungen und dergleichen als solche genau kenntlich gemacht und

keine unerlaubte fremde Hilfe in Anspruch genommen habe.

Graz, 28. März 2010

