



Angela Pieber

Advances on Liquid Phase Pyrolysis

(Feedstock, feedstock preparation and
product polishing)

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin
der Studienrichtung Chemical and Pharmaceutical Engineering
erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit der Firma BDI-BioEnergy International AG

Betreuer:
Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

2013

*„Spatzen werden nie verstehen,
warum Adler höher fliegen
als Kirschbäume wachsen.“*

(Russisches Sprichwort)



Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich im Laufe meines Studiums unterstützt haben und somit einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet haben.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit eine Diplomarbeit zu verfassen.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger für die Betreuung meiner Diplomarbeit, für die Unterstützung, die aufbauenden Worte und seine Geduld.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Pucher und der Firma BDI – BioEnergy International AG für die vielen Möglichkeiten während meines Studiums, die Unterstützung und die Zurverfügungstellung eines Umfeldes das meine Diplomarbeit erst ermöglicht hat.

Der F&E Gruppe der BDI für die gute Zusammenarbeit, die Kollegialität und die unterhaltsamen Mittagstischrunden.

Den ehemaligen und jetzigen F&E BtL Arbeitskollegen für die freundliche Aufnahme, Unterstützung, gute Zusammenarbeit und die lustigen Stunden.

Meinen Freunden und Studienkollegen, die mir zur Seite standen.

Vor allem meinen Eltern, meiner Familie und meinem Freund Niels für die Ermöglichung des Studiums, die seelische Unterstützung und den Glauben an mich.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 24.Juli 2013

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, 24th of July 2013

I. Kurzfassung

Um den steigenden Treibstoffbedarf zu decken werden immer mehr biogene Ressourcen als Energieträger verwendet. Bei der Herstellung von Treibstoff aus Biomasse ist es notwendig, neben der Bioethanol und Biodieselerzeugung, vor allem nicht essbare Biomasse zu verwerten. Die Firma BDI – BioEnergy International AG verwendet zur Verflüssigung von Lignozellulose, die nicht essbar ist, den so genannten bioCRACK-Prozess, der auf der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) basiert. Dabei wird Biomasse mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf bis zu 400°C erhitzt. Bei diesem Umwandlungsschritt wird dieselähnlicher Treibstoff mit einem biogenem Anteil erzeugt.

In dieser Masterarbeit wurden Einsatzstoffe und Produkte für die bioCRACK Pilotanlage der Firma BDI in der OMV Raffinerie Schwechat untersucht und modifiziert, um die Anwendungsbereiche der Flüssigphasenpyrolyse zu erweitern. Es wurde eine Vorbehandlung der Biomasse getestet und bei der anschließenden Umwandlung konnte bei allen untersuchten Temperaturen eine höhere Verflüssigung und geringere Verkohlung erzielt werden. Bei der Variation der Wärmeträgermedien konnte nur ein geringer Einfluss auf die Biomasse-Verflüssigung festgestellt werden, was auf eine hohe Flexibilität der Flüssigphasenpyrolyse schließen lässt. Aus einem Nebenprodukt der Flüssigphasenpyrolyse wurden oligomere Moleküle gewonnen, die auf ihre weitere Verwertbarkeit getestet werden müssen. Ligninderivate, Abfallstoffe aus der Papier- und Zellstoffindustrie, wurden auf ihre Verwendbarkeit in der Flüssigphasenpyrolyse hin untersucht, jedoch haben sie sich als Einsatzstoff für den bioCRACK-Prozess nicht bewährt.

II. Abstract

In order to meet the ever increasing demand for fuels more biogenic resources are considered as energy carriers. For the production of biomass derived fuels, in contrast to the bioethanol and biodiesel production, it is essential to utilize non-food biomass. The company BDI-BioEnergy International AG uses the non edible lignocellulose for liquefaction in their so-called bioCRACK-process, which is based on liquid phase pyrolysis. In this process, biomass is heated with high-boiling hydrocarbons to up to 400°C. In this conversion containing biogenics diesel-like fuel is produced.

In this thesis, different feedstock and products for the bioCRACK pilot plant of the company BDI in the OMV refinery Schwechat were investigated. Both feedstock and products were modified in order to broaden their fields of application. A biomass pretreatment method was tested. In the subsequent conversion, a higher liquefaction rate and less charring were observed for all temperatures investigated. Only minor differences relating to biomass liquefaction were detected, when varying the liquid heat carriers. This observation suggests a high flexibility of the liquid phase pyrolysis. Oligomeric molecules were derived from a by-product of the liquid phase pyrolysis and they have to be tested for further applications. Moreover, lignin derivatives, a waste product from the paper and pulp industries, were tested for their possible applicability for the liquid phase pyrolysis. However, they did not show potential as feedstock for the bioCRACK process.

III. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Definition
BDI	BDI-BioEnergy International AG
BM	Biomasse
C23	Wärmeträgeröl (Firma Phi Premium Oil)
C23 gebr.	Wärmeträgeröl C23 als Sumpfprodukt der Pyrolyse
CH₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
Crackpr.	Flüssige ölige Phase (Crackprodukte)
DM-BM	Demineralisierte Biomasse
DVK	Dünnschichtverdampferkondensat
FID	Flammenionisationsdetektor
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
GC	Gaschromatographie
M	molar=mol/l
MS	Massenspektrometer
MWCO	Molecular weight cut-off
N₂	Stickstoff
O₂	Sauerstoff
PLS	Prozessleitsystem
SE Lignin	Steam-Explosion Lignin
Sim Dis	Simulierte Destillation
S-VGO	Schwefelhaltiges Vakuumgasöl
S-VGO gebr.	S-VGO als Sumpfprodukt der Pyrolyse
Teer	Teerphase
THF	Tetrahydrofuran
VGO	Vakuumgasöl
VGO gebr.	VGO als Sumpfprodukt der Pyrolyse
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WPH	Flüssige wässrige Phase
%	Massenprozent

IV. Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Biomasse Pyrolyse	2
2.1.1	Konventionelle Pyrolyse.....	2
2.1.2	Schnelle Pyrolyse (Flash Pyrolyse).....	2
2.1.3	Flüssigphasenpyrolyse.....	2
2.1.4	Pyrolyseprodukte	3
2.1.5	Einsatzmöglichkeiten der flüssigen Produkte.....	4
2.1.6	Demineralisieren der Biomasse	4
2.1.7	Dialyseverfahren	5
2.2	Chemische Zusammensetzung des Holzes.....	6
2.2.1	Zellulose.....	7
2.2.2	Hemizellulose.....	8
2.2.3	Lignin	9
2.2.4	Begleitstoffe/Nebenbestandteile	11
2.3	Lignin als Pyrolyseeinsatzstoff.....	12
2.3.1	Kraft-Lignin.....	12
2.3.2	Magnefit-Dicklauge	13
2.3.3	Steam-Explosion Lignin	13
3	Analytik.....	15
3.1	Elementaranalyse.....	15
3.2	Simulierte Destillation (Sim Dis)	15
3.3	Wasserbestimmung.....	16
3.3.1	Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor.....	16
3.3.2	Karl-Fischer Titration.....	17
3.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	17
3.5	Gaschromatographie- Massenspektrometrie (GC-MS)	18
3.6	Gasmengenmessung	18
3.7	Gaszusammensetzung.....	18
4	Experimentelle Durchführung	20
4.1	Versuchsaufbau.....	20

4.2	Versuchsdurchführung	21
4.3	Versuchsaufarbeitung.....	23
5	Einsatzmaterial für die Flüssigphasenpyrolyse.....	24
5.1	Flüssigphasenpyrolyse von Lignin-Derivaten	24
5.1.1	Wärmeträgermedium	24
5.1.2	Verflüssigung von Kraft-Lignin	25
5.1.3	Verflüssigung von Magnefit-Dicklauge	27
5.1.4	Verflüssigung von Steam-Explosion Lignin	30
5.1.5	Wechselwirkung der Lignin-Derivate mit dem Trägeröl.....	32
5.1.6	Vergleich der verschiedenen Ligninderivate als Einsatzstoff für die Flüssigphasenpyrolyse	34
5.2	Fichtenholzverflüssigung mit Raffineriezwischenprodukten	41
5.2.1	Wärmeträgermedien VGO und S-VGO	41
5.2.2	Verflüssigung von Fichtenholzpellets in S-VGO.....	42
5.2.3	Verflüssigung von Fichtenholzspäne in VGO.....	45
5.2.4	Wechselwirkungen der Biomasse mit dem Wärmeträgermedien	48
5.2.5	Vergleich von VGO mit S-VGO	50
6	Flüssigphasenpyrolyse demineralisierter Fichtenholzspäne.....	55
6.1	Demineralisierung der Biomasse.....	55
6.2	Verflüssigung der demineralisierten Biomasse.....	57
6.2.1	Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 350°C.....	58
6.2.2	Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 370°C.....	61
6.2.3	Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 390°C.....	63
6.2.4	Wechselwirkungen des Trägeröls mit DM-BM	66
6.2.5	Vergleich der Temperaturvariation der Pyrolyse von DM-BM mit der Pyrolyse von Holzspänen	68
7	Polymerisation der flüssigen CHO-Produkte	76
7.1	Massenbilanz der Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C	76
7.2	Dialyseversuche	78
7.2.1	Versuchsdurchführung	78
7.2.2	Dialyse der WPH.....	78
7.2.3	Thermische Vorbehandlung der WPH und Dialyse	80
7.2.4	Thermische Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse	81
7.2.5	Dialyse der WPH bioCRACK	83

7.2.6	Basische Vorbehandlung der WPH bioCRACK und Dialyse.....	84
7.2.7	Saure Vorbehandlung der WPH bioCRACK und Dialyse.....	85
7.2.8	Zusammenfassung.....	87
8	Diskussion und Zusammenfassung.....	90
9	Anhang.....	92
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	92
9.2	Formelverzeichnis	94
9.3	Tabellenverzeichnis.....	95
9.4	Literaturverzeichnis	97

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit Herbst 2007 beschäftigt sich die Firma BDI-BioEnergy International AG zusammen mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Graz mit der Treibstoffproduktion aus nicht essbaren nachwachsenden Ressourcen. Die Firma BDI verwendet zur Biomasseverflüssigung den so genannten bioCRACK-Prozess, dabei wird Biomasse mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf bis zu 400°C erhitzt. Bei diesem Umwandlungsschritt wird dieselähnlicher Treibstoff mit einem biogenen Anteil erzeugt. Bei diesem innovativen Verfahren werden bis jetzt als Einsatzstoffe Abfallprodukte der Land- und Forstwirtschaft, wie Stroh und Hackschnitzel, verwendet. Im Juli 2012 wurde die bioCRACK Pilotanlage, von BDI in Zusammenarbeit mit der OMV, in der Raffinerie Schwechat, fertiggestellt. Grundlage für das bioCRACK-Verfahren ist die Flüssigphasenpyrolyse [1].

In dieser Masterarbeit sollen die Einsatzmöglichkeiten der Flüssigphasenpyrolyse erweitert werden. Die Bereiche, die bearbeitet werden sind Feedstock, Feedstock preparation und Product polishing.

- Im Themengebiet „Feedstock“ werden Abfallstoffe, die in der Papier und Zellstoffindustrie anfallen, als Einsatzstoff für die FPP getestet. Es werden Ausbeuten und die Zusammensetzungen der anfallenden Produkte analysiert um Rückschlüsse auf die Einsatzfähigkeit dieser Biomasse zu ziehen. Weiters werden verschiedene Wärmeträgermedien für die FPP untersucht, um die Anwendungsbereiche dieser Umwandlungstechnologie zu steigern.
- Im Bereich der „Feedstock preparation“ wird untersucht, wie weit die eingesetzte Biomasse vorbehandelt werden kann, mit dem Ziel die Produktausbeuten in der FPP zu erhöhen.
- Das „Product polishing“ beschäftigt sich mit der Fragestellung der Aufbereitung der anfallenden wässrigen Phase hin zu höherwertigen Produkten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Biomasse Pyrolyse

Die Pyrolyse von Biomasse ist ein thermischer Abbauprozess, der ohne zusätzlich zugeführten Sauerstoff abläuft. Große organische Moleküle der eingesetzten Biomasse zerfallen in kleinere Moleküle. Aufgrund unterschiedlicher Heizraten des Pyrolyseguts kann man die Pyrolyse zeitlich in schnelle und langsame Pyrolyse einteilen. Bei Variation der Verweilzeit in der Reaktionszone und der Endtemperatur, erzielt man unterschiedliche Ausbeuten an festen, flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukten [2]. Die Reaktionsbedingungen der verschiedenen Pyrolysearten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

2.1.1 Konventionelle Pyrolyse

Bei der konventionellen, langsamen Pyrolyse wird hauptsächlich Holzkohle produziert, wobei die Biomasse auf etwa 500°C aufgeheizt wird. Die Verweilzeit des Pyrolyseguts beträgt 5-30 Minuten. Die Gase entweichen langsamer, daher können die Gaskomponenten miteinander reagieren. Feste Kohle und wenige flüssige Produkte werden gebildet. Die Aufheizraten bei der konventionellen Pyrolyse sind langsam. Zusätzlich gibt es auch langsame Vakuumpyrolyse-Verfahren [3].

2.1.2 Schnelle Pyrolyse (Flash Pyrolyse)

Als schnelle Pyrolyse werden Prozesse mit hohen Temperaturen und schnellen Aufheizraten bezeichnet. Die Biomasse wird in Gase, Flüssigkeiten und wenig festen Rückstand, der ähnlich wie Holzkohle ist, umgewandelt. Beim schnellen Abkühlen kondensieren Gase und Aerosole zu einer braunen Flüssigkeit, dem Pyrolyseöl [3]. Schnelle Pyrolysen sind für die Produktion von Pyrolyseflüssigkeiten besonders interessant, da die Flüssigkeiten leicht transportiert und für Energie, Chemikalien und Energieträger verwendet werden können. Das Hauptprodukt ist das Pyrolyseöl, es wird bis zu 75% Massenausbeute bei optimalen Reaktionsbedingungen produziert [4]. Bei mittleren Temperaturen (400-650°C) und sehr kleinen Verweilzeiten (Sekunden bis kleiner als eine Sekunde) wird das Verfahren auch Flash Pyrolyse genannt [5].

2.1.3 Flüssigphasenpyrolyse

Bei der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) wird ein Wärmeträgeröl eingesetzt um die Wärmeübertragung auf die Biomasse zu verbessern. Die Temperaturen liegen zwischen 350-390°C [6]. Dieses Verfahren ist noch recht neu und auch in der Literatur kaum zu finden. Die Firma BDI forscht an diesem Thema seit 2007 intensiv. Das produzierte Pyrolyseöl aus der FPP wird als wässrige Phase (WPH) bezeichnet, da die Viskosität niedriger ist als das Pyrolyseöl aus der Flash-Pyrolyse. Die niedrigere Viskosität ergibt sich aus der kleineren Molekülgrößenverteilung und dem hohen Wasseranteil.

Tabelle 1: Prozessparameter von verschiedenen Pyrolysearten [5]

Technologie	Verweilzeit	Aufheizrate	Temperatur [°C]	Hauptprodukt
Konventionelle Pyrolyse	Stunden	Niedrig	400-600	Holzkohle, Flüssigkeiten, Gase
Konventionelle Pyrolyse	5-30 min	Mittel	700-900	Holzkohle, Gase
Flash Pyrolyse	0,1-2 s	Hoch	400-650	Flüssigkeiten
Flash Pyrolyse	<1 s	Hoch	650-900	Flüssigkeiten, Gase
Flash Pyrolyse	<1 s	Sehr hoch	1000-3000	Gase
Flüssigphasenpyrolyse [6]	<60 s	Mittel	350-390	Flüssigkeiten
Schnelle Pyrolyse [3]	0,5-5 s	Sehr hoch	650	Flüssigkeiten

Die Bestandteile der Biomasse (Hemizellulose, Zellulose, Lignin, Extraktstoffe) pyrolysieren in unterschiedlichen Geschwindigkeiten mit verschiedenen Mechanismen und Reaktionswegen. Die Mengenanteile an Kohle, Gas und Flüssigkeiten hängen vor allem von der Zusammensetzung des Einsatzstoffes, Aufheizrate, Temperatur und Reaktionszeit ab. Hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten fördern die Gasproduktion, wohingegen die Bildung von Kohle bei niedrigeren Temperaturen und langsamen Aufheizraten steigt. Die Reaktionsbedingungen, um den Anteil an flüssigen Produkten zu erhöhen, sind kurze Aufheizzeiten und kurze Reaktionszeit, mittlere Temperaturen und sofortiges Entfernen und Quenchen der organischen flüchtigen Verbindungen, bevor diese in Sekundärreaktionen Teer bilden können [5].

2.1.4 Pyrolyseprodukte

Bei der Pyrolyse werden vier chemisch verschiedene Produktgruppen erzeugt. Die Anteile sind abhängig von den Reaktionsbedingungen.

- Koks: Fester Rückstand mit Ascheanteilen.
- Organische Produkte: Diese bestehen aus überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen. Die Flüssigkeiten werden abhängig ihrer Viskosität bezeichnet: Wässrige Phase (WPH) für niedrige Viskosität und Teer für hohe Viskosität.
- Wasser: Liegt vermischt mit organischen Produkten vor.
- Gas: Besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Methan [7].

2.1.5 Einsatzmöglichkeiten der flüssigen Produkte

Die Aufarbeitungsschritte der flüssigen Produkte sind abhängig vom Verwendungszweck. Um es als Treibstoff für Dieselmotoren zu verwenden, müssen die Spezifikationen der Motorenhersteller erreicht werden. Eine Anwendung ist die Isolation von Levoglucosan (Hauptprodukt der Zellulosepyrolyse), das in weiterer Folge als chirales Fragment für stereoselektive Reaktionen verwendet werden kann. In Abbildung 1 sind mögliche Verwendungen für die flüssigen Produkte dargestellt. [7].

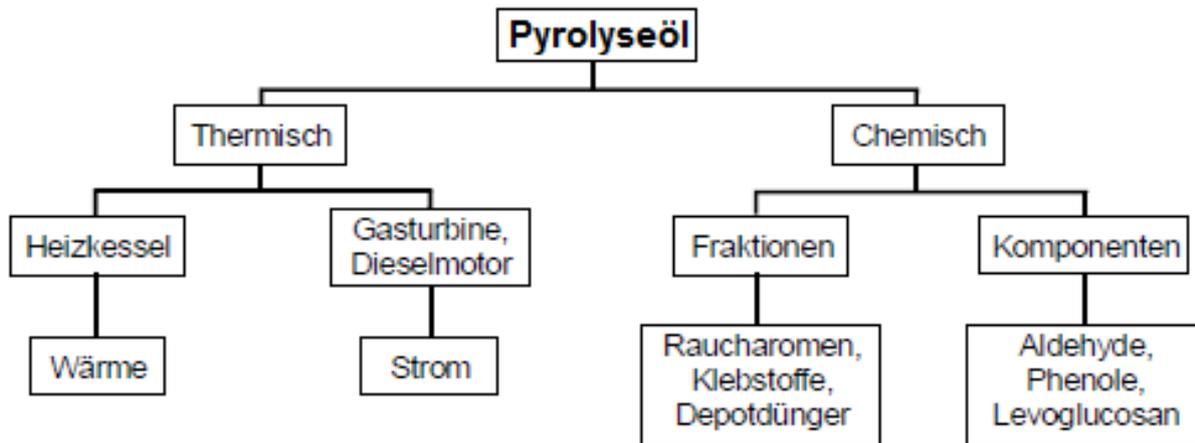


Abbildung 1: Verwendungsmöglichkeiten für das Pyrolyseöl [7]

2.1.6 Demineralisieren der Biomasse

Um die Ausbeute eines Zielproduktes in der FPP zu erhöhen, kann man die Biomasse vor der Pyrolyse demineralisieren. Durch die Pyrolyse können so Vorprodukte für die Chemie-, Petrochemie- und Raffinerieindustrie produziert werden. Der Vorteil des Demineralisierens der Biomasse ist, dass der Anteil an flüssigen CHO-Produkte höher ist und dadurch weniger Gase, Kohle und Wasser entstehen [8]. Da manche Alkali und Erdalkalimetalle (K, Na, Mg und Ca) nicht gut wasserlöslich sind, ist die Entfernung der Mineralien mit verdünnten Säuren sehr effektiv. Es wird zusätzlich ein höherer Anteil an Zuckern und Oligomeren aus Lignin-Derivaten gebildet und eine geringere Menge an Wasser und leichten organischen Verbindungen in den flüssigen Produkten gefunden [9].

2.1.7 Dialyseverfahren

Die Dialyse ist ein Membranverfahren. Membranen sind Gebilde, die für zumindest eine Komponente permeabel (=durchlässig) und für andere undurchlässig sind. In Abbildung 2 ist das Prinzip einer Membran schematisch dargestellt. Die kleineren Moleküle können durch die Membran hindurchtreten, die größeren Moleküle bleiben im Konzentrat. Zur Abtrennung von kleinen Pyrolyseprodukten wird ein Dialyseschlauch mit einer definierte Porengröße, die mit dem MWCO (=Molecular weight cut-off) beschrieben wird, verwendet. Moleküle mit einer kleineren Molmasse als das MWCO werden abgetrennt. Die Triebkraft für den Stofftransport im Dialyseverfahren ist das Konzentrationsgefälle [10].

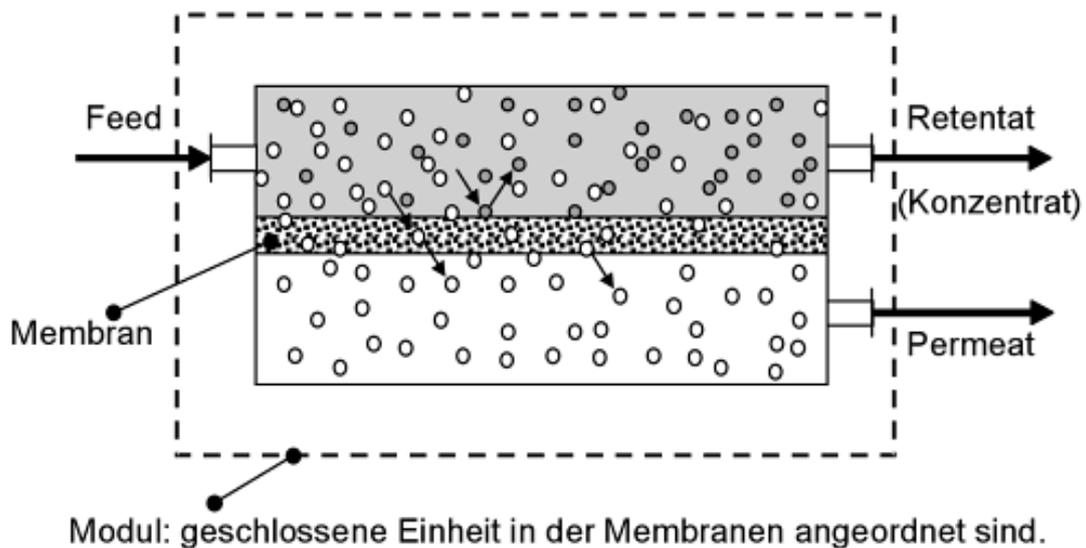


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Membranverfahrens [10]

2.2 Chemische Zusammensetzung des Holzes

Holz besteht aus drei Arten von Polymeren: Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Der Anteil der Polymere im Holz beträgt 90-97%, davon entfallen 70% auf den saccharidischen Anteil (Zellulose und Hemizellulose) und 25% auf den aromatischen Anteil (Lignin). Die restlichen 3-10% des Holzes sind anorganische oder organische Begleitstoffe des Holzes. Diese Nebenbestandteile machen nur einen geringen Prozentsatz aus, jedoch handelt es sich um viele verschiedene chemische Verbindungen. [11, 12]

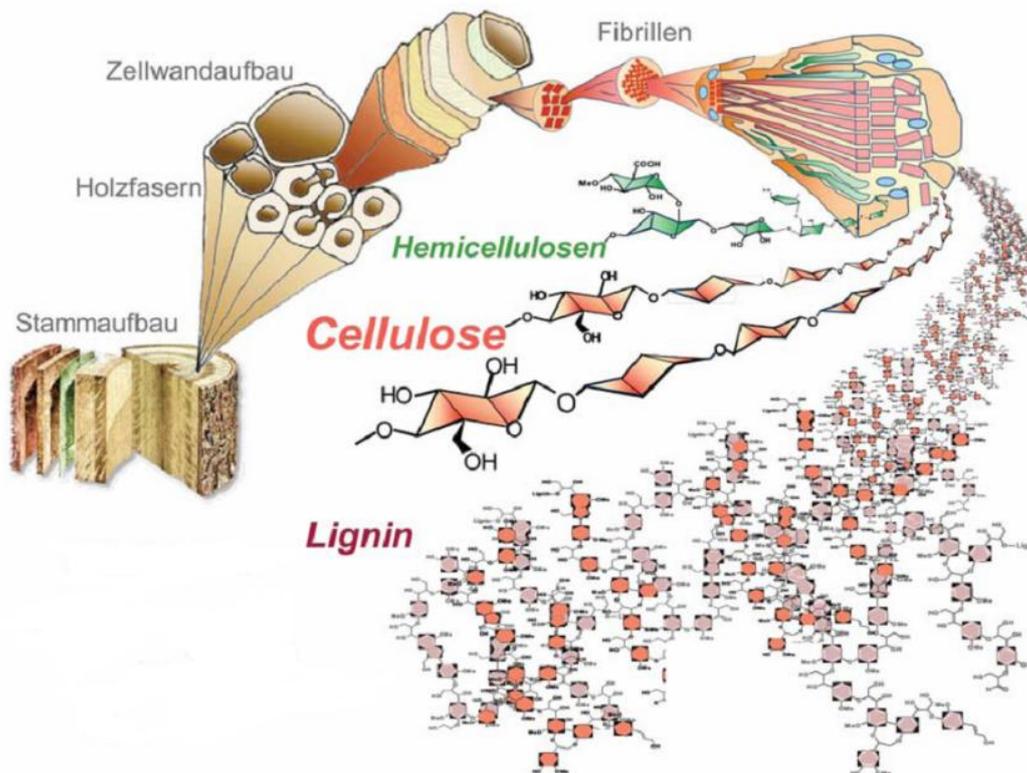


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Holzes [13]

In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau des Holzes dargestellt. Die Makromoleküle Zellulose, Hemizellulose und Lignin, die gemeinsam auch als Lignozellulose bezeichnet werden, bilden die länglichen Fibrillen die man in den Zellen findet. Die Zellwände sind aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Massenanteilen der Makromoleküle aufgebaut. Diese Zellen bilden die Holzfasern, die den Stammaufbau ausmachen.

Die verschiedenen Holzarten haben unterschiedliche Anteile an Zellulose, Hemizellulose und Lignin. In Tabelle 2 sind verschiedene Holzarten und deren Zusammensetzung aufgelistet. Tabelle 2 dient zur Orientierung, generell haben Nadelhölzer einen höheren Anteil an Lignin und einen niedrigeren Anteil an Hemizellulose als Laubhölzer.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung verschiedener Hölzer [14]

Holzart	Name	Zellulose	Hemizellulose	Lignin	Extrakt	Asche
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Nadelholz	Kiefer	44	26	28	4	0,4
	Fichte	43	27	29	2	0,4
	Douglasie	47	22	30	5	0,3
	Silbertanne	43	27	29	3	0,5
Laubholz	Birke	46	36	19	2	0,3
	Buche	45	35	18	4	0,3
	Pappel	50	31	18	4	0,3

2.2.1 Zellulose

Zellulose ist ein Polysaccharid in Pflanzen. In Holz hat Zellulose mit bis zu 50%, den größten Anteil (siehe Tabelle 2) und sie ist für den Strukturaufbau der Pflanzen zuständig [15]. Zellulose ist aus einer Kette von Anhydroglukopyranose (β -D-Glukopyranose)-Einheiten aufgebaut. Dies kann als ein lineares Polymer Glucan mit einheitlicher Kettenstruktur beschrieben werden. Die Einheiten sind linear β -(1-4)-glykosidisch miteinander verknüpft. Die Verknüpfung erfolgt unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zwischen C1 und C4. Für die Verknüpfung wird ein Molekül um 180° gedreht. Die Zellulose-Kette ist aus einer sich wiederholenden Cellobiose-Einheit aufgebaut (Abbildung 4). An beiden Enden der Ketten befindet sich jeweils eine OH-Gruppe, die unterschiedliche Eigenschaften aufweist. Das C1-OH ist ein Hemiacetal mit reduzierenden Eigenschaften; das C4-OH ist eine Alkohol-Gruppe und daher nicht reduzierend. Bei Verlängerung der Zelluloseketten ordnen sich die Glucose-Einheiten in einer Ebene planar aneinander an und nehmen fast ausschließlich die energetisch günstigere Sesselkonformation an [16].

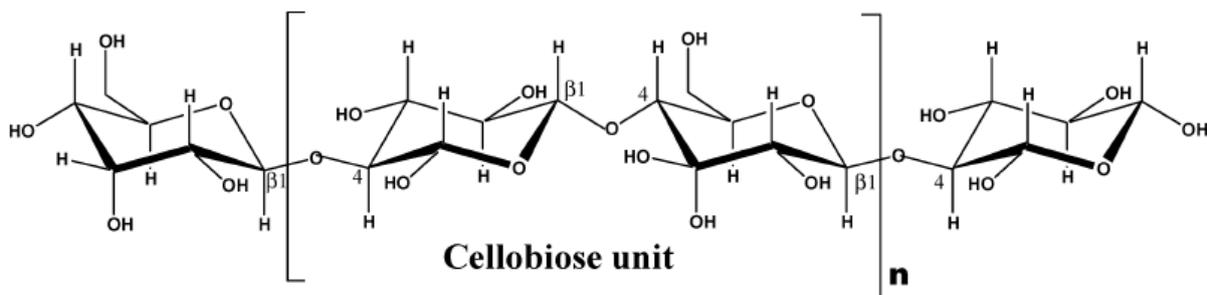


Abbildung 4: Zellulose [3]

Zellulose weist in Pflanzen einen Polymerisationsgrad (Monomereinheit pro Molekül) von bis zu 14.000 auf. Die Zellulosestränge bilden inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken aus, die einzelnen Netzebenen werden über van-der-Waals Kräfte zusammengehalten, dies führt zu hoher Ordnung und mechanischer Festigkeit [17]. Aus den Zellulosemolekülen werden Mikrofibrillen aufgebaut, ihre Strukturen haben unterschiedlich hohe Ordnungen. Es bilden sich Bereiche mit niedriger (amorph) und hoher (kristallin) Ordnung aus. Die Mikrofibrillen aggregieren zu Makrofibrillen [18].

2.2.2 Hemizellulose

Hemizellulosen sind Polysaccharide, die aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sind und werden auch als Polyosen bezeichnet. Die Makromoleküle setzen sich aus einer relativ begrenzten Anzahl an Sacchariden zusammen (Abbildung 5) und sind durch mehrere Typen glykosidischer Bindung verknüpft. Hemizellulosen sind chemisch komplexer aufgebaut als die Zellulose [11].

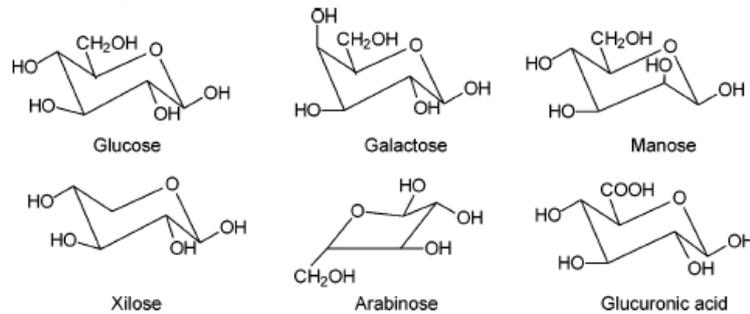


Abbildung 5: Hauptkomponenten der Hemizellulose [3]

Die Polyosen unterscheiden sich von der Zellulose, da diese durch unterschiedliche Zuckereinheiten aufgebaut sind, sie sind verzweigter und haben kürzere Kettenlängen. Die Hauptkette der Polyose kann aus nur einem Baustein (Xylan) oder aus mehreren Bausteinen (Glucomannan) bestehen [15].

Hemizellulosen sind vorwiegend Heteropolysaccharide, die lineare Ketten (Hauptketten) bilden. Sie können keine oder wenige Verzweigungen aufweisen. Nur wenige Arten von Hemizellulosen sind stärker verzweigt, wie zum Beispiel Arabinogalaktane. Die Hemizellulosen werden nach Grobstruktur und Hauptkomponenten unterteilt: Xylane, Mannane und Galaktane. In Laubholz findet man am häufigsten Xylane und weniger Mannane. Nadelholz enthält hauptsächlich Glucomannan. Xylane sind lineare Polysaccharide, deren Hauptketten nur aus D-Xylose-Einheiten bestehen (Homopolysaccharid) und (1→4) glykosidisch miteinander verknüpft sind. Es gibt mehrere Arten von Xylanen die sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Seitenglieder voneinander unterscheiden. In Laubbäumen findet man häufig das 4-O-Methylglukuronoxylan, das an der Hauptkette (D-Xylose-Einheiten) mit D-Glukuronsäure verethert ist. Über eine (1→2)- α -glykosidische Bindung wird sie als Seitenkette angeknüpft und daher als 4-O-Methyl- α -D-Glukuronsäure bezeichnet. In Abbildung 6 ist unverzweigtes Xylan, das nur aus den Hauptgliedern besteht abgebildet [11].

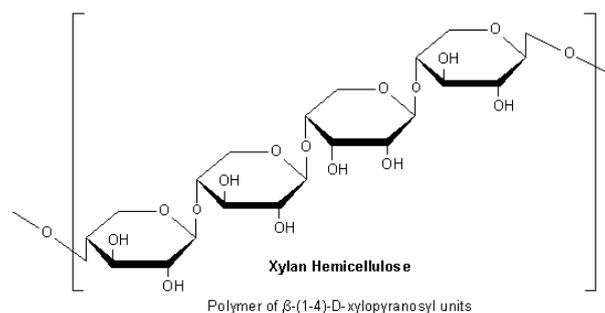


Abbildung 6: Xylan [19]

Galaktoglukomannan zählt zu den Heteropolysacchariden und die Hauptkette besteht aus mehreren Bausteinen. Glukomannane machen den größten Anteil der Hemizellulosen in Nadelhölzern aus. Die Hauptkette besteht aus D-Mannopyranose und D-Glukopyranose-Einheiten, die (1→4) glykosidisch verknüpft sind. Über eine (1→6)- α -glykosidische Bindung sind Einheiten von D-Galaktopyranose, als dritter Baustein, an die Hauptkette geknüpft. Teilweise kann Galaktoglukomannan auch azetyliert sein. Die Struktur ist in Abbildung 7 zu sehen. Weitere Heteropolysaccharide sind Arabogalaktan und Pektine [11].

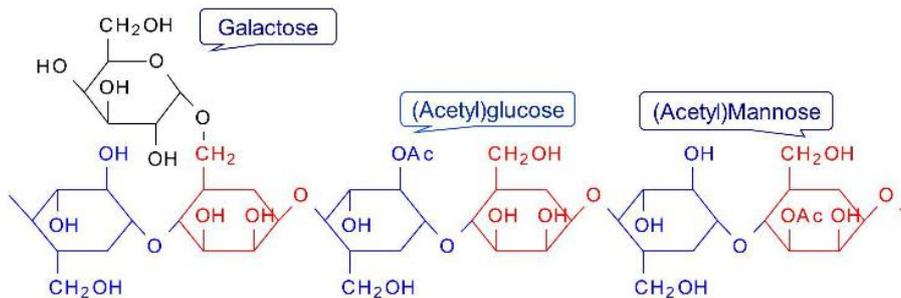


Abbildung 7: Galaktoglukomannan [20]

2.2.3 Lignin

Lignin ist ein pflanzliches Polymer, es kommt hauptsächlich in den Wänden der verholzten Pflanzenzellen vor. Es verleiht der Zellwand Druckfestigkeit und hat Stütz- und Festigungsfunktion. Lignin tritt als Begleiter von Zellulose auf, indem es die Zwischenräume der Fibrillen füllt und so für die Bildung eines festen starren Verbundes zwischen den Zellen sorgt [21]. In den verschiedenen Holzarten findet man zwischen 15-36% Lignin. Lignin hat aromatischen Charakter, die funktionellen Gruppen am Benzolkern sind Methoxyl-, Hydroxylgruppen und eine Propankette. Die Struktureinheiten des Lignins sind durch C-C oder C-O-Bindungen miteinander verknüpft. C-C-Bindungen können zwischen zwei Kernen, zwischen zwei Seitenketten oder zwischen Kern und Seitenkette auftreten. C-C-Bindungen treten zu 1/3 bis 1/4 auf; C-O-Bindungen zu 2/3 bis 3/4 [11].

Die Grundbestandteile des Lignins sind drei unterschiedlich substituierte Phenylpropaneinheiten: p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Die Strukturen der Ligninbausteine sind in Abbildung 8 zu sehen.

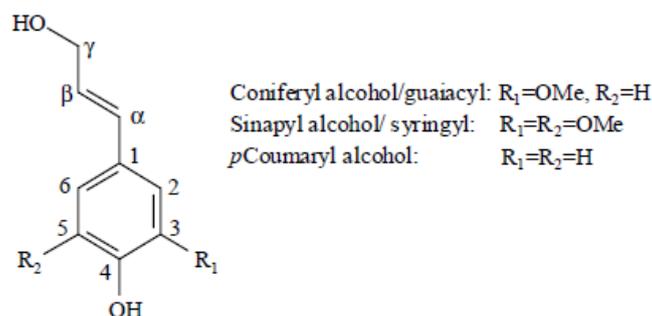


Abbildung 8: Bausteine des Lignins [22]

Die Zusammensetzung von Lignin ist im Nadelholz, Laubholz und in Gräsern unterschiedlich (Tabelle 3). In Nadelholz findet man hauptsächlich Coniferyleinheiten, die in Laubholzlignin und Gräserlignin etwa die Hälfte ausmachen. Bausteine von Sinapylalkohol kommen etwas weniger als zur Hälfte in Laubholz vor. Cumaryleinheiten findet man in Gräserlignin und dieses macht etwa 1/3 aus [23].

Tabelle 3: Verschiedene Zusammensetzung von Lignin [21]

Art des Lignins	Cumaryleinheiten [%]	Coniferyleinheiten [%]	Synapyleinheiten [%]
Nadelholzlignin	14	80	6
Laubholzlignin	4	53	43
Gräserlignin	30	50	20

Aufgrund der wenigen polaren Gruppen ist Lignin hydrophob. In Abbildung 9 ist ein Lignin-Makromolekül zu sehen. Es ist ein relativ inertes Molekül und besitzt funktionelle Gruppen wie Alkohole, Aldehyde und Ether [13].

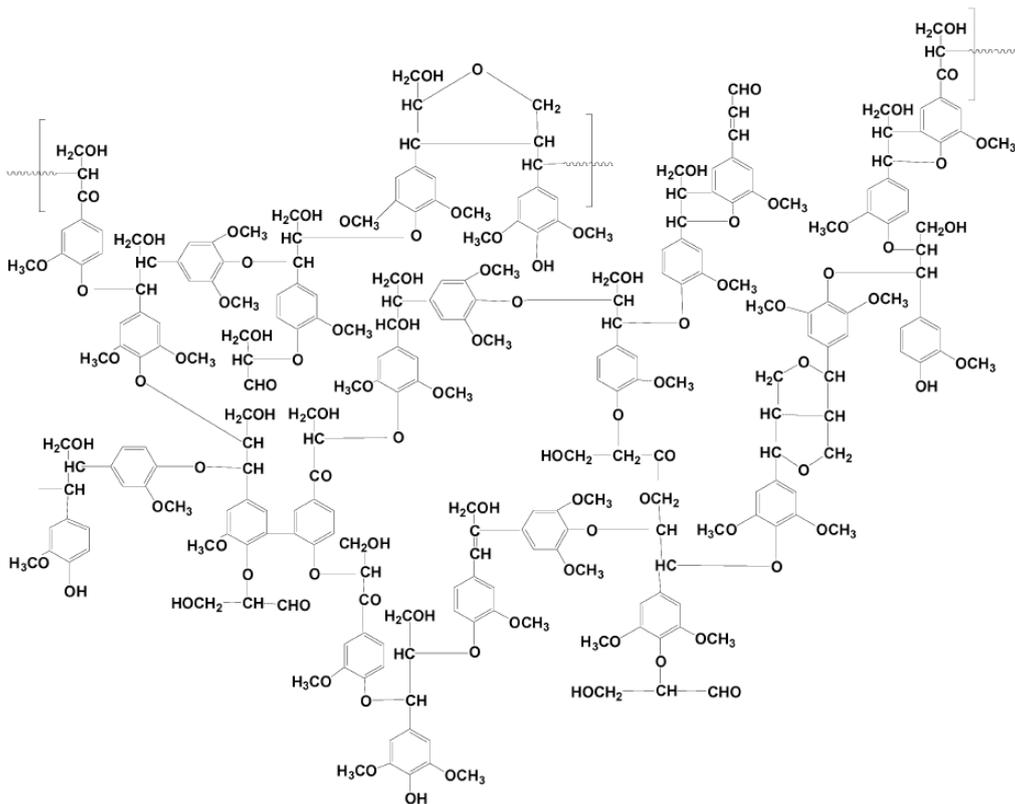


Abbildung 9: Lignin in Hartholz (Birke) [24]

2.2.4 Begleitstoffe/Nebenbestandteile

Alle Holzarten und andere pflanzliche Gewebe enthalten auch Nebenkomponenten, die mit neutralen Lösungsmitteln aus dem Holz extrahiert werden können. Sie werden daher auch als Extraktstoffe bezeichnet und stellen ein Gemisch aus vielen unterschiedlichen chemischen Komponenten dar. Der Anteil an Begleitstoffen in Holz beträgt 5-10%, kann aber auch höher sein. Die Begleitstoffe im Holz sind ausschlaggebend für die chemischen, biologischen und mechanischen Eigenschaften des Holzes. Aufgrund der großen Anzahl an Begleitstoffen sind sie schwer zu klassifizieren, durch mehrere funktionelle Gruppen in den Verbindungen wird dies zusätzlich erschwert [11]. Im Allgemeinen zählen zu den Extraktstoffen alle niedermolekularen hydrophoben Verbindungen des Holzes, das sind Fette, Wachse, Harze und Gerbstoffe [13].

Harze sind hydrophobe Stoffe, die in neutralen Lösungsmitteln löslich sind. Dazu zählen Terpene, Terpenoide, Fettsäuren, Alkohole, Kohlenwasserstoffe und andere neutrale Verbindungen.

Als Terpene und Terpenoide werden natürliche Verbindungen bezeichnet, die aus Isopreneinheiten (C_5) aufgebaut sind. Als Terpene selbst werden nur die Kohlenwasserstoffderivate bezeichnet, die substituierten Derivate werden Terpenoide genannt. Je nach Anzahl an Isopreneinheiten werden sie in Hemiterpenoide (C_5), Mono- (C_{10}), Sesqui- (C_{15}), Di- (C_{20}), Tri- (C_{30}) bis Polyterpene eingeteilt, von denen es azyklische und zyklische Verbindungen gibt. Im Laubholz findet man einschließlich der Harzsäuren keine terpenoiden Verbindungen. Der Gehalt an Harzen ist im Laubholz meist gering (<1%). Bei Nadelhölzern findet man mindestens 1% Harzanteil und dieser kann bei Kiefern bis zu 15% betragen.

Zu den Fetten als Extraktstoffe zählen Wachse und Fettverbindungen wie Fettsäuren, Alkohole, Sterine und verwandte Substanzen. Sie haben Speicher- und Schutzfunktion und kommen in tropischen Hölzern, in europäischen Laubbäumen und Nadelbäumen vor.

Weiters zählen die Polyhydroxyalkohole zu den Extraktstoffen. Zu dieser Gruppe zählt Glycerin, das in den Glyzeriden der Fettsäuren auftritt, alkoholische Saccharide und Zyklitole, diese sind Hydroxyderivate des Zyklhexans. In geringem Anteil sind im Holz organische stickstoffhaltige Verbindungen vorhanden. Zu dieser Gruppe zählen Proteine, Aminosäuren, geringe Mengen Alkaloide und Chlorophyll.

Anorganische Komponenten (=mineralische Verbindungen), deren Anteil durch den Aschegehalt bestimmt wird, findet man in heimischen Hölzern mit einem durchschnittlich Anteil von 0,2-0,6%, maximal sind es jedoch 1%. Tropische Hölzer können einen Aschegehalt von bis zu 4% haben.

Zu den mineralischen Komponenten zählen vor allem Verbindungen mit den Salzen Ca, K, Mg. Die Anionen sind meist Karbonate, Phosphate, Sulfite, Silikate und auch Oxalate. Die Zusammensetzung der Asche variiert, eine Aufteilung ist in Tabelle 4 zu sehen [11].

Tabelle 4: Aschezusammensetzung

Verbindung	Anteil [%]
CaO	40-70
K₂O	10-30
MgO	5-10
Fe₂O₃	0,5-2
MnO	Gering
Na₂O	Gering

2.3 Lignin als Pyrolyseeinsatzstoff

Holz ist ein begrenzt verfügbarer Einsatzstoff für die Pyrolyse, da das Holz auch in anderen Industrien wie Zellstoff- und Papierindustrie verwendet wird. Um auf diese Konkurrenz flexibel reagieren zu können, werden verschiedenen Biomassearten als Pyrolyseeinsatzstoffe getestet.

2.3.1 Kraft-Lignin

Das Hauptziel der Zellstoffherstellung ist die Struktur des Holzes zu brechen und dadurch die Zellulosefasern zu gewinnen, dies wird häufig mit dem Kraft-Prozess durchgeführt. Während des Prozesses werden Lignin und Hemizellulose in der Zellwand gespalten, wodurch die Elastizität der Fasern durch die Trennung zunimmt. 80% der Zellstoffe werden heute mit der Kraft-Methode hergestellt, 10% mit der Sulfite-Methode. Die Kraft-Methode wird auch als Sulfatmethode bezeichnet, Sulfat wurde irrtümlicherweise als aktive Komponente im Herstellungsprozess angenommen. Jedoch sind die aktiven Komponenten des Verfahrens Natriumsulfid (Na₂S) und Natriumhydroxid (NaOH). Bei der Kraft-Methode wird als Nebenprodukt Kraft-Lignin produziert, dies ist meist ein Abfallprodukt [25]. Um die Einsatzfähigkeit für die Pyrolyse zu testen, wird es als Pyrolyseeinsatzstoff verwendet. In Abbildung 10 ist das verwendete Kraft-Lignin dargestellt.

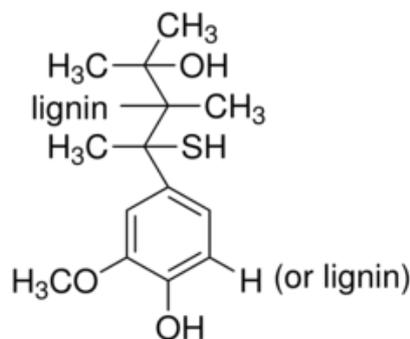


Abbildung 10: Kraft-Lignin [26]

2.3.2 Magnefit-Dicklauge

Für die Papierherstellung wird die Zellulose im Holz aufgeschlossen, um den Zellstoff verarbeiten zu können. Eine Möglichkeit des Aufschlusses ist das Magnefitverfahren, ein modifiziertes Magnesiumbisulfidverfahren. Es werden Kochsäuren mit erhöhtem Basenanteil und einem pH-Wert um 4 verwendet. Die Kochertemperaturen sind zwischen 150-160°C, die Kochzeit ist kurz [27]. Nach dem Kochen fällt eine Lauge mit Lignin, verwendeten Chemikalien und anderen Abfallstoffen an. In der weiteren Laugenaufbereitung fällt als Zwischenprodukt die Magnefit-Dicklauge an, die hauptsächlich aus Lignosulfonaten besteht. In Abbildung 11 ist Magnesiumlignosulfonat dargestellt. Im klassischen Papierherstellungsprozess wird die Dicklauge für die Energiegewinnung verbrannt und die verwendeten Chemikalien als Rückstand wieder gewonnen [28].

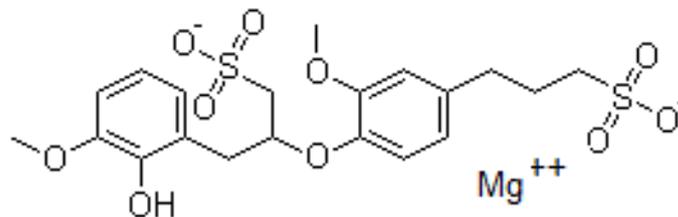


Abbildung 11: Magnesiumlignosulfonat [29]

2.3.3 Steam-Explosion Lignin

Bei der Ethanolherstellung aus Biomasse, werden zuerst die Fasern der Biomasse aufgelöst, damit die Kohlenhydrate hydrolysiert und fermentiert werden können. Für die Lockerung der Faserstruktur gibt es verschiedene Möglichkeiten, ein Verfahren ist das Steam-Explosion Verfahren [30]. Die Zucker in der Lignozellulose sind nur für Enzyme zugänglich, wenn ein solches Verfahren angewendet wird. Das Steam-Explosion Verfahren kombiniert chemische Effekte, wegen der Autohydrolyse in heißem Wasser mit der Essigsäure aus Acetylgruppen, und mechanische Effekte aufgrund der plötzlichen Druckentspannung. Verglichen mit anderen Methoden weist das Steam-Explosion Verfahren ein niedriges Gefahrenpotenzial auf und benötigt einen geringeren Chemikalieneinsatz [31]. Die zerkleinerte Biomasse wird unter Druck mit gesättigtem Wasserdampf versetzt und danach wird der Druck schlagartig entspannt, dadurch wird die Hemizellulose hydrolysiert und die Bestandteile des Lignins depolymerisiert [32].

In Abbildung 12 ist die Bioethanolproduktion ausgehend von Stroh als Biomasse abgebildet. Nach der Destillation und Entwässerung wird das Steam-Explosion Lignin im Dekanter abgetrennt.

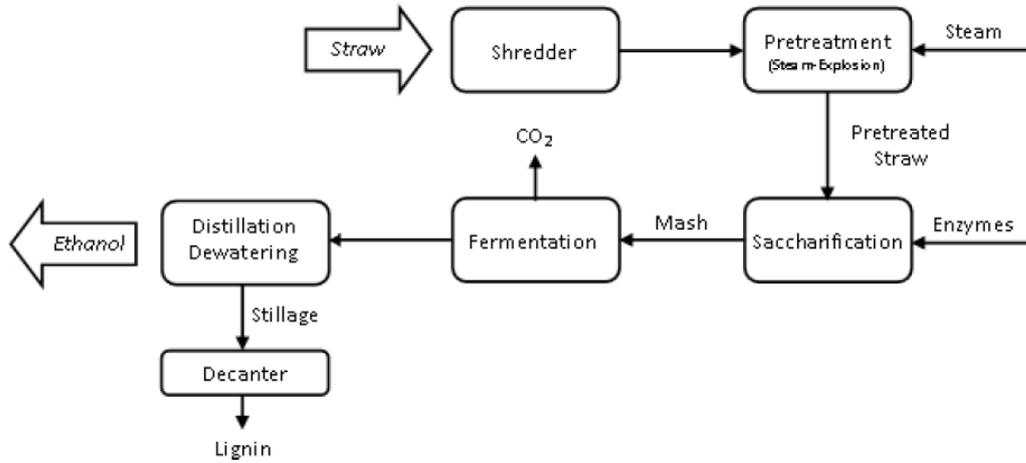


Abbildung 12: Lignin als Abfallprodukt aus der Bioethanolproduktion aus Stroh [31]

3 Analytik

Im Kapitel Analytik werden die Funktionsweisen der durchgeführten Analysen, die Geräte, verwendeten Materialien und die Probenvorbereitung beschrieben.

3.1 Elementaranalyse

Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff können mit der Elementaranalyse bestimmt werden, der Geräteaufbau und die Auswertungssoftware ist in Tabelle 5 beschrieben.

Tabelle 5: Geräteaufbau der Elementaranalyse

Gerät	Vario Macro CHN (V5.19.7); Elementar
Software: Mess.-Mod.	V7.10
Software: Vbr.-Mod.	V10.03

Für die Messung werden die Proben in Zinngefäße eingewogen. Die Proben werden mit hoher Temperatur unter Sauerstoffzufuhr verbrannt, dadurch wird die Probe zerstört. Bei der Verbrennung werden CO_2 , H_2O und N_2 gebildet. Die entstehenden Gase werden in zwei Adsorptions- und Desorptionssäule separiert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ gemessen. Mit der Software der Firma Elementar werden die gemessenen Flächen (Area) auf die Anteile in Prozent umgerechnet. Die Kalibration erfolgt mit Phenylalanin [33].

3.2 Simulierte Destillation (Sim Dis)

Um Kohlenwasserstoffgemische charakterisieren zu können, wird eine Siedebereichsanalyse vorgenommen. Diese Analyse wird mit einer simulierten Destillation am Gaschromatographen durchgeführt. Der Aufbau des verwendeten Gerätes ist in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Geräteaufbau der Simulierten Destillation

Gerät	Gaschromatograph 7890 A; Agilent
Säule	Restek MXT-2887 (10mx0,53mmx2,65µm)
Detektor	Flammenionisationsdetektor

Für die Messung werden die Proben mit Hexan (1:10) verdünnt, die Methode des GCs ist in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Sim Dis Einstellungen

Injektionsvolumen	1µl
Injektion	Cool on Column
Aufheizraten	
Rampe 1	Bis 190°C mit 15°C/min
Rampe 2	Bis 360°C mit 10°C/min
Endtemperatur	360°C, 5 min halten
Gesamtmessdauer	32 min

Die Auswertung erfolgt in Anlehnung an die ASTM Norm D7169. Es wird die *Kennzahl C20* bestimmt, dieser Wert ist der Massenanteil an Kohlenwasserstoffen die einen Siedebereich kleiner als Icosan haben. Die Berechnung der Kennzahl C20 ist in Formel 1 dargestellt. Der Siedepunkt von Icosan beträgt 343,8°C. Die verwendete Sim Dis Methode zeichnet den Siedebereich von 100-550°C auf.

Formel 1: Berechnung der Kennzahl C20

$$\text{Kennzahl C20} \left[\frac{g}{g_{\text{Biomasse}}} \right] = \frac{< \text{C20 Wert} [\%] \cdot m_{\text{Crackprodukte}} [g]}{m_{\text{Biomasse}} [g]}$$

3.3 Wasserbestimmung

Die Wasserbestimmung der Proben erfolgt mit zwei verschiedenen Methoden. Flüssige, homogene Proben, die in THF löslich sind, wurden am Gaschromatographen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen, die anderen Proben, die teilweise fest, nicht homogen oder schwer in THF löslich waren wurden mit der Karl Fischer Titration gemessen.

3.3.1 Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die Wasserbestimmung mit dem Gaschromatographen wird bevorzugt verwendet, da die Messung einfacher und schneller ist. Der Geräteaufbau ist in Tabelle 8 aufgelistet. Der FID kann zusätzlich zum WLD verwendet werden, um feststellen zu können, ob der Wasserpeak Kohlenwasserstoffe überlagert.

Tabelle 8: Geräteaufbau des GC-WLD

Gerät	Gaschromatograph 7890 A; Agilent
Säule	HP Innowax Säule (30mx0,53mmx1,00µm)
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Flammenionisationsdetektor (FID)

Die Proben werden mit THF verdünnt. Die Methode wird in Tabelle 9 gezeigt. Die Auswertung erfolgt über eine Kalibration.

Tabelle 9: GC-WLD Einstellungen

Injektionsvolumen	0,5µl
Injektion	Split/Splitless
Splitverhältnis	12:1
Aufheizrate	16°C/min
Endtemperatur	220°C, 2min halten
Gesamtmessdauer	10,75 min

3.3.2 Karl-Fischer Titration

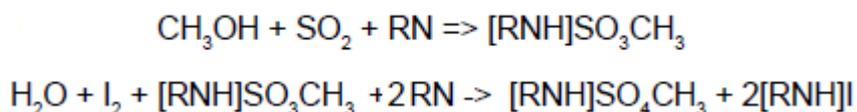
Mit der Karl-Fischer Titration kann der Wassergehalt von Proben, die am Gaschromatographen nicht gemessen werden können, bestimmt werden. In Tabelle 10 ist der Geräteaufbau beschrieben.

Tabelle 10: Geräteaufbau der Karl Fischer Titration

Gerät	Schott Titro Line KF
Titrationlösung	Hydranal Composite 5
Lösungsmittel	Hydranal E

Das Messprinzip funktioniert über eine chemische Reaktion des Wassers mit den Chemikalien. In methanolischer Lösung wird Schwefeldioxid mit einer Base zu einem Ester umgewandelt. Das Iod in der Titrationlösung wird zu Iodid reduziert, die Schwefelverbindung mit Wasser und Methylsulfat oxidiert. Iod und Wasser werden äquimolar umgesetzt, die Zugabe der Titrationlösung erfolgt volumetrisch, der Endpunkt der Reaktion wird potentiometrisch gemessen. Die Reaktionsgleichungen der Karl- Fischer Titration sind in Formel 2 dargestellt. [34]

Formel 2: Reaktionsgleichungen der Karl Fischer Titration [34]



3.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Größenausschlusschromatographie, basierend auf dem hydrodynamischen Volumen der Moleküle. Bei kleineren Molekülen ist mehr Porenvolumen zugänglich, deshalb eluieren diese Moleküle langsamer als große Moleküle. Es treten Sekundärtrenneffekte auf, wie Wasserstoffbrückenbindung mit der mobilen Phase und/ oder Adsorption mit der Packungskolonne. Diese Effekte beeinflussen die Trennung [35]. In Tabelle 11 ist der Geräteaufbau beschrieben. Der GPC wurde mit Polystyrol kalibriert, die Proben werden vor der Messung 1:2 -1:10 mit THF verdünnt. Das Injektionsvolumen wird abhängig von den Verdünnungen variiert.

Tabelle 11: Geräteaufbau des GPC

Detektor	Brechungsindexdetektor: Shimadzu RID-10A
Pumpe	Merck Hitachi L“6000A
Säulen	Eine SDV 5µm 8x50 und zwei SDC1000Å 8x300 von PSS

3.5 Gaschromatographie- Massenspektrometrie (GC-MS)

Mit dem GC-MS können die Komponenten in den Pyrolyseproben quantitativ bestimmt werden. Mithilfe des GCs wird die Probe aufgetrennt und im MS detektiert und qualitativ über eine Software bestimmt. Der Geräteaufbau wird in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Geräteaufbau des GC-MS

Gerät	Shimadzu GCMS-QP2010Plus Gas Chromatograph Mass Spectrometer
Säule	DB-1701 (60mx0,25mmx0,25µm)

Die Proben werden vor der Messung mit THF verdünnt. Zur Kalibration wird ein Multikomponenten-Standard von den wichtigsten Verbindungen hergestellt. Die Methode am GC-MS ist in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: GC-MS Methode

Injektion	Split/Splitless
Splitverhältnis	1:15
Aufheizraten	
Rampe 1	60°C, 1min halten
Rampe 2	Bis 280°C mit 5°C/min
Endtemperatur	280°C, Haltezeit 10min
Gesamtmessdauer	55 min
Druck	130 kPa

3.6 Gasmengenmessung

Die Gasmengenmessung während des Versuches erfolgt mit dem Red-Y Gasflowmeter der Firma Vögtlin. Der Massendurchfluss wird thermisch über spezifische Wärmekapazität gemessen. Der Flowmeter ist mit dem PLS verknüpft, die Aufzeichnung erfolgt digital. Mithilfe der Gaszusammensetzung wird die Gasmenge errechnet.

3.7 Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung während des Pyrolyseversuches wird mit einem Gasmessgerät bestimmt, der Geräteaufbau ist in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Geräteaufbau des Gasmessgerätes

Gasmessgerät	Photon; madur
Gasaufbereitungsanlage	PDG-100; madur

Das Gasmessgerät Photon ist ein Rauchgasanalysator, der die Konzentrationen von Methan (CH₄), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) mithilfe von Nichtdispersiver Infrarot-Spektroskopie vermisst. Der Sauerstoffgehalt (O₂) wird mit einem elektrochemischen Sensor gemessen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit einem Prüfgas. Eine Gasaufbereitungsanlage wird vor das Gasmessgerät geschaltet, um die Feuchtigkeit aus dem Gas zu kondensieren [36].

Eine typische Gaszusammensetzung während eines Pyrolyseversuches ist in Abbildung 13 dargestellt. Ab dem Start der BM Zugabe kann man die Gaspeaks bei der Zugabe erkennen. Die durchschnittliche Gaszusammensetzung ist der Mittelwert der Gasmengen vom Start der Zugabe bis zum Abschalten des Heizens. Die Differenz bis 100% wird als Stickstoff angenommen.

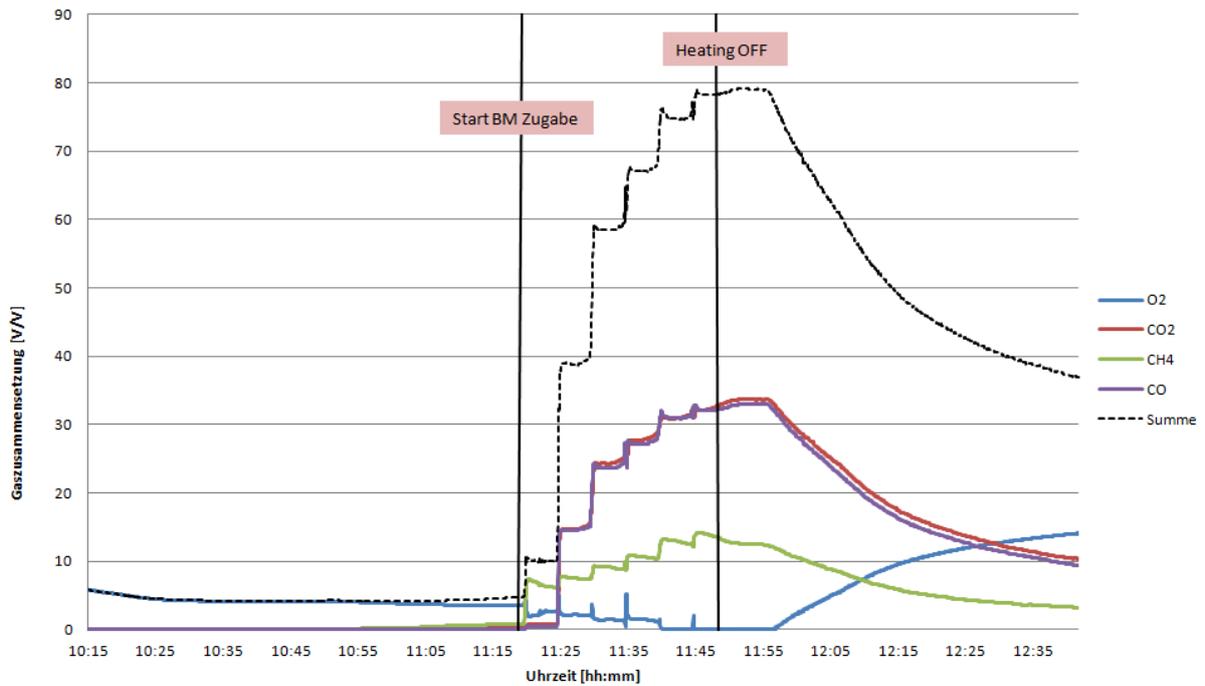


Abbildung 13: Gaszusammensetzung bei der Pyrolyse aufgenommen mit Photon

4 Experimentelle Durchführung

Die Pyrolyseversuche wurden in einem Flüssigphasenpyrolysereaktor durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist im nächsten Absatz erklärt. In den nachfolgenden Kapiteln werden die einzelnen Versuche zu den drei Teilbereichen der Diplomarbeit beschrieben.

4.1 Versuchsaufbau



Abbildung 14: Reaktoraufbau

Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 14 gezeigt. Der Reaktor besteht aus folgenden Bestandteilen:

- 1) Rührer
- 2) Inertgaszuleitung (Stickstoff)
- 3) Biomassezugaberohr
- 4) Kugelhahn (Zugaberohr- Reaktor)
- 5) Reaktor
- 6) Kugelhahn (Reaktor- Auslassgefäß)
- 7) Auslassgefäß
- 8) Vorstoß, Fraktionsteiler mit Destillationskolben
- 9) Rohrwärmetauscher
- 10) Thermoelement (Typ K) – Rohrwärmetauscherausgang
- 11) Gasflussmessgerät (Red-Y)
- 12) Thermoelement (Typ K) – Reaktorsumpf
- 13) Thermoelement (Typ K) – Reaktordampfraum

4.2 Versuchsdurchführung

Vor jedem Versuch wird der Reaktor auf seine Dichtheit überprüft und der Sauerstoff im Reaktor mit Stickstoff verdrängt. Um eine Durchmischung während des Versuchs im Reaktor sicherzustellen wird mit einem Rührer gerührt. Die Temperatur während der Reaktion wird im Reaktorsumpf, im Reaktordampfraum und am Ausgang des Rohrwärmetauschers gemessen. Über das Biomassezugaberohr wird die Biomasse, die zuvor mit Stickstoff inertisiert wurde, zugegeben. Der Rohrwärmetauscher wird mit Wasser gekühlt. Über den Fraktionsteiler werden die flüssigen Produkte in Fraktionen geteilt. Das während der Reaktion gebildete Gas wird durch den Rohrwärmetauscher zum Gasmessgerät Photon geführt und weiter zum Red-Y Gasflussmessgerät geleitet. Das Gasmessgerät misst und zeichnet die Konzentration an Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Sauerstoff und Methan am internen Speicher des Gasmessgerätes auf. Die Daten werden danach auf den Computer übertragen und ausgewertet. Der Red-Y misst die Gasmenge und zeichnet sie im Prozessleitsystem auf. Über das Prozessleitsystem werden auch die Temperaturen und die Leistung des Reaktors während der Reaktion und des Aufheizvorganges gesteuert und aufgezeichnet (Abbildung 15 und Abbildung 16). Nach dem Ende der Reaktion werden das Trägeröl, das im Reaktor verbleibt und der gebildete Rückstand abgelassen.

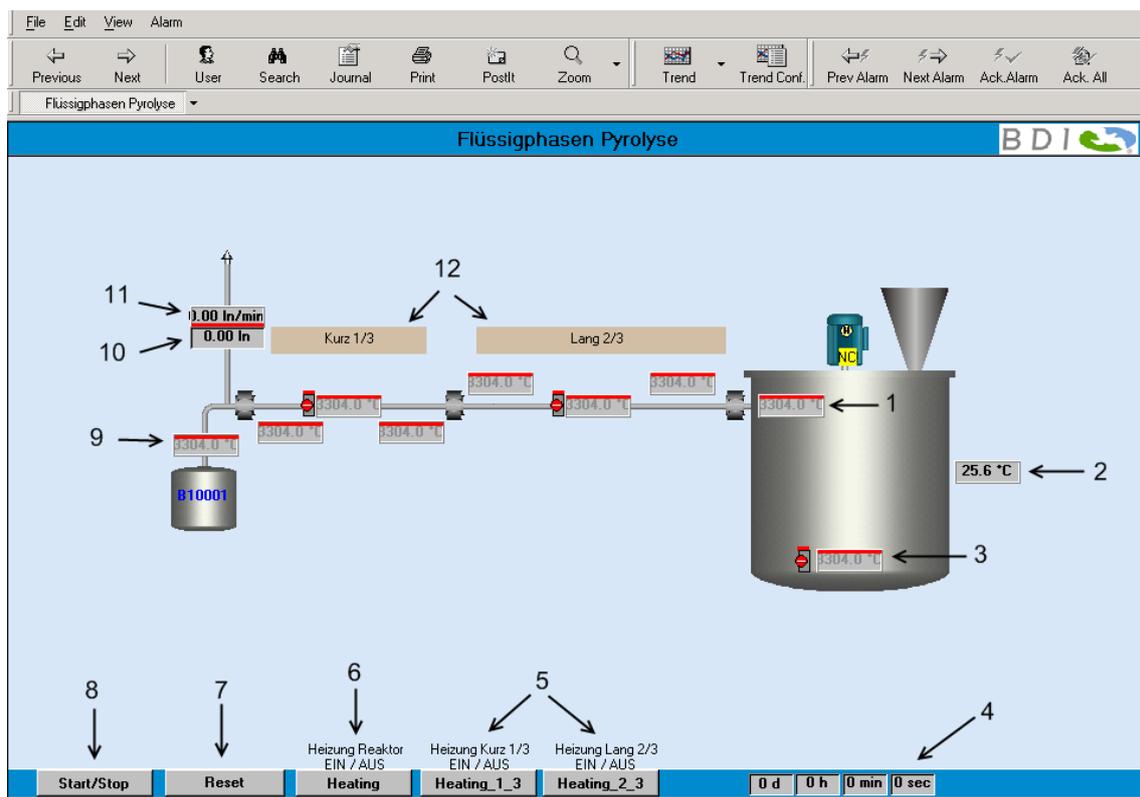


Abbildung 15: Steuerung des Prozessleitsystems

Folgende Parameter können über das PLS gesteuert und aufgezeichnet werden (Abbildung 15):

- 1) Dampfraumtemperatur
- 2) Ofenmanteltemperatur
- 3) Reaktorsumpftemperatur
- 4) Zeitmessung
- 5) Heizung vom Rohrreaktor
- 6) Reaktorheizung
- 7) Reset
- 8) Start/Stop der Zeitmessung und Datenaufzeichnung
- 9) Rohrwärmetauschertemperatur
- 10) Gasdurchflussmesser- Summe
- 11) Gasdurchflussmesser- aktuell [Nl/min]
- 12) Temperaturmessungen vom Rohrreaktor

Die Temperatur im Reaktor wird über die Reaktorsumpftemperatur geregelt. Durch den Start/Stop Button wird die Datenaufzeichnung gestartet. Durch das Drücken des Reset-Button wird das Prozessleitsystem zurückgestellt.

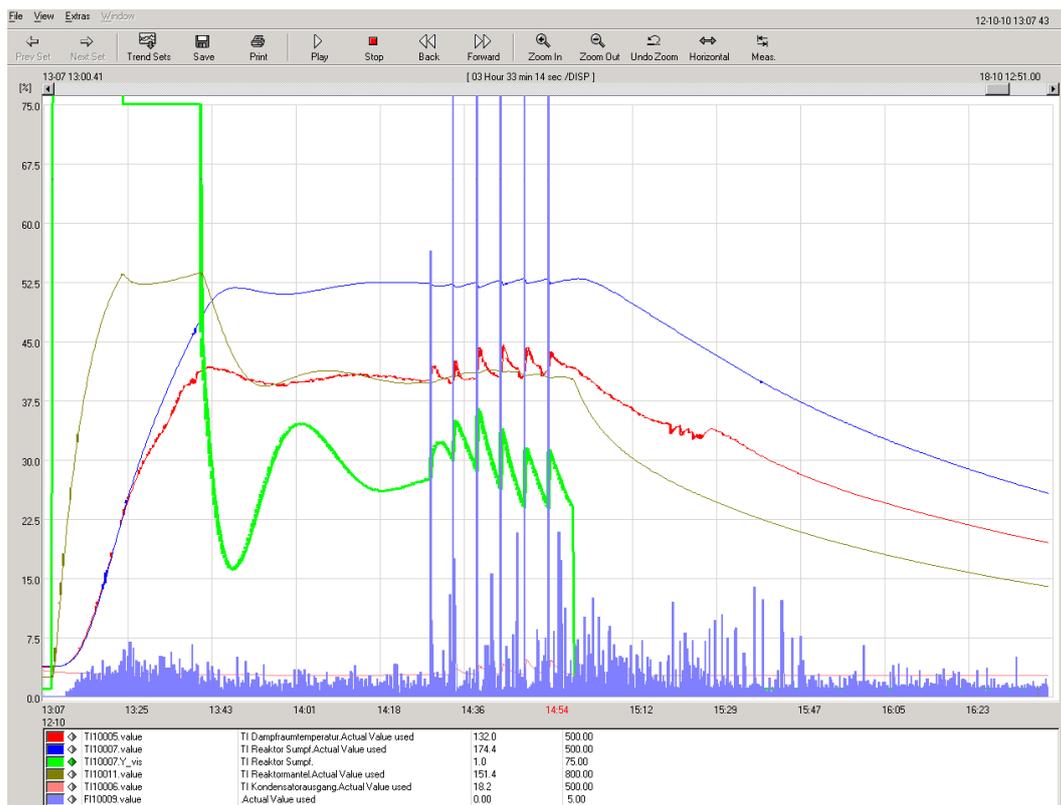


Abbildung 16: Trendaufzeichnung des Prozessleitsystem

In Abbildung 16 ist auf der x-Achse die aktuelle Uhrzeit aufgetragen. Die Einheiten auf der y-Achse sind je nach gewähltem Parameter variabel. Die verschiedenen Messkurven im Diagramm werden in der Legende, in Abbildung 17, erklärt. Nach dem Versuchsstart steigt die Leistung (grüne Linie) auf 100%.

Die Temperatur von Reaktormantel, Reaktorsumpf und Dampfraum steigen stark an, die Totzeit ist sehr klein. Nach ca. 30 min fällt die Heizleistung ab, die Pyrolysetemperatur ist fast erreicht, volle Heizleistung ist nicht mehr nötig. Nach 1h 20min erfolgt die erste Biomassezugabe bei 350°C. Der Gasdurchflussmesser zeigt starke Gasentwicklung und die Temperatur schwankt im Bereich von +/- 2°C. Der Reaktor wird bei der Biomassechargierung quasi isotherm betrieben. Insgesamt werden bei jedem Versuch sechs Chargen Biomasse zugegeben, wie an den Gaspeaks in Abbildung 16 ersichtlich ist. Nach 1h 50min wird die Heizung abgeschaltet, die Leistung sinkt auf 0%, der Reaktor kühlt aus [12].

			aktueller Wert	Maximalwert	
	T110005.value	TI Dampfraumtemperatur.Actual Value used	132.0	500.00	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Dampfraumtemperatur Reaktorsumpftemperatur Leistung Reaktorheizung Reaktormanteltemperatur Rohrwärmetauschertemperatur Gasdurchflussmenge </div>
	T110007.value	TI Reaktor Sumpf.Actual Value used	174.4	500.00	
	T110007.Y_vis	TI Reaktor Sumpf.	1.0	75.00	
	T110011.value	TI Reaktormantel.Actual Value used	151.4	800.00	
	T110006.value	TI Kondensatorausgang.Actual Value used	18.2	500.00	
	FI10009.value	.Actual Value used	0.00	5.00	

Abbildung 17: Legende der PLS Aufzeichnung

4.3 Versuchsaufarbeitung

Nach der Pyrolyse werden die Pyrolyseprodukte getrennt. Als Rückstand im Reaktor findet man ein Gemisch aus gebrauchtem Wärmeträgeröl und festen Rückstand der Biomasse. Durch Vakuumfiltration mit einer Fritte werden diese Produkte in gebrauchtes Trägeröl und festen Rückstand aufgetrennt. Um den Gehalt an trockenem festen Rückstand zu bestimmen, wird das verbleibende Trägeröl mit Hexan in einer Extraktionsapparatur (Soxhlet oder Ikafex) entfernt und danach getrocknet. In den Kolben der Destillationsspinne befinden sich die flüssigen Produkte. Diese werden in einem Schütteltrichter getrennt. Hier können drei Phasen auftreten: Crackprodukte, WPH und Teerphase. Die Crackprodukte bestehen aus den abdestillierten gecrackten Produkten und dem mitgeschleppten Trägeröl aus dem Reaktor. Wasser und die wasserlöslichen Produkte bilden die WPH. Je nach Biomasse kann auch eine zähe Teerphase entstehen. Die nicht kondensierbaren Produkte entweichen als Gas, dieses wird in Menge und Zusammensetzung wie in Kapitel 3.6 und 3.7 beschrieben, gemessen.

5 Einsatzmaterial für die Flüssigphasenpyrolyse

Für die FPP wurden fünf verschiedene Einsatzstoffe getestet, zwei Wärmeträgermedien und drei verschiedene Ligninderivate. Die Einsatzstoffe werden in Versuchen auf die Einsatzfähigkeit in der FPP getestet.

5.1 Flüssigphasenpyrolyse von Lignin-Derivaten

Es wurden drei unterschiedliche Ligninderivate getestet: Kraft-Lignin, Magnefit-Dicklaugel und Steam-Explosion Lignin. Die Herstellung dieser ist in Kapitel 2.3 beschrieben. Als Temperatur wurde 350°C oder 375°C gewählt, die Versuche wurden als Doppelversuche im Pyrolysereaktor, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, durchgeführt.

5.1.1 Wärmeträgermedium

Als Wärmeträgermedium wurden für die Versuche mit Ligninderivaten, ein Wärmeträgeröl (C23) der Firma Phi Premium Oil, verwendet. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 15 aufgelistet. Das Trägeröl setzt sich aus verschiedenen langkettigen Alkanen zusammen und ist temperaturstabil.

Tabelle 15: Elementaranalyse des Wärmeträgeröls C23

Element	Wärmeträgeröl C23
C [w%]	85,9
H [w%]	14,3
N [w%]	0,4

Der Siedeverlauf ist in Abbildung 18 dargestellt. Der Siedebereich fängt bei 400°C an und geht bis etwa 505°C. Der Siedebereich des C23 liegt daher in einem engen Temperaturbereich.

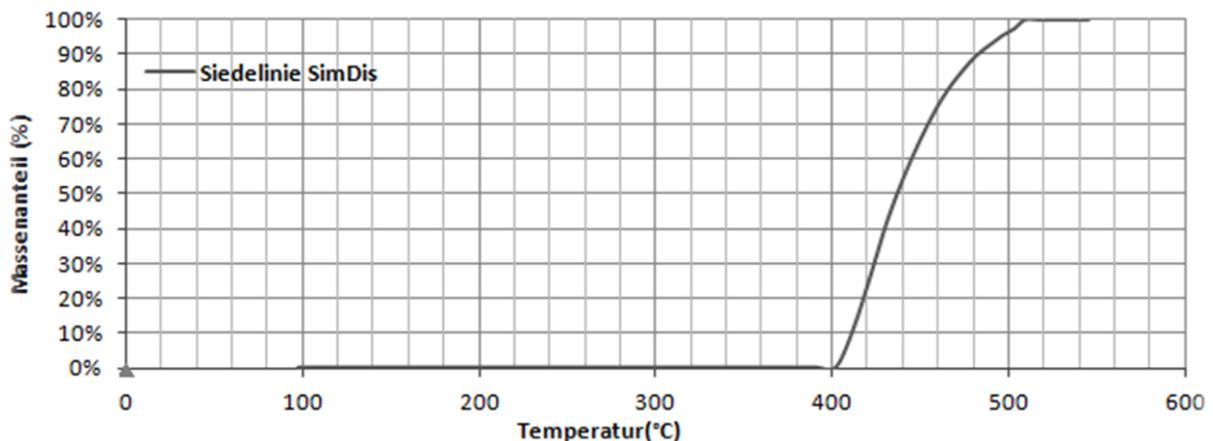


Abbildung 18: Siedeverlauf Wärmeträgeröl C23

5.1.2 Verflüssigung von Kraft-Lignin

Abbildung 19 zeigt Kraft-Lignin. Für die Zugabe in den Pyrolysereaktor wurde das Lignin mit Wasser granuliert und getrocknet. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 16: Verwendete Biomasse

Verwendete Biomasse	
Bezeichnung	alkalisches Lignin (Kraft)
CAS-Nummer	8068-05-1

Tabelle 17: Elementaranalyse des Kraft-Lignins

Element	Kraft-Lignin
C [w%]	63,2
H [w%]	5,8
N [w%]	0,7
Rest [w%]	30,3

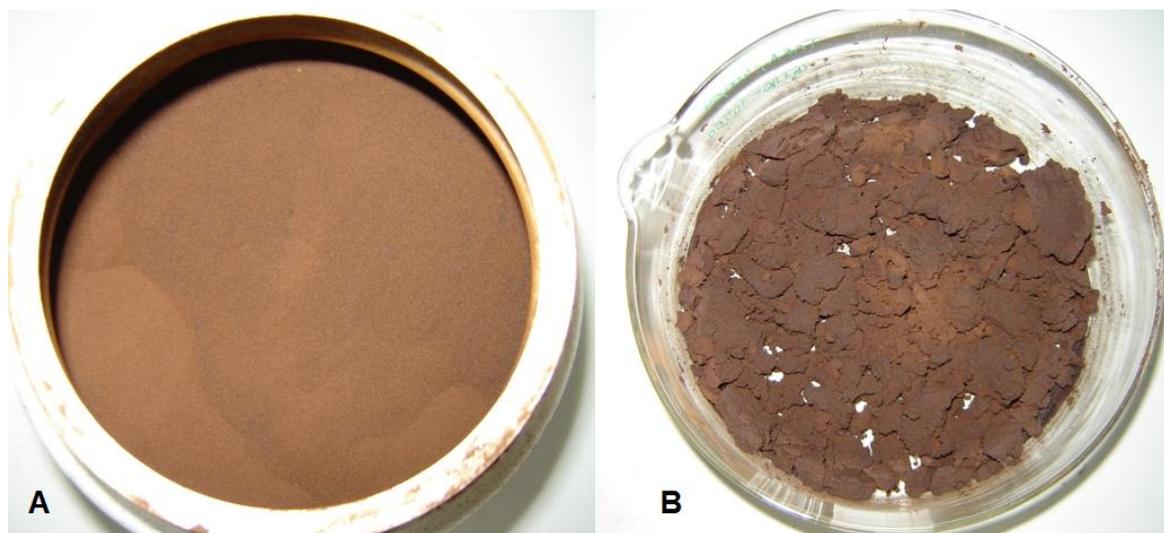


Abbildung 19: A) feinkörniges Kraft-Lignin, B) granuliertes und getrocknetes Kraft-Lignin

5.1.2.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der Pyrolyse von Kraft-Lignin ist in Abbildung 20 dargestellt. Es wurden die Mittelwerte der Doppelversuche verwendet. Die Massenbilanz wurde bezogen auf die Biomasse berechnet. Der Anteil an festem Rückstand ist hoch, dies wird durch hohe Verkohlung gezeigt. Die Differenz der Massenbilanz auf 100% zeigt die Verluste der Versuchsdurchführung und den Transfer der Biomasse in das Trägeröl.

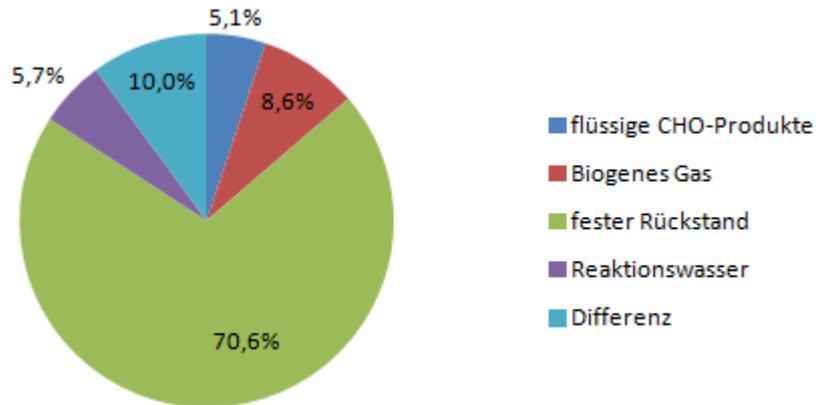


Abbildung 20: Massenbilanz der Pyrolyse von Kraft-Lignin

5.1.2.2 Flüssige Produkte

Als flüssige Produkte findet man zwei Phasen, die Phase WPH und die Phase Teer. In der Massenbilanz sind die flüssigen CHO-Produkte angeführt, das ist die Summe aus den Phasen WPH und Teer, abzüglich des Wassers. Der Anteil an Wasser in den beiden Phasen wird als Reaktionswasser in der Massenbilanz angeführt.

Die elementare Zusammensetzung der beiden Phasen ist in Tabelle 18 dargestellt. Die WPH hat einen geringen Anteil an Kohlenstoff, die Teerphase einen hohen. Der Wasserstoffgehalt ist bei der WPH höher als beim Teer. Der Stickstoffgehalt ist bei allen Proben zu niedrig um eine signifikante Aussage treffen zu können. Der Sauerstoffgehalt errechnet sich aus der Differenz auf 100%, das ist der Restanteil, der meist nur aus Sauerstoff besteht.

Tabelle 18: Elementaranalyse von WPH und Teer der Pyrolyse von Kraft-Lignin

Element	WPH		Teer	
	I	II	I	II
Versuch				
C [w%]	9,2	9,4	60,6	60,5
H [w%]	10,8	10,8	7,7	7,8
N [w%]	1,3	1,6	0,9	0,9
O [w%]	76,7	78,2	30,8	30,8

Der Wassergehalt zeigt den Massenanteil an Wasser in der Probe. In Tabelle 19 sind die Wassergehalte von WPH und Teer aufgelistet. Die WPH besteht aus zu Dreiviertel aus Wasser, wohingegen das Teer nur einen geringen Wasseranteil aufweist.

Tabelle 19: Wassergehalt von WPH und Teer der Pyrolyse von Kraft-Lignin

Versuch	WPH		Teer	
	I	II	I	II
Wasser [%]	76,7	76,3	12,6	9,4

5.1.2.3 Fester Rückstand

Der feste Rückstand besteht aus der verkohlten Biomasse und dem Ascheanteil. Die Ergebnisse der Elementaranalyse des festen Rückstandes sind in Tabelle 20 aufgelistet. Im Vergleich mit dem Einsatzstoff Kraft-Lignin ist der Kohlenstoffgehalt des festen Rückstandes höher.

Tabelle 20: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von Kraft-Lignin

Element	Fester Rückstand	
Versuch	I	II
C [w%]	72,2	72,2
H [w%]	5,2	5,2
N [w%]	0,7	0,6
O [w%]	21,9	22,0

5.1.2.4 Gasförmige Produkte

Das gebildete Gas wird in das fossile und biogene Gas unterteilt. Das fossile Gas entsteht vor der Zugabe, und wird aus dem Wärmeträgermedium gebildet. Das biogene Gas entsteht während der Biomassezugabe und danach. Für die Massenbilanz wird nur das biogene Gas betrachtet. Die gebildete Gasmenge ist in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Gasmenge der Pyrolyse von Kraft-Lignin

Gas	Masse [g]
Fossiles Gas	3,2
Biogenes Gas	8,3
Gesamtmenge	11,5

5.1.3 Verflüssigung von Magnefit-Dicklauge

Die Magnefit-Dicklauge ist eine viskose, dunkle bis schwarze Flüssigkeit. Da die flüssige Biomasse nicht zugegeben werden kann, wird sie im Trockenschrank getrocknet. Die trockenen, festen Stücke können für die Pyrolyse verwendet werden. In Tabelle 23 ist die elementare Zusammensetzung der Magnefit-Dicklauge aufgelistet. Die getrocknete Magnefit-Dicklauge ist in Abbildung 21 dargestellt.

Tabelle 22: Verwendete Biomasse

Verwendete Biomasse	
Bezeichnung	Magnefit-Dicklauge
Hersteller	SAPPI Austria Produktions-GmbH&Co.KG

Tabelle 23: Elementaranalyse der Magnefit-Dicklauge

Element	Magnefit-Dicklauge
C [w%]	38,7
H [w%]	4,5
N [w%]	0,1
Rest [w%]	56,7



Abbildung 21: Getrocknete Magnefit-Dicklauge

5.1.3.1 Massenbilanz

Abbildung 22 zeigt die Massenbilanz der Pyrolyse mit Magnefit-Dicklauge. Den größten Anteil macht der feste Rückstand aus, Es wird nur eine geringe Menge an flüssigen CHO-Produkten gebildet, es entsteht viel Reaktionswasser.

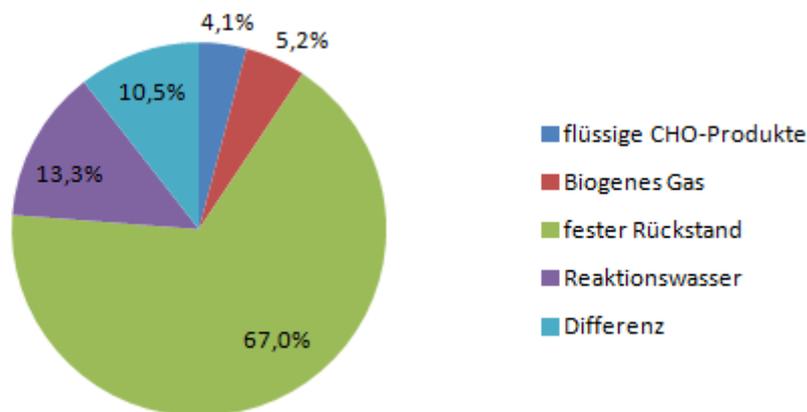


Abbildung 22: Massenbilanz der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge

5.1.3.2 Flüssige Produkte

Bei der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge wurde eine Phase, die WPH, als flüssiges Produkt gewonnen. In Tabelle 23 ist die elementare Zusammensetzung der WPH dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt ist kleiner als der Wasserstoffgehalt. Aufgrund der kleinen Werte von C, H und N ergibt sich ein großer Wert, als Differenz, was auf einen hohen Sauerstoffgehalt schließen lässt.

Tabelle 24: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge

Element	WPH	
	I	II
Versuch		
C [w%]	8,0	7,5
H [w%]	9,4	9,4
N [w%]	0,7	0,7
O [w%]	81,9	82,5

Der Anteil an Wasser in der WPH der beiden Pyrolyseversuche ist in Tabelle 25 aufgelistet.

Tabelle 25: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge

Versuch	WPH	
	I	II
Wasser [%]	77,2	75,8

5.1.3.3 Fester Rückstand

Die elementare Zusammensetzung des festen Rückstandes ist in Tabelle 26 dargestellt. Der Kohlenstoffanteil ist höher als bei der eingesetzten Biomasse, daraus ergibt sich ein niedrigerer Rest. Der Restanteil ist hauptsächlich Sauerstoff, Magnesium und Schwefel.

Tabelle 26: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit Magnefit-Dicklauge

Element	Fester Rückstand	
	I	II
Versuch		
C [w%]	52,2	51,7
H [w%]	3,9	3,9
N [w%]	0,3	0,3
Rest [w%]	43,7	44,2

5.1.3.4 Gasförmige Produkte

Die gebildete Gasmenge der Pyrolyse mit Magnefit-Dicklauge wird in Tabelle 27 gezeigt.

Tabelle 27: Gasmenge der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge

Gas	Masse [g]
Fossiles Gas	2,3
Biogenes Gas	4,9
Gesamtmenge	7,1

Bei diesem Versuch wurde die Gaszusammensetzung aufgezeichnet. Die durchschnittliche Gaszusammensetzung während der Biomassezugabe ist in Tabelle 28 aufgelistet.

Tabelle 28: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge

Verbindung	Anteil [vol%]
CO	5,6
CO₂	19,8
N₂	57,3
O₂	6,2
CH₄	11,2

5.1.4 Verflüssigung von Steam-Explosion Lignin

Steam-Explosion Lignin ist in Abbildung 23 dargestellt. Es besteht aus faserigen und pulverigen Bestandteilen. Vor dem Versuch wurde das SE Lignin bei 105°C 24 Stunden getrocknet. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 29: Verwendete Biomasse

Verwendete Biomasse	
Bezeichnung	Steam-Explosion Lignin
Hersteller	FH Oberösterreich

Tabelle 30: Elementaranalyse des Steam-Explosion Lignins

Element	Steam-Explosion Lignin
C [w%]	50,4
H [w%]	5,7
N [w%]	1,6
O [w%]	42,2



Abbildung 23: getrocknetes Steam-Explosion Lignin

5.1.4.1 Massenbilanz

In Abbildung 24 ist die Massenbilanz der Pyrolyse mit Steam-Explosion Lignin dargestellt. Der Anteil an festen Rückstand macht etwa die Hälfte der Massenbilanz aus. Der Anteil an flüssigen CHO-Produkten ist gering, das Reaktionswasser hat einen hohen Anteil in der Massenbilanz.

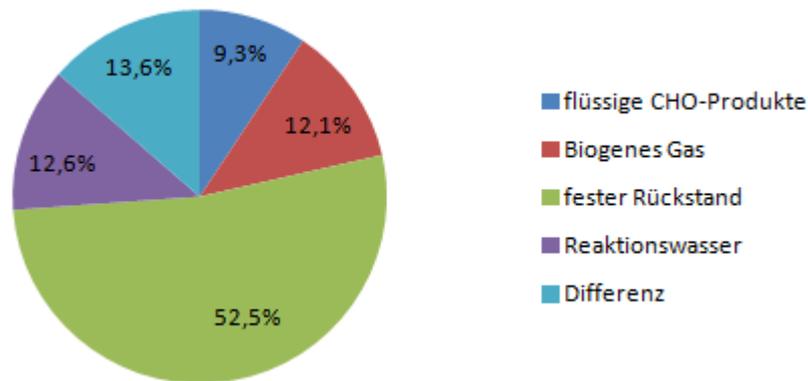


Abbildung 24: Massenbilanz der Pyrolyse von Steam-Explosion Lignin

5.1.4.2 Flüssige Produkte

Die flüssigen Produkte der Pyrolyse mit Steam-Explosion Lignin bestehen aus zwei Phasen, WPH und Teerphase. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 31 aufgelistet. Der Anteil an Kohlenstoff ist in der WPH niedriger verglichen mit dem Kohlenstoffgehalt im Teer. Der Wasserstoffgehalt ist bei der WPH etwas größer dadurch ist der Anteil an Sauerstoff bei der WPH höher als bei der Teerphase.

Tabelle 31: Elementaranalyse von WPH und Teer der Pyrolyse von SE Lignin

Element	WPH		Teer	
	I	II	I	II
Versuch				
C [w%]	18,4	18,0	53,8	53,0
H [w%]	10,0	9,9	7,6	7,8
N [w%]	0,8	0,9	1,9	2,1
O [w%]	70,9	71,2	36,7	37,2

Der Wassergehalt der beiden Phasen ist in Tabelle 32 aufgelistet. Die Phase WPH hat einen viel höheren Wasseranteil als die Teerphase.

Tabelle 32: Wassergehalt von WPH und Teer der Pyrolyse von SE Lignin

Versuch	WPH		Teer	
	I	II	I	II
Wasser [%]	66,9	68,6	13,9	16,1

5.1.4.3 Fester Rückstand

Die elementare Zusammensetzung des festen Rückstandes ist in Tabelle 33 dargestellt. Verglichen mit der Biomasse ist der Kohlenstoffgehalt beim festen Rückstand höher, der Wasserstoffgehalt etwas niedriger.

Tabelle 33: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von SE Lignin

Element	Fester Rückstand	
	I	II
Versuch		
C [w%]	60,9	64,9
H [w%]	4,7	4,7
N [w%]	1,9	2,0
O [w%]	32,5	28,4

5.1.4.4 Gasförmige Produkte

Die entstandene Gasmenge während des Pyrolyseversuches ist in Tabelle 34 aufgelistet.

Tabelle 34: Gasmenge der Pyrolyse von SE Lignin

Gas	Masse [g]
Fossiles Gas	3,5
Biogenes Gas	12,0
Gesamtmenge	15,5

Tabelle 35 zeigt die durchschnittliche Gaszusammensetzung während der Biomassezugabe bei der Pyrolyse von SE Lignin.

Tabelle 35: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von SE Lignin

Verbindung	Anteil [vol%]
CO	16,6
CO ₂	38,0
N ₂	42,4
O ₂	1,6
CH ₄	1,5

5.1.5 Wechselwirkung der Lignin-Derivate mit dem Trägeröl

Ein Teil des Wärmeträgeröls C23 wurde während des Versuches mitgeschleppt und gecrackt. Diese Phase wird als Crackprodukte bezeichnet. Ein Teil des Trägeröls verbleibt im Reaktor und wird als C23 gebraucht bezeichnet. Die Crackprodukte und das Trägeröl gebraucht haben ähnliche Eigenschaften wie das eingesetzte Wärmeträgeröl.

In Tabelle 36 und Tabelle 37 sind die elementaren Zusammensetzungen der Phase Crackprodukte und C23 gebraucht von den drei Lignin-Derivaten aufgelistet. Die Ergebnisse sind ähnlich, die Massenanteile der Elemente ändern sich kaum vom eingesetzten C23 zum C23 gebraucht und zu den Crackprodukten.

Tabelle 36: Elementaranalyse der Crackprod. und C23 gebr. der Pyrolyse von Kraft-Lignin und Magnefit-Dicklauge

Element	Kraft-Lignin				Magnefit-Dicklauge			
	Crackpr.		C23 gebr.		Crackpr.		C23 gebr.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
C [w%]	85,5	84,4	86,4	85,6	85,1	85,1	85,8	85,9
H [w%]	14,0	14,6	14,3	14,3	14,4	14,3	14,4	14,4
N [w%]	0,3	0,4	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8
O [w%]	0,1	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabelle 37: Elementaranalyse der Crackprod. und C23 gebr. der Pyrolyse von SE Lignin

Element	SE Lignin			
	Crackpr.		C23 gebr.	
	I	II	I	II
C [w%]	85,5	85,0	85,9	85,9
H [w%]	14,3	14,2	14,3	14,3
N [w%]	0,4	0,5	0,4	0,4
O [w%]	0,0	0,4	0,0	0,0

In Abbildung 25 sind die Siedelinien aus der Sim Dis Messung der Crackprodukte und C23 gebr. aufgetragen. Das eingesetzte Wärmeträgeröl C23 siedet in einem engeren Temperaturbereich wie das C23 gebr. Die Phase Crackprodukte weicht von den beiden ab. Der Siedebereich ist breiter, es fängt früher zu sieden an, der Anteil an leichtsiedenden Molekülen ist höher.

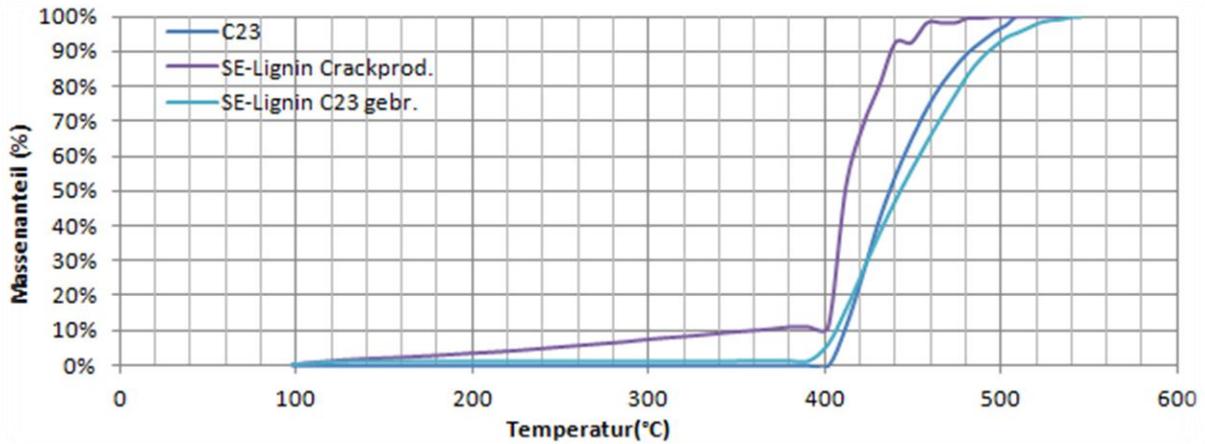


Abbildung 25: Siedeverlauf von Crackprodukte und C23 gebr. der Pyrolyse von SE Lignin

Von den Crackprodukten wurde die Kennzahl C20 in Abbildung 26 dargestellt. Zum Vergleich wurde ein Pyrolyseversuch mit Holzspänen bei 350°C hinzugefügt. Bei den Biomassen Kraft-Lignin und SE Lignin kann man einen leicht höheren Anteil im Vergleich zu den Versuchen mit Holzspänen erkennen. Da die Ergebnisse bei gleicher Temperatur sehr ähnlich sind, kann man hier eine Wechselwirkung des Wärmeträgeröls mit der Biomasse ausschließen. Bei der Magnefit-Dicklauge ist der Wert mehr als doppelt so hoch, dies ist auf die höhere Versuchstemperatur von 375°C zurückzuführen. Durch die höhere Temperatur wurde deutlich mehr vom Trägeröl gecrackt, dadurch erhöht sich der Anteil an Molekülen die kleiner und leichter siedend sind.

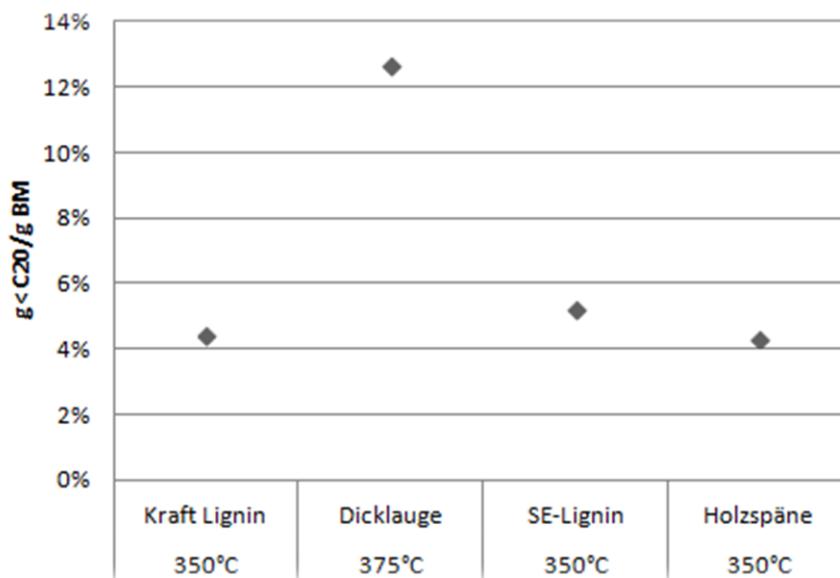


Abbildung 26: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

5.1.6 Vergleich der verschiedenen Ligninderivate als Einsatzstoff für die Flüssigphasenpyrolyse

In diesem Absatz werden die Pyrolyseversuche mit Ligninderivaten mit dem Standardpyrolyseversuch mit Holzspänen verglichen.

5.1.6.1 Massenbilanz

In den folgenden Abbildungen sind die Massenbilanzen der Ligninderivate abgebildet, als Vergleich wurden Fichtenholzspäne bei 350°C mit C23 als Trägeröl pyrolysiert.

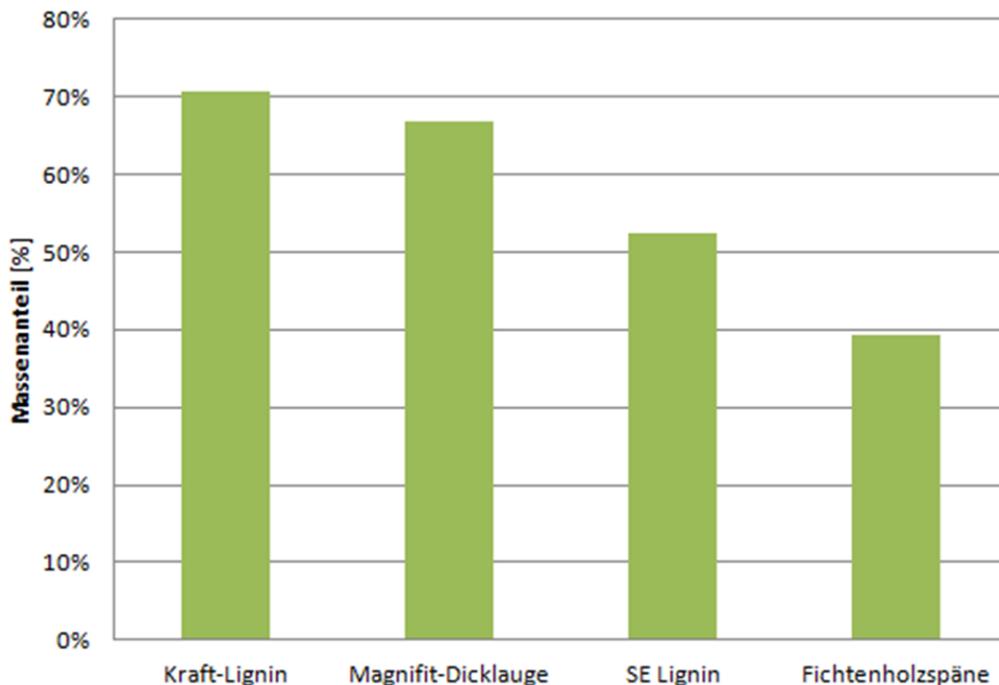


Abbildung 27: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

Anhand der Massenbilanz in Abbildung 27 kann man erkennen, dass der feste Rückstand bei den Ligninderivaten viel größer ist. Steam-Explosion Lignin hat von den drei Lignin-Derivaten den niedrigsten Anteil an festem Rückstand, dies ist auf die Ähnlichkeit mit Holz zurückzuführen. Da beim Steam-Explosion Lignin noch Anteile an Zellulose und Hemizellulose vorhanden sind und auch die elementare Zusammensetzung ähnlich wie bei Holz ist, wird hier weniger fester Rückstand gebildet.

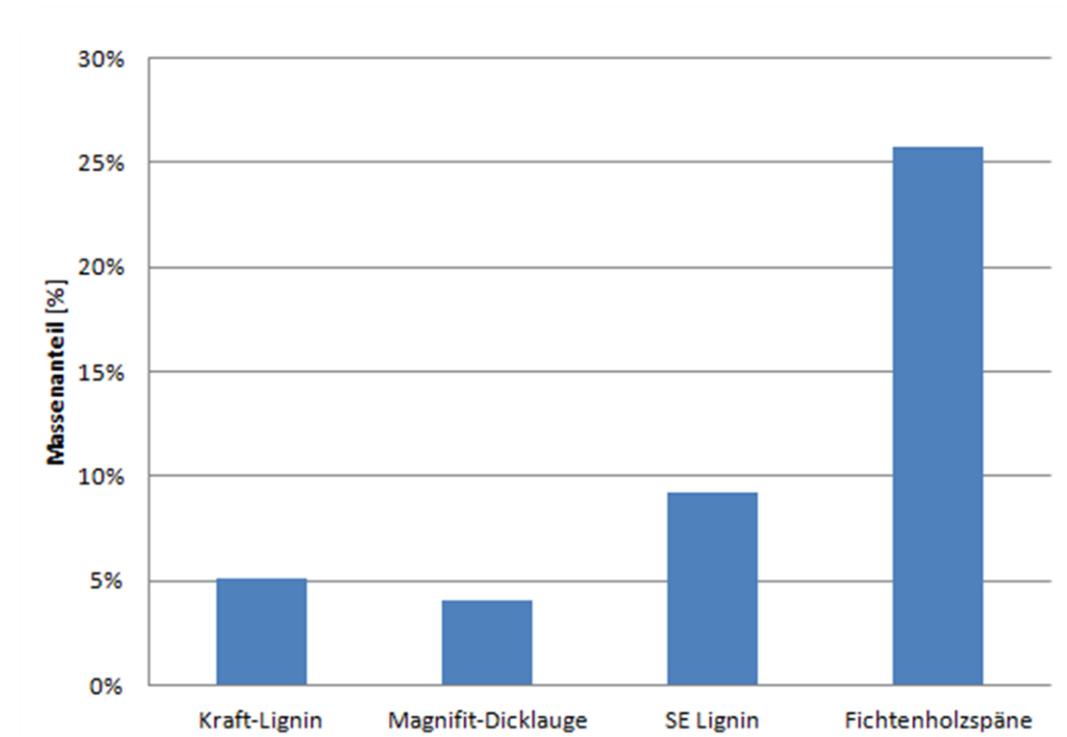


Abbildung 28: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

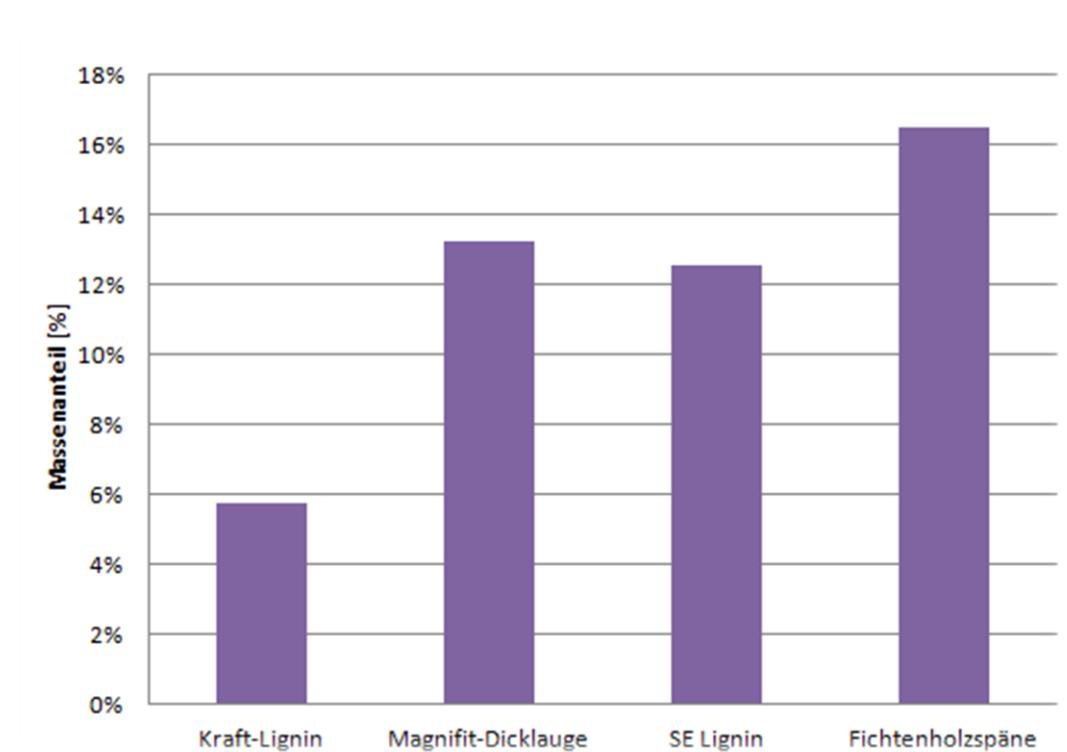


Abbildung 29: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

In Abbildung 28 ist der Anteil an flüssigen CHO-Produkten dargestellt. Bei den Pyrolyseversuchen mit Fichtenholzspänen wird drei bis sechs Mal mehr flüssiges CHO-Produkt gebildet als bei den Ligninderivaten. Von den Ligninen wird SE Lignin am besten verflüssigt. Dies ist, wie beim festen Rückstand, auf die Ähnlichkeit mit Holz zurückzuführen.

Der Anteil an gebildetem Reaktionswasser ist in Abbildung 29 zu sehen. Der Reaktionswasseranteil ist bei den Ligninderivaten im Vergleich zu den Fichtenholzspänen niedriger. Kraft-Lignin hat den geringsten Anteil an Reaktionswasser.

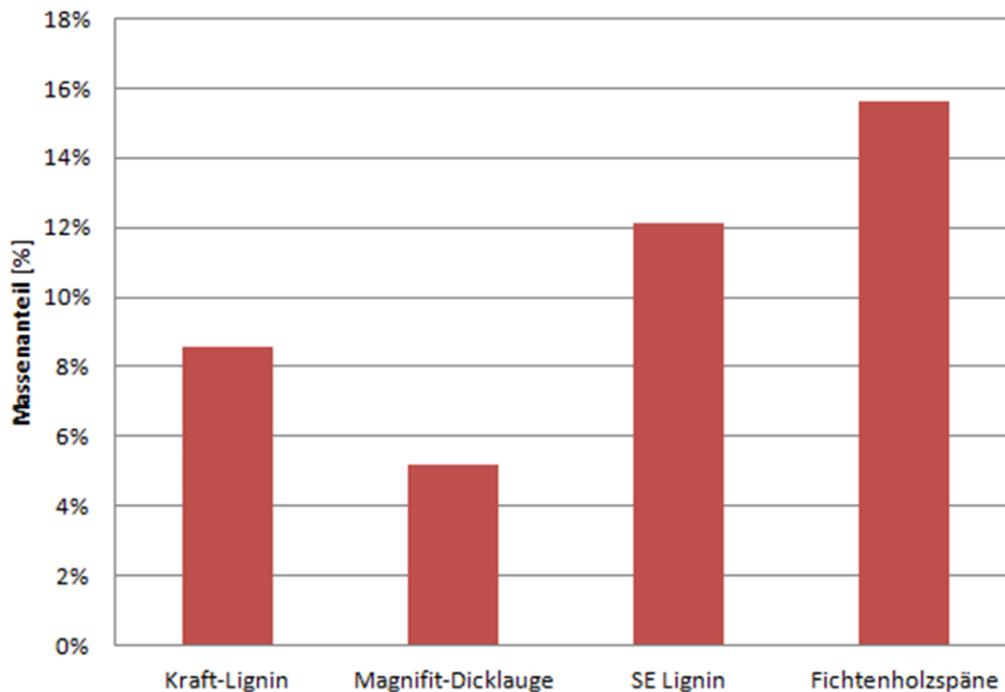


Abbildung 30: Vergleich des biogenen Gases der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

In Abbildung 30 ist das biogene Gas, das während des Versuches gebildet wurde, dargestellt. Bei den Ligninderivaten wird weniger biogenes Gas gebildet, da Lignin reaktionsträge ist und weniger zu kleineren Molekülen abgebaut wird.

In der Literatur ist eine Massenbilanz einer Pyrolyse von Kraft-Lignin zu finden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 im Vergleich mit dem FPP Versuch dargestellt. Die Literaturdaten sind aus einem Pyrolyseversuch in einer Quarz Pyrolyse Röhre bei Temperaturen zwischen 400°C bis 700°C. Der Flüssigphasenpyrolyseversuch mit Kraft-Lignin wurde bei 350°C und der Versuch in der Quarz Pyrolyse Röhre bei höherer Temperatur durchgeführt. Aufgrund der unterschiedliche Reaktoren und Temperatur sind die Versuche schwer zu vergleichen. In der Literatur findet man bei 400°C weniger festen Rückstand als in der FPP. Der Anteil an Gas ist annähernd gleich.

Der Anteil an flüssigen CHO-Produkten ist in der Literatur höher, in diesem Wert ist auch das Reaktionswasser enthalten, jedoch ist der Anteil trotz Berücksichtigung des Wassers in der FPP deutlich niedriger. Diese doch großen Unterschiede können auf die Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Für die Verflüssigung von Kraft-Lignin im Temperaturbereich von 400-700°C zeigen die Ergebnisse, dass bei höherer Temperatur der Anteil an festem Rückstand kleiner wird, der Anteil an flüssigen CHO-Produkten wird größer und es wird etwas mehr Gas gebildet. [37]. Dieser Effekt wurde auch mit Fichtenholzspänen beobachtet [6]. Und wird daher auch bei den Ligninderivaten erwartet.

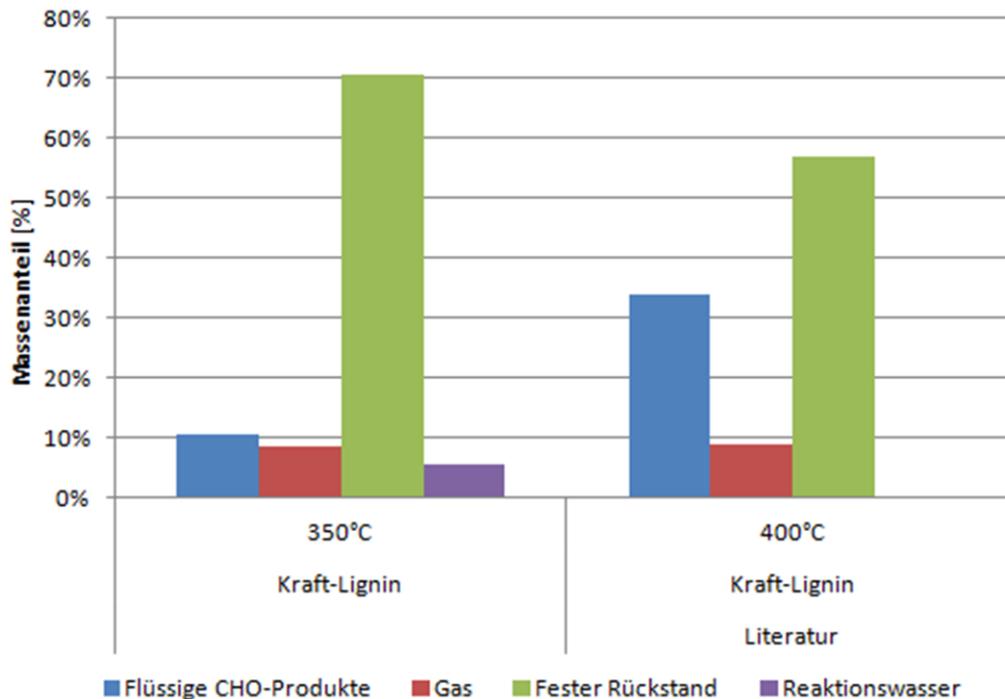


Abbildung 31: Vergleich der Massenbilanz von Kraft-Lignin mit Ergebnisse aus Literatur[37]

5.1.6.2 Flüssige Produkte

In Abbildung 32 sind die elementaren Zusammensetzungen der WPH der Pyrolyseversuche mit Ligninderivaten dargestellt. Als Vergleich dient die WPH vom Versuch mit Holzspänen. Den größten Anteil in den verschiedenen WPH Proben macht der Restanteil aus, der hauptsächlich aus Sauerstoff besteht. Der Kohlenstoffgehalt in den Proben variiert stark, bei der WPH aus den Holzspänen ist er am höchsten. Die Ligninderivate haben niedrigere Kohlenstoffanteile. Der Wasserstoffgehalt ist in allen WPH Proben ähnlich, bei Kraft-Lignin und Magnefit-Dicklaugel ist er höher als der Kohlenstoffgehalt.

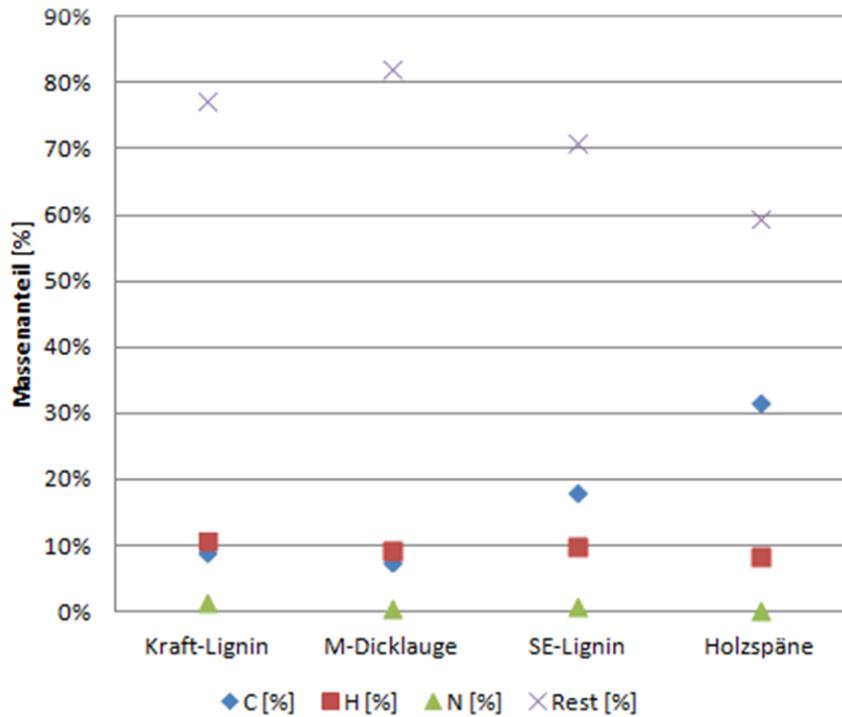


Abbildung 32: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

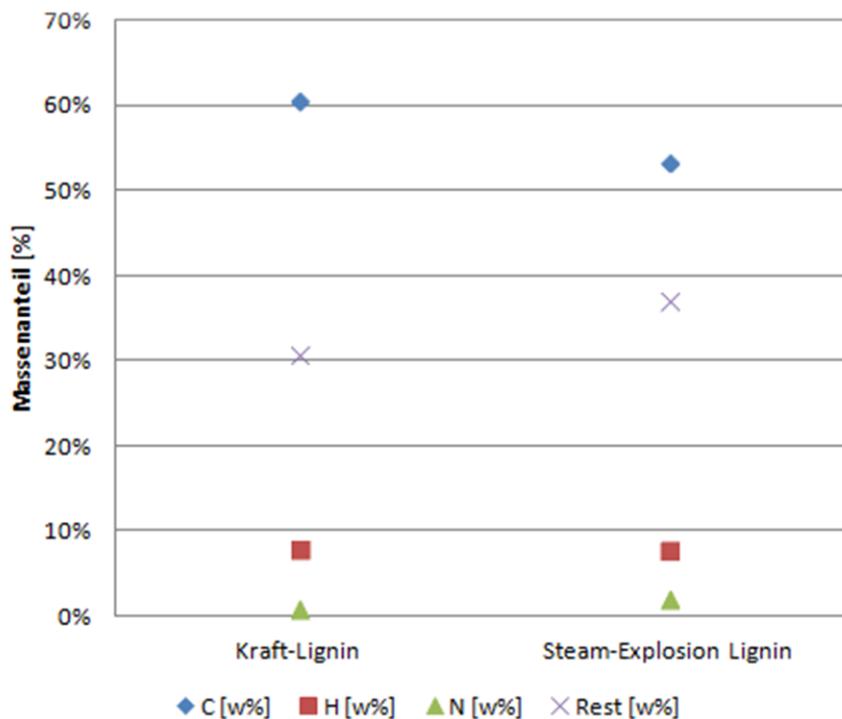


Abbildung 33: Elementaranalyse der Teerphase der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

In Abbildung 33 ist die elementare Zusammensetzung der Teerphase dargestellt. Bei Kraft-Lignin und SE Lignin wurde eine Teerphase gebildet, bei der Magnetit-Dickklauge und bei den Holzspänen nicht.

Bei Kraft-Lignin und SE Lignin waren in der WPH zu wenig Lösungsvermittler zwischen den großen Molekülen und dem Wasser vorhanden, sodass sich eine Teerphase ausgebildet hat. Das Teer verglichen mit der WPH hat einen höheren Kohlenstoffgehalt und niedrigeren Sauerstoffgehalt. Der Anteil an Kohlenstoff des Kraft-Lignins ist gering höher als beim SE Lignin, der Sauerstoffgehalt verhält sich umgekehrt. Der Wasserstoffgehalt ist gleich.

Der Anteil an Wasser in der WPH der Ligninderivate ist in Tabelle 38 aufgelistet. Im Teer wurde weniger Wasser gefunden, als in den wässrigen Phasen. Bei den Versuchen mit Ligninderivaten ist die Wasserkonzentration in der WPH höher als bei den Holzspäneversuchen.

Tabelle 38: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von Ligninderivaten

	Kraft-Lignin		Magnefit-Dicklauge	SE- Lignin		Holzspäne
Probe	WPH	Teer	WPH	WPH	Teer	WPH
Wasser [%]	76,5	11,0	76,5	67,8	15,0	39,1

5.1.6.3 Feste Rückstände

Bei den festen Rückständen kann man Unterschiede in der Elementaranalyse erkennen, da auch die eingesetzten Biomassen unterschiedliche Zusammensetzungen haben. Der Vergleich der elementaren Zusammensetzungen ist in Abbildung 34 dargestellt. Generell wird der Kohlenstoffanteil von der Biomasse zum festen Rückstand höher und der Restanteil dementsprechend niedriger.

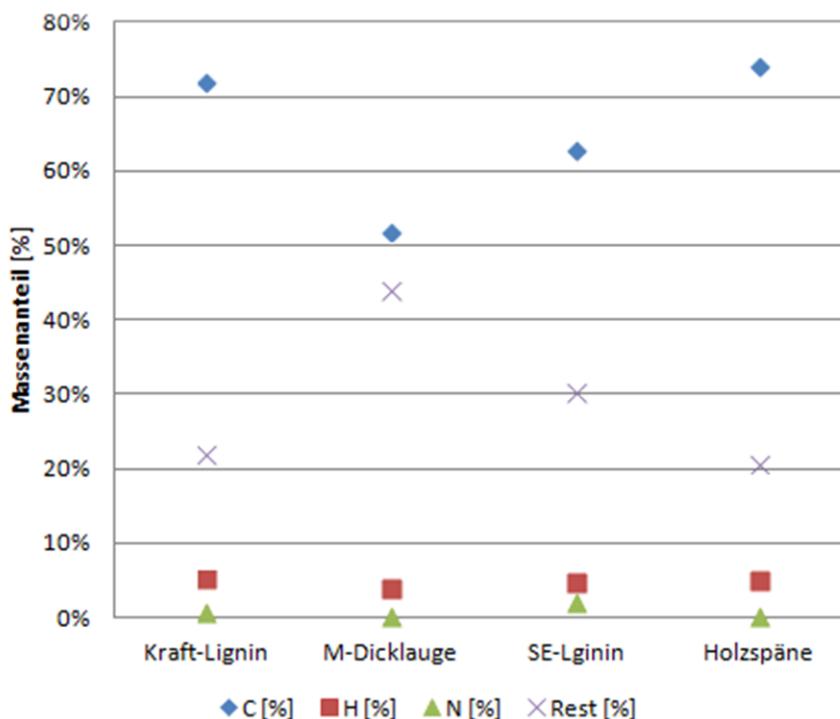


Abbildung 34: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen

5.1.6.4 Gasförmige Produkte

Die Gaszusammensetzung wurde für Kraft-Lignin und Holzspäne nicht aufgezeichnet. In Tabelle 39 sind die Gaszusammensetzungen von den Pyrolyseversuchen mit Magnefit-Dicklauge und Steam-Explosion Lignin aufgelistet. Bei den zwei unterschiedlichen Einsatzstoffen ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen des Gases während der Versuchszugabe. Bei Magnefit-Dicklauge ist der CO-Gehalt und CO₂-Gehalt niedriger, weniger Kohlenstoff wird oxidiert, da der thermische Abbau viel reaktionsträger ist. Der höhere Anteil des Methangases bei der Dicklauge ist auf die Versuchstemperatur zurückzuführen. Bei höherer Temperatur wird mehr Trägeröl gecrackt, daher wird mehr CH₄ gebildet.

Tabelle 39: Vergleich der Gaszusammensetzung von Magnefit-Dicklauge und SE Lignin

Gaszusammensetzung		
	Magnefit-Dicklauge	Steam-Explosion Lignin
	[vol%]	[vol%]
CO	5,6%	16,6%
CO₂	19,8%	38,0%
N₂	57,3%	42,4%
O₂	6,2%	1,6%
CH₄	11,2%	1,5%

5.1.6.5 Zusammenfassung

Abschließend kann man sagen, dass die Ligninderivate als Einsatzstoff für die Flüssigphasenpyrolyse nicht geeignet sind. Die Biomassen verkohlen stark, es werden sehr wenige flüssige CHO-Produkte gebildet. Die Reaktion verläuft sehr träge, es wird wenig Gas gebildet und es entstehen Teerphasen aufgrund fehlender Lösungsvermittler zwischen großen Molekülen und Reaktionswasser.

5.2 Fichtenholzverflüssigung mit Raffineriezwischenprodukten

Um beim Einsatz des Wärmeträgermediums flexibel zu sein, wurden zwei weitere Wärmeträgermedien für die FPP in Versuchen getestet. Das C23 Wärmeträgeröl wurde in Abschnitt 5.1.1 beschrieben. Als zweites Wärmeträgermedium wurde schwefelhaltiges Vakuumgasöl (S-VGO) verwendet. Das S-VGO ist das unhydrierte Kopfprodukt der Vakuum-Destillation und ist ein Zwischenprodukt in der OMV Raffinerie. Das dritte verwendete Wärmeträgermedium ist das Vakuumgasöl (VGO), das aus dem S-VGO durch Entschwefelung und Hydrierung gewonnen wird.

5.2.1 Wärmeträgermedien VGO und S-VGO

In Tabelle 40 ist die elementare Zusammensetzung des VGO und S-VGO aufgelistet. Die Wärmeträgermedien haben ähnliche Zusammensetzung.

Tabelle 40: Elementaranalyse von VGO und S-VGO [38]

Element	VGO	S-VGO
C [w%]	87,3	86,3
H [w%]	12,9	12,3
N [w%]	0,3	0,6
S [w%]	0,07	0,9

Die Siedeverläufe von VGO und S-VGO sind in Abbildung 35 dargestellt, der Siedebereich ist viel größer im Vergleich zum C23 Wärmeträgeröl. VGO und S-VGO beginnen bei niedrigerer Temperatur zu verdampfen. Die Siedelinie von VGO hat eine stärkere Steigung wie S-VGO.

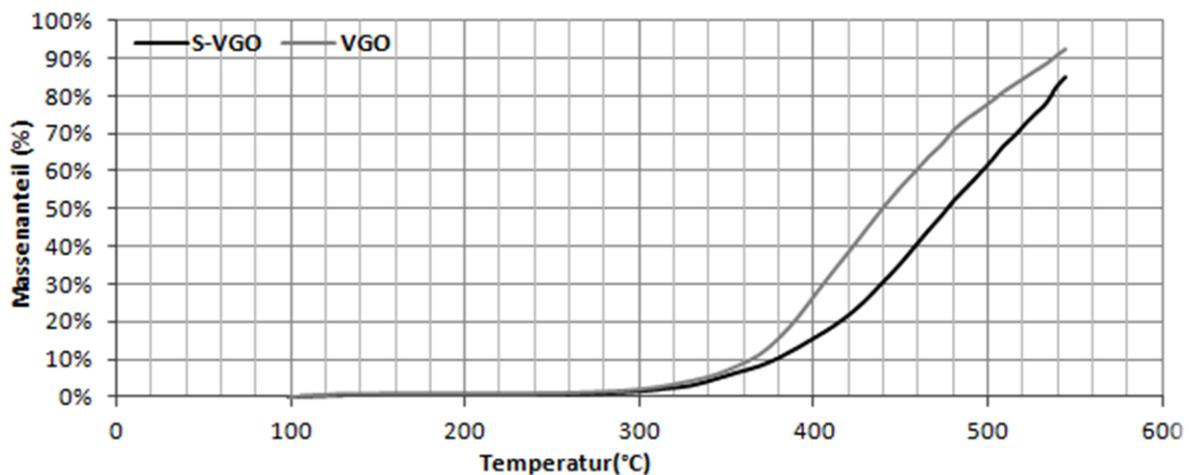


Abbildung 35: Siedeverlauf von VGO und S-VGO

5.2.2 Verflüssigung von Fichtenholzpellets in S-VGO

Es wurden Doppelversuche bei drei verschiedenen Temperaturen 350°C, 370°C und 390°C durchgeführt. Als Einsatzstoff wurden gemahlene Fichtenholzpellets verwendet, die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 41 aufgelistet. Die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4 beschrieben.

Tabelle 41: Elementaranalyse der Fichtenholzpellets

Element	Fichtenholzpellets
C [w%]	50,7
H [w%]	6,3
N [w%]	0,0
O [w%]	43,0

Für die Ergebnisse wurden die Mittelwerte aus den Doppelversuchen verwendet. Es werden die Versuchsergebnisse von drei Temperaturen miteinander verglichen.

5.2.2.1 Massenbilanz

In Abbildung 36 sind die Massenbilanzen der Versuche bei den drei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

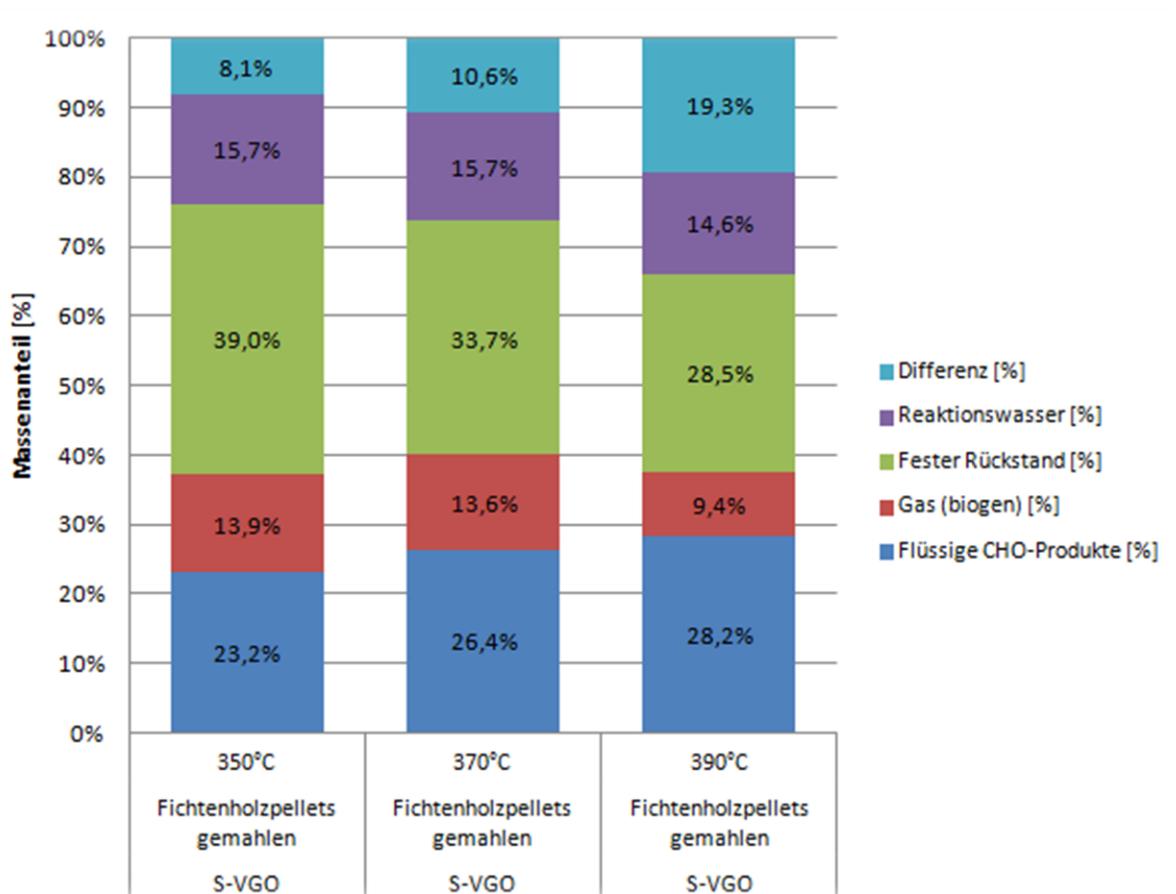


Abbildung 36: Massenbilanz der Pyrolyse mit S-VGO bei 350°C; 370°C und 390°C

Man kann erkennen, dass bei höherer Temperatur mehr flüssige CHO-Produkte gebildet werden und weniger zu festem Rückstand verkohlt wird. Die Mengen an gebildetem Reaktionswasser bleiben bei den verschiedenen Temperaturen gleich. Der Anteil an biogenem Gas sinkt in diesen Versuchen mit steigender Temperatur, jedoch werden hier Messfehler vermutet. Die Differenz in der Massenbilanz ergibt sich aus dem Transfer der Biomasse in das Trägeröl und dem Verlust bei der Versuchsdurchführung. Bei höherer Temperatur wird mehr Biomasse in das Trägeröl gelöst.

5.2.2.2 Flüssige Produkte

In den Pyrolyseversuchen wurde als flüssiges Produkt die WPH gewonnen. Die elementare Zusammensetzung der WPH ist in Abbildung 37 dargestellt. Bei steigender Temperatur steigt der Kohlenstoffanteil, im Ausgleich dazu sinkt der Sauerstoffgehalt. Der Anteil an Wasserstoff bleibt bei der Temperaturvariation annähernd konstant.

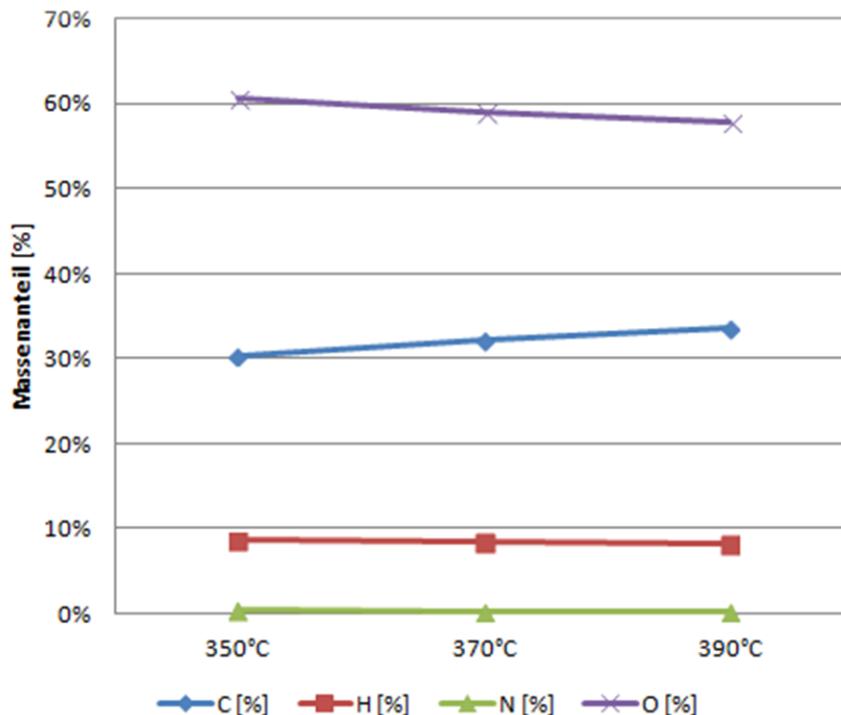


Abbildung 37: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit S-VGO

Der Anteil an Wasser in der WPH ist in Tabelle 42 aufgelistet. Der Wassergehalt in der WPH sinkt bei steigender Temperatur leicht.

Tabelle 42: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit S-VGO

	350°C		370°C		390°C	
Versuch	I	II	I	II	I	II
Wasser [%]	40,9	40,0	36,7	37,8	34,5	33,6

5.2.2.3 Fester Rückstand

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des festen Rückstandes ist in Abbildung 38 dargestellt. Man kann einen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes bei steigender Temperatur erkennen, der Sauerstoffgehalt sinkt daher. Der Wasserstoffgehalt bleibt mit der Temperatur konstant.

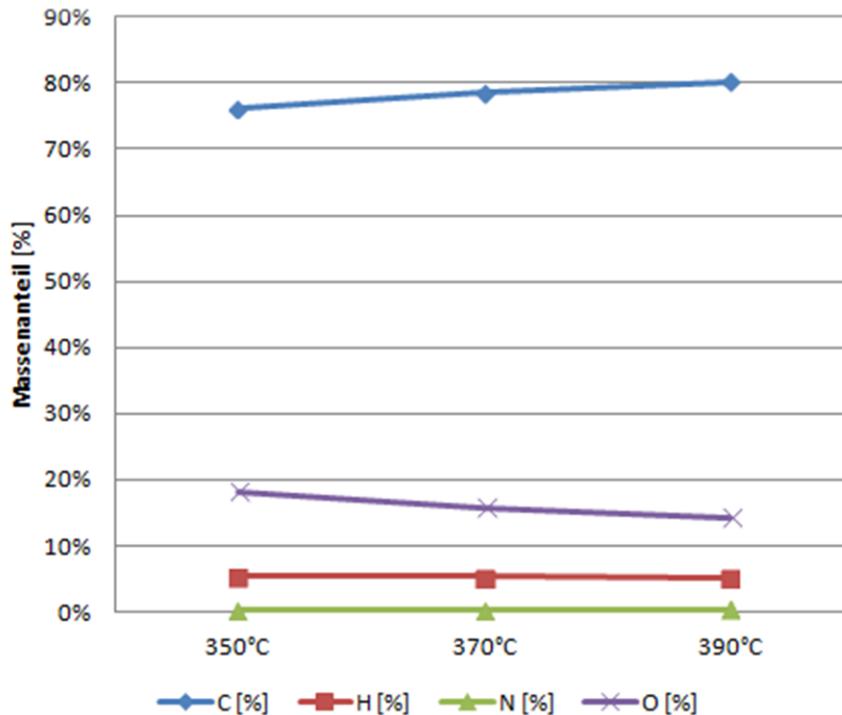


Abbildung 38: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit S-VGO

5.2.2.4 Gasförmige Produkte

Die Mengen der gasförmigen Produkte sind in Tabelle 43 aufgelistet. Die Menge bei 390°C ist zu gering für die hohe Temperatur, ein Messfehler könnte zu Ungenauigkeiten geführt haben.

Tabelle 43: Gasmenge der Pyrolyse mit S-VGO

Masse [g]	350°C	370°C	390°C
Fossiles Gas	3,0	3,3	3,3
Biogenes Gas	13,4	13,3	9,2
Gesamtmenge	16,3	16,6	12,4

Die Gaszusammensetzung der gasförmigen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse bei 390°C zeigt Tabelle 44.

Tabelle 44: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse bei 390°C mit S-VGO

Gaszusammensetzung 390°C	
	[vol%]
CO	24,3
CO ₂	23,9
N ₂	39,1
O ₂	0,2
CH ₄	12,6

5.2.3 Verflüssigung von Fichtenholzspäne in VGO

Mit dem Wärmeträgermedium VGO wurden drei Einzelversuche mit Fichtenholzspäne bei 350°C, 370°C und 390°C durchgeführt. Die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4 erklärt. Als Biomasse wurden Fichtenholzspäne eingesetzt, die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 45 aufgelistet.

Tabelle 45: Elementaranalyse von Fichtenholzspänen

Element	Fichtenholzspäne
C [w%]	50,7
H [w%]	6,3
N [w%]	0,0
O [w%]	43,0

5.2.3.1 Massenbilanz

Die Ergebnisse der Massenbilanzen sind in Abbildung 39 dargestellt. Der Anteil an flüssigen CHO-Produkten steigt mit der Temperatur, der Anteil an festem Rückstand sinkt. Mit steigender Temperatur wird weniger Wasser gebildet.

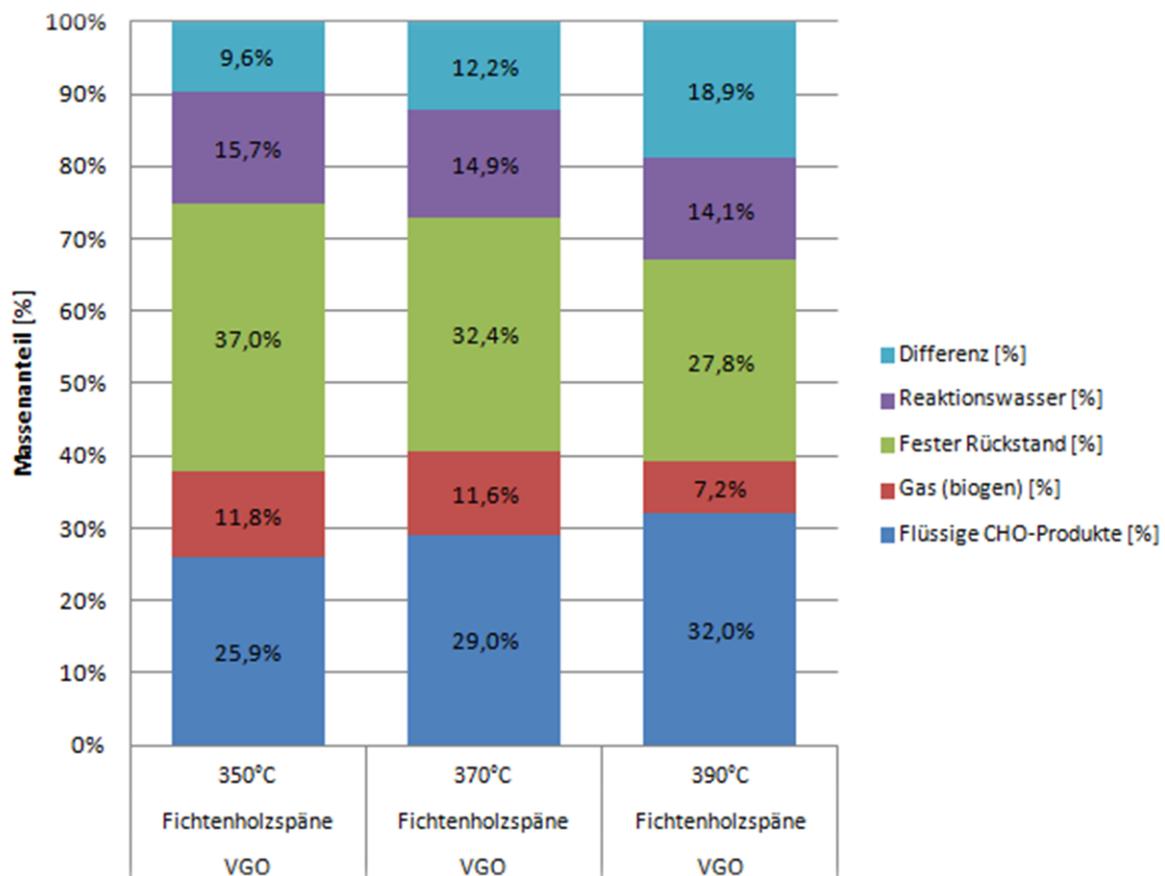


Abbildung 39: Massenbilanz der Pyrolyse mit VGO bei 350°C, 370°C und 390°C

5.2.3.2 Flüssige Produkte

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Abbildung 40 dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt in der WPH steigt mit höherer Versuchstemperatur, der Sauerstoffgehalt sinkt. Beim Wasserstoffgehalt kann man erkennen, dass mit steigender Temperatur der Wert sinkt.

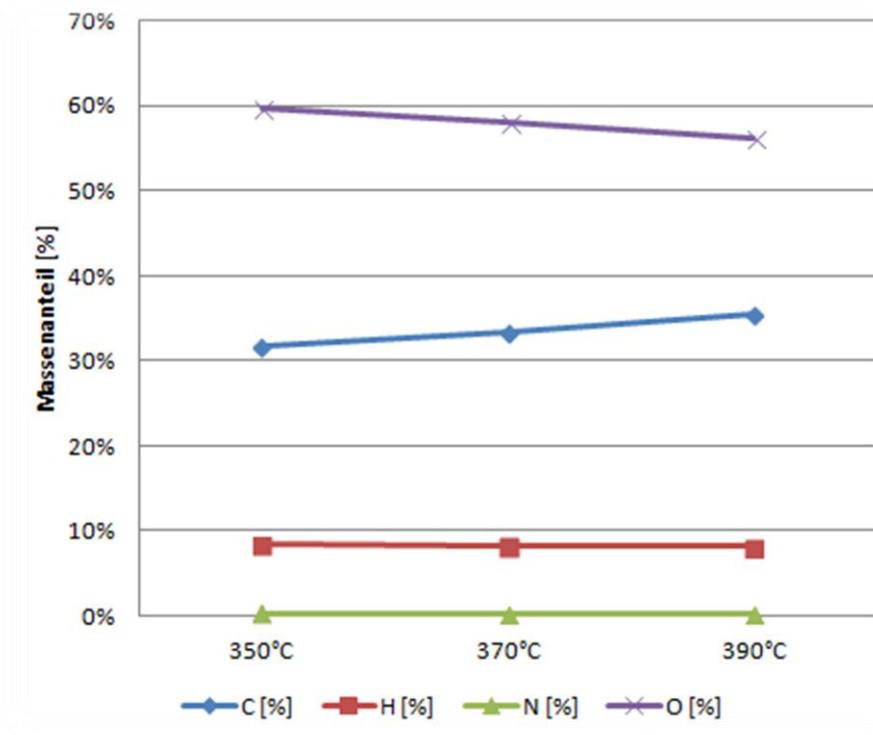


Abbildung 40: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit VGO

Der Wasseranteil in der WPH ist in Tabelle 46 aufgelistet. Der Wassergehalt in der WPH sinkt mit steigender Temperatur.

Tabelle 46: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit VGO

Versuchstemperatur	350°C	370°C	390°C
Wasser [%]	37,7	33,8	30,6

5.2.3.3 Fester Rückstand

In Abbildung 41 ist die elementare Zusammensetzung des festen Rückstandes dargestellt. Die Trends verhalten sich ähnlich wie in der WPH. Mit steigender Temperatur wird der Kohlenstoffgehalt höher, der Sauerstoffgehalt sinkt. Der Wasserstoffgehalt sinkt leicht bei steigender Temperatur.

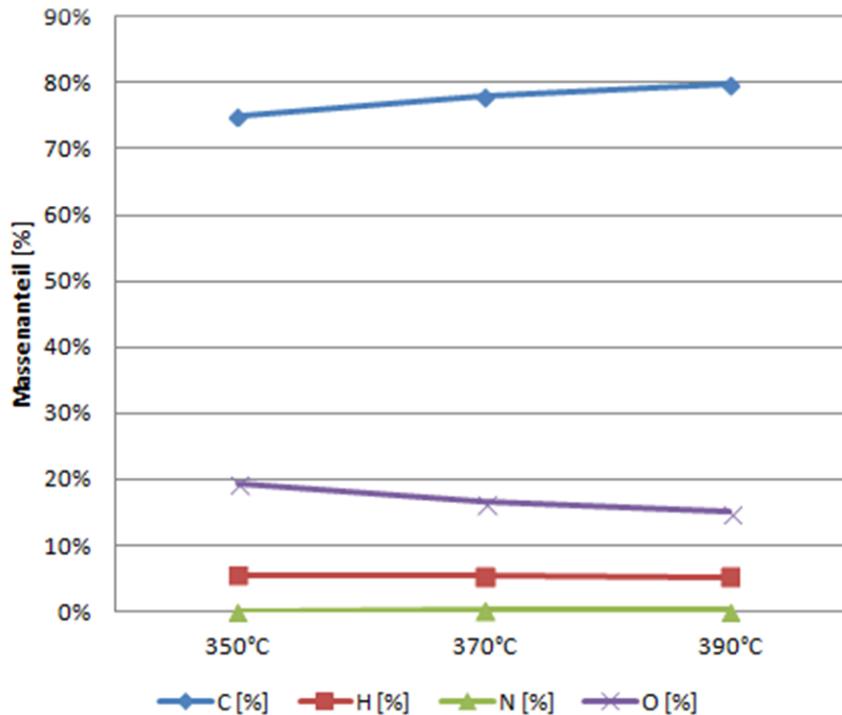


Abbildung 41: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO

5.2.3.4 Gasförmige Produkte

Die Gasmengen der drei Pyrolyseversuche zeigt Tabelle 47. Es sind die Anteile an fossilen und biogenen Gas aufgelistet. Bei 390°C ist der Wert sehr niedrig, es wird eine Ungenauigkeit aufgrund von Messfehlern vermutet.

Tabelle 47: Gasmenge der Pyrolyse mit VGO

Masse [g]	350°C	370°C	390°C
Fossiles Gas	0,2	2,8	1,9
Biogenes Gas	11,3	11,4	7,1
Gesamtmenge	11,5	14,2	9,0

Die Zusammensetzung der Pyrolysegase ist in Tabelle 48 aufgelistet. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Temperaturen sind sehr ähnlich. Der Sauerstoffgehalt und Methangehalt sind bei höherer Versuchstemperatur größer. Die Ergebnisse von Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid schwanken leicht, liegen aber in der gleichen Größenordnung. Der Stickstoffgehalt wird mit steigender Temperatur niedriger.

Tabelle 48: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse mit VGO

	350°C	370°C	390°C
Gas	[vol%]	[vol%]	[vol%]
CO	19,9	21,7	21,8
CO₂	24,8	26,5	24,0
N₂	53,9	48,3	45,5
O₂	0,4	0,9	1,9
CH₄	1,0	2,6	6,9

5.2.4 Wechselwirkungen der Biomasse mit dem Wärmeträgermedien

Das eingesetzte Wärmeträgermedium teilt sich aufgrund von Wechselwirkungen im Reaktor auf das Crackprodukt, das mitgeschleppt wird, und auf das Trägeröl gebraucht, das im Reaktor verbleibt, auf.

5.2.4.1 Wechselwirkungen von S-VGO mit Fichtenholzpellets

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Crackprodukte und des S-VGO gebraucht der Pyrolyse mit S-VGO sind in Tabelle 49 und Tabelle 50 aufgelistet. Die Zusammensetzungen der beiden Produkte sind dem eingesetzten Trägeröl sehr ähnlich.

Tabelle 49: Elementaranalyse der Crackprodukte und S-VGO gebr. der Pyrolyse mit S-VGO

S-VGO Element	350°C				370°C			
	Crackpr.		C23 gebr.		Crackpr.		C23 gebr.	
Versuch	I	II	I	II	I	II	I	II
C [w%]	85,6	85,5	86,6	86,3	85,7	85,9	86,5	86,3
H [w%]	12,3	12,5	12,1	12,2	12,5	12,5	12,2	12,2
N [w%]	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,7	0,5
O [w%]	1,8	1,7	0,8	1,0	1,4	1,2	0,6	1,0

Tabelle 50: Elementaranalyse der Crackpr. und S-VGO gebr. der Pyrolyse mit S-VGO

S-VGO Element	390°C			
	Crackpr.		C23 gebr.	
Versuch	I	II	I	II
C [w%]	85,9	85,9	86,6	86,6
H [w%]	12,3	12,6	11,4	12,1
N [w%]	0,4	0,4	0,4	0,5
O [w%]	1,4	1,1	1,7	0,8

5.2.4.2 Wechselwirkungen von VGO mit Fichtenholzspänen

Die elementaren Zusammensetzungen der Crackprodukte und VGO gebraucht aus den VGO Versuchen sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Tabelle 51: Elementaranalyse der Crackprodukte und VGO gebr. der Pyrolyse mit VGO

VGO Element	350°C		370°C		390°C	
	Crackpr.	VGO gebr.	Crackpr.	VGO gebr.	Crackpr.	VGO gebr.
C [w%]	86,3	87,1	86,9	86,8	86,3	87,1
H [w%]	12,7	13,0	12,9	13,0	12,8	13,0
N [w%]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
O [w%]	0,7	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0

5.2.4.3 Crackprodukte Kennzahl C20: Vergleich S-VGO mit VGO

Die Crackprodukte wurden mit der Sim Dis vermessen. Die Kennzahl C20 der Crackprodukte der beiden Wärmeträgermedien VGO und S-VGO wird in Abbildung 42 miteinander verglichen. Bei höherer Temperatur wird mehr vom Trägeröl gecrackt. Umso weniger stabil ein Trägeröl ist, umso leichter kann es gecrackt werden.

Bei 350°C haben VGO und S-VGO eine gleiche Crackrate, die Unterschiede der Ergebnisse liegen im Bereich der Messungenauigkeiten. Daher sind die beiden Wärmeträgermedien bei 350°C ähnlich stabil. Bei 370°C und 390°C ist die Kennzahl C20 für S-VGO größer. Dies ist auf die vorhandenen Schwefelverbindungen (S-S, S-C) im Trägeröl zurückzuführen. Vergleicht man die Bindungsenergien der –S-S- (264kJ/mol) und –S-C- (259kJ/mol) Bindung mit der C-C (348kJ/mol) Bindung kann man feststellen, dass die C-C Bindung deutlich stärker ist [39]. Aufgrund des größeren Anteils an Schwefelverbindungen im S-VGO ist die Crackrate höher als beim VGO.

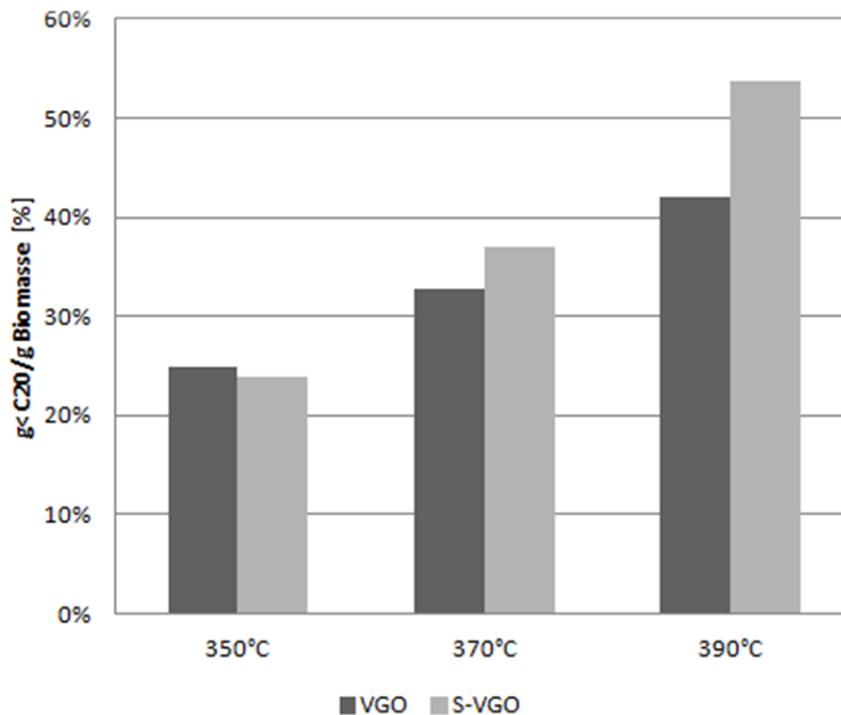


Abbildung 42: Vergleich der Kennzahl C20 der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

5.2.5 Vergleich von VGO mit S-VGO

Die Pyrolyse von Fichtenholzpellets und S-VGO werden mit der Pyrolyse von Fichtenholzspänen und VGO verglichen.

5.2.5.1 Massenbilanz

Die Anteile der einzelnen Pyrolyseprodukte in den Massenbilanzen werden miteinander verglichen.

In Abbildung 43 ist der Anteil an flüssigen CHO-Produkten dargestellt. Man kann bei VGO und S-VGO erkennen, dass mehr flüssige CHO-Produkte bei höherer Temperatur gebildet werden. Vergleicht man die beiden Wärmeträgermedien miteinander, ist der Anteil an flüssigen CHO-Produkten beim Einsatz von VGO mit Fichtenholzspänen um etwa 2-4% höher.

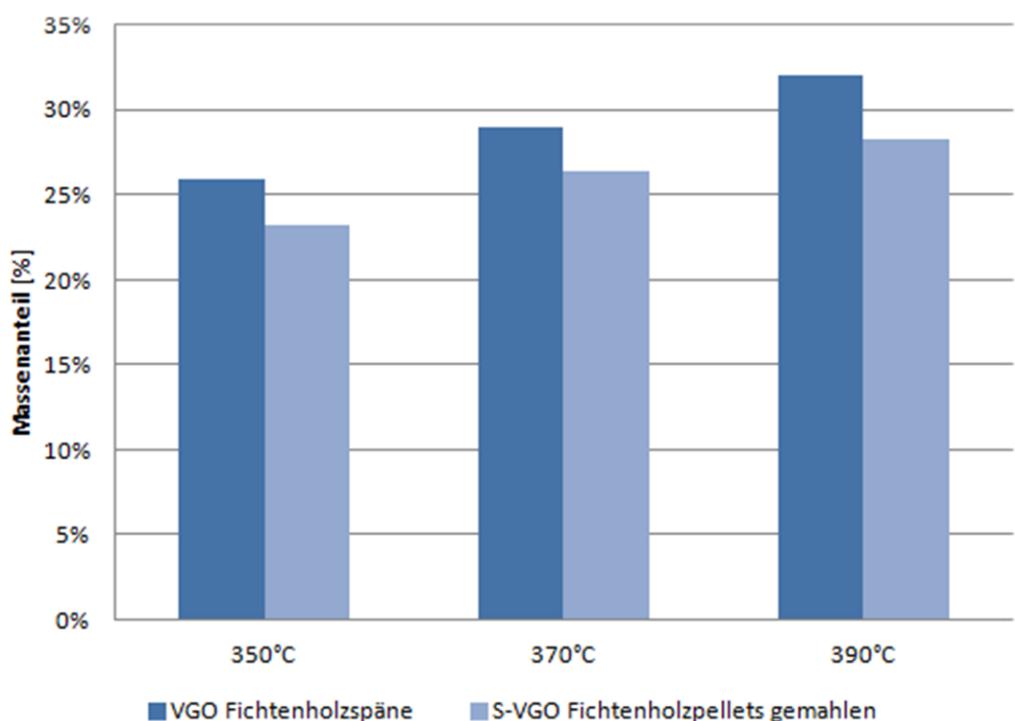


Abbildung 43: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

Abbildung 44 zeigt den Anteil an Festem Rückstand bei den Versuchen mit VGO und S-VGO. Bei beiden Medien sinkt mit steigender Temperatur der Anteil an festem Rückstand. Bei VGO mit Fichtenholzspänen ist der Anteil an festem Rückstand um etwa 1-2% niedriger als bei S-VGO mit Fichtenholzpellets, bei der jeweils gleichen Temperatur.

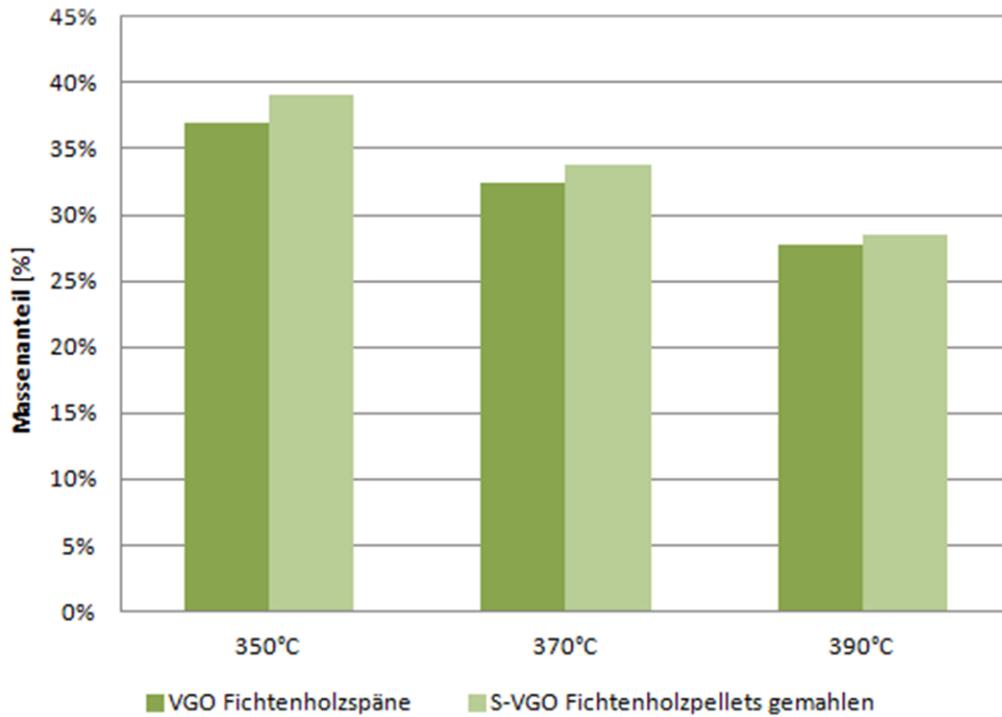


Abbildung 44: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

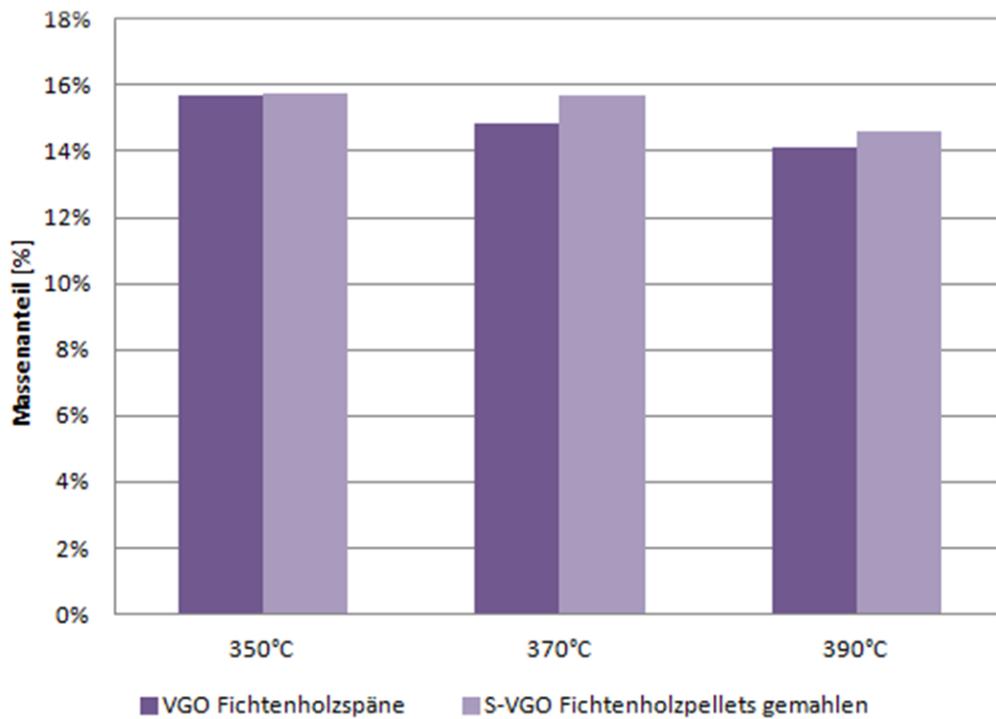


Abbildung 45: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

Das gebildete Reaktionswasser ist in Abbildung 45 dargestellt. Der Anteil an Reaktionswasser wird bei steigender Temperatur niedriger. Bei VGO kann man eine annähernd lineare Abnahme des Reaktionswassers mit der Temperatur beobachten. Bei S-VGO haben die beiden niedrigen Temperaturen, 350°C und 370°C, fast gleiche Anteile an Reaktionswasser, erst bei 390°C ist dieser Anteil niedriger.

5.2.5.2 Flüssige Produkte

Die Elementaranalysen der flüssigen Produkte sind in Abbildung 46 dargestellt. Bei steigender Temperatur nimmt der Kohlenstoffgehalt in der WPH zu, daher sinkt auch der Sauerstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt in der WPH der Pyrolyse mit VGO ist höher als der Kohlenstoffgehalt mit S-VGO. Der Sauerstoffgehalt verhält sich dementsprechend umgekehrt. Der Wasserstoffgehalt ändert sich mit der Temperatur kaum. Bei den zwei Wärmeträgermedien kann man keinen Unterschied erkennen.

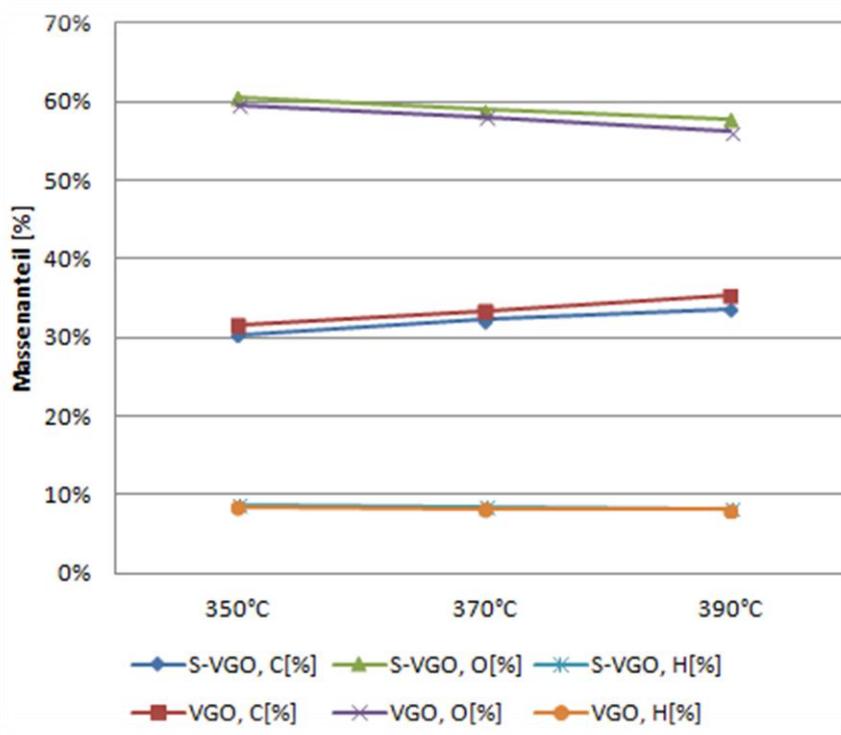


Abbildung 46: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

Der Anteil an Wasser in der WPH sinkt mit steigender Temperatur. Bei der VGO-WPH wird weniger Wasser festgestellt, im Vergleich zur WPH von S-VGO. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt. Bei höherer Versuchstemperatur ist die Verweilzeit im Reaktor verkürzt. Es entstehen mehr Crackprodukte und es wird mehr Trägeröl verdampft. Dadurch treten weniger Sekundärreaktionen auf und es wird weniger Wasser gebildet. VGO ist niedriger siedend als S-VGO, daher ist der Effekt stärker.

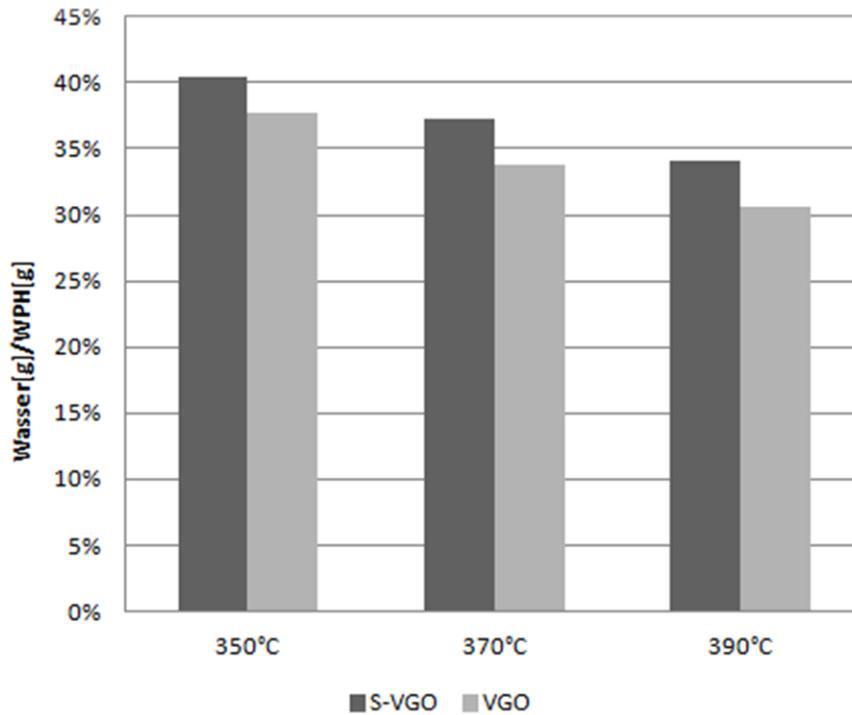


Abbildung 47: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit S-VGO und VGO

5.2.5.3 Feste Rückstände

Abbildung 48 zeigt die elementaren Zusammensetzungen des festen Rückstandes.

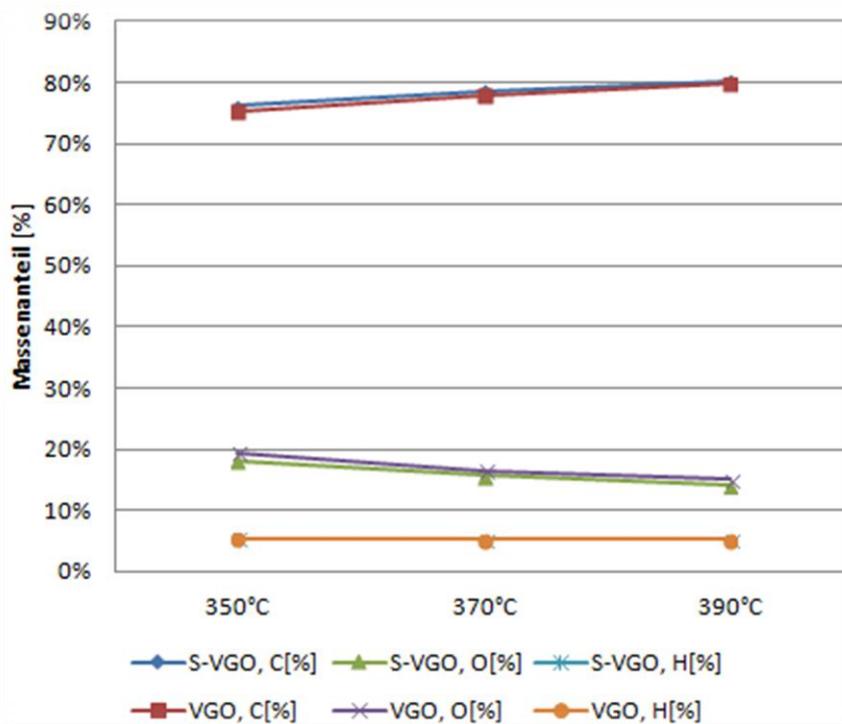


Abbildung 48: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

Die Zusammensetzung des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO und S-VGO ist annähernd gleich, es sind Abweichungen kleiner als 1% erkennbar. Der Wasserstoffgehalt ist bei jeder Temperatur gleich.

5.2.5.4 Gasförmige Produkte

In Abbildung 49 ist die Gaszusammensetzung der Pyrolyse mit VGO bei allen drei Temperaturen und S-VGO bei 390°C dargestellt. Methan wird mit höherer Versuchstemperatur stärker gebildet, da mehr gecrackt wird und mehr kleine Moleküle entstehen. Der Kohlenstoffmonoxidgehalt steigt mit höherer Temperatur, bei Kohlenstoffdioxid ist kein Trend zu erkennen. Der Sauerstoffgehalt steigt mit der Temperatur nur gering. Stickstoff berechnet sich aus den Differenzen und sinkt mit der Temperatur.

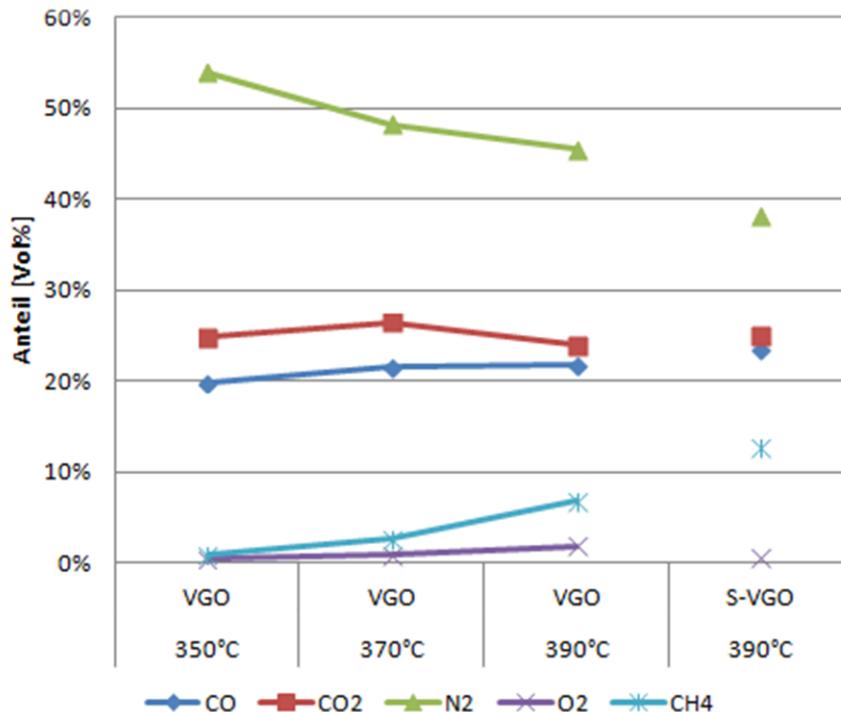


Abbildung 49: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse mit VGO und S-VGO

5.2.5.5 Zusammenfassung

Es wurde die Verwendbarkeit der zwei unterschiedlichen Wärmeträgermedien getestet. Beide Wärmeträgermedien eignen sich für die FPP. Im Vergleich zum C23 als Wärmeträgermedium ist die Verflüssigung der Biomasse bei VGO und S-VGO etwas schlechter als bei C23. Jedoch ist der Anteil an gelöster Biomasse im Trägeröl bei VGO und S-VGO wesentlich höher als bei C23. Für die bioCRACK Pilotanlage sind VGO und S-VGO besser geeignet als C23, da die Löslichkeit der Biomasse im Trägeröl höher ist. Bei der Versuchstemperatur von 390°C ist das S-VGO zu bevorzugen, da die Crackrate aufgrund der vorhandenen Schwefelverbindungen leicht höher ist [40].

6 Flüssigphasenpyrolyse demineralisierter Fichtenholzspäne

Um die Produktausbeuten in der FPP zu erhöhen, wurde die Demineralisierung der Biomasse getestet.

Es wurden jeweils Doppelversuche mit demineralisierter Biomasse bei 350°C, 370°C und 390°C mit C23 als Wärmeträgermedium durchgeführt. Die Versuchsdurchführung der FPP ist in Kapitel 4 beschrieben. Vor der Versuchsdurchführung wurde die Demineralisierung der Biomasse durchgeführt. Diese ist im folgenden Kapitel 6.1 beschrieben.

6.1 Demineralisierung der Biomasse

Zur Demineralisierung wurden die Fichtenholzspäne im Destillat einer WPH aus dem bioCRACK Prozess gekocht. Die WPH aus der bioCRACK Anlage wurde mit einem Dünnschichtverdampfer (DVK) in leicht- und schwersiedende Anteile getrennt. Das DVK ist der leichtflüchtige Anteil aus der WPH. Tabelle 52 zeigt die Versuchsparameter des Dünnschichtverdampfers. Die Zusammensetzung des DVK ist in Tabelle 53 aufgelistet.

Tabelle 52: Versuchsparameter des Dünnschichtverdampfers

Dünnschichtverdampfer	Einstellung
Temperatur	150°C
Druck	200mbar
Feed	1,2l/h

Tabelle 53: Elementaranalyse und Wassergehalt des Dünnschichtverdampferkondensats

Element	DVK
C [w%]	8,0
H [w%]	10,6
N [w%]	0,3
Wasser [w%]	83,8

Die Demineralisierung der Fichtenholzspäne wurde im FPP-Reaktor durchgeführt. Am Reaktor wurde zusätzlich ein Rohrreaktor montiert, um den Kondensationsweg zu verlängern. Da das Wärmeträgermedium einen niedrigen Siedepunkt hat, wurde der Verlust durch die lange Kondensationsstrecke gering gehalten. Die Veränderungen am Reaktor im Vergleich zum allgemeinen Versuchsaufbau in Kapitel 4.1 werden in Abbildung 50 gezeigt.

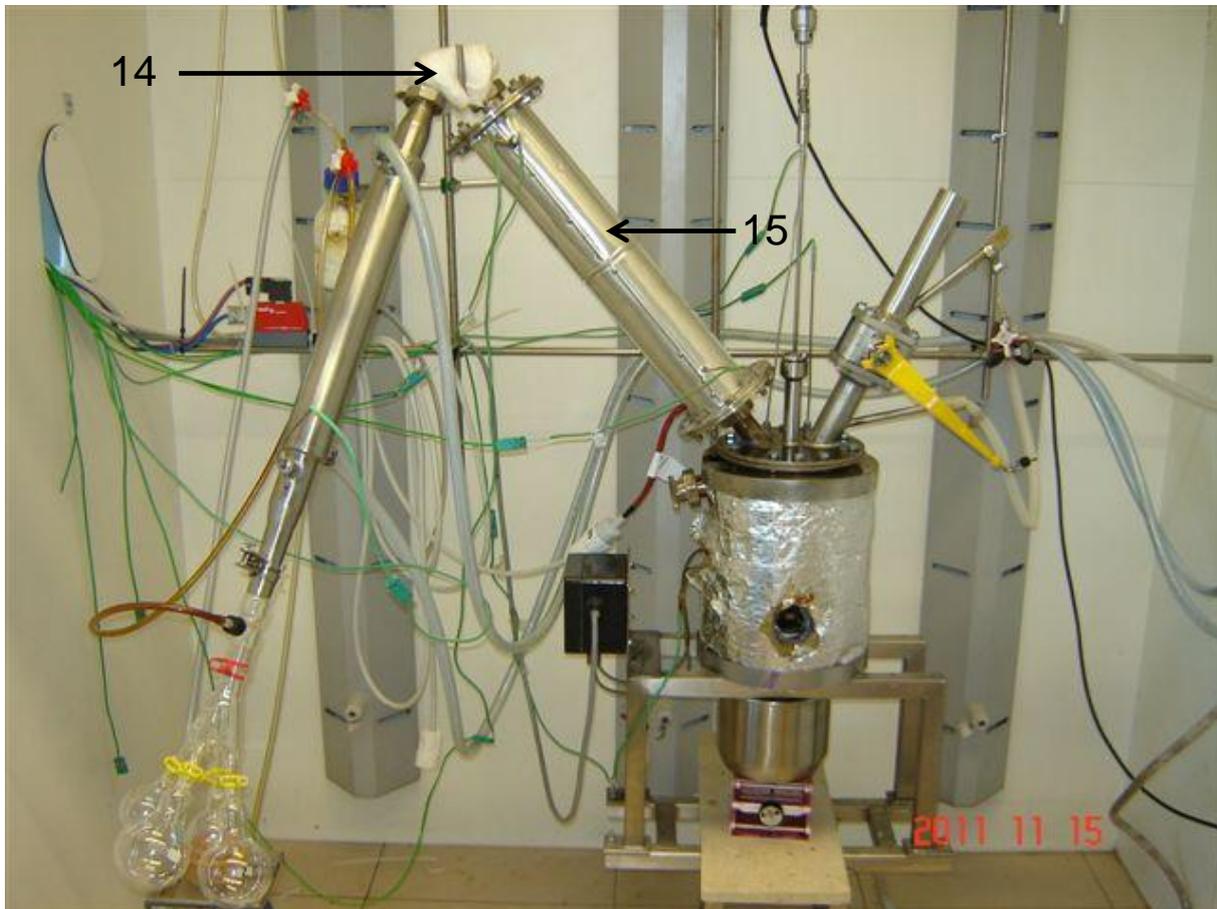


Abbildung 50: Reaktor mit Rohrreaktor

- 14) Bogen
- 15) Rohrreaktor

Vor dem Aufheizen des Reaktors wurde eine Charge mit 50-60g Fichtenholzspäne in den Reaktor gefüllt. Als Wärmeträgermedium im Reaktor wurden 800-1000g vom DVK verwendet. Die Versuchstemperatur betrug 90°C, diese wurde 2h lang gehalten. In Abbildung 51 ist die Aufzeichnung des PLS eines Versuches zur Demineralisierung der Biomasse dargestellt.

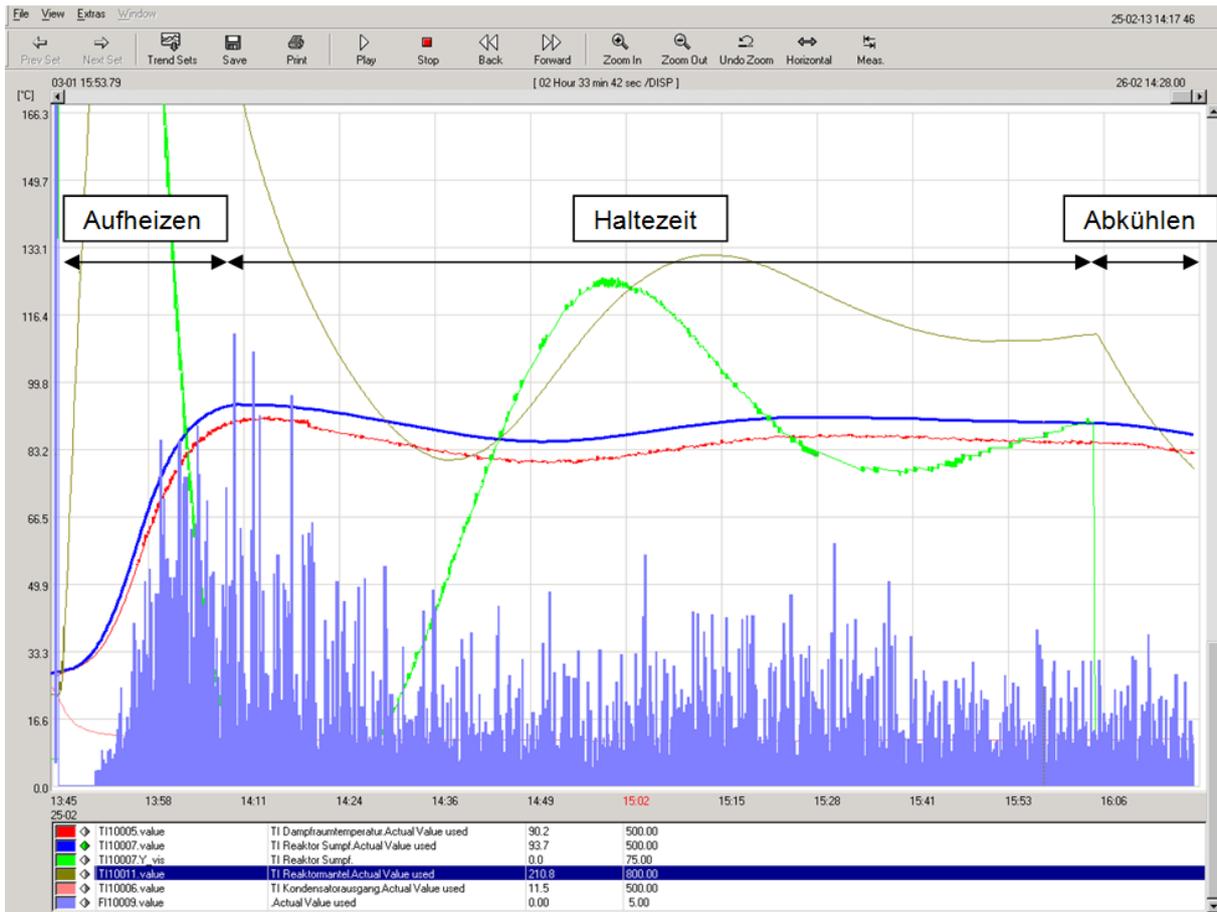


Abbildung 51: PLS Aufzeichnung der Demineralisierung der Biomasse

6.2 Verflüssigung der demineralisierten Biomasse

Die getrocknete demineralisierte Biomasse ist in Abbildung 52 dargestellt. Verglichen mit den Fichtenholzspänen ist sie dunkler und die Spitzen der Späne sind an einigen Stellen schwarz. Die elementare Zusammensetzung und der Aschegehalt sind in Tabelle 55 dargestellt. Es wurde der Mittelwert aller Chargen berechnet, als Vergleich wurden getrocknete Fichtenholzspäne angeführt.

Tabelle 54: Verwendete Biomasse

Verwendete Biomasse	
Bezeichnung	Demineralisierte Biomasse
Herstellung	aus Fichtenholzspänen

Tabelle 55: Elementaranalyse der DM-BM

Element	Demineralisierte Biomasse	Getrocknete Fichtenholzspäne
C [w%]	50,4	49,9
H [w%]	6,4	6,4
N [w%]	0,2	0,3
O [w%]	42,8	43,1
Aschegehalt [w%]	0,21	0,33



Abbildung 52: Getrocknete demineralisierte Fichtenholzspäne

6.2.1 Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 350°C

6.2.1.1 Massenbilanz

Bei der Massenbilanz wurde aus den beiden Doppelversuchen der Mittelwert berechnet, die Ergebnisse sind in Abbildung 53 zu sehen.

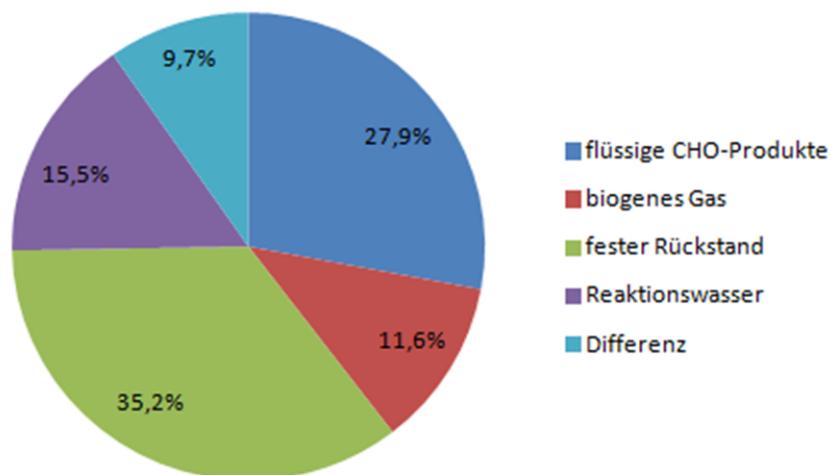


Abbildung 53: Massenbilanz der Pyrolyse bei 350°C mit DM-BM

Den größten Anteil an Produkt macht der feste Rückstand aus. Fast ein Drittel entfallen auf die flüssigen CHO-Produkte.

6.2.1.2 Flüssige Produkte

Die Elementaranalyse der WPH ist in Tabelle 56 aufgelistet.

Tabelle 56: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

Element	WPH	
	I	II
Versuch		
C [w%]	32,4	33,4
H [w%]	8,2	8,2
N [w%]	0,4	0,3
O [w%]	58,9	58,1

Die Wassergehalte der WPH sind in der Tabelle 57 dargestellt.

Tabelle 57: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

Versuch	I	II
Wasser [%]	36,3	35,2

Die WPH wurde am GC-MS analysiert und die Verbindungen qualitativ bestimmt. Über eine interne Kalibration wurden einige Verbindungen quantifiziert. In Tabelle 58 sind die mit dem GC-MS analysierten und kalibrierten Verbindungen der WPH aufgelistet.

Tabelle 58: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

Verbindung	I.Versuch	II.Versuch
	[gSubstanz/kgBM]	[gSubstanz/kgBM]
Hydroxypropanon	14,48	13,48
Furfural	5,78	5,88
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	2,99	3,07
Guaiacol	1,18	0,83
2-Methoxy-4-methylphenol	1,93	2,22
Levoglucosan	26,26	30,14

Die WPH wurde mit dem GPC vermessen. Die Ergebnisse der Molmassenverteilungen sind in Abbildung 54 dargestellt. Es sind zwei Peaks zu erkennen. Der erste bei etwa 250g/mol, der zweite Peak bei etwa 420g/mol. Etwa 90% der Moleküle haben eine Molmasse kleiner 1000g/mol.

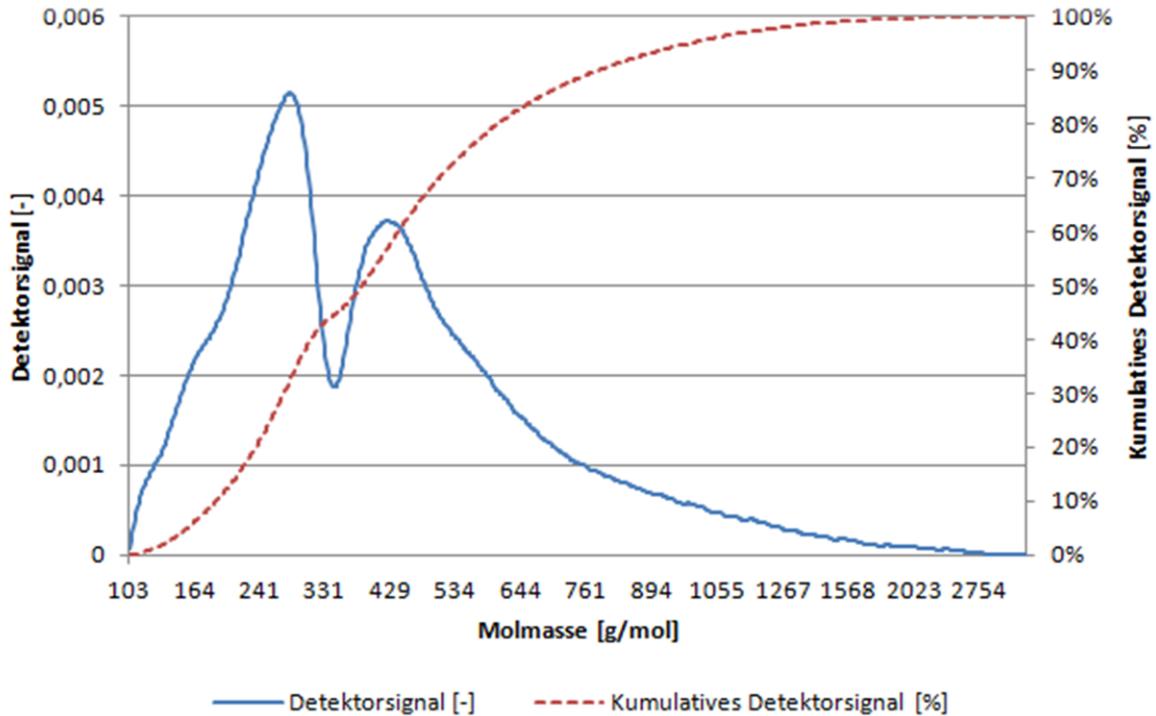


Abbildung 54: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

6.2.1.3 Fester Rückstand

Tabelle 59 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse vom festen Rückstand der Pyrolyse von DM-BM.

Tabelle 59: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

Element	Fester Rückstand	
Versuch	I	II
C [w%]	73,0	72,7
H [w%]	5,0	5,0
N [w%]	0,2	0,2
O [w%]	21,8	22,1

6.2.1.4 Gasförmige Produkte

Die durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM ist in Tabelle 60 aufgelistet.

Tabelle 60: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C

Versuch	I	II
Verbindung	Anteil [%]	Anteil [%]
CO	13,6	14,5
CO ₂	23,3	23,3
N ₂	60,0	59,8
O ₂	2,1	1,2
CH ₄	1,0	1,1

6.2.2 Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 370°C

6.2.2.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der Pyrolyse von demineralisierter Biomasse bei 370°C ist in Abbildung 55 dargestellt.

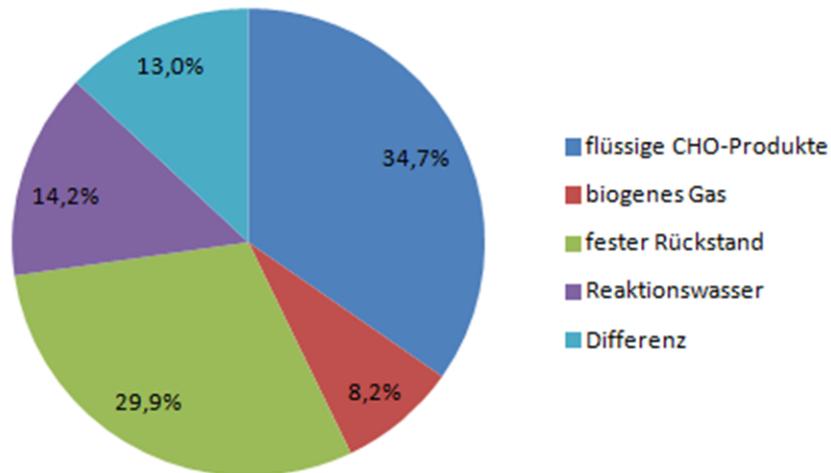


Abbildung 55: Massenbilanz der Pyrolyse bei 370°C mit DM-BM

Die flüssigen CHO-Produkte machen den größten Teil der Produkte aus, der feste Rückstand hat einen ähnlich großen Anteil. Biogenes Gas, Reaktionswasser und Differenz machen in Summe ein Drittel der Massenaufteilung aus.

6.2.2.2 Flüssige CHO-Produkte

Als flüssige CHO-Produkte wurde eine Phase, die WPH, gebildet. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 61 dargestellt.

Tabelle 61: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

Element	WPH	
	I	II
Versuch		
C [w%]	35,9	36,2
H [w%]	7,9	7,9
N [w%]	0,5	0,3
O [w%]	55,7	55,5

Der Wassergehalt der WPH wird in Tabelle 62 gezeigt.

Tabelle 62: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

Versuch	I	II
Wasser [%]	29,5	28,7

Die WPH wurde am GC-MS analysiert, die quantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 63 aufgelistet.

Tabelle 63: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

Verbindung	I.Versuch [gSubstanz/kgBM]	II.Versuch [gSubstanz/kgBM]
Hydroxypropanon	17,46	18,50
Furfural	5,38	5,52
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	4,03	4,38
Guaiacol	2,13	2,00
2-Methoxy-4-methylphenol	3,50	3,40
Levoglucosan	31,84	30,52

In Abbildung 56 ist die Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C dargestellt. Die Verteilung zeigt einen Peak bei 340g/mol und bei 450g/mol ist eine Schulter zu erkennen. Ein zweiter Peak wird vom ersten Peak überdeckt. 93% der Moleküle haben eine niedrigere Molmasse als 1000g/mol.

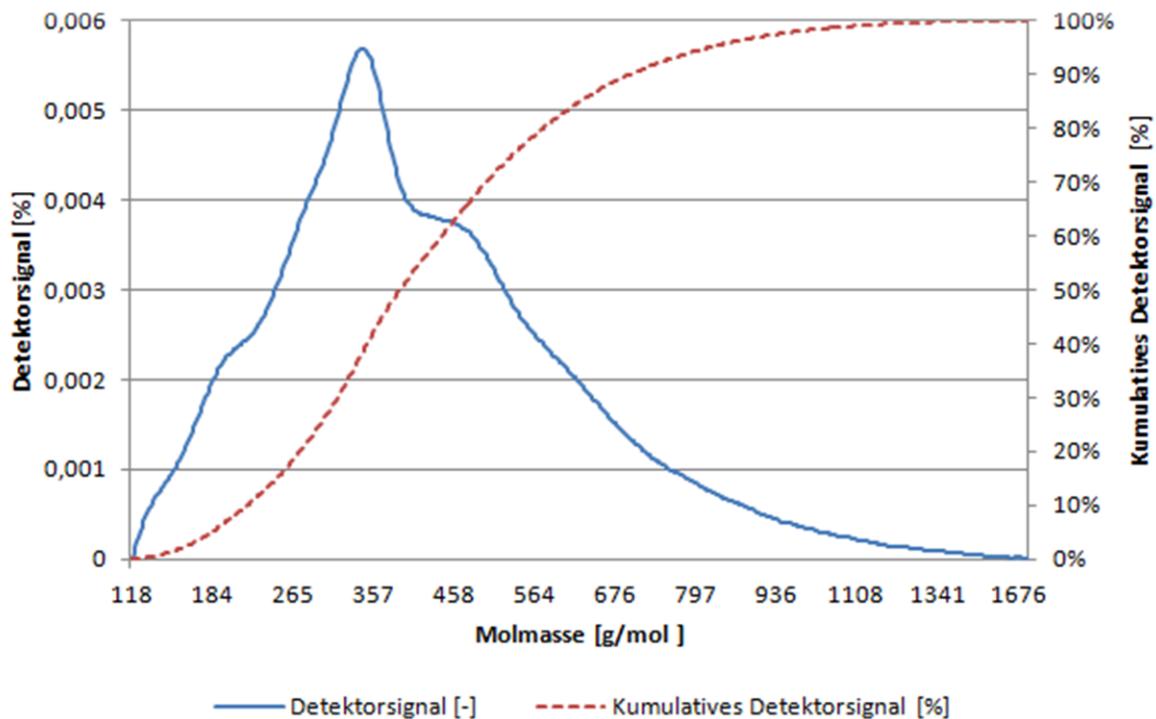


Abbildung 56: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

6.2.2.3 Fester Rückstand

Es wurde ein fester Rückstand gebildet. Dieser wurde mit der Elementaranalyse vermessen, die Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung sind in Tabelle 64 dargestellt.

Tabelle 64: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

Element	Fester Rückstand	
	I	II
Versuch		
C [w%]	75,6	75,8
H [w%]	5,1	5,1
N [w%]	0,1	0,1
O [w%]	19,3	19,0

6.2.2.4 Gasförmige Produkte

Die durchschnittliche Gaszusammensetzung während der Biomassezugabe ist in Tabelle 65 aufgelistet.

Tabelle 65: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C

Versuch	I	II
Verbindung	Anteil [%]	Anteil [%]
CO	20,3	19,2
CO₂	24,4	23,2
N₂	50,9	53,2
O₂	1,1	1,3
CH₄	3,2	3,1

6.2.3 Pyrolyse von demineralisierten Fichtenholzspänen bei 390°C

6.2.3.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C ist in Abbildung 57 dargestellt.

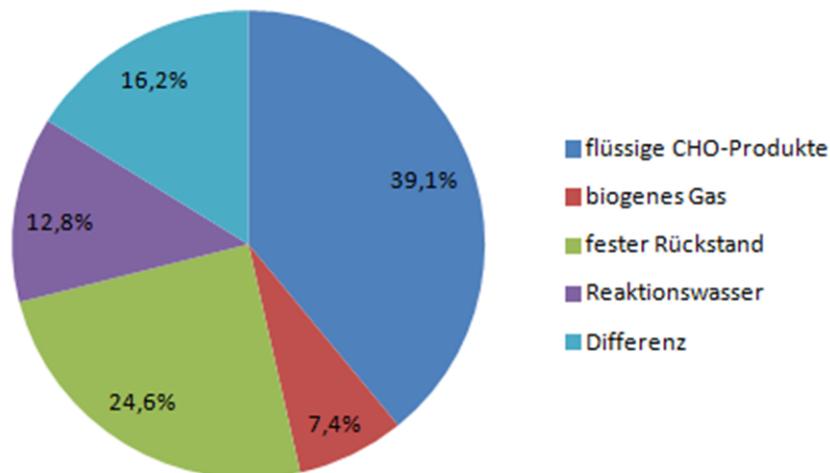


Abbildung 57: Massenbilanz der Pyrolyse bei 390°C mit DM-BM

Die Ergebnisse der beiden Doppelversuche weichen etwas stärker voneinander ab, als die Versuche bei niedrigerer Temperatur. Es wurden trotzdem Mittelwerte der Ergebnisse berechnet, da die hohe Temperatur der Grund für die größere Streuung der Werte ist. Die Reaktionsführung ist bei 390°C aufgrund von Regelproblemen und stärkerer Reaktionen im Reaktor schwieriger. Den größten Produktanteil machen ebenfalls die flüssigen CHO-Produkte aus.

6.2.3.2 Flüssige Produkte

Es wurde bei der Pyrolyse eine WPH gebildet, deren elementare Zusammensetzung in Tabelle 66 dargestellt ist.

Tabelle 66: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

Element	WPH	
	I	II
Versuch		
C [w%]	38,8	37,7
H [w%]	7,6	7,8
N [w%]	0,5	0,4
O [w%]	53,1	54,1

Der Wassergehalt der WPH ist in Tabelle 67 aufgelistet.

Tabelle 67: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

Versuch	I	II
Wasser [%]	23,5	25,9

Die WPH wurde am GC-MS analysiert, die quantitative Auswertung ist in Tabelle 68 aufgelistet. Es wurden bei den beiden Doppelversuchen bei Hydroxypropanon und Levoglucosan eine stärkere Abweichung der Konzentrationen festgestellt.

Tabelle 68: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

Verbindung	I.Versuch	II.Versuch
	[gSubstanz/kgBM]	[gSubstanz/kgBM]
Hydroxypropanon	15,43	24,04
Furfural	3,84	3,48
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	2,93	4,13
Guaiacol	1,30	1,35
2-Methoxy-4-methylphenol	2,84	2,36
Levoglucosan	47,51	26,40

Mit dem GPC wurde die Molmassenverteilung der WPH untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 dargestellt. Es ist ein Peak bei 340g/mol zu erkennen, ein zweiter Peak wird bei der Schulter bei 470g/mol vom ersten Peak überdeckt. 95% der Moleküle haben eine Molmasse unter 1000g/mol.

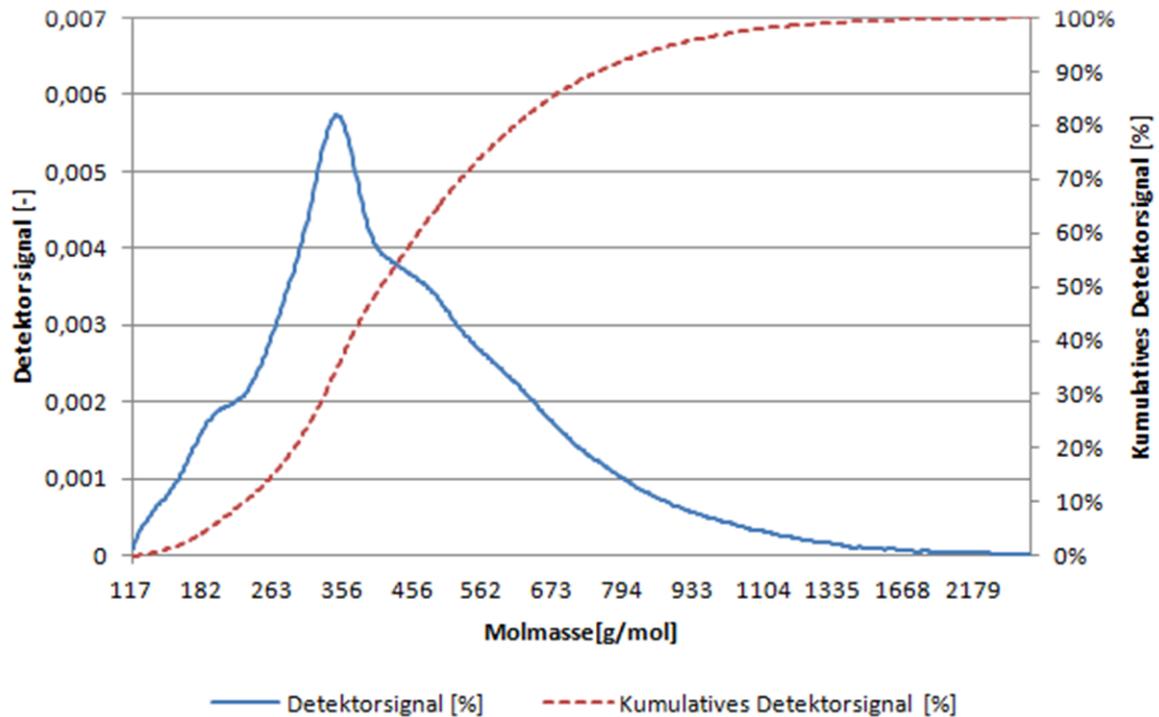


Abbildung 58: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

6.2.3.3 Fester Rückstand

Die elementare Zusammensetzung des festen Rückstandes wird in Tabelle 69 gezeigt.

Tabelle 69: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

Element	Fester Rückstand	
	I	II
Versuch		
C [w%]	76,6	77,1
H [w%]	5,0	5,2
N [w%]	0,4	0,2
O [w%]	18,1	17,6

6.2.3.4 Gasförmige Produkte

Tabelle 70 zeigt die durchschnittliche Gaszusammensetzung während der Biomassezugabe bei der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C.

Tabelle 70: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C

Versuch	I	II
Verbindung	Anteil [%]	Anteil [%]
CO	20,4	20,2
CO₂	19,7	20,7
N₂	48,8	48,9
O₂	1,3	0,7
CH₄	9,8	9,5

6.2.4 Wechselwirkungen des Trägeröls mit DM-BM

Die elementare Zusammensetzung der beiden Pyrolyseprodukte C23 gebraucht und Crackprodukte sind in Tabelle 71 und Tabelle 72 aufgelistet. Die Ergebnisse sind dem eingesetzten Wärmeträgeröl C23 sehr ähnlich.

Tabelle 71: Elementaranalyse der Crackprodukte und C23 gebraucht der DM-BM Versuche

Element Versuch	350°C				370°C			
	Crackpr.		C23 gebr.		Crackpr.		C23 gebr.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
C [w%]	85,9	85,5	86,2	86,0	85,3	85,1	85,8	85,8
H [w%]	14,2	14,2	14,2	14,3	14,4	14,3	14,4	14,1
N [w%]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3
O [w%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0

Tabelle 72: Elementaranalyse der Crackprodukte und C23 gebraucht der DM-BM Versuche

Element Versuch	390°C			
	Crackpr.		C23 gebr.	
	I	II	I	II
C [w%]	85,3	85,1	85,5	85,8
H [w%]	14,4	14,1	14,3	14,1
N [w%]	0,4	0,3	0,4	0,4
O [w%]	0,0	0,5	0,0	0,0

Zum Vergleich der Crackprodukte wurde die Kennzahl C20 berechnet, welche in Abbildung 59 dargestellt ist. Mit dem Anstieg der Temperatur werden mehr Produkte gecrackt und geschleppt, daher steigt auch die Kennzahl C20.

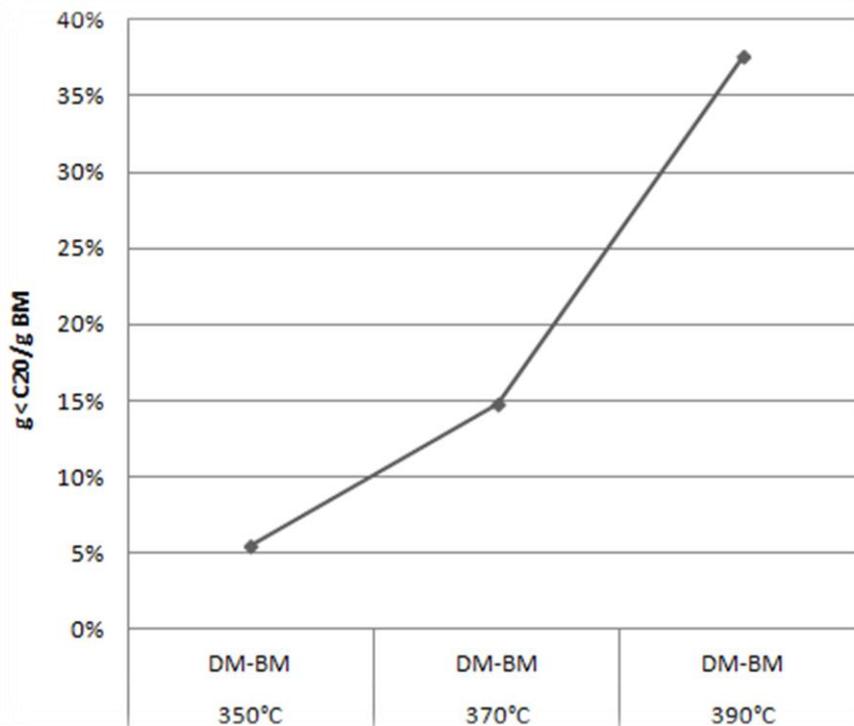


Abbildung 59: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von DM-BM

In Abbildung 60 die Crackprodukte der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne bei den drei Versuchstemperaturen miteinander verglichen. Mit steigender Temperatur wird die Kennzahl C20 bei beiden Einsatzstoffen höher. Bei größerer Temperatur zerfallen die langkettigen Kohlenwasserstoffe schneller und häufiger in kleinere Moleküle. Vergleicht man die beiden Biomassen miteinander, ist die Kennzahl C20 bei der DM-BM etwas höher als bei den Holzspänen.

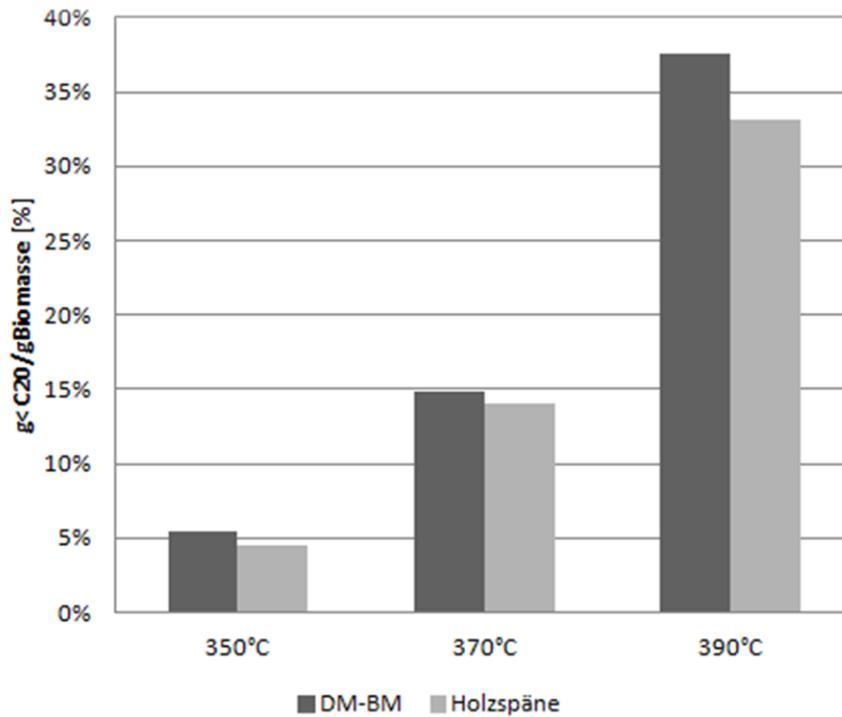


Abbildung 60: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

Die Kennzahl C20 wurde im Arrhenius Plot in Abbildung 61 gegen die Zeit aufgetragen. Die Trendlinien der beiden Biomassen sind sehr ähnlich.

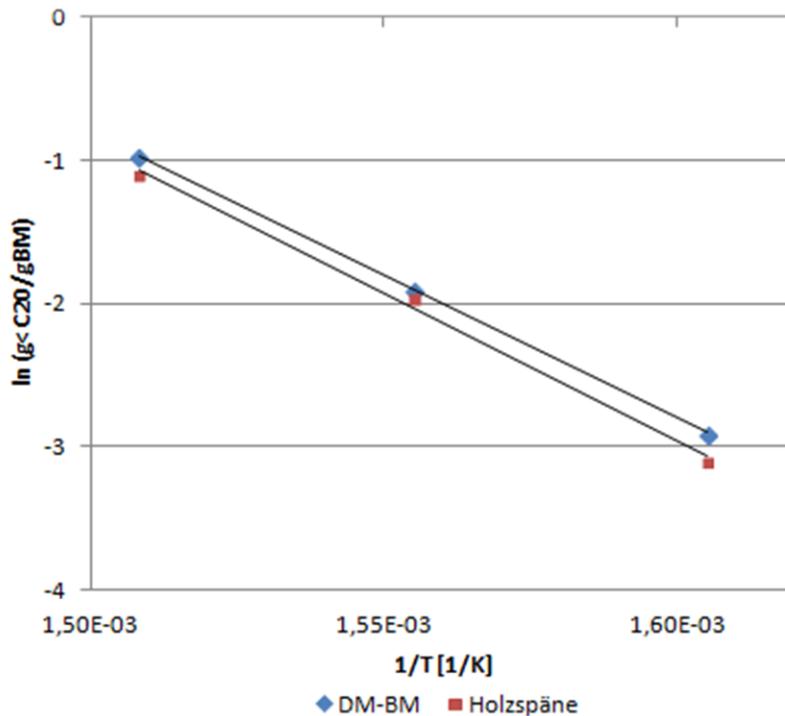


Abbildung 61: Kennzahl C20 im Arrhenius Plot aufgetragen

Die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor sind in Tabelle 73 aufgelistet. Die Ergebnisse weichen nur gering voneinander ab. Die ähnlichen Ergebnisse zeigen, dass der Abbaumechanismus des Trägeröls unabhängig von der eingesetzten Biomasse ist. Die Zusammensetzungen und Mengen der Produkte verändern sich bei unterschiedlichen Einsatzstoffen, die Kennzahl C20 bleibt nahezu unverändert. Die Crackrate ist somit vor allem von der Versuchstemperatur abhängig.

Tabelle 73: Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor

Biomasse	Aktivierungsenergie	Frequenzfaktor
Demineralisierte Biomasse	165 [kJ/mol]	$2,22 \cdot 10^9$ [1/s]
Holzspäne	172 [kJ/mol]	$6,85 \cdot 10^9$ [1/s]

6.2.5 Vergleich der Temperaturvariation der Pyrolyse von DM-BM mit der Pyrolyse von Holzspänen

Die Pyrolyse von DM-BM wird mit der Pyrolyse von Holzspänen verglichen [40].

6.2.5.1 Massenbilanz

Die Anteile der einzelnen Produkte aus den Massenbilanzen der Pyrolyse von DM-BM werden mit den Produkten der Pyrolyse von Holzspänen verglichen.

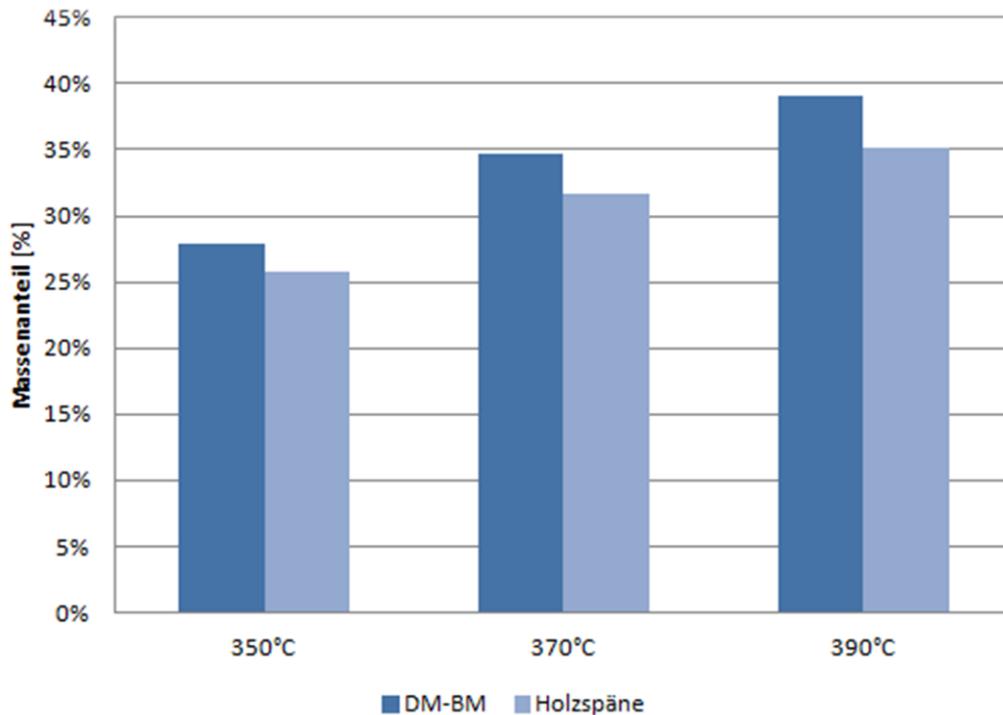


Abbildung 62: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

In Abbildung 62 ist der Anteil an flüssigen CHO-Produkten dargestellt. Man kann bei beiden Einsatzstoffen erkennen, dass bei höherer Temperatur mehr flüssige CHO-Produkte gebildet werden. Vergleicht man bei gleicher Temperatur die beiden Biomassen miteinander, kann man erkennen, dass der Anteil an flüssigen CHO-Produkten bei der DM-BM um etwa 2-4% höher ist.

Der Anteil an festem Rückstand ist in Abbildung 63 dargestellt. Man kann einen Trend erkennen. Je höher die Temperatur ist, desto kleiner ist der Anteil an festem Rückstand. Vergleicht man die beiden Einsatzstoffe, ist der Anteil an festem Rückstand bei 350°C und 390°C bei der DM-BM kleiner. Bei 370°C sind die Ergebnisse gleich.

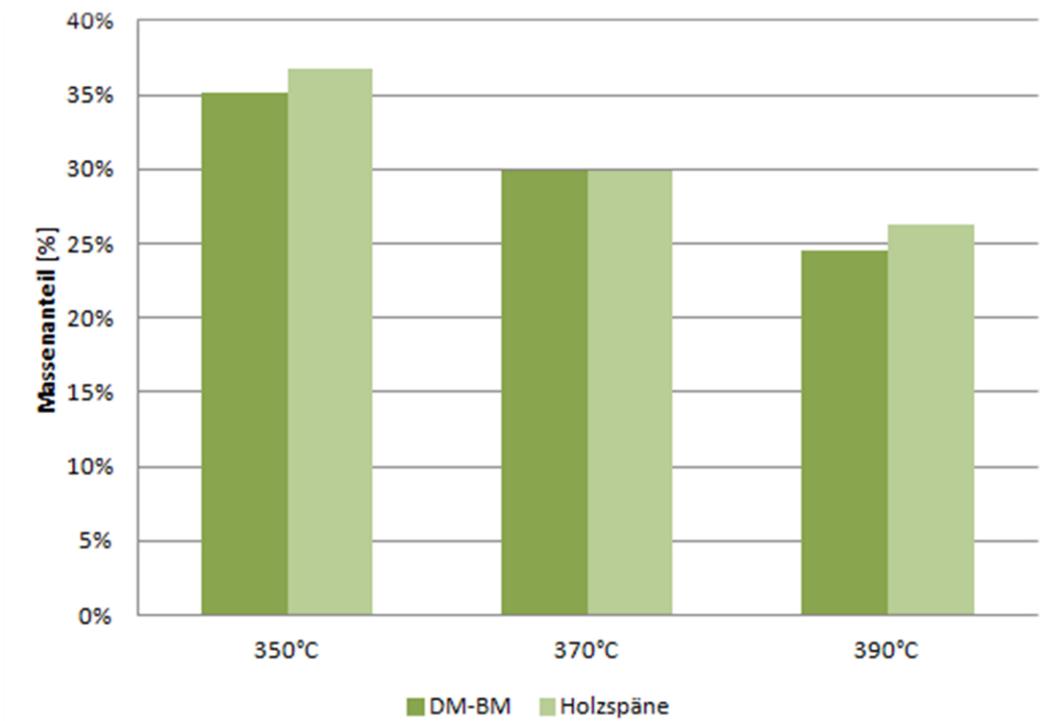


Abbildung 63: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM und Holzspänen

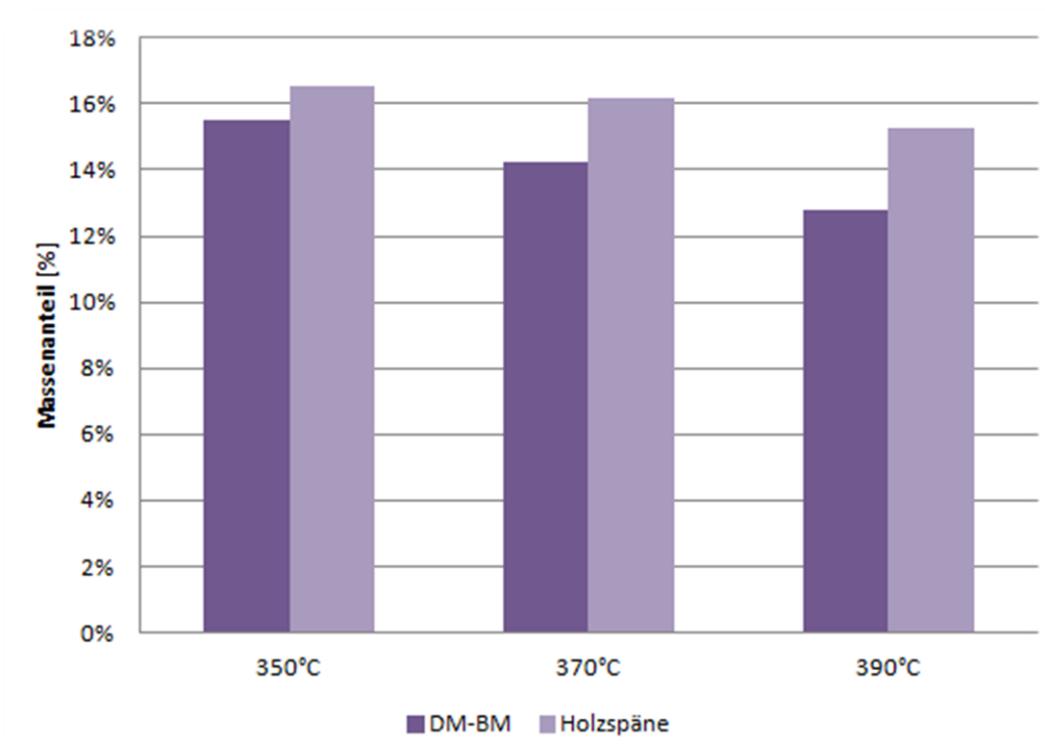


Abbildung 64: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

In Abbildung 64 ist der Anteil an Reaktionswasser der Pyrolyse zu sehen. Bei höherer Temperatur wird der Anteil an Reaktionswasser niedriger. Vergleicht man die beiden Biomassen bei gleicher Temperatur miteinander zeigt sich, dass bei der Pyrolyse von DM-BM weniger Reaktionswasser gebildet wird. Bei der DM-BM erkennt man, dass bei höherer Temperatur weniger Reaktionswasser gebildet wird. Da dieser Effekt bei den Holzspänen nur leicht auftritt wird vermutet, dass die Salze Sekundärreaktionen zur Verkohlung katalysieren. Nach dem Demineralisieren der Holzspäne, treten weniger Sekundärreaktionen auf, bei denen Wasser aufgrund von Kondensationsreaktionen gebildet wird. Daher wird auch weniger Reaktionswasser beobachtet.

6.2.5.2 Flüssige Produkte

In Abbildung 65 sind die Elementaranalysen der WPH dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt steigt mit steigender Temperatur, der Sauerstoffgehalt sinkt. Bei der DM-BM ist der Kohlenstoffgehalt etwas höher als bei den Holzspänen, der Sauerstoffgehalt dagegen ist bei der DM-BM niedriger.

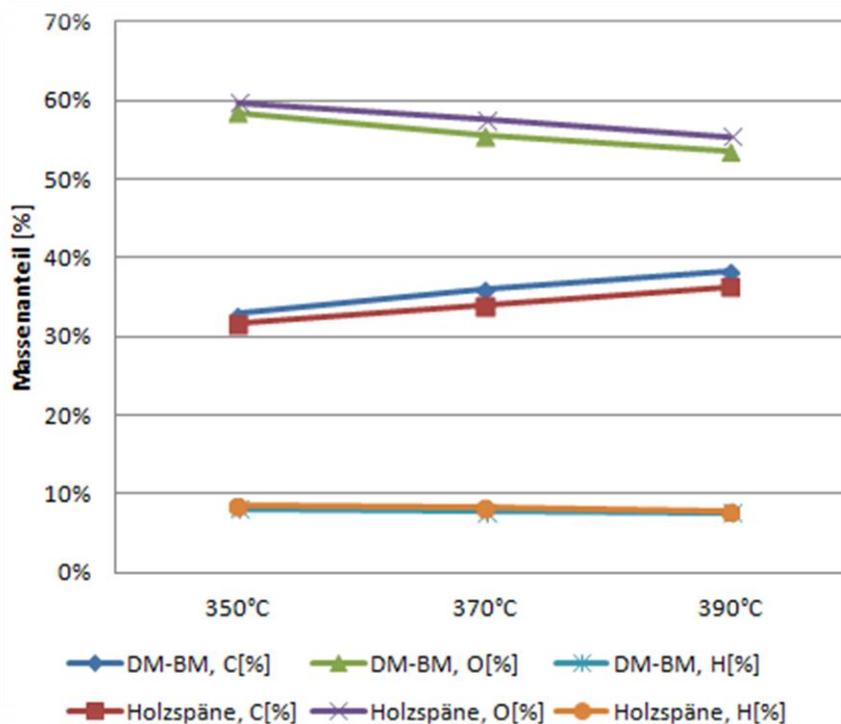


Abbildung 65: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

Der Wassergehalt in der WPH ist in Abbildung 66 dargestellt. Bei den Versuchen mit DM-BM wurde im Vergleich zu den Holzspänen bei allen Temperaturen weniger Wasser in der WPH gefunden. Dies zeigt, dass bei der demineralisierten Biomasse weniger Sekundärreaktionen auftreten, die Wasser produzieren. Generell wird bei höherer Temperatur weniger Wasser in der WPH gebildet.

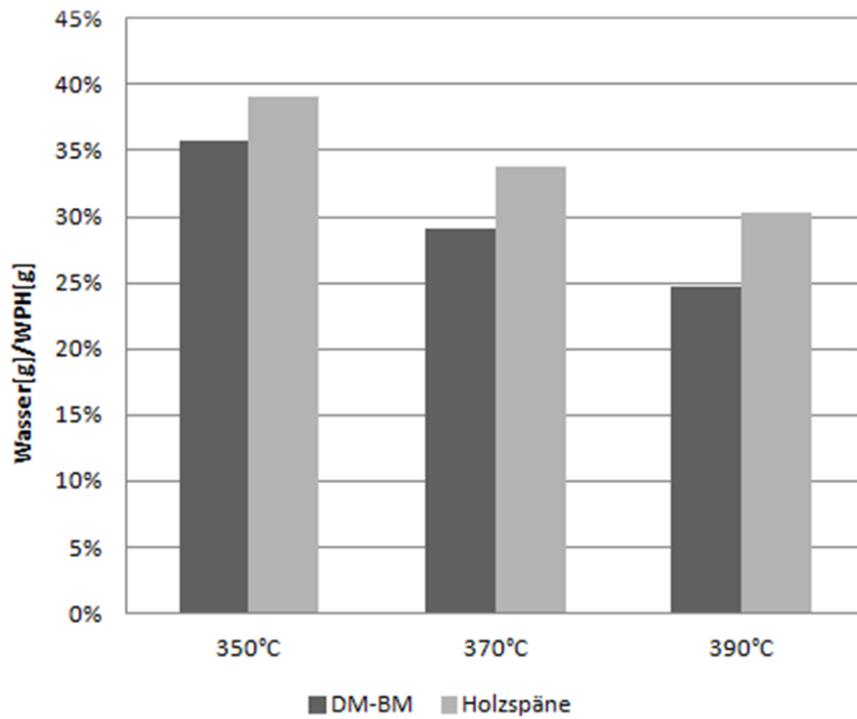


Abbildung 66: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

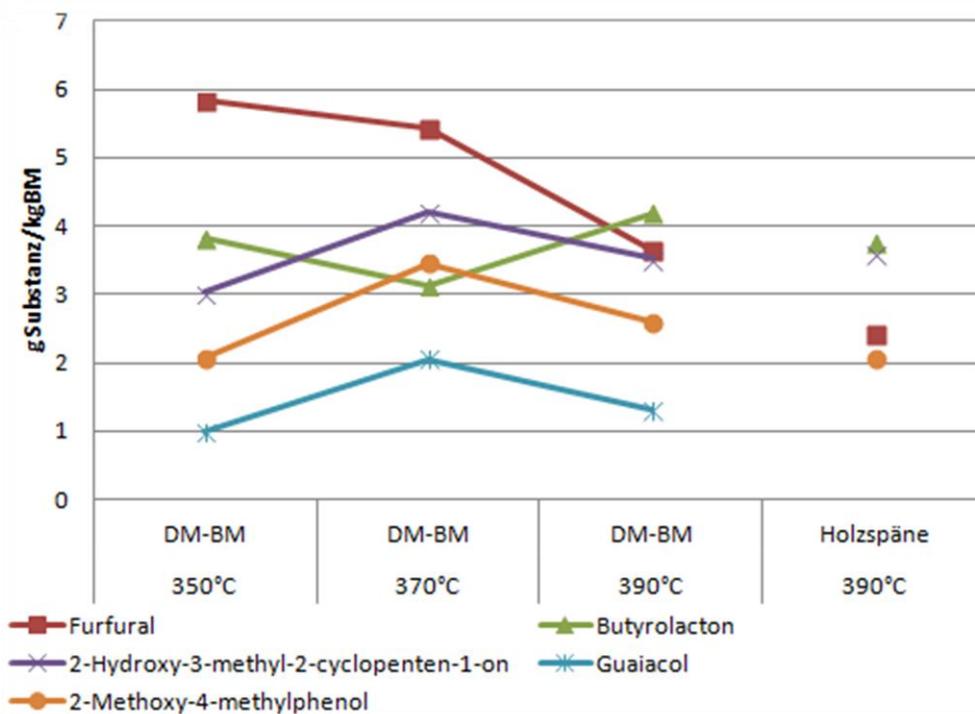


Abbildung 67: GC-MS Ergebnisse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

Die WPH der DM-BM und der Holzspäne wurde am GC-MS analysiert. Die Ergebnisse der quantifizierten Verbindungen, die in kleineren Konzentrationen in den Proben vorhanden waren, sind in Abbildung 67 dargestellt. Es kann ein Trend bei Furfural festgestellt werden. Bei steigender Temperatur sinkt der Furfuralgehalt. Die anderen Verbindungen verändern sich nicht mit der Temperatur, sondern streuen um einen Mittelwert. Vergleicht man die beiden Einsatzstoffe bei 390°C zeigt sich, dass bei der Pyrolyse von Holzspänen eine kleinere Menge Furfural gebildet wird. Die anderen Verbindungen sind bei der Pyrolyse von DM-BM in der WPH vergleichbar konzentriert wie bei der Pyrolyse von Holzspänen.

Hydroxypropanon und Levoglucosan sind in größeren Konzentrationen vorhanden, deshalb sind diese separat in Abbildung 68 dargestellt. Bei höherer Temperatur steigt die Konzentration an Levoglucosan. Vergleicht man die Biomassen miteinander, wird bei der Pyrolyse von DM-BM mehr als doppelt so viel Levoglucosan gebildet wie bei der Pyrolyse von Holzspänen. Dieser Effekt, der durch das Vorbehandeln der Biomasse ausgelöst wird, wurde in Kapitel 2.1.6 beschrieben. Die Konzentration an Hydroxypropanon ist bei der DM-BM niedriger als bei den Holzspänen, der Gehalt steigt mit der Temperatur an. Es wird weniger Levoglucosan, ein Abbauprodukt der Zellulose, zu Hydroxypropanon abgebaut [41].

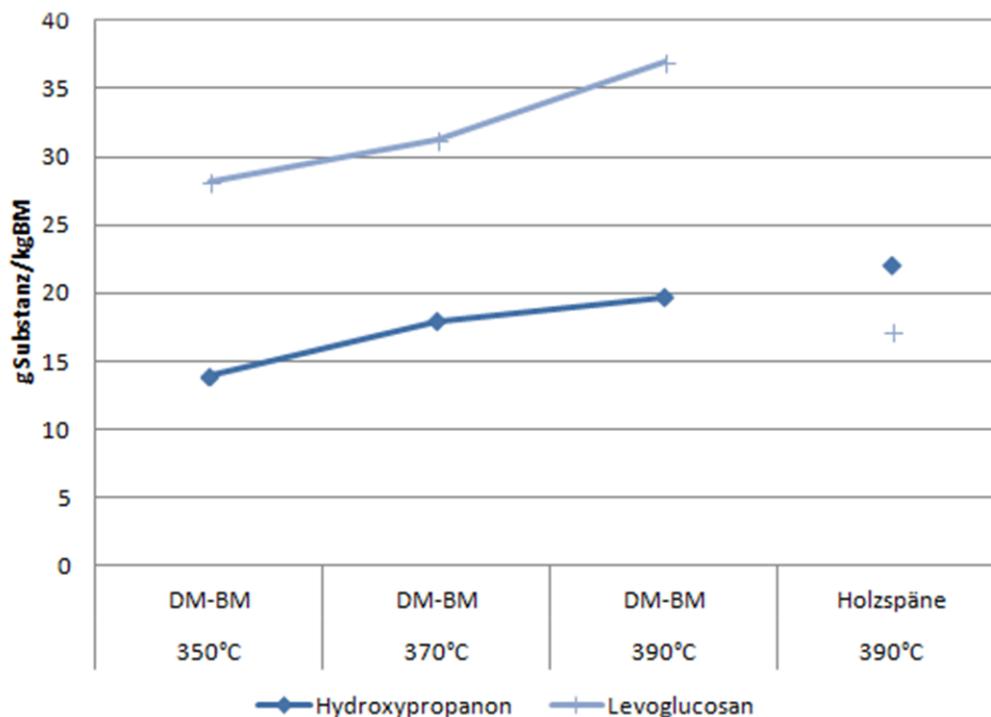


Abbildung 68: GC-MS Ergebnisse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

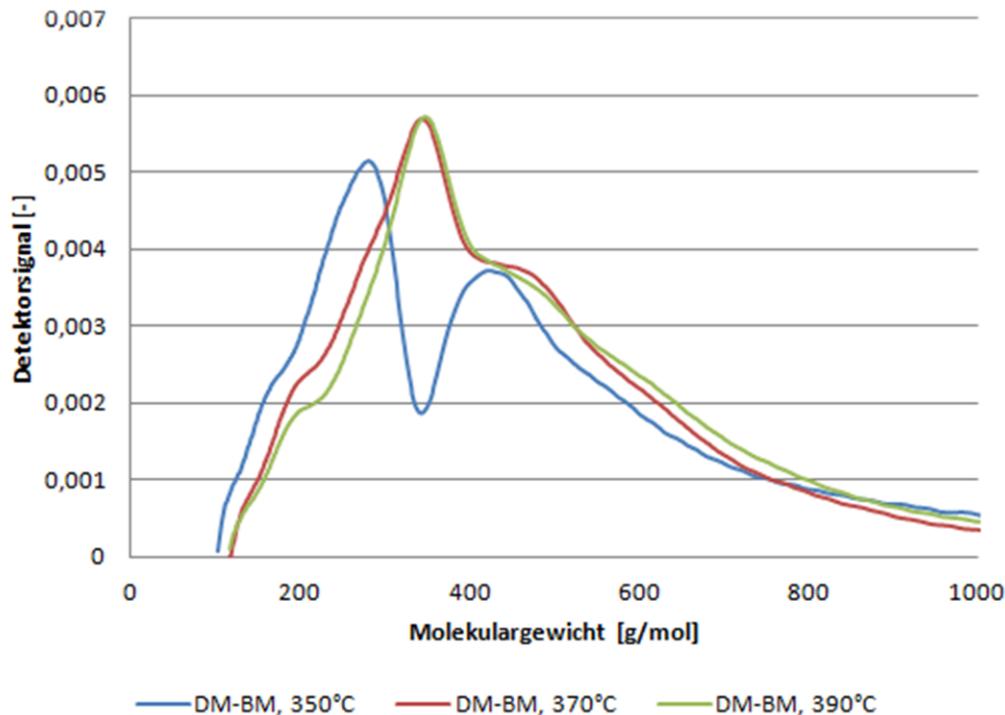


Abbildung 69: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

Die Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM ist in Abbildung 69 dargestellt. Bei 370°C und 390°C sind die Verteilungskurven sehr ähnlich, es gibt einen Peak, dieser ist annähernd bei der gleichen Molmasse. Die Verteilung der Molmasse bei 350°C hat zwei Peaks, der erste Peak ist in Richtung kleinerer Molmassen verschoben. Aufgrund der größeren Menge an kleinen Molekülen bei 370°C und 390°C ist der zweite Peak, der bei 350°C noch deutlich erkennbar ist, überdeckt. Es ist nur mehr ein Schulterpeak zu sehen. Bei höherer Temperatur werden mehr kleine Moleküle gebildet, bei 350°C sind 90% kleiner als 1000g/mol, bei 390°C sind es 95%. Dies zeigt, dass bei höherer Temperatur weniger Sekundärreaktionen, die Teer bilden, stattfinden. Die Moleküle haben eine kürzere Verweilzeit im Reaktor, weil ein größeres Gasvolumen entsteht. Daher werden die Moleküle sehr schnell aus dem Reaktor ausgetragen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des festen Rückstandes sind in Abbildung 70 zu sehen. Beim Kohlenstoffgehalt kann man einen leichten Anstieg mit steigender Temperatur erkennen. Der Gehalt an Sauerstoff sinkt dagegen wieder leicht. Die elementaren Zusammensetzungen bei der DM-BM sind etwa gleich wie den Holzspänen.

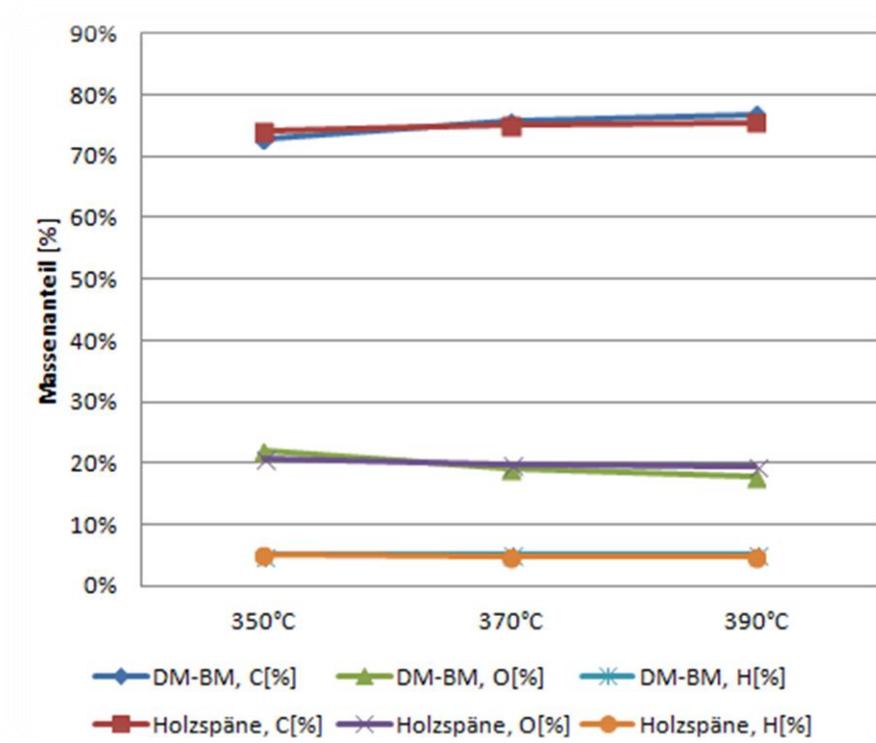


Abbildung 70: Elementaranalyse des fester Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne

6.2.5.3 Zusammenfassung

Die Demineralisierung der Biomasse eignet sich für die FPP. Bei der Pyrolyse von DM-BM werden eine bessere Biomasse-Verflüssigung mit einem höheren Anteil der flüssigen CHO-Produkte und eine geringere Verkohlung beobachtet. Für spezifische Anwendungen wie zum Beispiel der Gewinnung von Levoglucosan kann es verwendet werden. Der Einsatz der demineralisierten Biomasse in der bioCRACK Anlage würde einen großen technischen Aufwand hervorrufen, da zusätzliche Unit Operations in der Anlage für die Demineralisierung hinzugefügt werden müssten. Die Wirtschaftlichkeit müsste erst überprüft werden. Zur Chemikalienproduktion eignet sich die Demineralisierung in der bioCRACK Pilotanlage nicht, da es der Treibstoffproduktion vermutlich nicht dient.

7 Polymerisation der flüssigen CHO-Produkte

Es wurde beobachtet, dass die WPH bei Lagerung nicht stabil ist. Analysen der WPH über einen längeren Zeitraum konnten Veränderungen der WPH feststellen. Vor allem in den ersten Wochen konnte eine Alterung der WPH beobachtet werden, bei der sich eine Molmassenvergrößerung der Komponenten zeigt [42]. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde versucht, den Polymerisationsvorgang zu beschleunigen.

Um eine größere WPH-Menge für die Polymerisationsexperimente bereit zu stellen, wurden sieben Versuche, wie in Abschnitt 4 beschrieben, bei 390°C mit Holzspänen durchgeführt. Insgesamt wurde eine Menge von 200g WPH produziert. 390°C wurden für die Pyrolyse gewählt, weil bei hoher Temperatur mehr WPH gebildet wird. Die Experimente wurden miteinander verglichen um die Reproduzierbarkeit darstellen zu können. Darüber hinaus wurden Polymerisationsexperimente mit der WPH aus der bioCRACK Pilotanlage durchgeführt, wie in Tabelle 74 gezeigt wird.

Tabelle 74: Bezeichnung und Herkunft der WPH für die Polymerisationsexperimente

Bezeichnung	Herkunft
WPH	aus der Laboranlage mit C23 pyrolysiert
WPH bioCRACK	aus der bioCRACK Pilotanlage mit S-VGO pyrolysiert

7.1 Massenbilanz der Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C

Die Massenbilanz der sieben Versuche sind in Abbildung 71 dargestellt. Man kann erkennen, dass die Versuche sehr ähnliche Ergebnisse aufweisen. Von Versuch 4 auf Versuch 5 kann man einen Sprung bei den flüssigen CHO-Produkten und fester Rückstand erkennen. Dies ist auf Regelprobleme bei hoher Temperatur, ausgehend vom PLS, zurückzuführen.

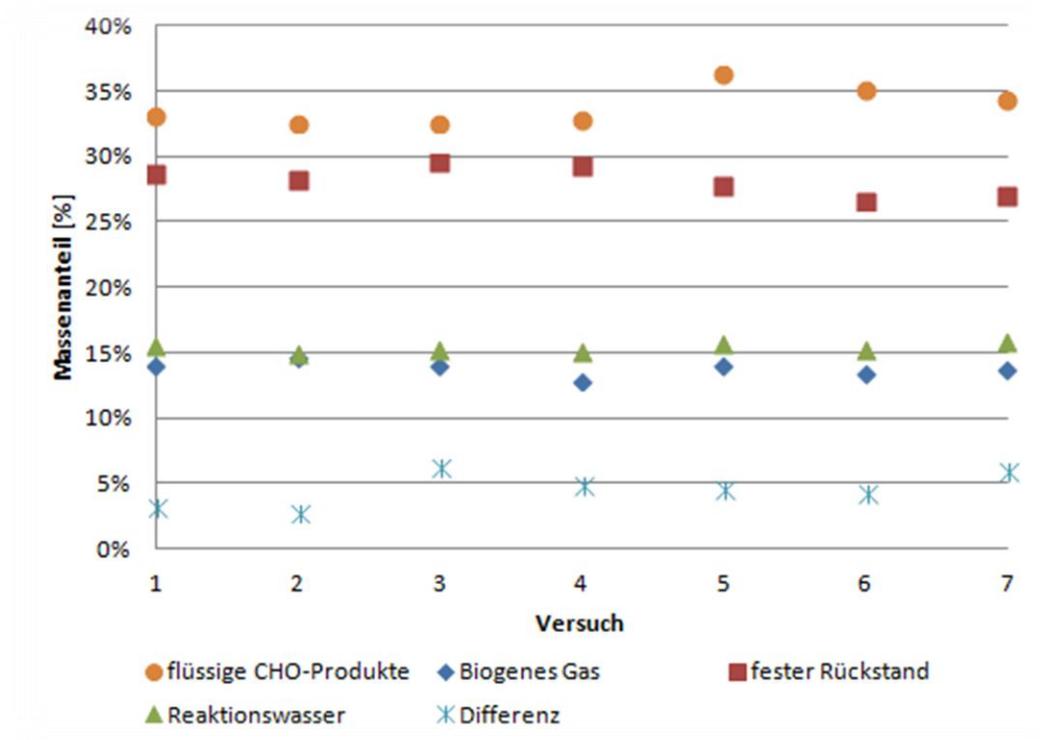


Abbildung 71: Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C

Die Mittelwerte der Experimente und die Standardabweichungen sind in Tabelle 75 aufgelistet.

Tabelle 75: Mittelwert und Standardabweichung der Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C

	Mittelwert [%]	Standardabweichung [%]
Flüssige CHO-Produkte	33,8	1,3
Biogenes Gas	13,9	0,5
Fester Rückstand	28,2	1,0
Reaktionswasser	15,4	0,3
Differenz	4,6	1,2

Der Wassergehalt der WPH ist in Tabelle 76 dargestellt. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar, es gibt nur eine geringe Abweichung vom Mittelwert.

Tabelle 76: Wassergehalt der WPH der Pyrolyseversuche für die Polymerisation

Versuch	Wassergehalt [%] [g Wasser/g WPH]
1	31,9
2	31,4
3	32,0
4	31,5
5	30,3
6	30,3
7	31,5
Mittelwert	31,3
Standardabweichung	0,7

7.2 Dialyseversuche

Mit der WPH wurden drei verschiedene Dialyseversuche durchgeführt. Parallel wurden drei Versuche mit der WPH aus der bioCRACK Pilotanlage durchgeführt.

7.2.1 Versuchsdurchführung

Für die Dialyse wurde die WPH in einen Dialyseschlauch (MWCO=14000) gefüllt und mit Klammern verschlossen (Abbildung 72). Dieser Schlauch wurde dann für mehrere Wochen in destilliertes Wasser gelegt. Das destillierte Wasser wurde immer wieder gewechselt. Nach dem Dialysieren wurden die Proben abfiltriert und gefriergetrocknet. Vom gebildeten Rückstand wurde die Molmassenverteilung am GPC bestimmt.



Abbildung 72: WPH vor dem Dialysieren im Dialyseschlauch

7.2.2 Dialyse der WPH

Es wurde die WPH mehrere Wochen lang dialysiert. Tabelle 77 zeigt die Bilanz der Dialyse der WPH.

Tabelle 77: Bilanz der Dialyse der WPH

Einwaage WPH	Getrockneter Feststoff	Ausbeute
30,46g	2,49g	8,2%

Der gefriergetrocknete Feststoff ist in Abbildung 73 dargestellt, die Ausbeute ist 8,2%.



Abbildung 73: Gefriergetrockneter Feststoff der Dialyse der WPH

Der Feststoff wurde mit dem GPC vermessen, die Molmassenverteilung ist in Abbildung 74 dargestellt. Zusätzlich ist die Verteilung der unbehandelten WPH abgebildet. Die Molekülgröße wird durch die Dialyse in den Bereich größerer Molmassen verschoben. Bei den kumulativen Auftragungen kann man diesen Effekt erkennen.

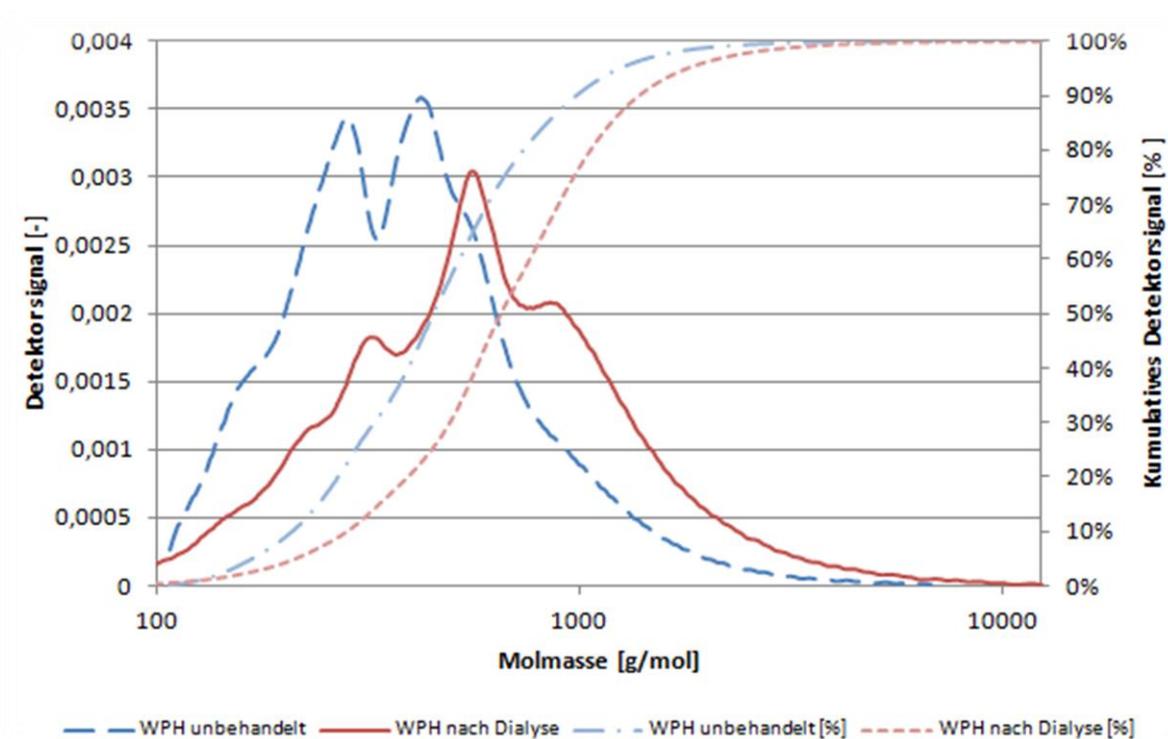


Abbildung 74: Molmassenverteilung der dialysierten WPH

7.2.3 Thermische Vorbehandlung der WPH und Dialyse

Die WPH wurde zuerst in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler gekocht, der Versuchsaufbau ist in Abbildung 75 dargestellt.



Abbildung 75: Versuchsaufbau der thermischen Vorbehandlung der WPH

Der Kochvorgang bei Normaldruck und 90°C dauerte zwei Stunden, danach wurde die WPH dialysiert und gefriergetrocknet.

Tabelle 78: Bilanz der thermisch vorbehandelten und dialysierten WPH

Einwaage WPH	Getrockneter Feststoff	Ausbeute
23,9g	2,24g	9,4%

In Tabelle 78 zeigt die Bilanz der thermischen Vorbehandlung und Dialyse der WPH. Der gefriergetrocknete Feststoff der WPH ist in Abbildung 76 zu sehen.



Abbildung 76: Gefriergetrockneter thermisch vorbehandelter und dialysierter Feststoff der WPH

Die Molmassenverteilung der thermisch behandelten WPH vor und nach der Dialyse ist in Abbildung 77 dargestellt. Der Bereich der kleinen Moleküle fällt nach der Dialyse weg, die Molekülgrößen verschieben sich zu größeren Molmassen. Anhand der kumulativen Molmassenverteilung kann man die Verschiebung hin zu größeren Molmassen nach der Dialyse ebenso erkennen.

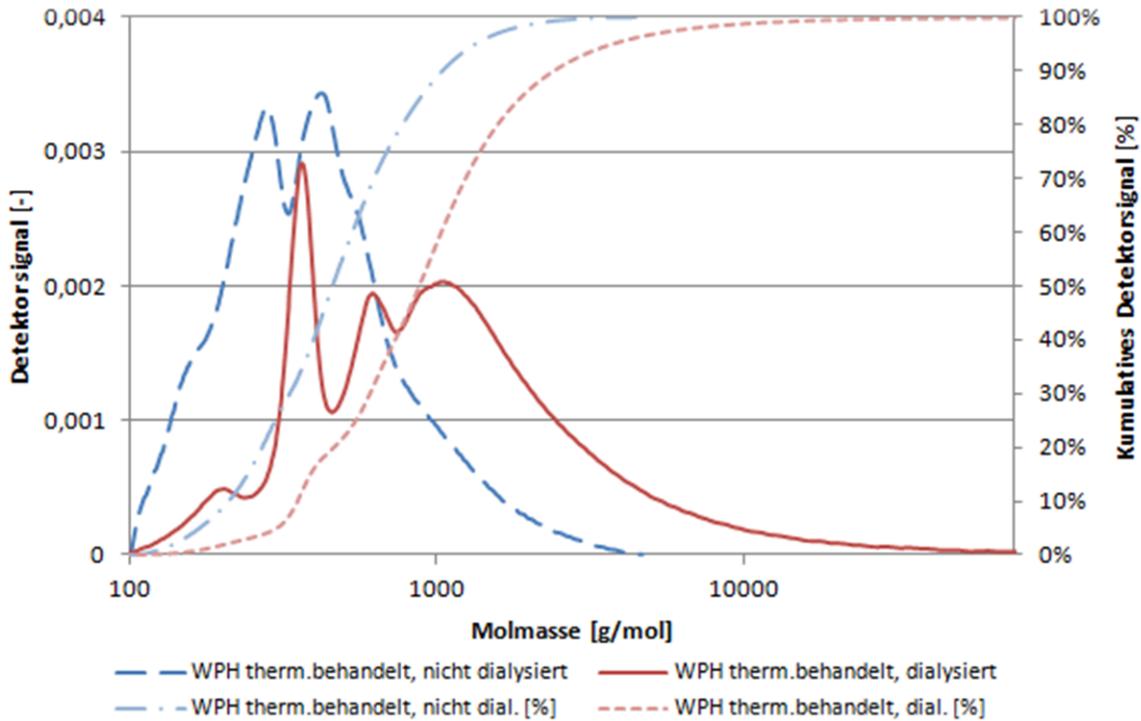


Abbildung 77: Molmassenverteilung der thermisch vorbehandelten und dialysierten WPH

7.2.4 Thermische Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse

Der Versuchsaufbau für diesen Versuch ist in Abbildung 78 dargestellt. Der Aufbau ist gleich wie bei Kapitel 7.2.3. Zusätzlich wurde die WPH mit Luft begast.

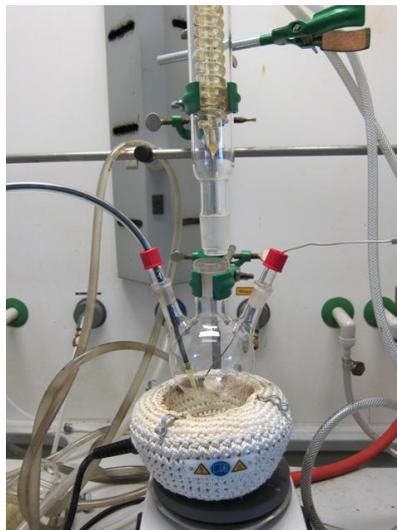


Abbildung 78: Versuchsaufbau der thermischen Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse

Die WPH wurde bei Normaldruck auf Rückfluss (90°C) zwei Stunden lang unter Luftzufuhr gekocht. Die WPH wurde danach dialysiert und gefriergetrocknet.

Tabelle 79: Bilanz der thermisch mit Luftzufuhr vorbehandelten und dialysierten WPH

Einwaage WPH	Getrockneter Feststoff	Ausbeute
25,09	2,27g	9,1%

Die Ausbeuten sind in Tabelle 79 aufgelistet. Der gefriergetrocknete Feststoff der WPH ist in Abbildung 79 dargestellt.



Abbildung 79: Gefriergetrockneter Feststoff der thermischen Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse

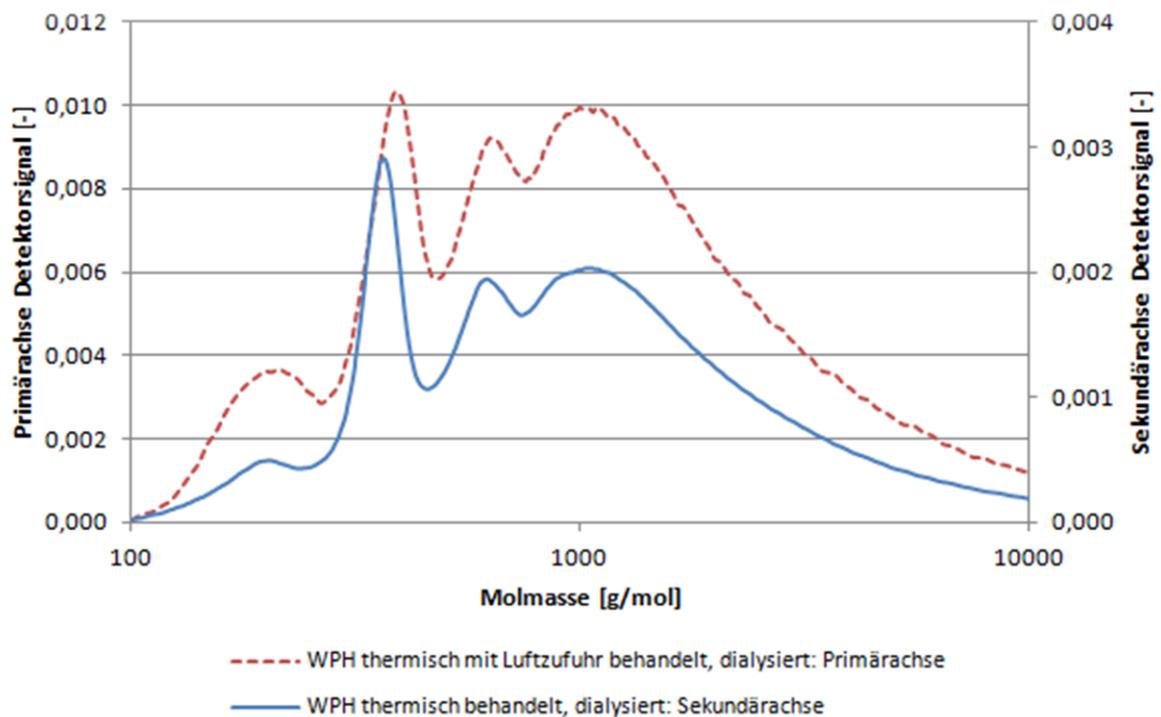


Abbildung 80: Molmassenverteilung der thermisch mit Luftzufuhr vorbehandelten und dialysierten WPH

Abbildung 80 zeigt die Molmassenverteilung der WPH nach der Dialyse. Als Vergleich wurde die dialysierte, thermisch behandelte WPH hinzugefügt. Die beiden Molmassenverteilungen unterscheiden sich kaum, die Intensität ist verschieden aufgrund der unterschiedlichen Konzentration bei der Messung. Die zusätzliche Luftzufuhr während dem Kochen hat keinen Einfluss auf die WPH.

7.2.5 Dialyse der WPH bioCRACK

Nachdem bewiesen wurde, dass bei thermischer Vorbehandlung eine Verschiebung der Molmassen möglich ist, ist es notwendig das Polymerisationsverhalten der WPH bioCRACK ebenso zu überprüfen. Zum Vergleich wird bei diesem Dialyseversuch die WPH bioCRACK ohne Vorbehandlung dialysiert. Danach wurde die WPH gefriergetrocknet. In Tabelle 80 wird die Ausbeute gezeigt.

Tabelle 80: Bilanz der dialysierten WPH bioCRACK

Einwaage WPH	Getrockneter Rückstand	Ausbeute
35,28g	1,46g	4,1%

Abbildung 81 zeigt den gefriergetrockneten Rückstand der WPH bioCRACK. Es ist zu erkennen, dass sich kein Feststoff gebildet hat. Der Rückstand ist eine teerartige, hochviskose Substanz.



Abbildung 81: Gefriergetrockneter Feststoff der dialysierten WPH bioCRACK

In Abbildung 82 ist die Molmassenverteilung der dialysierten WPH bioCRACK dargestellt. Die unbehandelte WPH bioCRACK hat einen höheren Anteil an kleineren Molekülen, die Molmassenverteilung verschiebt sich nach dem Dialysieren in Richtung größerer Molmassen. Der größte Peak der beiden Verteilungen bleibt unverändert bei 350g/mol.

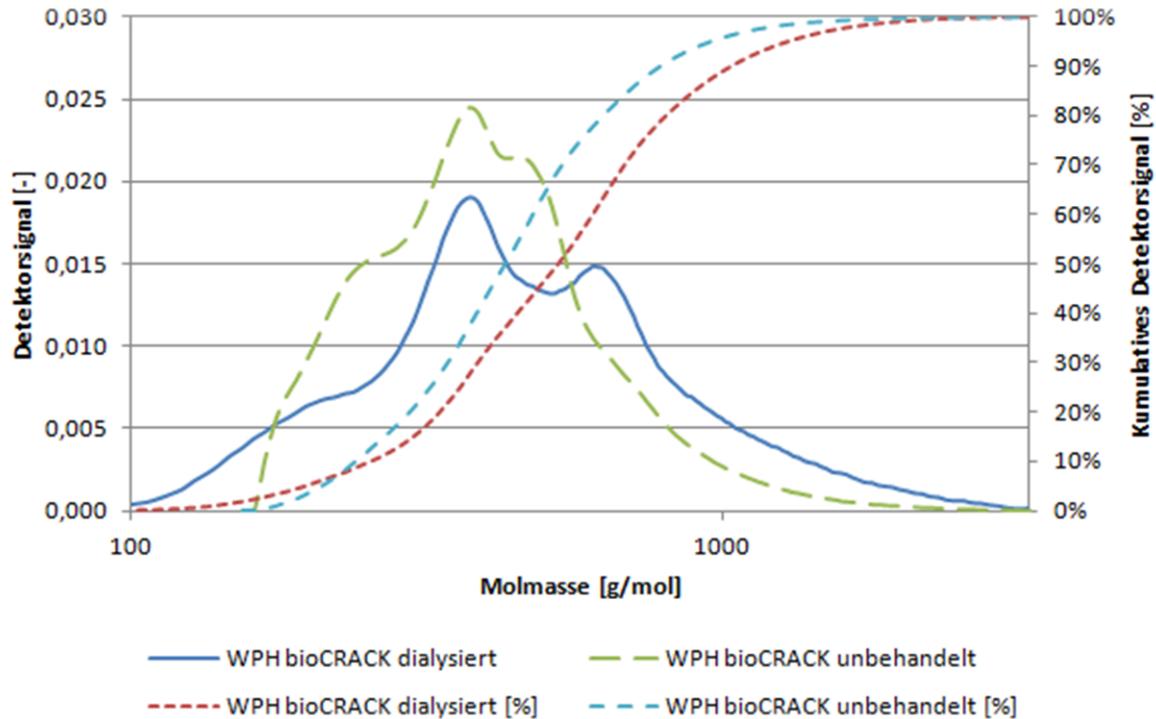


Abbildung 82: Molmassenverteilung der dialysierten WPH bioCRACK

Der Feststoff aus der WPH der Laboranlage ist nicht mit dem Rückstand aus der WPH bioCRACK vergleichbar. Um einen Feststoff zu generieren und eine Polymerisation anzuregen, wurde der pH-Wert verändert. Ziel ist eine basisch oder sauer katalysierte Aldolkondensation.

7.2.6 Basische Vorbehandlung der WPH bioCRACK und Dialyse

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 83 dargestellt, es wurde ein Tropfrichter am Dreihalskolben angebracht.



Abbildung 83: Versuchsaufbau der basischen Vorbehandlung der WPH bioCRACK

Die WPH bioCRACK wurde unter Zugabe von 2M NaOH-Lösung gerührt, bis der pH-Wert auf 10-11 stieg. Die WPH wurde weitere 1,5 Stunden gerührt. Die Reaktionstemperatur stieg aufgrund der Basenzugabe auf 40°C. Die WPH wurde danach dialysiert. Die Dialyse der stark basischen Flüssigkeit verläuft wesentlich schneller als eine pH-neutrale Dialyse.

Tabelle 81: Bilanz der basisch vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK

Einwaage WPH	Getrockneter Feststoff	Ausbeute
76,89	1,31g	1,7%

Die Bilanz ist in Tabelle 81 aufgelistet. Es konnte ein Feststoff erzeugt werden. In Abbildung 84 ist das gefriergetrocknete Produkt dargestellt.



Abbildung 84: Gefriergetrockneter Feststoff der basisch vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK

Der gefriergetrocknete Feststoff löste sich nicht in THF, das als Laufmittel für den GPC verwendet wird. Daher konnte von diesem Feststoff keine Molmassenverteilung bestimmt werden.

7.2.7 Saure Vorbehandlung der WPH bioCRACK und Dialyse

Bei der sauren Vorbehandlung wurde die WPH bioCRACK mit Salzsäure versetzt. Der Versuchsaufbau ist gleich wie bei der basischen Vorbehandlung in Kapitel 7.2.6.

Über den Tropftrichter wurde 2M Salzsäure langsam zugegeben und gerührt bis pH 1 erreicht wurde. Die Temperatur blieb während des Versuches konstant, nach dem Zutropfen wurde noch 1,5 Stunden gerührt. Im Kolben bildeten sich zwei Phasen, diese wurden im Schütteltrichter getrennt. Die Phasen wurden separat dialysiert. In Abbildung 85 sind die beiden Phasen im Dialyseschlauch in destilliertem Wasser abgebildet.



Abbildung 85: Dialyse der sauer vorbehandelten WPH (links obere Phase, rechts untere Phase)

Die Bilanz ist in Tabelle 82 dargestellt. Die gefriergetrockneten Produkte sind in Abbildung 86 dargestellt. Bei der oberen Phase hat sich ein Feststoff gebildet, bei der unteren Phase wurde zusätzlich zum Feststoff eine viskose Teerphase beobachtet.

Tabelle 82: Bilanz der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK

Einwaage WPH	Getrockneter Feststoff	Ausbeute
89,20g	4,69g	5,3%



Abbildung 86: Gefriergetrockneter Feststoff der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK (links obere Phase, rechts untere Phase)

Die Molmassenverteilungen der beiden gefriergetrockneten Feststoffe sind in Abbildung 87 dargestellt. Die Molmassenverteilungen weichen leicht voneinander ab. Die untere Phase ist zu größeren Molmassen hin verschoben. Die zwei vorhandenen Peaks sind bei beiden Chromatogrammen erkennbar.

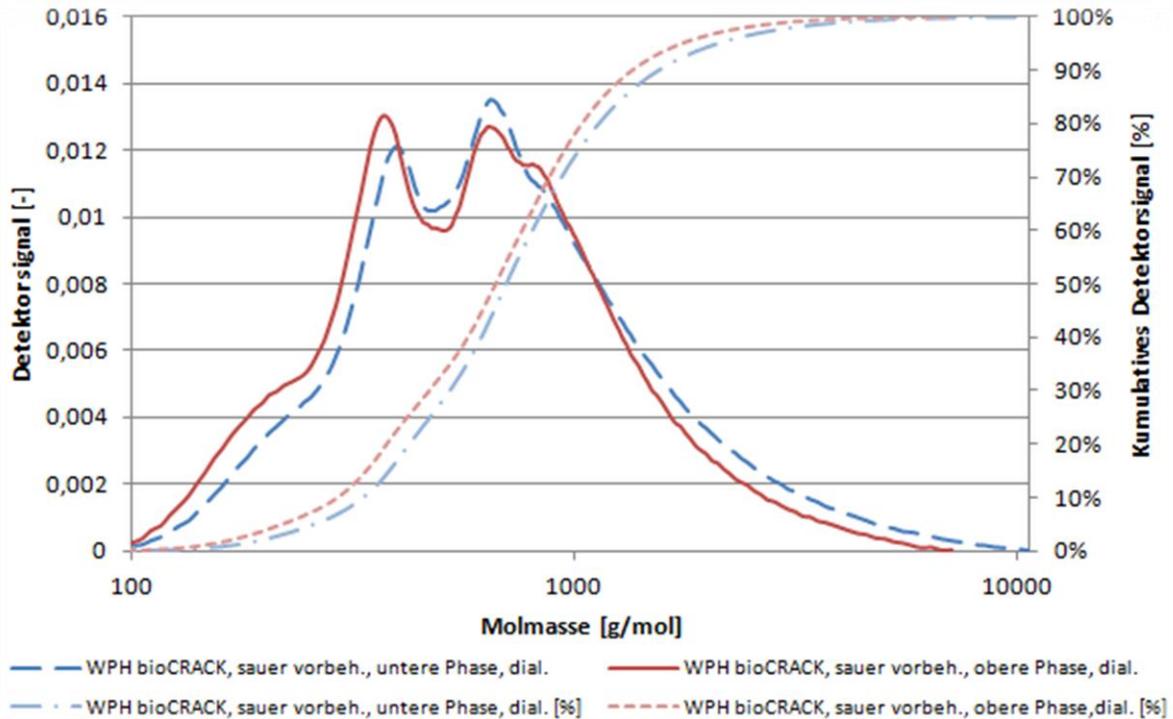


Abbildung 87: Molmassenverteilung der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK

7.2.8 Zusammenfassung

In Abbildung 88 sind die Molmassenverteilungen der WPH nach der Dialyse dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine thermische Vorbehandlung der WPH eine Vergrößerung der Molmassenverteilung im Feststoff erzielt wird. Diese ist unabhängig von der Luftzufuhr während der thermischen Vorbehandlung der WPH. Die Molmassenvergrößerung ist unabhängig von der Feststoffausbeute wie Abbildung 90 zeigt. Konträr dazu kann aus der WPH bioCRACK direkt kein Feststoff gewonnen werden, es bilden sich hochviskose Produkte. Durch Erhöhung des pH-Wertes kann im Sinne einer Aldolkondensation ein Feststoff erzeugt werden. Dieser ist nicht in THF löslich. Bei Senkung des pH-Wertes wird die Molmassenverteilung in Richtung größerer Moleküle verschoben wie Abbildung 89 zeigt. Es kann auch partiell ein Feststoff gewonnen werden.

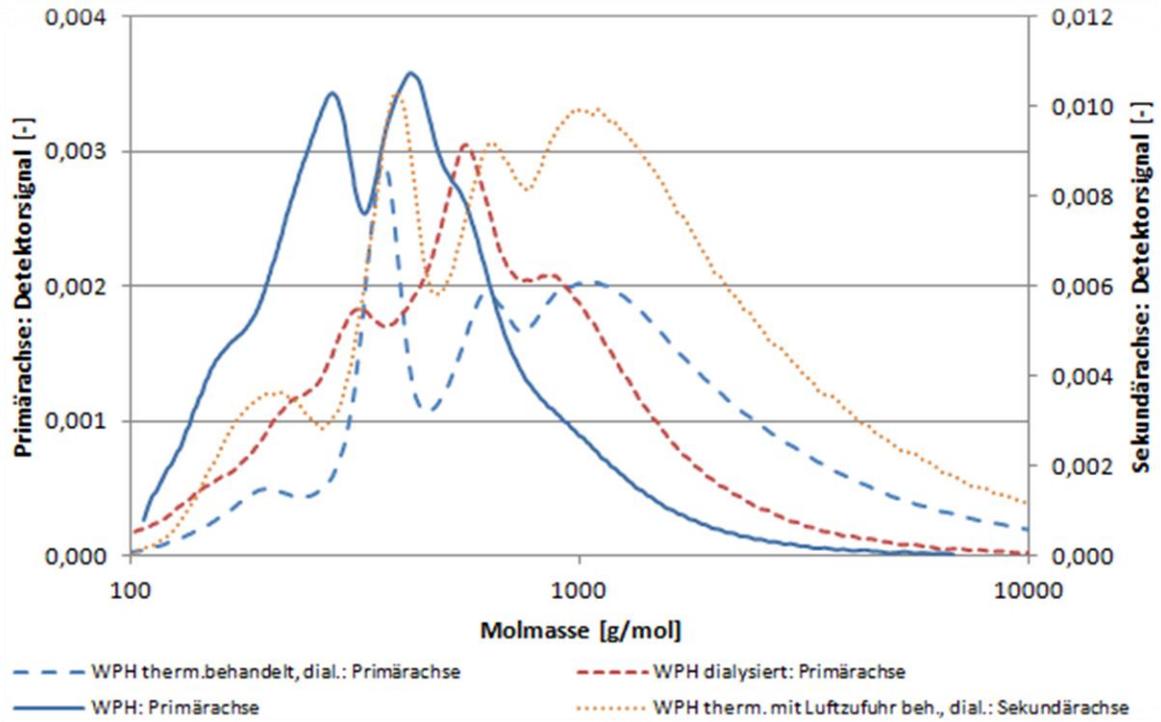


Abbildung 88: Vergleich der Molmassenverteilung der Polymerisation der WPH

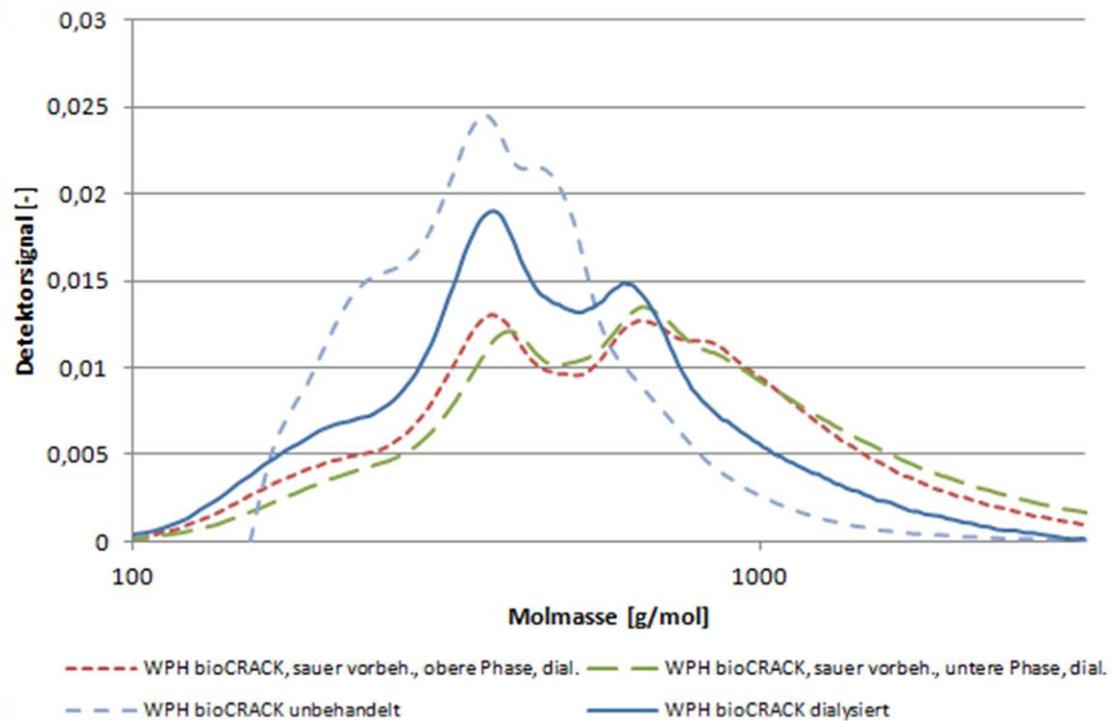


Abbildung 89: Vergleich der Molmassenverteilung der Polymerisation der WPH bioCRACK

In Abbildung 90 ist die Ausbeute an getrocknetem Rückstand pro eingesetzter WPH dargestellt. Die Dialyseversuche mit der WPH erreichen Ausbeuten um 8%. Bei der WPH bioCRACK sind die Ausbeuten bei allen drei Versuchen kleiner.

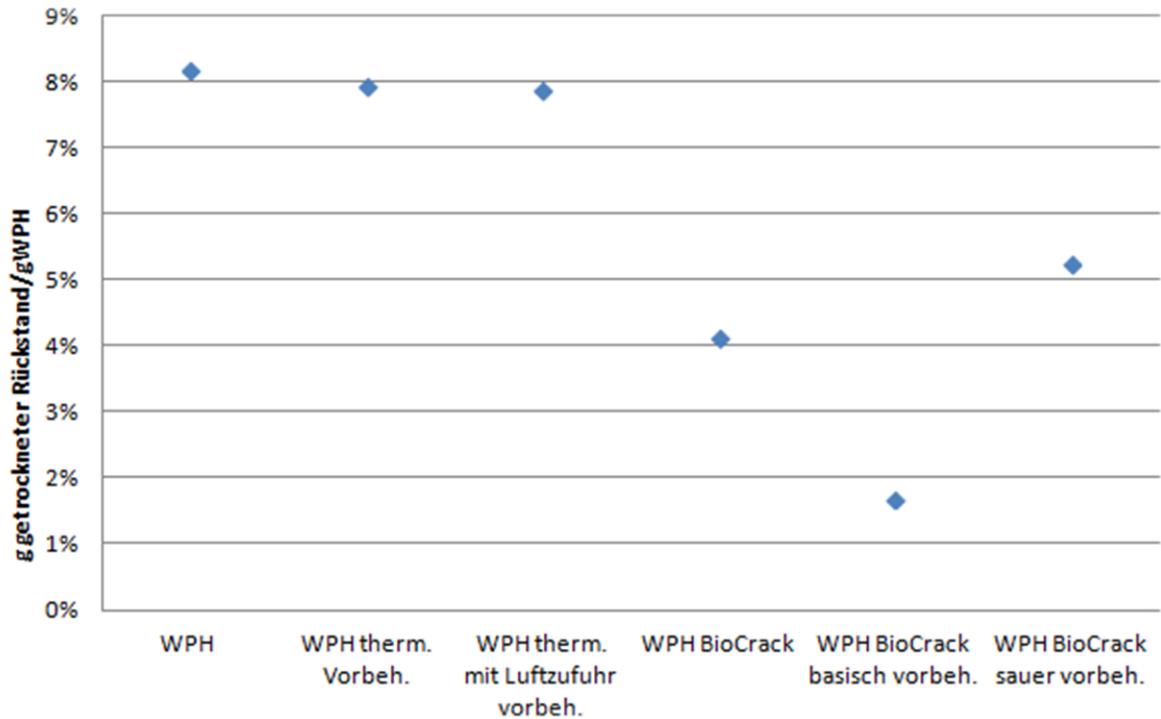


Abbildung 90: Feststoffausbeuten nach der Dialyse von WPH und WPH bioCRACK

8 Diskussion und Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit setzte sich aus den drei Teilbereichen Feedstock, Feedstock preparation and Product polishing zusammen, diese wurden wie folgt bearbeitet.

Die zusammengefassten Ergebnisse der Pyrolyse von Ligninderivaten sind in Abbildung 91 dargestellt. Die Pyrolyse wurde bei 350°C in C23 durchgeführt. Als Vergleichsbasis dient die Pyrolyse von Holzspänen. Der feste Rückstand ist bei allen drei Ligninderivaten viel höher als bei der Pyrolyse von Holz. Die Ausbeuten an flüssigen CHO-Produkten sind bei den Holzspänen um das 2-5fache größer, was auf eine schlechte Biomasse-Verflüssigung der Ligninderivate hinweist. Es wird weniger Reaktionswasser bei der Pyrolyse von Ligninderivaten als bei der Pyrolyse von Fichtenholzspänen gebildet. Ligninderivate sind folglich nicht für den Einsatz in der FPP geeignet.

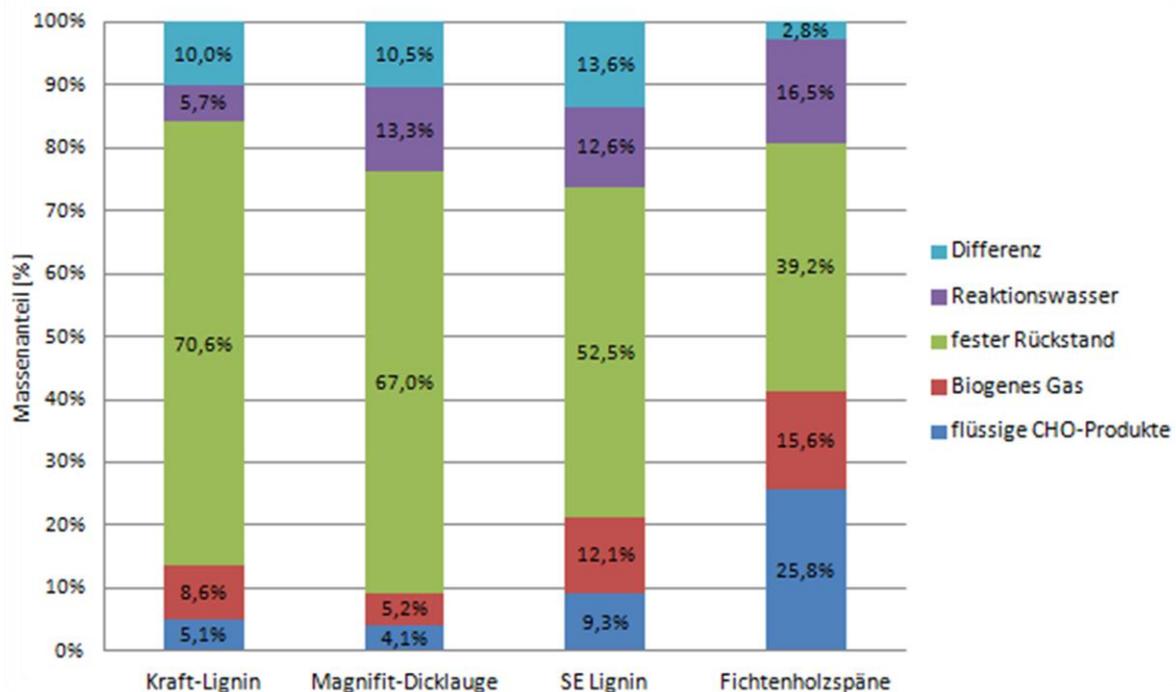


Abbildung 91: Vergleich der Massenbilanzen der Pyrolyse von Ligninderivaten und Fichtenholzspänen

Beim Einsatz der unterschiedlichen Wärmeträgermedien VGO und S-VGO sind nur geringe Unterschiede in der Massenbilanz hinsichtlich der Biomasse-Verflüssigung erkennbar. Bei S-VGO werden um etwa 2-4% weniger flüssige CHO-Produkte und um 1-2% mehr feste Rückstände gebildet. Die Kennzahl C20 ist bei der Pyrolyse bei 370°C und 390°C bei S-VGO höher im Vergleich zu VGO. Durch die vorhandenen Schwefelverbindungen im S-VGO, die niedrigere Bindungsenergien aufweisen, werden mehr Verbindungen zu kleineren Molekülen gecrackt. Bei den Versuchen mit VGO und S-VGO wird mehr Biomasse in das Trägeröl gelöst im Vergleich zum Wärmeträgermedium C23.

Die Flüssigphasenpyrolyse mit der demineralisierten Biomasse ergeben veränderte Produktausbeuten. Verglichen mit den unbehandelten Holzspänen ist der Anteil an flüssigen CHO-Produkten um 2-4% höher, der Anteil an festen Rückständen ist gleich oder niedriger. Der Reaktionswasseranteil bei der demineralisierten Biomasse sinkt mit zunehmender Temperatur. Dieser Effekt ist bei den Holzspänen kleiner, was auf eine Katalyse der Salze bei Sekundärreaktionen vermuten lässt. Bei der WPH werden einzelne Verbindungen bei der demineralisierten Biomasse verstärkt gebildet. Furfural tritt bei der demineralisierten Biomasse höherkonzentriert auf und nimmt mit steigender Temperatur ab. Levoglucosan wird bei der demineralisierten Biomasse mit höherer Temperatur verstärkt gebildet. Die Ausbeute an Levoglucosan bei der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C ist doppelt so groß wie bei der Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C.

Die Dialyse der WPH eignet sich für die Gewinnung von Molekülen mit größerer Molmasse. Die Mengen der gefriergetrockneten Rückstände sind jedoch sehr gering. Durch die thermische Vorbehandlung der WPH kann eine Vergrößerung der Molmassenverteilung erzielt werden, dies erfolgt unabhängig von der Begasung mit Luft. Bei der Dialyse der WPH bioCRACK konnte kein Feststoff produziert werden, durch die saure Vorbehandlung der WPH bioCRACK kann die Molmassenverteilung in Richtung größerer Moleküle verschoben werden. Die basische Vorbehandlung führt zu einem Feststoff, von dem keine Molmassenverteilung bestimmt werden kann, da er im Lösungsmittel des GPC nicht gelöst werden kann. Technisch könnte das Produkt vielleicht als biogener Füllstoff in Kunststoffen eingesetzt werden, jedoch muss die Wirtschaftlichkeit bewertet werden, da nur sehr kleine Produktmengen gewonnen werden können.

9 Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verwendungsmöglichkeiten für das Pyrolyseöl [7].....	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Membranverfahrens [10].....	5
Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Holzes [13].....	6
Abbildung 4: Zellulose [3].....	7
Abbildung 5: Hauptkomponenten der Hemizellulose[3].....	8
Abbildung 6: Xylan [19].....	8
Abbildung 7: Galaktoglukomannan [20].....	9
Abbildung 8: Bausteine des Lignins [22].....	9
Abbildung 9: Lignin in Hartholz (Birke) [24].....	10
Abbildung 10: Kraft-Lignin [26].....	12
Abbildung 11: Magnesiumlignosulfonat [29].....	13
Abbildung 12: Lignin als Abfallprodukt aus der Bioethanolproduktion aus Stroh [31].....	14
Abbildung 13: Gaszusammensetzung bei der Pyrolyse aufgenommen mit Photon.....	19
Abbildung 14: Reaktoraufbau.....	20
Abbildung 15: Steuerung des Prozessleitsystems.....	21
Abbildung 16: Trendaufzeichnung des Prozessleitsystem.....	22
Abbildung 17: Legende der PLS Aufzeichnung.....	23
Abbildung 18: Siedeverlauf Wärmeträgeröl C23.....	24
Abbildung 19: A) feinkörniges Kraft-Lignin, B) granuliertes und getrocknetes Kraft-Lignin.....	25
Abbildung 20: Massenbilanz der Pyrolyse von Kraft-Lignin.....	26
Abbildung 21: Getrocknete Magnefit-Dicklauge.....	28
Abbildung 22: Massenbilanz der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge.....	28
Abbildung 23: getrocknetes Steam-Explosion Lignin.....	30
Abbildung 24: Massenbilanz der Pyrolyse von Steam-Explosion Lignin.....	31
Abbildung 25: Siedeverlauf von Crackprodukte und C23 gebr. der Pyrolyse von SE Lignin.....	33
Abbildung 26: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen....	33
Abbildung 27: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen...	34
Abbildung 28: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen.....	35
Abbildung 29: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen.....	35
Abbildung 30: Vergleich des biogenen Gases der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen.....	36
Abbildung 31: Vergleich der Massenbilanz von Kraft-Lignin mit Ergebnisse aus Literatur[37].....	37
Abbildung 32: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen.....	38
Abbildung 33: Elementaranalyse der Teerphase der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen....	38
Abbildung 34: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von Ligninderivaten und Holzspänen.....	39
Abbildung 35: Siedeverlauf von VGO und S-VGO.....	41
Abbildung 36: Massenbilanz der Pyrolyse mit S-VGO bei 350°C; 370°C und 390°C.....	42
Abbildung 37: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit S-VGO.....	43
Abbildung 38: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit S-VGO.....	44
Abbildung 39: Massenbilanz der Pyrolyse mit VGO bei 350°C, 370°C und 390°C.....	45
Abbildung 40: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit VGO.....	46
Abbildung 41: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO.....	47
Abbildung 42: Vergleich der Kennzahl C20 der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	49
Abbildung 43: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	50
Abbildung 44: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	51
Abbildung 45: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	51
Abbildung 46: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	52
Abbildung 47: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit S-VGO und VGO.....	53

Abbildung 48: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	53
Abbildung 49: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse mit VGO und S-VGO.....	54
Abbildung 50: Reaktor mit Rohrreaktor.....	56
Abbildung 51: PLS Aufzeichnung der Demineralisierung der Biomasse.....	57
Abbildung 52: Getrocknete demineralisierte Fichtenholzspäne.....	58
Abbildung 53: Massenbilanz der Pyrolyse bei 350°C mit DM-BM.....	58
Abbildung 54: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C.....	60
Abbildung 55: Massenbilanz der Pyrolyse bei 370°C mit DM-BM.....	61
Abbildung 56: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C.....	62
Abbildung 57: Massenbilanz der Pyrolyse bei 390°C mit DM-BM.....	63
Abbildung 58: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C.....	65
Abbildung 59: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von DM-BM.....	66
Abbildung 60: Kennzahl C20 der Crackprodukte der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	67
Abbildung 61: Kennzahl C20 im Arrhenius Plot aufgetragen.....	68
Abbildung 62: Vergleich der flüssigen CHO-Produkte der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	69
Abbildung 63: Vergleich des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM und Holzspänen.....	70
Abbildung 64: Vergleich des Reaktionswassers der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	70
Abbildung 65: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	71
Abbildung 66: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	72
Abbildung 67: GC-MS Ergebnisse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	72
Abbildung 68: GC-MS Ergebnisse der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	73
Abbildung 69: Molmassenverteilung der WPH der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne.....	74
Abbildung 70: Elementaranalyse des fester Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM und Holzspäne....	75
Abbildung 71: Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C.....	77
Abbildung 72: WPH vor dem Dialysieren im Dialyseschlauch.....	78
Abbildung 73: Gefriergetrockneter Feststoff der Dialyse der WPH.....	79
Abbildung 74: Molmassenverteilung der dialysierten WPH.....	79
Abbildung 75: Versuchsaufbau der thermischen Vorbehandlung der WPH.....	80
Abbildung 76: Gefriergetrockneter thermisch vorbehandelter und dialysierter Feststoff der WPH.....	80
Abbildung 77: Molmassenverteilung der thermisch vorbehandelten und dialysierten WPH.....	81
Abbildung 78: Versuchsaufbau der thermischen Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse.	81
Abbildung 79: Gefriergetrockneter Feststoff der thermischen Vorbehandlung der WPH mit Luftzufuhr und Dialyse.....	82
Abbildung 80: Molmassenverteilung der thermisch mit Luftzufuhr vorbehandelten und dialysierten WPH	82
Abbildung 81: Gefriergetrockneter Feststoff der dialysierten WPH bioCRACK.....	83
Abbildung 82: Molmassenverteilung der dialysierten WPH bioCRACK.....	84
Abbildung 83: Versuchsaufbau der basischen Vorbehandlung der WPH bioCRACK.....	84
Abbildung 84: Gefriergetrockneter Feststoff der basisch vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK.....	85
Abbildung 85: Dialyse der sauer vorbehandelten WPH (links obere Phase, rechts untere Phase).....	86
Abbildung 86: Gefriergetrockneter Feststoff der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK (links obere Phase, rechts untere Phase).....	86
Abbildung 87: Molmassenverteilung der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK.....	87
Abbildung 88: Vergleich der Molmassenverteilung der Polymerisation der WPH.....	88
Abbildung 89: Vergleich der Molmassenverteilung der Polymerisation der WPH bioCRACK.....	88
Abbildung 90: Feststoffausbeuten nach der Dialyse von WPH und WPH bioCRACK.....	89
Abbildung 91: Vergleich der Massenbilanzen der Pyrolyse von Ligninderivaten und Fichtenholzspänen	90

9.2 Formelverzeichnis

<i>Formel 1: Berechnung der Kennzahl C20</i>	16
<i>Formel 2: Reaktionsgleichungen der Karl Fischer Titration [34]</i>	17

9.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prozessparameter von verschiedenen Pyrolysearten [5]	3
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung verschiedener Hölzer [14]	7
Tabelle 3: Verschiedene Zusammensetzung von Lignin[21]	10
Tabelle 4: Aschezusammensetzung	12
Tabelle 5: Geräteaufbau der Elementaranalyse	15
Tabelle 6: Geräteaufbau der Simulierten Destillation	15
Tabelle 7: Sim Dis Einstellungen	15
Tabelle 8: Geräteaufbau des GC-WLD.....	16
Tabelle 9: GC-WLD Einstellungen	16
Tabelle 10: Geräteaufbau der Karl Fischer Titration.....	17
Tabelle 11: Geräteaufbau des GPC.....	17
Tabelle 12: Geräteaufbau des GC-MS	18
Tabelle 13: GC-MS Methode	18
Tabelle 14: Geräteaufbau des Gasmessgerätes	18
Tabelle 15: Elementaranalyse des Wärmeträgeröls C23	24
Tabelle 16: Verwendete Biomasse	25
Tabelle 17: Elementaranalyse des Kraft-Lignins	25
Tabelle 18: Elementaranalyse von WPH und Teer der Pyrolyse von Kraft-Lignin	26
Tabelle 19: Wassergehalt von WPH und Teer der Pyrolyse von Kraft-Lignin	26
Tabelle 20: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von Kraft-Lignin	27
Tabelle 21: Gasmenge der Pyrolyse von Kraft-Lignin	27
Tabelle 22: Verwendete Biomasse	27
Tabelle 23: Elementaranalyse der Magnefit-Dicklauge	27
Tabelle 24: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge.....	29
Tabelle 25: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge.....	29
Tabelle 26: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse mit Magnefit-Dicklauge.....	29
Tabelle 27: Gasmenge der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge.....	29
Tabelle 28: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von Magnefit-Dicklauge.....	29
Tabelle 29: Verwendete Biomasse	30
Tabelle 30: Elementaranalyse des Steam-Explosion Lignins.....	30
Tabelle 31: Elementaranalyse von WPH und Teer der Pyrolyse von SE Lignin	31
Tabelle 32: Wassergehalt von WPH und Teer der Pyrolyse von SE Lignin	31
Tabelle 33: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von SE Lignin	31
Tabelle 34: Gasmenge der Pyrolyse von SE Lignin	32
Tabelle 35: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von SE Lignin	32
Tabelle 36: Elementaranalyse der Crackprod. und C23 gebr. der Pyrolyse von Kraft-Lignin und Magnefit-Dicklauge	32
Tabelle 37: Elementaranalyse der Crackprod. und C23 gebr. der Pyrolyse von SE Lignin	32
Tabelle 38: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von Ligninderivaten	39
Tabelle 39: Vergleich der Gaszusammensetzung von Magnefit-Dicklauge und SE Lignin.....	40
Tabelle 40: Elementaranalyse von VGO und S-VGO [38].....	41
Tabelle 41: Elementaranalyse der Fichtenholzpellets	42
Tabelle 42: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit S-VGO	43
Tabelle 43: Gasmenge der Pyrolyse mit S-VGO	44
Tabelle 44: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse bei 390°C mit S-VGO	44
Tabelle 45: Elementaranalyse von Fichtenholzspänen	45
Tabelle 46: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse mit VGO.....	46
Tabelle 47: Gasmenge der Pyrolyse mit VGO.....	47
Tabelle 48: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse mit VGO	47
Tabelle 49: Elementaranalyse der Crackprodukte und S-VGO gebr. der Pyrolyse mit S-VGO	48
Tabelle 50: Elementaranalyse der Crackpr. und S-VGO gebr. der Pyrolyse mit S-VGO.....	48

<i>Tabelle 51: Elementaranalyse der Crackprodukte und VGO gebr. der Pyrolyse mit VGO</i>	48
<i>Tabelle 52: Versuchsparameter des Dünnschichtverdampfers</i>	55
<i>Tabelle 53: Elementaranalyse und Wassergehalt des Dünnschichtverdampferkondensats</i>	55
<i>Tabelle 54: Verwendete Biomasse</i>	57
<i>Tabelle 55: Elementaranalyse der DM-BM</i>	57
<i>Tabelle 56: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C</i>	59
<i>Tabelle 57: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C</i>	59
<i>Tabelle 58: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C</i>	59
<i>Tabelle 59: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C</i>	60
<i>Tabelle 60: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 350°C</i>	60
<i>Tabelle 61: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C</i>	61
<i>Tabelle 62: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C</i>	61
<i>Tabelle 63: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C</i>	62
<i>Tabelle 64: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C</i>	63
<i>Tabelle 65: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 370°C</i>	63
<i>Tabelle 66: Elementaranalyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C</i>	64
<i>Tabelle 67: Wassergehalt der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C</i>	64
<i>Tabelle 68: GC-MS Analyse der WPH der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C</i>	64
<i>Tabelle 69: Elementaranalyse des festen Rückstandes der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C</i>	65
<i>Tabelle 70: Durchschnittliche Gaszusammensetzung der Pyrolyse von DM-BM bei 390°C</i>	65
<i>Tabelle 71: Elementaranalyse der Crackprodukte und C23 gebraucht der DM-BM Versuche</i>	66
<i>Tabelle 72: Elementaranalyse der Crackprodukte und C23 gebraucht der DM-BM Versuche</i>	66
<i>Tabelle 73: Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor</i>	68
<i>Tabelle 74: Bezeichnung und Herkunft der WPH für die Polymerisationsexperimente</i>	76
<i>Tabelle 75: Mittelwert und Standardabweichung der Pyrolyse von Holzspänen bei 390°C</i>	77
<i>Tabelle 76: Wassergehalt der WPH der Pyrolyseversuche für die Polymerisation</i>	77
<i>Tabelle 77: Bilanz der Dialyse der WPH</i>	78
<i>Tabelle 78: Bilanz der thermisch vorbehandelten und dialysierten WPH</i>	80
<i>Tabelle 79: Bilanz der thermisch mit Luftzufuhr vorbehandelten und dialysierten WPH</i>	82
<i>Tabelle 80: Bilanz der dialysierten WPH bioCRACK</i>	83
<i>Tabelle 81: Bilanz der basisch vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK</i>	85
<i>Tabelle 82: Bilanz der sauer vorbehandelten und dialysierten WPH bioCRACK</i>	86

9.4 Literaturverzeichnis

- [1] BDI-BioEnergy International AG, "BDI - BioEnergy International AG," *www.bdi-bioenergy.com*. (30.04.2013).
- [2] M. Hamaguchi, M. Cardoso, and E. Vakkilainen, "Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills—Potential and Prospects," *Energies*, vol. 5, no. 12, pp. 2288–2309, Jul. 2012.
- [3] D. Mohan, C. Pittman, and P. Steele, "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review," *Energy & Fuels*, no. 4, pp. 848–889, 2006.
- [4] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 1–27, Mar. 2011.
- [5] D. Vamvuka, "Bio-oil , solid and gaseous biofuels from biomass pyrolysis processes — An overview," *International Journal of Energy Research*, vol. 35, no. January, pp. 835–862, 2011.
- [6] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröttner, and M. Siebenhofer, "Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood," *BioEnergy Research*, vol. 4, no. 4, pp. 294–302, Jun. 2011.
- [7] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, "Energie aus Biomasse," *Springer*, pp. 671–709, 2009.
- [8] S. R. G. Oudenhoven, "Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production.," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Oct. 2012.
- [9] D. Mourant, Z. H. Wang, M. He, X. S. Wang, M. Garcia-Perez, K. C. Ling, and C. Z. Li, "Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil," *Fuel*, vol. 90, no. 9, pp. 2915–2922, Sep. 2011.
- [10] T. Melin and R. Rautenbach, *Membranverfahren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [11] A. Blazej, *Chemie des Holzes*. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1979.
- [12] A. Pieber, *Bachelorarbeit: Thermischer Abbau von Lignin und Hemicellulose in flüssiger Phase*. Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2011.
- [13] J. G. Austing, "Experimentalvortrag Regenerative Kraftstoffe," *Marburg*, 2007.
- [14] E. Gruber, "Vorlesungsskriptum: Grundlagen der Zellstoffherstellung, Kapitel 5: Chemische Zusammensetzung des Holzes," pp. 1–7, 2012.

- [15] E. Weiler and L. Nover, *Allgemeine und molekulare Botanik*. Stuttgart: Thieme, 2008.
- [16] D. Fengel and G. Wegener, "Wood." Kessel Verlag, Remagen, 2003.
- [17] F. Behrendt, Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes, and N. Zobel, "Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen," *Technische Universität Berlin*, 2006.
- [18] H. Sixta, "Vorlesungsunterlagen: Cellulose Chemistry," Technische Universität Graz, 2009.
- [19] "Xylan." <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/enzyme-explorer/learning-center/carbohydrate-analysis/carbohydrate-analysis-ii.html#Hemicellulase>, (06.05.2013).
- [20] E. Gruber, "Vorlesungsskriptum: Grundlagen der Zellstofftechnologie, Baustein 8: Hemicellulosen (Polyosen)," 2011.
- [21] P. Niemz, "Vorlesungsskriptum: Holzphysik," *Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*, 2006.
- [22] F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry," *Industrial Crops and Products*, vol. 20, no. 2, pp. 131–141, Sep. 2004.
- [23] T. Hirth, G. Unkelbach, R. Schweppe, D. Schmiedl, and R. Busch, "Stoffliche Nutzung von Lignin," *Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe*. DECHEMA, Frankfurt, 2008.
- [24] H. H. Nimz and J. Tappi, "Ligninstruktur in Buchenholz," vol. 56. p. 124, 1973.
- [25] A. Tutus, S. Ates, and I. Deniz, "Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods," vol. 9, no. 11, pp. 1648–1654, 2010.
- [26] Kraft-Lignin, "<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471003>," (14.05.2013).
- [27] H. Stark and R. Eichinger, "Magnefite-Zellstoff in der Papiererzeugung." *Wochenblatt für Papierfabrikation* 2, 1979.
- [28] "Das grösste und modernste Zellstoffwerk Österreichs," "*Das österreichische Papier*", vol. 11, 1978.
- [29] Kalziumlignosulfonat, "<http://www.lookchem.com/cas-806/8061-52-7.html>," (16.05.2013).
- [30] J. Li, G. Gellerstedt, and K. Toven, "Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals.," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 9, pp. 2556–2561, May 2009.

- [31] H. Kahr, A. Jäger, and C. Lanzerstorfer, "Bioethanol Production from Steam Explosion Pretreated Straw," *Applied Biochemistry And Biotechnology*, vol. 129–132, pp. 496–508, 2012.
- [32] J. Lindorfer and H. Steinmüller, "Untersuchung der Vorhydrolyse von Lignocellulose Rohstoffen mittels Steam Explosion," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 82, no. 8, pp. 1169–1176, Jul. 2010.
- [33] Elementar, *Vario Macro CHN/CHNS Makro Elementaranalysator Bedienungsanleitung*. Hanau: , 2007.
- [34] "Volumetrische Karl Fischer Titration- Theorie und Praxis," *Radiometer Analytical SAS*, pp. 1–16, 2003.
- [35] E. Hoekstra, S. R. a. Kersten, a. Tudos, D. Meier, and K. J. a. Hogendoorn, "Possibilities and pitfalls in analyzing (upgraded) pyrolysis oil by size exclusion chromatography (SEC)," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 76–88, May 2011.
- [36] "Operating Manual Photon," *madur electronics, version 0.1*, 2008.
- [37] H. Ben and A. J. Ragauskas, "Pyrolysis of Kraft Lignin," *Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA*.
- [38] OMV, "Probenbericht Versuch H02 PE1 TOL1-VGO, 21/02/2013," 2013.
- [39] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [40] N. Schwaiger, *Dissertation: Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse*. Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2011.
- [41] F. Shafizadeh, R. H. Furneaux, T. G. Cochran, J. P. Scholl, and Y. Sakai, "Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 12, pp. 3525–3539, Jun. 1979.
- [42] L. Steiner, "Masterarbeit: Stability and Ageing of Pyrolysis Products," Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz (laufend), 2013.