

Anna K. Prettner

Behandlung TOC-belasteter Abwässer durch Hydrophobierung

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie
Studienzweig Chemieingenieurwesen
erreicht an der

Technische Universität Graz

in Zusammenarbeit mit der Firma
BDI – BioEnergy International AG

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

2011

Wenn andere klüger sind als wir,
das macht uns selten nur Pläsier,
doch die Gewissheit, dass sie dümmer,
erfreut fast immer.

(Wilhelm Busch)

DANKSAGUNG

Auf dieser Seite möchte ich all jenen Personen danken die mir immer Unterstützung und Hilfe zu Teil werden ließen und dadurch einen unverzichtbaren Beitrag für den Erfolg dieser Arbeit erbrachten.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, dem Betreuer meiner Diplomarbeit, für die stets freundliche Unterstützung und seine Geduld.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Edgar Ahn und der Firma BDI – BioEnergy International AG für die Möglichkeit diese Diplomarbeit zu bearbeiten.

Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Pucher für seine Unterstützung, seine Ideen und einen anderen Blickwinkel.

Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux für ihren Eifer, ihre Hilfsbereitschaft und ihr Verständnis.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, der Technischen Universität Graz für die Hilfe bei Analysen und die vielen Ratschläge im Bereich der Verfahrenstechnik.

Dem F&E Team für die freundliche Aufnahme und die Unterstützung.

Frau Ing. Kerstin Zahel für ihre Hilfsbereitschaft und die Unterstützung im Kampf gegen widerspenstige Analysengeräte.

Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Verena Witek ihre Hilfsbereitschaft, ihre klaren Worte und die langjährige Freundschaft.

All meinen Freunden, besonders meinen *Puppis*.

Insbesondere meinen Eltern und meiner ganzen Familie, die mir das Studium ermöglicht und mich in vielerlei Hinsicht unterstützt und gefördert haben.

Vor allem aber meinem Freund Niki, für all die Sonnenstrahlen.

EIDESSTÄTTLICHE 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 wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am XX.03.2011

.....
Anna K. Prettnner

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, XXth of March 2011

.....
Anna K. Prettnner

I. KURZFASSUNG

Der steigende Energieverbrauch und das Wissen, dass der weltweite Hauptenergielieferant Erdöl zur Neige geht, verdeutlichen die Bedeutung von erneuerbaren, klimaneutralen Energieträgern. Die Verwertung von Biomasse ist ein vielversprechender Ansatz. Das Ziel von so genannten Biomass-to-Liquid Prozessen ist, unbehandelte biogene Edukte zu verflüssigen und somit Kraftstoffe zu generieren. Der Einsatz von Biomasse ist im Gegensatz zu fossilen Energieträgern klimaneutral. Bei der pyrolytischen Biomasseverflüssigung zwischen 300 und 500°C wird ein Produkt, das sogenannte bio-oil, gewonnen, das leichter transportiert werden kann als die ursprüngliche Biomasse und sowohl als Energiequelle als auch als Ausgangsmaterial für die Gewinnung verschiedener Chemikalien dient.

Bei der Flüssigphasenpyrolyse biogener Edukte, welche bei für Pyrolyseverfahren niedrigen Temperaturen abläuft, werden wässrige Kondensate mit einem hohen Kohlenstoffgehalt gewonnen. Dieses leichte bio-oil ist aufgrund des hohen Wassergehalts zwischen 54 und 73w% nur schwer weiter verwertbar. Ziel dieser Arbeit ist die Abtrennung der organischen Komponenten vom Prozesswasser. Durch Anwendung verschiedener thermischer, chemischer und physikalischer Trennverfahren soll eine möglichst vollständige TOC-Entfrachtung der wässrigen Phase erreicht werden. Die wässrige Phase wird mit Hilfe dieser Trennverfahren in ein organisches Konzentrat mit geringerem Wassergehalt und erhöhtem Heizwert und eine Wasserphase mit niedrigem TOC-Gehalt getrennt. Das organische Konzentrat weist ähnliche Eigenschaften wie typische bio-oils aus der Flashpyrolyse von Biomasse auf.

II. ABSTRACT

In the light of the increasing energy consumption and the declining supplies of the world's primary energy source crude oil, the importance of renewable, carbon-neutral energy carriers becomes more and more apparent. The use of biomass is a promising approach. The aim of so-called biomass-to-liquid processes is to liquefy untreated biogenic starting materials in order to generate fuel. In contrast to fossil fuels, the use of biomass is carbon neutral. During the pyrolytic biomass-liquefaction between 300 and 500°C the so-called bio-oil is obtained. This product can be transported more easily than the original biomass and it can be used both as an energy source and a feedstock for the production of various chemicals.

The liquid-phase-pyrolysis of biogenic starting materials, which takes place at low temperatures compared to other pyrolysis processes, aqueous condensates with high carbon content are obtained. Due to its high water content between 54 and 73w%, this light bio-oil is more difficult to utilise. The aim of this project is the separation of the organic compounds from the process water. Different thermal, chemical and physical separation processes are used in order to remove as much total organic carbon as possible from the aqueous phase. By using these separation processes the aqueous phase is separated into an organic concentrate with a lower water content and a higher heating value, and a water phase with a low TOC-content. The organic concentrate has similar properties as typical bio-oils obtained through flash-pyrolysis of biomass.

III. NOMENKLATUR

Kurzschreibweise	
WPH	wässrige Phase
BtL	Biomass to Liquid
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
bio-oil	Produkt der Pyrolyse von Biomasse
VGO	Vacuum Gas Oil
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
GC-WLD	Gaschromatograph-Wärmeleitfähigkeitsdetektor
KF	KARL-FISCHER
Fx	Fraktion x
AD	azeotrope Destillation
SM	Schleppmittel
SM Sumpf	beladenes Schleppmittel im Sumpf (azeotrope Destillation)
SM Schlepp	beladenes Schleppmittel im Destillat (azeotrope Destillation)
bp	Siedepunkt
mp	Schmelzpunkt
w%	Massenprozent
mol%	Molprozent
RT	Retentionzeit

IV. INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Biomasseverflüssigung durch Pyrolyseverfahren.....	2
2.1	Pyrolyseverfahren	2
2.1.1	Konventionelle Pyrolyse	3
2.1.2	Vakuumpyrolyse	3
2.1.3	Schnelle Pyrolyse	3
2.1.4	Flüssigphasenpyrolyse	4
2.2	Bio-oil aus (Holz) Pyrolyse	5
3	Aufgabenstellung.....	7
3.1	Definition und Beschreibung der wässrigen Phase (WPH).....	7
4	Analytik und analytische Prozesskontrolle.....	12
4.1	Elementaranalyse	12
4.2	Potentiometrische Säure-Basen Titration.....	13
4.3	Dichtemessung	14
4.4	Speziesanalyse.....	15
4.5	Wasserbestimmung.....	16
4.5.1	KARL-FISCHER Titration.....	16
4.5.2	GC-WLD	18
4.5.3	Vergleich.....	19
4.6	Heizwertberechnung.....	21
4.7	Kennzahlen	22
5	TOC-Entfrachtung der wässrigen Phase	24
5.1	Extraktion	24
5.1.1	Grundlagen	24
5.1.2	Versuchsaufbau/-durchführung	24
5.1.3	Ergebnisse.....	25
5.2	Destillation	29
5.2.1	Atmosphärische Destillation	29
5.2.2	Azeotrope Destillation.....	34
5.2.3	Destillation im Dünnschichtverdampfer	51
5.3	Stoffumwandelnde Verfahren.....	67
5.3.1	Umwandlung der WPH durch heterogene Katalyse mit einem Ionentauscher	67
6	Behandlung des Pyrolyseöls	69

6.1	Behandlung des Pyrolyseöls mit Essigsäure	69
6.2	Behandlung des Pyrolyseöls mit Methanol und Carbonsäuremischung.....	75
6.3	Zusammenfassung.....	82
7	Behandlung des Abwassers	83
8	Diskussion und Zusammenfassung.....	84
8.1	Vergleich der Trennverfahren	84
8.1.1	Produktphasenverteilung	84
8.1.2	Wassergehalt und -verteilung	85
8.1.3	Kohlenstoffgehalt	86
8.1.4	Heizwert	88
8.1.5	Säurezahl	88
8.1.6	Zusammenfassung.....	89
8.2	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	91
8.3	Ausblick.....	93
8.3.1	Kontinuierliche Betriebsweise:.....	93
8.3.2	Behandlung des Pyrolyseöls	93
8.3.3	Behandlung des Abwassers	93
9	Anhang.....	94
9.1	Daten Verschiedener Lösungsmittel	94
9.2	Identifizierte Verbindungen in den Abwässern und Pyrolyseölen aus der Destillation der wässrigen Phasen im Dünnschichtverdampfer	95
9.3	Abbildungsverzeichnis.....	98
9.4	Tabellenverzeichnis	100
9.5	Literaturverzeichnis.....	102

1 Einleitung

Diese Diplomarbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Firma BDI - BioEnergy International AG in Kooperation mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz erstellt.

Die Firma BDI – BioEnergy International AG ist ein führender Spezialanlagenbauer und ist im Bereich BioDiesel-Anlagen Markt- und Technologieführer. Das Unternehmen ist auf die Entwicklung von Prozessen zur Aufwertung von Neben- und Abfallprodukten im industriellen Maßstab zur nachhaltigen Energiegewinnung spezialisiert. Maximale Ressourcenschonung ist oberste Priorität. Durch die zusätzliche Kernkompetenz „Waste to BioFuels“, können Rest- und Abfallstoffe in Biokraftstoffe konvertiert werden, die keinen Einfluss auf Lebensmittelpreise haben. Einer der Forschungsschwerpunkte des Unternehmens ist Biomass-to-Liquid, die Umwandlung von vorzugsweise lignocellulosehaltiger Biomasse in einen biogenen Treibstoff. Durch die sogenannte BioCrack-Technologie kann ein Treibstoff mit einem biogenen Anteil von bis zu 20 Prozent aus Biomasse und Nebenprodukten der Erdölindustrie erzeugt werden. Das BioCrack-Verfahren soll bis zum Jahr 2013 in Kooperation mit einem internationalen Mineralölkonzern implementiert und zur Marktreife weiterentwickelt werden. [1]

Der weltweite Erölverbrauch steigt, abgesehen von der Wirtschaftskrise 2008, jährlich an. Durch das weltweite Wirtschaftswachstum, dem damit steigenden Energiebedarf und sehr kalten Wintern musste die Prognose des weltweiten Ölbedarfs durch die OPEC für 2010 und 2011 angehoben werden. [2] Neben dem steigenden Bedarf an Rohöl ist zu beachten, dass es sich dabei um eine begrenzt vorhandene, nicht erneuerbare Ressource handelt [3], und dass die Verbrennung von fossilen Brennstoffen für zwei Drittel der globalen, anthropogenen CO₂-Emission verantwortlich ist. [4] Die Einflüsse des Treibhausgases Kohlendioxid auf die Umwelt und dem dadurch bedingten Klimawandel, veranlassten 37 industrialisierte Länder und die Europäische Gemeinschaft dazu, das Kyoto Protokoll zu unterzeichnen. Ziel des Kyoto Protokolls ist für diese Länder bindende Ziele zu setzen, um die Treibhausgas Emissionen in dem Zeitraum 2008 bis 2012 um durchschnittlich 5%, ausgehend von der Emission 1995, zu senken. [5]

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, warum alternative, erneuerbare Energiequellen erschlossen werden müssen und intensive Forschung auf diesem Gebiet betrieben wird. Der Einsatz von Biomasse hat gegenüber fossilen Energieträgern wesentliche umweltrelevante Vorteile. Durch das Pflanzenwachstum, das für „Biomasseherstellung“ notwendig ist, wird Kohlendioxid aus der Atmosphäre entfernt. Dadurch kann das aus der Verbrennung von Biomassebrennstoffen stammende CO₂ ausgeglichen werden. [4]

Da die erneuerbare Biomasse in Brennstoffe konvertiert werden kann, ist es naheliegend fossile Brennstoffe durch solche zu ersetzen. Die meisten Prozesse welche Biomasse in flüssige Brennstoffe umwandeln, beginnen mit einem Pyrolyseverfahren, gefolgt von katalytischer Aufwertung des aus der Pyrolyse gewonnenen bio-oils. [4]

2 Biomasseverflüssigung durch Pyrolyseverfahren

Bei Biomass-to-Liquid Prozessen (BtL) werden biogene Einsatzstoffe zu flüssigen Energieträgern umgewandelt. [6] Aus der Biomasseverflüssigung durch Pyrolyseverfahren erhält man meist die drei Produkte Kohle, Gas und bio-oil, jedoch variieren die Verhältnisse in einem breiten Bereich. Bio-oils sind dunkelbraune, hoch- bis niedrigviskose Flüssigkeiten, welche aus sauerstoffreichen CHO-Verbindungen und Wasser bestehen. [4], [7]

2.1 Pyrolyseverfahren

Pyrolyse ist der thermische Abbau von organischen Materialien in Abwesenheit von Sauerstoff bzw. wenn weniger Sauerstoff vorhanden ist als für eine komplette Verbrennung benötigt werden würde. Früher wurde Pyrolyse (von Biomasse) der Carbonisierung (Verkohlung), deren Hauptprodukt Kohle ist, gleichgesetzt. Die in der jüngeren Literatur beschriebene Pyrolyse von Biomasse bezeichnet Verfahren, deren Produkte Kohle, Gas und vorzugsweise bio-oils sind. [4]

Die einzelnen Komponenten der Biomasse, wie Zellulose, Hemizellulose, Lignin und kleinere Mengen anderer organischer Verbindungen, pyrolysieren und zersetzen sich mit jeweils unterschiedlichen Geschwindigkeiten und über verschiedene Mechanismen und Reaktionswege. Das Ausmaß der Zersetzung all dieser Biomassekomponenten hängt von den Prozessparametern (Pyrolyse-) Reaktortemperatur, Aufheizrate der Biomasse und Druck ab. Holz beginnt sich bei $\sim 200^{\circ}\text{C}$ zu zersetzen, erreicht einen maximalen Gewichtsverlust bei 350°C und zersetzt sich bis $\sim 500^{\circ}\text{C}$ weiter. Das Ausmaß der sekundären Reaktionen in der Gas-/Dampfphase und somit die Ausbeute an flüssigen Produkten hängt von der Verweilzeit der Dämpfe und der Temperatur vor der Kondensation und somit von der Reaktorkonfiguration ab. [4], [8]

Je nach Verweilzeit, Aufheizrate, Reaktortemperatur und den erhaltenen Produkten werden die Pyrolysetechnologien in die in Tabelle 1 beschriebenen Kategorien eingeteilt. Die konventionelle Pyrolyse kann auch als „langsame Pyrolyse“ bezeichnet werden. Die Terme „langsame Pyrolyse“ und „schnelle Pyrolyse“ sind willkürlich und weisen keine exakte Definition der Verweilzeit oder der Aufheizraten auf. Es wurden viele Pyrolysevarianten durchgeführt, die weder der langsamen noch der schnellen Pyrolyse zugeordnet werden können, sondern in dem breiten Spektrum dazwischen liegen. [4]

Tabelle 1: Pyrolysemethoden und ihre wichtigsten Merkmale [4]

Pyrolysetechnologie	Verweilzeit	Aufheizrate	Temperatur [°C]	Produkte
Verkohlung	Tage	sehr niedrig	400	Kohle
Konventionelle Pyrolyse	5-30 [min]	niedrig	600	Öl, Gas, Kohle
Schnelle Pyrolyse	0,5-5 [s]	sehr groß	650	bio-oil
Flash-Pyrolyse	<1 [s]	groß	<650	Chemikalien, Gas, bio-oil
Ultra-Pyrolyse¹	<0,5 [s]	sehr groß	1000	Chemikalien, Gas
Vakuumpyrolyse	2-30 [s]	mittel	400	bio-oil
Hydro-Pyrolyse²	<10 [s]	groß	<500	bio-oil
Methanol-Pyrolyse³	<10 [s]	groß	>700	Chemikalien
Flüssigphasenpyrolyse	5-60 [s] [9]	mittel-groß	≥350	Öl, bio-oil, Kohle, Gas [10]

Der Einsatz von Flüssigphasenpyrolyse (FPP) bei BtL-Prozessen, wird in der Literatur kaum behandelt. Die Firma BDI - BioEnergy International AG betreibt hingegen intensive Forschung auf diesem Gebiet.

2.1.1 Konventionelle Pyrolyse

Die konventionelle, langsame Pyrolyse wird seit mehreren tausend Jahren vom Menschen durchgeführt, hauptsächlich für die Produktion von Holzkohle. [4]

Bei der langsamen Holzpyrolyse wird die Biomasse auf ~500°C erhitzt. Die Verweilzeit des Dampfes ist mit 5 bis 30 Minuten deutlich länger als bei der schnellen Pyrolyse. Durch die größere Verweilzeit entweicht der Dampf langsamer als bei der schnellen Pyrolyse, wodurch die Komponenten in der Dampfphase miteinander weiter reagieren. Der Dampf wird kontinuierlich abgezogen. Die Aufheizrate der konventionellen Pyrolyse ist kleiner als die der schnellen Pyrolyse. Der Feedstock kann auf einer konstanten Temperatur gehalten oder langsam erhitzt werden. [4]

2.1.2 Vakuumpyrolyse

Vakuumpyrolyse ist eine andere Variante, bei der Biomasse unter Vakuum bei langsamen oder schnellen Aufheizraten pyrolysiert wird. Die Bezeichnung „langsam“ und „schnell“ ist willkürlich hinsichtlich mehrerer Aspekte gewählt. An der Université Laval in Sainte-Foy, Québec, Kanada wurde die Vakuumpyrolyse in einem Etagenofen durchgeführt. [4], [11]

2.1.3 Schnelle Pyrolyse

Die schnelle Pyrolyse wird in der englischsprachigen Literatur als „fast pyrolysis“ bezeichnet. Es handelt sich um einen Pyrolyseprozess bei dem die Biomasse bei hohen Temperaturen schnell aufgeheizt wird. Durch die hohe Aufheizrate zersetzt sich die Biomasse, sodass hauptsächlich Dämpfe und Aerosole und etwas Kohle gebildet werden. Um die Ausbeute an flüssigen Produkten zu maximieren, muss die Verweilzeit des Dampfes möglichst gering gehalten werden, um sekundäre Reaktion in der Gas-/Dampfphase zu vermeiden. Verbindungen mit höherem molekularem Gewicht werden in sekundären Reaktionen in gasförmige Produkte und Wasser zersetzt. Die Verweilzeit liegt meist bei 1 Sekunde. Es werden auch bei einer Verweilzeit von 5 Sekunden noch annehmbare Ausbeuten an flüssigen CHO-Produkten erreicht. Die Kühlung und Kondensation der Dämpfe ergibt

¹ Ultra(Pyrolyse) = Pyrolyse mit sehr hohen Zersetzungsraten

² Hydro-Pyrolyse = Pyrolyse mit Wasser

³ Methanol-Pyrolyse = Pyrolyse mit Methanol

eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche einen halb so hohen Heizwert wie herkömmliche Treibstoffe hat. [4], [7], [8]

Bridgwater definiert die folgenden, charakteristischen Merkmale der schnellen Pyrolyse: [7]

- sehr hohe Aufheiz- und Wärmetransferraten an der Reaktionsgrenzfläche, wofür fein gemahlene Biomasse benötigt wird
- genau kontrollierte Pyrolysereaktionstemperatur um 500°C und eine Dampfphasentemperatur von 400-450°C
- kurze Verweilzeit des heißen Dampfs von normalerweise weniger als 2 Sekunden
- schnelles Abkühlen und Koaleszenz der Pyrolysedämpfe um das Produkt bio-oil zu erhalten

Je nach Verweilzeit der Dämpfe und der Pyrolysetemperatur erhält man zwischen 60-75w% flüssiges bio-oil, 15-25w% feste Kohle und 10-20w% nicht kondensierbare Gase. Bei 500°C Reaktionstemperatur und kurzen Dampfverweilzeiten erhält man eine maximale Ausbeute an flüssigem Produkt. [4], [8]

2.1.4 Flüssigphasenpyrolyse

Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird die Biomasse in einem flüssigen Wärmeträger erhitzt. Bei den flüssigen Wärmeträgern handelt es sich um hochsiedende, organische Lösungsmittel, welche aufgrund ihrer Wärmekapazität und ihrer Wärmeleitfähigkeit einen verbesserten Energie- und Wärmetransport von dem Wärmeträger in die zu pyrolysierende Biomasse, im Vergleich zu Pyrolyseverfahren mit einem gasförmigen oder festen Wärmeträger, aufweisen. [10]

2.2 Bio-oil aus (Holz) Pyrolyse

Bio-oils sind dunkelbraune, von hoch- bis niedrigviskose organische Flüssigkeiten, welche je nach Verfahren und Prozessbedingungen unterschiedliche Anteile an Wasser und polaren, sauerstoffreichen Verbindungen enthalten. Durch schnelle Erhöhung der Temperatur wird das bio-oil durch rapide und simultane Depolymerisation und Fragmentierung der Zellulose, der Hemizellulose und des Lignins gebildet. Durch schnelles Quenching werden weitere Reaktionen der Zwischenprodukte (Zersetzung, Spaltung oder Kondensation mit anderen Molekülen) verhindert. Chemisch betrachtet sind bio-oils eine komplexe Mischung aus Wasser, Guajacolen, Catecholen, Syringolen, Vanillin, Furancarboxaldehyden, Isoeugenol, Essigsäure, Ameisensäure und anderen Carbonsäuren. Weiter enthalten sie Hydroxyketone, Zucker und Phenole. Das freie Wasser in der Biomasse verdampft explosionsartig. Zellulose und Hemizellulose verlieren ebenfalls Wasser, welches in dem bio-oil enthalten ist. Typische chemische und physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3 angegeben. [4]

Das durch Verflüssigung von Biomasse erhaltene bio-oil hat gegenüber der unbehandelten Biomasse verschiedene Vorteile. Die Lagerung der verflüssigten Biomasse gestaltet sich, ebenso wie der Transport, einfacher. [8] Die Anwendungen des bio-oils werden von Bridgwater in thermische und chemische Verwertung eingeteilt (Abbildung 1). Die thermische Verwertung des bio-oils liefert Wärme und Energie, während bei der chemischen Verwertung entweder das gesamte bio-oil in nutzbare Chemikalien umgewandelt wird oder durch Fraktionierung das bio-oil aufgetrennt wird. Das bio-oil ist eine potentielle Quelle für eine Vielzahl von wertvollen Chemikalien, welche einen höheren Marktwert als Treibstoffe aufweisen. Die thermische Verwertung des bio-oils erfolgt durch Verbrennung in Öfen, Heizkesseln, Dieselmotoren oder (Gas-) Turbinen. Die Aufwertung des bio-oils zu Kraftstoffen, ist über verschiedene Schritte möglich, aber noch nicht wirtschaftlich attraktiv. Es gilt noch einige technische Herausforderungen zu überwinden bis Treibstoffe kommerziell aus bio-oils gewonnen werden können. [7] Die bio-oils eignen sich auch für Vergasung zur Herstellung von Synthesegas. Dieses kann, wenn es den hohen Qualitätsanforderungen (keine Störstoffe wie z.B. Teer, Stickstoff, Kohlendioxid und Katalysatorgifte) entspricht, für die Methanol Synthese oder die Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch das FISCHER-TROPSCH Verfahren eingesetzt werden. Neue Verfahren zur Vergasung von biogenen Stoffen wie das AER-Verfahren oder die Druckvergasung im Flugstromreaktor benötigen flüssige oder pastöse Einsatzstoffe wie bio-oils. Sie liefern dafür aber ein Synthesegas, welches die hohen Qualitätsanforderungen besser erfüllt als das Gas aus der direkten Vergasungen der Biomasse. Diese Verfahren werden derzeit nur im Pilot- bzw. Labormaßstab durchgeführt. [12]

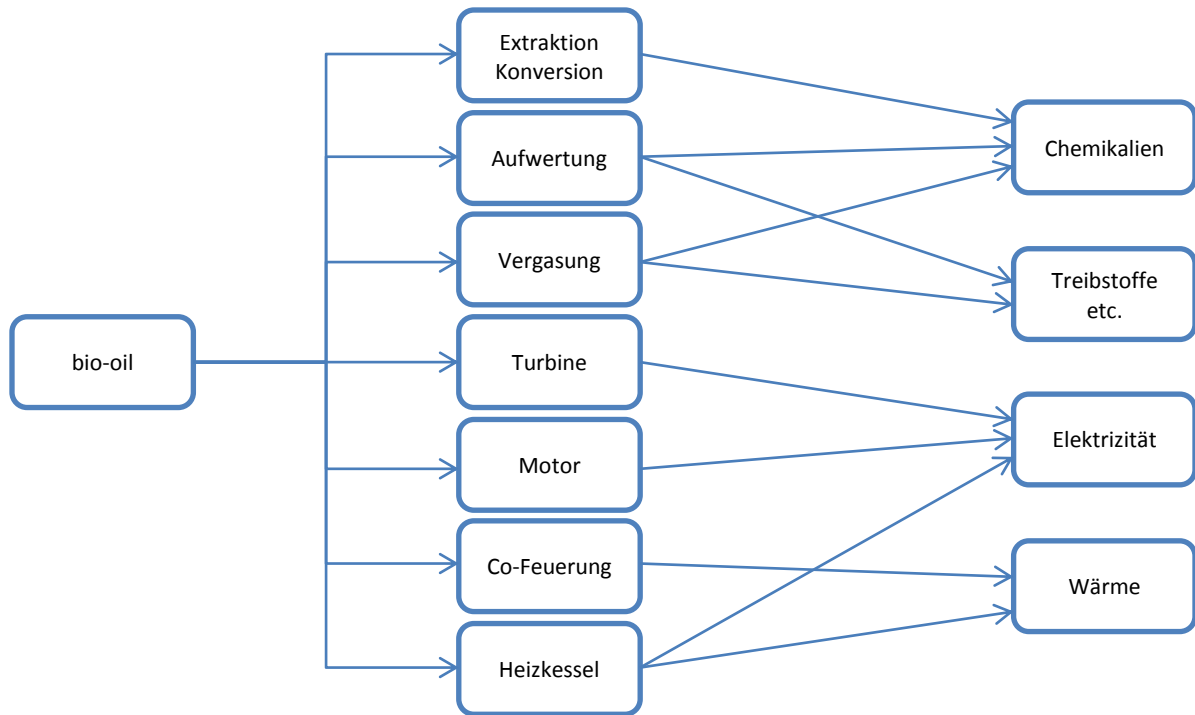


Abbildung 1: Anwendungen für bio-oils [7]

3 Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist es, die wässrige Phase, ein Produkt der Biomasse-Flüssigphasenpyrolyse, in ein Konzentrat der in der WPH enthaltenen organischen Verbindungen (Pyrolyseöl) und in eine Wasserphase (Abwasser) durch Anwendung chemischer, thermischer und physikalischer Verfahren aufzutrennen. Das Abwasser soll minimal kohlenstoffbelastet sein und das Pyrolyseöl soll einen maximalen Heizwert erreichen. In Abbildung 2 ist die Aufgabenstellung schematisch dargestellt.

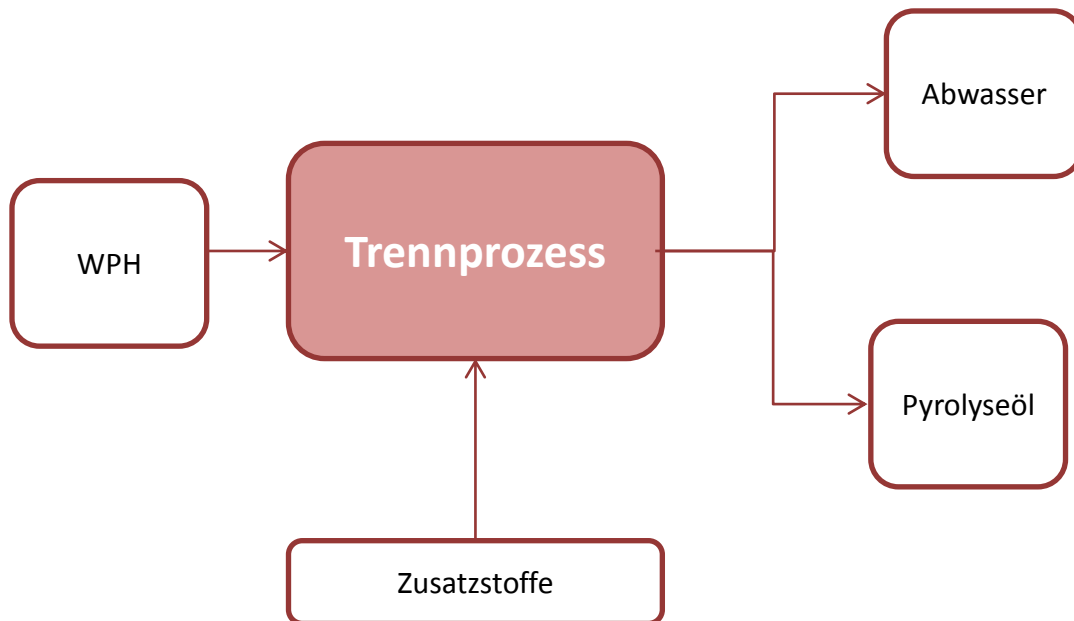


Abbildung 2: schematische Darstellung der Aufgabenstellung

Es sollen die verschiedenen Trennverfahren miteinander verglichen und hinsichtlich einer industriellen Anwendung bewertet werden. Für ein ausgesuchtes Verfahren sollen Abwasser und Pyrolyseöl von unterschiedlichen wässrigen Phasen miteinander verglichen werden.

3.1 Definition und Beschreibung der wässrigen Phase (WPH)

Die wässrige Phase ist ein Produkt eines Biomass to Liquid (BtL) Prozesses, und wird bei höherem Kohlenstoffgehalt auch bio-crude oil (BCO) oder bio-oil genannt. [4]

Es gibt viele Synonyme für das in Tabelle 1 angeführte bio-oil. In der Literatur wird es oft als „pyrolysis oil“ bezeichnet. [4] Diese Bezeichnung wird in dieser Arbeit nicht für das bio-oil verwendet, da es sonst leicht zu Verwechslungen mit dem Produkt Pyrolyseöl der WPH-Auftrennung kommen könnte.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden drei verschiedene wässrige Phasen mit den, unter Punkt 5 beschriebenen Verfahren aufgetrennt. Die wichtigsten Prozessparameter der Flüssigphasenpyrolyse zur Herstellung der WPHs sind in Tabelle 2 und die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 2: Versuchsparameter der FPP der verwendeten WPHs

Bezeichnung	Biomasse	Reaktortemperatur [°C]	Wärmeträgeröl
WPH 1	Holz ⁴	350	VGO ⁵
WPH 2	Holz ²	350 – 390	VGO ³
WPH 3	Stroh	350	VGO ³

Das leichte bio-oil (WPH) entsteht bei einem Flüssigphasenpyrolyse (FPP) Prozess bei dem in heißem Trägeröl bei für Pyrolyseverfahren (Tabelle 1) niedrigen Temperaturen Biomasse pyrolysiert wird.

Die wässrige Phase ist ein Produkt der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse mit dem Wärmeträgeröl VGO. In Abbildung 3 ist die wässrige Phase formal in flüssige CHO-Produkte und Reaktionswasser getrennt. [13] Diese Trennung in Reaktionswasser und flüssige CHO-Produkte ist das Ziel dieser Diplomarbeit.

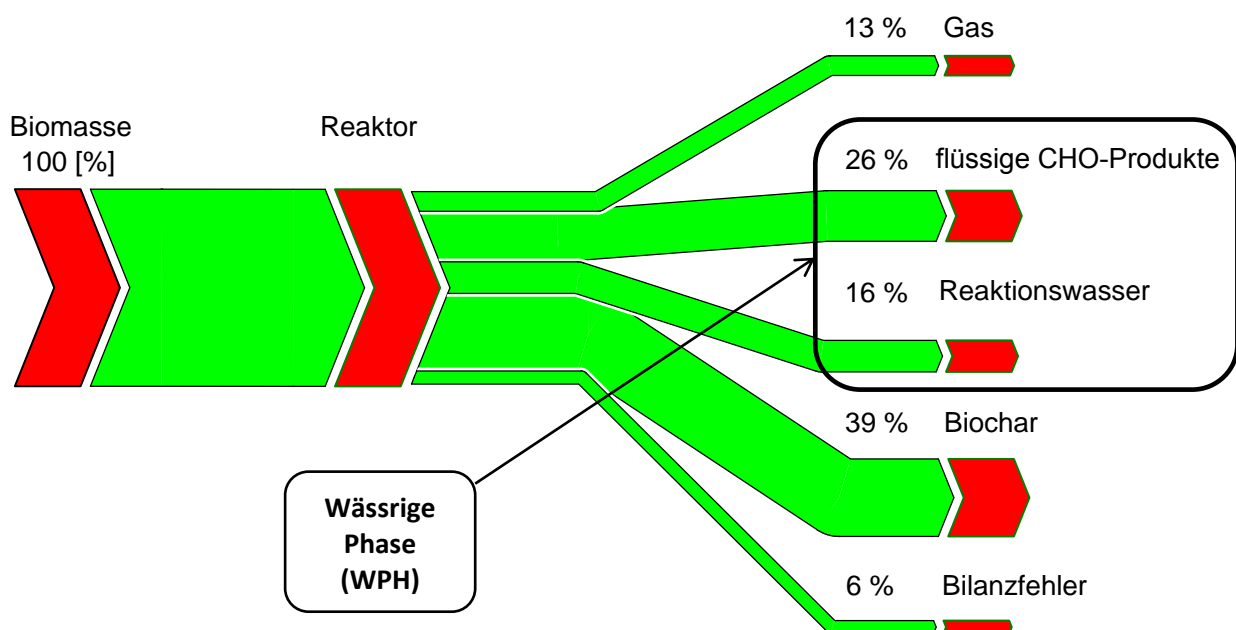


Abbildung 3: Massenbilanz der Umwandlung der Biomasse Holz durch Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C [13]

Die WPH unterscheidet sich deutlich von typischen bio-oils, die durch Holz-Pyrolyse gewonnen werden (Tabelle 3). Sie weist einen deutlich höheren Wassergehalt auf und daher auch einen höheren Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt der WPH ist deutlich niedriger als der von dem in der Literatur angegebenen bio-oil (Tabelle 3), was sich auch dahingehend auswirkt, dass der Heizwert der WPH wesentlich niedriger ist. Das erklärt auch warum die WPH als „leichtes bio-oil“ bezeichnet werden kann.

⁴ Es wurden Holzspäne eingesetzt

⁵ VGO: Vacuum Gas Oil der Firma OMV

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften eines bio-oils aus der Holz-Pyrolyse und der in dieser Arbeit eingesetzten WPH [4]

Physikalisch-chemische Eigenschaften		bio-oil (Holz Pyrolyse)	WPH 1	WPH 2	WPH 3
Wassergehalt	[w%]	15-30	64	54	73
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,2	1,06	1,08	1,05
Kohlenstoffgehalt	[w%]	54-58	18,7	25,2	13,3
Wasserstoffgehalt	[w%]	5,5-7,0	9,9	9,2	10,3
Sauerstoffgehalt	[w%]	35-40	71,1	65,3	75,8
Stickstoffgehalt	[w%]	0-0,2	0,3	0,3	0,5
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	16-19	6,9	8,9	3,7

Aufgrund der Komplexität der Edukte (Biomasse) und des Prozesses enthält die WPH neben dem (Reaktions-) Wasser auch eine Vielzahl organischer Verbindungen. Bei diesen Substanzen handelt es sich um verschiedenste Abbauprodukte der Zellulose, Hemizellulose und des Lignins, angefangen von Verbindungen wie Methanol bis hin zu oligomeren Kohlenhydraten und Ligninderivaten, mit einer mittleren Molmasse von 400 g·mol⁻¹. [6], [14]

In den wässrigen Phasen wurden mittels GC-MS Analyse die in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen identifiziert. Die Peakflächen der Verbindungen sind auf die des internen Standards normiert, daher handelt es sich bei den Werten in Tabelle 4 um relative Konzentrationsangaben.

Bei den Verbindungen handelt es sich um verschiedene Carbonsäuren, ihre Ester, Zersetzungsprodukte des Lignins, Phenole und Guajacole, unterschiedliche Ketone, bei denen es sich um Kohlenhydratabbauprodukte handelt, so wie auch Kohlenhydratmonomere wie Levoglucosan. Besonders charakteristische Verbindungen der WPH sind in Tabelle 4 farblich hervorgehoben.

Es können nicht alle Verbindungen der WPH identifiziert werden. Entweder können die Peaks nicht eindeutig einer Verbindung zugewiesen werden oder es überlagern sich die Peaks zweier oder mehrerer Substanzen, sodass eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Darüber hinaus sind Substanzen vorhanden deren molekulare Massen zu groß sind, um vom GC-MS detektiert werden zu können. Sie haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 400 g·mol⁻¹. [14]

Tabelle 4: Verbindungen der WPHs mit GC-MS analysiert (normiert auf den internen Standard Fluoranthren)

RT [min]	Verbindung	WPH 1 []	WPH 2 []	WPH 3 []
4,9	Ethanal (Acetaldehyd)	0,34	0,35	0,18
7,0	2-Propen-1-ol	0,00	0,18	0,10
7,3	2-Butanon	0,00	0,00	0,32
7,5	Propansäuremethylester	0,17	0,11	0,00
8,7	2-Hydroxyethanal (Glycolaldehyd, Glycolal)	1,02	1,08	0,00
9,8	Ethansäure (Essigsäure)	6,99	5,05	5,00
11,0	1-Hydroxy-2-propanon	3,27	1,29	2,08
12,5	3-Hydroxy-2-butanon	0,74	0,50	0,45
13,8	Propansäure	0,59	0,48	1,13
14,6	1,2-Ethandiol	0,00	0,60	0,26
14,6	Cyclopentanon	0,00	0,00	0,30
14,9	1-Hydroxy-2-butanon	1,95	1,76	1,60
16,5	2-Methylcyclopentanon	0,16	0,13	0,00
16,7	Propanal	0,61	0,72	0,00
17,5	2-Furancarboxaldehyd (Furfural)	0,00	1,10	0,00
18,6	1-Hydroxy-2-pentanon	0,59	0,50	0,17
19,4	2-Furanmethanol	0,00	0,00	0,42
19,7	1-Acetyloxy-2-propanon	0,34	0,38	0,36
20,1	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	0,44	0,36	0,26
20,7	1-(2-furanyl)-ethanon	0,11	0,11	0,11
22,4	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on	0,33	0,80	0,10
22,8	2,5-Hexandion	0,19	0,18	0,00
23,5	5-Methylfurfural	0,25	0,49	0,00
23,7	1-(acetyloxy)-2-butanon	0,00	0,12	0,00
24,3	2(3H)-dihydrofuranon	0,00	0,00	1,00
24,6	2(5H)-Furanon	0,69	0,83	0,00
25,2	5-Methyl-(5H)-furanon	0,25	0,28	0,00
26,7	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	1,59	2,08	0,90
27,2	3,5-Dimethyl-cyclopentan-1,2-dion	0,19	0,23	0,10
27,8	Phenol	0,06	0,11	0,17
28,6	2-Methoxyphenol (Guajacol)	0,50	0,51	0,23
28,9	3-Ethylcyclopent-2-en-1-on	0,00	0,00	0,08
29,7	2-Methylphenol	0,11	0,00	0,00
30,2	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on	0,00	0,00	0,08
30,5	3-Hydroxy-2-methyl-4H-Pyran-4-on	0,00	0,23	0,00
30,7	Tetrahydro-2H-Pyran-2-on	0,00	0,00	0,10
31,0	5-Methyl-2(5H)-furanon	0,31	0,30	0,00
31,0	4-Methylphenol	0,00	0,00	0,07
32,6	2-Methoxy-4-methylphenol	1,28	1,46	0,00
32,8	2,4-Dimethylphenol	0,00	0,09	0,00
34,3	4-Ethylphenol	0,00	0,00	0,13

RT [min]	Verbindung	WPH 1 []	WPH 2 []	WPH 3 []
35,8	4-Ethyl-2-methoxyphenol	0,31	0,36	0,11
36,8	1,4:3,6-Diandhydro- α -D-glucofuranose	0,39	0,40	0,26
38,6	2-Methoxy-4-(prop-2-enyl)-phenol (Eugenol)	0,00	0,05	0,00
39,1	1,2-Benzoldiol (Pyrocatechol, Brenzcatechin)	0,56	0,50	0,00
39,5	2,6-Dimethoxyphenol	0,00	0,00	0,25
41,8	1,2-Benzendiol (4-Methylcatechol)	0,14	0,00	0,00
42,6	1,4-Benzendiol (Hydrochinon)	0,29	0,32	0,39
42,9	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd	0,08	0,16	0,00
44,0	2-Methyl-1,4-benzendiol	0,13	0,14	0,27
45,6	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	0,15	0,21	0,00
49,9	1,6-Andhydro- β -D-glucofuranose (Levoglucofan)	1,40	2,55	0,14
50,7	2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethansäure (Homovanillinsäure)	0,20	0,27	0,00
60,5	Fluoranthren	1,00	1,00	1,00

4 Analytik und analytische Prozesskontrolle

Dieses Kapitel erläutert die verwendeten analytischen Methoden und deren Anwendung. Weiter werden Kennzahlen entwickelt, mit denen die Wasserabtrennung und die Kohlenstoffverteilung quantitativ beschrieben werden kann.

4.1 Elementaranalyse

Geräteeigenschaften und Funktionsweise:

Der Gehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wird mit einem vario MACRO CHN Elementaranalysator (VARIOEL V5.19.7 03.Dez.07), Firma Elementar Analysensysteme GmbH, quantitativ bestimmt.

Die Funktionsweise des Elementaranalysators beruht auf einer katalytischen Rohrverbrennung der Proben unter Sauerstoffzufuhr bei hohen Temperaturen mit nachgeschalteter Detektion der Messkomponenten. Nach der Verbrennung werden die Fremdgase (z.B. Sauerstoff, Halogene etc.) abgetrennt (Kondensation oder Absorption) und die Messkomponenten Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff durch Adsorption/Desorption an 2 verschiedenen Säulen separiert und nacheinander mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert.

Probenvorbereitung und Messung:

Eine Probenvorbereitung ist nicht notwendig. Es werden ca. 30 µl der flüssigen Proben in Zinkkapseln gefüllt, welche mit Hilfe einer Kapselpresse verschlossen werden.

Der gesamte Analysenablauf wird über die Software automatisch gesteuert.

Auswertung:

Die Auswertung erfolgt mit der VARIOEL Software mit den folgenden Versionen für die Verbrennung und die Messung:

Mess.-Mod.:	V7.10
Vbr.-Mod.:	V10.03

Der Elementgehalt von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wird in Massenprozent ausgegeben.
[15]

4.2 Potentiometrische Säure-Basen Titration

Die Säurezahl wird durch potentiometrische Säure-Basen Titration bestimmt.

Geräteigenschaften und Funktionsweise:

Das Analysensystem, Firma Radiometer Copenhagen, besteht aus folgenden Bestandteilen:

- TIM 900 Titration Manager
- SAM 55 Sample Station
- ABU 93 Triburette

Bei den Elektroden handelt es sich um eine Arbeitselektrode des Typs PH G201-7 (pH-Glaselektrode) und eine Referenzelektrode des Typs Ref-201 (gesättigte KCl-Elektrode).

Die potentiometrische Messung beruht darauf, dass die Zellspannungen im stromlosen Zustand gemessen werden. Dies geschieht in der elektrochemischen Zelle, bestehend aus einer unpolarisierbaren Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode. Für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes wird der pH-Wert während der Titration gemessen. Aus der ersten Ableitung der Titrationskurve erhält man den Äquivalenzpunkt. [16]

Probenvorbereitung und Messung:

Die Proben werden in Isopropanol gelöst und nach guter Durchmischung mit der Kaliumhydroxidlösung titriert. In Abhängigkeit von der Säurekonzentration der Proben werden 0,1 oder 1,0 M Kaliumhydroxidlösung für die Titration verwendet.

Auswertung:

Es wird die Auswertungssoftware TIM Talk verwendet.

4.3 Dichtemessung

Geräteeigenschaften und Funktionsweise:

Die Messung der Dichte erfolgt mit dem digitalen Dichtemessgerät DMA 40 der Firma Anton Paar GmbH.

Das Messprinzip beruht auf einer elektronischen Schwingungsdauermessung, indem ein hohler, gläserner Schwingkörper zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Ein Thermostat hält den Schwingkörper konstant auf einer Temperatur von 20°C. [17]

Probenvorbereitung und Messung:

Eine Probenvorbereitung ist nicht notwendig. Die flüssige Probe wird mit Hilfe einer Spritze in den Schwingkörper eingebracht und verbleibt dort bis der Messwert (Schwingung) konstant ist.

Auswertung:

Die Dichte wird aus der Schwingung unter Zuhilfenahme einer Kalibrationsgeraden (Gleichung (4-1)) berechnet.

$$y = 9,9102 \cdot 10^{-5} \cdot x - 3,3880 \quad (4-1)$$

x.....Schwingung
y.....Dichte [g·dm⁻³]

4.4 Speziesanalyse

Zur Identifikation der einzelnen Verbindungen werden die Proben mit einem GC-MS vermessen.

Geräteeigenschaften und Funktionsweise:

Für die Analyse wird ein Hewlett Packard 5890 Series II Gas Chromatograph mit einem Hewlett Packard 5971A Mass Selective Detector verwendet. Die Kenndaten der verwendeten Säule sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Kenndaten der Gaschromatographen-Säule

Firma	Agilent Technologies
Typ	DB-1701
Länge [m]	60
Innerer Durchmesser [mm]	0,250
Filmdicke [μm]	0,25

Probenvorbereitung und Messung:

Die Proben werden für die Messung mit Ethanol oder THF verdünnt. Den Verdünnungen in Ethanol wird der interne Standard Fluoranthen zugesetzt. Es werden die Verhältnisse von Probe, Ethanol und internem Standard zueinander konstant gehalten. Die Methode, mit der die Proben vermessen werden, ist Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Methode für die Messung mittels GC-MS [18]

Injektionsvolumen [μl]	1
Split	1:30
Injektortemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	250
Detektortemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	280
Ofenprogramm	45 $^{\circ}\text{C}$ für 4 min halten mit 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 280 $^{\circ}\text{C}$ aufheizen 280 $^{\circ}\text{C}$ für 20 min halten
Dauer der Methode [min]	82,75

Auswertung:

Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgt mit der Software Standalone Data Analysis 5972/5971 MSD ChemStation der Firma Hewlett Packard. Ausgegeben wird ein TIC-Chromatogramm. Der Totalionenstrom (TIC, Total Ion Current) stellt die Summe der Ionenströme bei allen Massenzahlen in Abhängigkeit von der Retentionszeit dar. [16] Die Massenspektren der einzelnen Peaks werden mit Hilfe der Software mit einer MS-Bibliothek verglichen, sodass die Peaks einzelnen Verbindungen zugeordnet werden können. Die Peakflächen, die Verbindungen zugeordnet werden, werden auf die Fläche des internen Standard normiert, sodass die Verhältnisse der Verbindungen zueinander angegeben werden können.

4.5 Wasserbestimmung

Durch die komplexe Probenmatrix treten bei der Bestimmung des Wassergehalts Probleme auf. Der Wasserwert ist deshalb mit einer Unsicherheit behaftet.

Zwei verschiedene Analysensysteme werden für die Wasserbestimmung herangezogen. Neben dem häufig in der Literatur erwähnten KARL-FISCHER-Verfahren [19], [20], [21] wird auch ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet.

4.5.1 KARL-FISCHER Titration

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer beruht auf dem Prinzip, dass eine Reaktion das gesamte, in der Probe vorhandene Wasser verbraucht. Durch die Messung des Verbrauchs des anderen Reaktionspartners kann der Wassergehalt berechnet werden.

Geräteigenschaften und Funktionsweise:

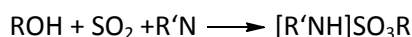
Der Wassergehalt wird mit einem *Titration TitroLine KF mit Titerstand TM KF* der Firma Schott Instruments GmbH bestimmt. Dieses Gerät entspricht, nach Angaben des Herstellers, mit den Normen DIN 12 650, Teil 5 [22] und EN ISO 8655-3 [23]. Es handelt sich um eine volumetrische KARL-FISCHER Titration. Die für die Analyse verwendeten Reagentien sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7: Reagentien für die KARL-FISCHER Titration

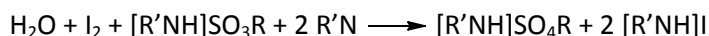
Reagenz	Karl Fischer volumetric reagent Aqualine™ Complete 5K Fisher Scientific
Lösungsmittel	Hydranal®-Medium K Medium for volumetric KARL-FISCHER Titration in Aldehydes and Ketones Fluka Analytical

Reaktion:

Schwefeldioxid reagiert mit einem primären Alkohol zu einem Alkylsulfid Anion. Dieser Ester wird durch eine Base neutralisiert (Reaktionsgleichung 4-I). In Anwesenheit von Wasser wird Sulfid zu Sulfat oxidiert. Das Iod wird zum Iodid reduziert (Reaktionsgleichung 4-II). [24]



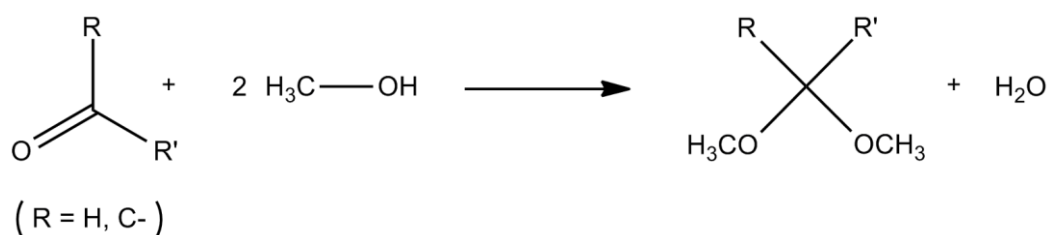
Reaktionsgleichung 4-I [24]



Reaktionsgleichung 4-II [24]

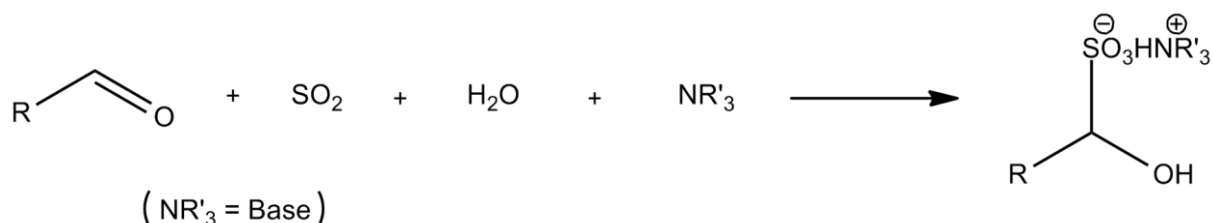
Die organische Matrix, in welcher der Wassergehalt bestimmt wird, kann einen Einfluss auf die KARL-FISCHER Titration haben. Um Interaktionen der organischen Probenmatrix zu verhindern, müssen spezielle Reagenzien verwendet werden. [24]

Alkane, Alkene, Alkohole und Ether haben keinen störenden Einfluss auf die KARL-FISCHER Titration. In wenigen Fällen müssen aber Lösevermittler zugegeben werden. Carbonsäuren neigen zur Veresterung mit Alkoholen, wobei das entstehende Wasser die Resultate verfälscht. Nach Angaben der Literatur [24] ist die Veresterung der Essigsäure während der Titration wahrnehmbar, weshalb die Einhaltung einer Standard-Vorschrift (Standard-Vorschrift 4.1, [24]) für die Wasserbestimmung empfohlen wird. Einige Phenole, wie z.B. Brenzcatechin, Guajacol oder Hydrochinon verursachen Probleme, was sich dahingehend äußert, dass bei der Titration kein Endpunkt erkannt wird. In diesem Fall ist Hydranal®-Composite⁶ am besten geeignet. Die meisten Schwierigkeiten bei der Wasserbestimmung nach KARL-FISCHER verursachen jedoch Aldehyde und Ketone. Sie bilden mit dem KF-Standardlösungsmittel (einfacher Alkohol wie z.B. Methanol) nach untenstehender Reaktionsgleichung (Reaktionsgleichung 4-III) Acetale bzw. Ketale. [24]



Reaktionsgleichung 4-III [25]

Insbesondere Aldehyde gehen nach Reaktionsgleichung 4-IV eine Bisulfit-Addition ein. [24]



Reaktionsgleichung 4-IV

Durch Verwendung eines Reagenz (Lösungsmittel in Tabelle 7), in welchem das sonst üblicherweise verwendete Methanol, durch einen halogenierten Alkohol ersetzt wird, unterdrückt man die Acetal- und Ketalbildung. [24]

Probenvorbereitung und Messung:

Der Wassergehalt der Proben kann Werte kleiner 0,1w%, aber auch bis zu 90w% annehmen. Um einerseits die Messdauer zu verkürzen und andererseits den Reagenzienverbrauch und somit auch die Menge an halogenierten Lösungsmittelabfällen zu verringern, werden Proben mit einem Wassergehalt >5w% verdünnt.

Um die Messsicherheit der Analysen zu gewährleisten, wird täglich vor den Messungen ein Standard mit genau definiertem Wassergehalt vermessen. Im Falle einer Abweichung wird der Titerfaktor berechnet und das Gerät neu kalibriert.

⁶ Reagenz der Firma Riedel-deHaën, welches dem der Firma Fisher Scientific in Tabelle 7 gleichwertig ist

Nach dem Einfüllen der Probe in die Titrierzelle und der Eingabe der Probenmasse (über eine angeschlossene Tastatur) für die Berechnung läuft die Messung automatisch.

Auswertung:

Die Auswertung erfolgt, ebenso wie die Messung, automatisch. Der Wassergehalt wird in Massenprozent angegeben.

4.5.2 GC-WLD

Der Wassergehalt flüssiger Proben kann auch mit einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen werden.

Geräteigenschaften und Funktionsweise:

Vermessen werden die Proben mit einem Agilent 7890A Gaschromatographen. Zur Detektion können der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) alleine oder der Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) in Serie geschaltet werden. Wasser ist ausschließlich mit dem WLD detektierbar. Durch den FID können Überlagerungen des Wasserpeaks mit organischen Verbindungen ausgeschlossen werden. Die Kenndaten der verwendeten Säule sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Kenndaten der Gaschromatographen-Säule

Firma	HP
Typ	Innowax
Länge [m]	30
Durchmesser [mm]	0,530
Filmdicke [μm]	1,00

Vor jeder Messreihe wird eine Kalibration erstellt. Dafür werden 8 Verdünnungen aus Reinstwasser in Ethanol im Bereich von 1 bis 8w% hergestellt und vermessen (Abbildung 4).

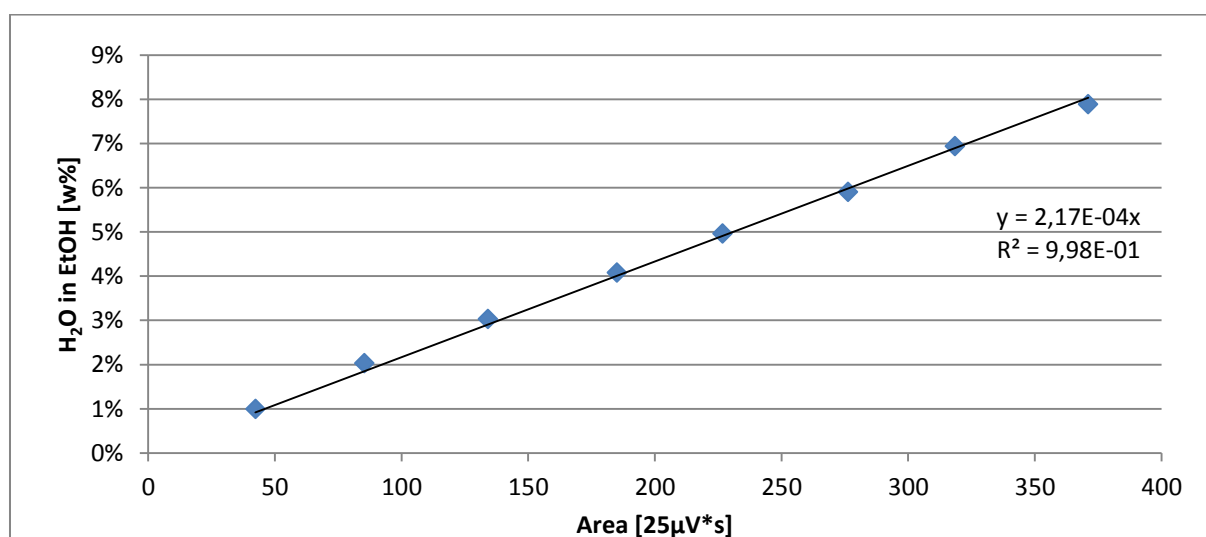


Abbildung 4: Kalibrationsgerade des GC-WLD zur Wasserbestimmung

Probenvorbereitung und Messung:

Die Proben werden mit Ethanol oder THF verdünnt, sodass ihr Wassergehalt im kalibrierten Bereich liegt. Die Methode für die Messung zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Methode für die Wasserbestimmung mittels GC-WLD

Injektionsvolumen [μl]	0,2
Split	12:1
Auheizrate [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]	16
Zieltemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	220
Haltezeit bei Zieltemperatur [min]	2
Dauer der Methode [min]	10,75
Konstanter Gasfluss [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]	6

Auswertung:

Mit Hilfe der Kalibrationsgeraden wird über die Peakflächen im Chromatogramm der Wassergehalt der Proben berechnet.

4.5.3 Vergleich

Wie in Abschnitt 4.5.1 und 4.5.2 beschrieben, ist die Analyse des Wasserwertes angesichts der komplexen Probenmatrix mit einer Unsicherheit behaftet. Um die Qualität der Messergebnisse der KARL-FISCHER Titration zu sichern, werden mehrere Proben mit den beiden unter Punkt 4.5.1 und 4.5.2 beschriebenen Methoden vermessen.

Abbildung 5 zeigt deutlich, dass beide Methoden ähnliche Ergebnisse liefern. Die Differenz zwischen dem GC-WLD und dem KF Wassergehalt liegt bei maximal 3,7w%. Die Gründe dafür können z.B. die unter Punkt 4.5.1 beschriebenen Einflüsse, denen die Titration nach KARL-FISCHER unterliegt, sein. Ein weiterer Einflussfaktor ist, dass bei beiden Methoden die Proben zuvor verdünnt werden müssen. Dieser Vorgang bringt Wiegefehler mit sich.

Der Vergleich beider Methoden zeigt weiter, dass die KARL-FISCHER Titration und die Wasserbestimmung mittel GC-WLD Ergebnisse gleicher Qualität liefern. Die Wasserbestimmung mittels GC-WLD ist die bevorzugte Methode, da sie weniger zeit- und kostenintensiv und auch umweltschonender als die KF-Titration ist. Bei der Titration nach Karl-Fischer fallen umweltgefährliche halogenierte Kohlenwasserstoffabfälle an. Man erkennt auch, dass es keinen Unterschied macht, ob die Proben mit Ethanol oder THF verdünnt werden. Die Wahl des Lösungsmittels spielt aber bei hohen Säurekonzentrationen eine wichtige Rolle. In diesem Fall muss mit THF verdünnt werden, da sonst das bei Veresterungsreaktionen mit dem Lösungsmittel Ethanol gebildete Wasser, das Messergebnis verfälschen würde.

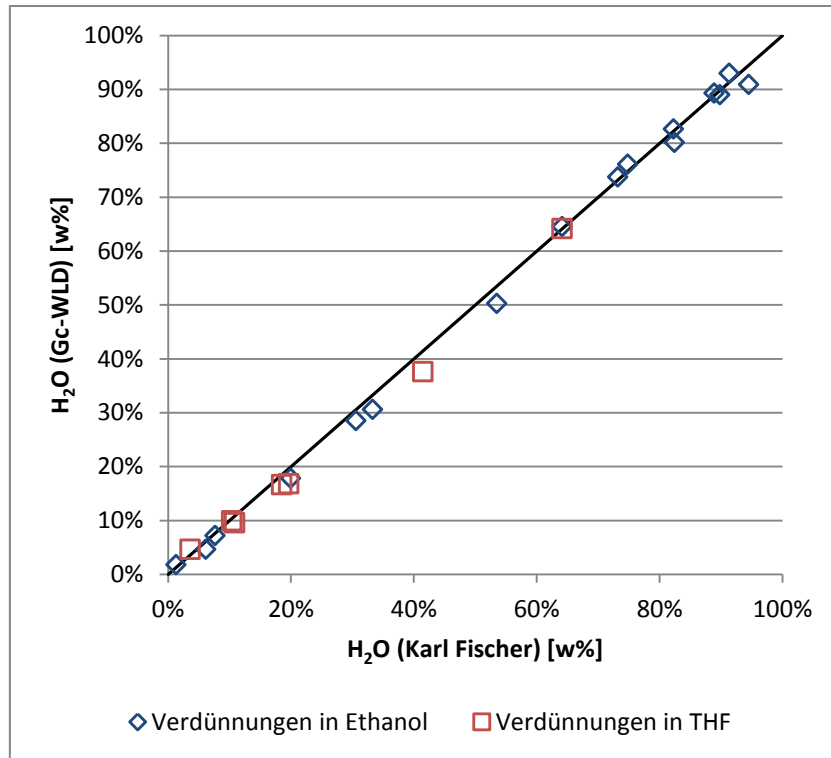


Abbildung 5: Vergleich der Wasserwerte gemessen mittels GC-WLD und Karl-Fischer Titration

4.6 Heizwertberechnung

Der Heizwert wurde nach der Gleichung von Boie berechnet. Diese gilt für flüssige und feste Brennstoffe. [26]

$$H_U = 34,0 \cdot C + 101,6 \cdot (H - 0,11 \cdot H_2O) + 6,3 \cdot N - 9,8 \cdot (O - 0,89 \cdot H_2O) - 2,5 \cdot H_2O \quad (4-2)$$

Gleichung nach Boie

H_U	Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]
C	Kohlenstoff	[w%]
H	Wasserstoff	[w%]
H_2O	Wasser	[w%]
N	Stickstoff	[w%]
O	Sauerstoff	[w%]

4.7 Kennzahlen

Um die Wasserabtrennung und die Kohlenstoffverteilung quantitativ zu beschreiben, wurden drei Kennzahlen eingeführt. Die Kennzahl „**Abtrennung H₂O**“, Gleichung (4-3), beschreibt die Qualität der Wasserabtrennung. Sie gibt an, wie viel Prozent des im Feed (WPH) enthaltenen Wassers sich nach der Destillation in der Fraktion Abwasser befinden. Im Falle einer vollständigen Wasserabtrennung nimmt diese Kennzahl den Wert 1 an. Die Kennzahl „Abtrennung H₂O“ kann jedoch auch Werte größer 1 annehmen. Dies kann zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen die in Abschnitt 4.5 beschriebene Messungenauigkeit bei der Wasserbestimmung. Es ist aber auch möglich, dass während der Auftrennung der WPH Reaktionen stattfinden, bei welchen Wasser gebildet wird. Das hat zur Folge, dass nach der Trennoperation (z.B. Destillation) mehr Wasser (in den Fraktionen Abwasser und Pyrolyseöl) gefunden wird als vor der Destillation (im Feed/WPH).

$$\text{Abtrennung H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O},\text{Abwasser}}}{m_{\text{H}_2\text{O},\text{WPH}}} \quad (4-3)$$

Kennzahl „Abtrennung H₂O“

$m_{\text{H}_2\text{O},\text{Abwasser}}$ Masse des Wassers im Abwasser [g]

$m_{\text{H}_2\text{O},\text{WPH}}$ Masse des Wassers in der WPH (Feed) [g]

Die durch Gleichung (4-4) beschriebene Kennzahl „**C (Pyrolyseöl)**“ beschreibt, wie viel Prozent des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs in der Fraktion Pyrolyseöl wiedergefunden werden. Diese Kennzahl soll ebenfalls einen möglichst hohen Wert annehmen, da das Pyrolyseöl das Konzentrat der organischen Verbindungen in der WPH darstellt. Je niedriger die Kennzahl „C (Pyrolyseöl)“ ist desto höher ist der Anteil organischer Verbindungen im Abwasser.

$$C (\text{Pyrolyseöl}) = \frac{m_{\text{C},\text{Pyrolyseöl}}}{m_{\text{C},\text{WPH}}} \quad (4-4)$$

Kennzahl „C (Pyrolyseöl)“

$m_{\text{C},\text{Pyrolyseöl}}$ Masse Kohlenstoff im Pyrolyseöl [g]

$m_{\text{C},\text{WPH}}$ Masse Kohlenstoff in der WPH (Feed) [g]

Die Kennzahl „**C (Abwasser)**“, siehe Gleichung (4-5), beschreibt, wie viel Prozent des zu Beginn in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs in der Fraktion Abwasser enthalten sind. Diese Kennzahl soll im Gegensatz zu „C (Pyrolyseöl)“ einen möglichst kleinen Wert annehmen, da eine möglichst geringe Kohlenstoffbelastung des Abwassers angestrebt wird. Die Summe der Kennzahlen „C (Pyrolyseöl)“ und „C (Abwasser)“ ergibt den Wert 1. Abweichungen davon können durch Verluste bzw. durch eine weitere vorhandene Fraktion (Fraktion 1) erklärt werden.

$$C(\text{Abwasser}) = \frac{m_{C,\text{Abwasser}}}{m_{C,\text{WPH}}} \quad (4-5)$$

Kennzahl „C (Abwasser)“

$m_{C,\text{Abwasser}}$ Masse Kohlenstoff im Abwasser [g]

$m_{C,\text{WPH}}$ Masse Kohlenstoff in der WPH (Feed) [g]

5 TOC-Entfrachtung der wässrigen Phase

Um die Trennung der wässrigen Phase in ein minder TOC-belastetes Abwasser und ein organisches Konzentrat zu erreichen, werden verschiedene physikalische, thermische und chemische Verfahren untersucht. In diesem Kapitel sind jene Verfahren beschrieben, welche die Aufgabenstellung teilweise oder ganz erfüllen.

5.1 Extraktion

Für gewöhnlich ist das Ziel einer Extraktion, einen einzelnen Wertstoff aus dem Gemisch herauszulösen. Das Ziel in dem hier untersuchten Fall ist, alle Verbindungen, ausgenommen Wasser, aus dem Gemisch (der wässrigen Phase) zu extrahieren. In einigen indikativen Versuchen, wird dies mit den Lösungsmitteln Cyclohexan, Ethylacetat und Toluol untersucht.

5.1.1 Grundlagen

Die Extraktion stellt eine Möglichkeit dar, mit Hilfe eines flüssigen Lösungsmittels selektiv Substanzen aus einem Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch herauszulösen. Das Lösungsmittel soll nicht oder nur wenig mit dem Feststoff/der Flüssigkeit mischbar sein. Der Feststoff bzw. die Flüssigkeit (Raffinatphase) und das Lösungsmittel (Extraktphase) werden intensiv miteinander in Kontakt gebracht. Dabei geht der Wertstoff (bzw. in einem Reinigungsprozess der Schadstoff) von dem Feststoff oder dem Flüssigkeitsgemisch in das Lösungsmittel über. Im Anschluss werden die beiden Phasen voneinander getrennt.

Um die gewünschte Substanz in Reinform zu erhalten, ist ein weiterer Verfahrensschritt notwendig, der die Substanz von dem flüssigen Lösungsmittel trennt. Mögliche Verfahren sind z.B. Rektifikation, Kristallisation etc. [27], [28]

In Tabelle 10 sind einige Eckdaten zu den verwendeten Lösungsmitteln angegeben. Die Löslichkeit in Wasser, ein wichtiges Auswahlkriterium, sollte möglichst klein ($\leq 1\text{w}\%$) sein. Das Lösungsmittel, soll möglichst viele der in der WPH enthaltene organischen Verbindungen lösen. Auch wenn Ethylacetat im Vergleich zu den beiden anderen Lösungsmitteln eine hohe Löslichkeit in Wasser hat, wurde es aufgrund seiner guten Lösungseigenschaften ausgewählt. [29] Weitere Eigenschaften der Lösungsmittel sind Tabelle 51 zu entnehmen.

Tabelle 10: Daten der für die Extraktion eingesetzten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Cyclohexan	Ethylacetat	Toluol
IUPAC-Nomenklatur	Cyclohexan	Ethylethanoat	Methylbenzol
CAS registry number	110-82-7	141-78-6	108-88-3
Siedepunkt bp [°C]	80,738	77,06	110,625
Schmelzpunkt mp [°C]	6,554	-83,6	-94,991
Löslichkeit in Wasser (20°C) [w%]	unlöslich	7,7	0,05
Gefahrenstoff-kennzeichnung	(F), (Xn), (N)	(F), (Xi)	(F), (Xn)
Quellen	[30], [31], [32]	[30], [31], [33]	[30], [31], [34]

5.1.2 Versuchsaufbau/-durchführung

Für die Versuchsdurchführung wird ein Scheidetrichter aus Glas verwendet. Es werden das Extraktionsmittel und die WPH eingefüllt und durch starkes Schütteln intensiv miteinander in Kontakt

gebracht. Die Phasentrennung erfolgt mit dem Scheidetrichter. In Abbildung 6 sind die zwei Phasen im Schütteltrichter nach dem Extraktionsvorgang zu sehen.

Nach der Abtrennung werden die einzelnen Phasen gewogen und anschließend mit den unter Punkt 4 beschriebene Verfahren analysiert.

Für alle im Kapitel 5.1 beschriebenen Versuche wird die WPH 1 eingesetzt. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

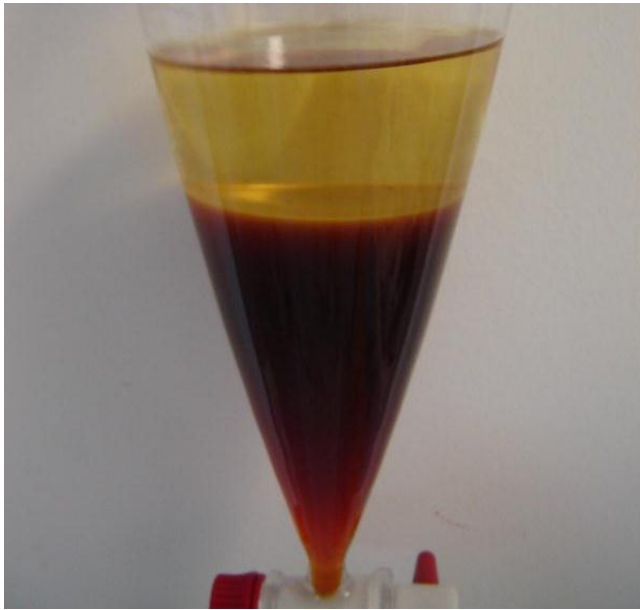


Abbildung 6: Extraktion der WPH mit Cyclohexan

5.1.3 Ergebnisse

Es werden Versuche mit den Extraktionsmitteln Cyclohexan, Toluol und Ethylacetat durchgeführt.

Cyclohexan

Wie man Tabelle 10 entnehmen kann, führt die Extraktion der WPH mit Cyclohexan nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Änderungen der Massen- und Elementanteile vor und nach der Extraktion sind minimal und liegen im Bereich der Messungenauigkeit. Die Berechnung des Bilanzfehlers bzw. des Verlustes bezieht sich auf die Summe der Massen aller Edukte.

Tabelle 11: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Cyclohexan

Bezeichnung	Masse [w%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
Vor Extraktion					
WPH 1	35,3%	18,7%	9,9%	0,3%	71,1%
Cyclohexan	64,7%	85,6%	14,4%	0,4%	0,00%
Nach Extraktion					
schwere Fraktion (Raffinat)	34,1%	17,5%	10,0%	0,2%	72,3%
leichte Fraktion (Extrakt)	64,6%	85,8%	14,5%	0,3%	0,0%
Bilanzfehler/Verlust	1,3%	0,9%	0,9%	20,6%	1,8%

Die Unterschiede zwischen den Wasserwerten des Raffinats und der WPH in Tabelle 12 liegen im Bereich der Messungenauigkeit der KARL-FISCHER Titration.

Tabelle 12: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Cyclohexan

Bezeichnung	H ₂ O [w%]
Vor Extraktion	
WPH 1	64,2%
Cyclohexan	0,0%
Nach Extraktion	
schwere Fraktion (Raffinat)	65,0%
leichte Fraktion (Extrakt)	0,0%
Bilanzfehler/Verlust	2,1%

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Extraktion der WPH mit Cyclohexan kein zufriedenstellendes Ergebnis hinsichtlich der Auftrennung der WPH liefert. Die Massenanteile der zwei Phasen sind vor und nach der Extraktion gleich, ebenso wie die Elementanteile und der Wassergehalt.

Ethylacetat:

Bei der Extraktion der WPH mit Ethylacetat findet ein Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen statt. Wie in Tabelle 13 ersichtlich ist, verändert sich das Massenverhältnis der WPH zum Lösungsmittel von 39:61 auf 28:71 nach der Extraktion. Der Kohlenstoffgehalt der WPH sinkt durch die Extraktion von 18,7 auf 13,4w%.

Tabelle 13: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Ethylacetat

Bezeichnung	Masse [w%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
Vor Extraktion					
WPH 1	38,8%	18,7%	9,9%	0,3%	71,1%
Ethylacetat	61,2%	54,5%	9,2%	0,0%	36,3%
Nach Extraktion					
schwere Fraktion (Raffinat)	27,6%	13,4%	10,4%	0,2%	76,0%
leichte Fraktion (Extrakt)	70,7%	51,3%	9,2%	0,2%	39,2%
Bilanzfehler/Verlust	1,7%	1,6%	0,8%	-95,2%	2,2%

Der Wassergehalt der WPH steigt durch die Extraktion von 64,1 auf 73,7w% (Tabelle 14). Das erklärt sich einerseits dadurch, dass Ethylacetat verschiedene organische Verbindungen aufnimmt, die Gesamtmasse der WPH durch die Extraktion abnimmt und somit der Wassergehalt steigt.

Tabelle 14: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Ethylacetat

Bezeichnung	H ₂ O [w%]
WPH 1	64,1%
Ethylacetat	0,0%
schwere Fraktion (Raffinat)	73,7%
leichte Fraktion (Extrakt)	5,7%
Bilanzfehler/Verlust	

Die Extraktion mit Ethylacetat zeigt, dass es möglich ist mit einem organischen Lösungsmittel Verbindungen aus der WPH herauszulösen. Das Ziel einer Trennung von Wasser und organischen Substanzen wird damit aber nicht erreicht. Zum einen liegt der Kohlenstoffgehalt der WPH nach der Extraktion noch bei 13w% und zum anderen nimmt Ethylacetat neben der Organik auch signifikante Mengen an Wasser auf. Dieser Umstand steht einer Trennung entgegen.

Toluol:

Durch die Extraktion mit Toluol wird der Kohlenstoffgehalt der WPH von 41,1 auf 38,5w% gesenkt. Tabelle 15 zeigt auf, dass auch der Massenanteil der WPH nach der Extraktion kleiner ist.

Bei großen Kohlenstoffgehalten weist die Elementaranalyse Abweichungen im Bereich von 1 bis 2% auf. Das ist der Grund, warum die Kohlenstoffbilanz (Tabelle 15) negativ ist, also nach dem Versuch mehr Kohlenstoff gefunden wird als zu Beginn des Versuchs. Bilanzfehler/Verlust von Stickstoff liegt bei 30%, was auf die Messungengenauigkeit bei kleiner <1% zurückzuführen ist.

Tabelle 15: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Toluol

Bezeichnung	Masse [w%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
Vor Extraktion					
WPH 1	42,1%	18,7%	9,9%	0,3%	71,1%
Ethylacetat	57,9%	91,0%	8,8%	0,3%	0,0%
Nach Extraktion					
schwere Fraktion (Raffinat)	38,5%	15,3%	10,1%	0,2%	74,4%
leichte Fraktion (Extrakt)	60,9%	90,0%	8,8%	0,3%	0,9%
Bilanzfehler/Verlust	0,6%	-0,3%	0,1%	30,0%	2,6%

Durch die Wasserbilanz in Tabelle 15 wird deutlich, dass fast ausschließlich Kohlenstoffverbindungen aus der WPH herausgelöst werden und kein Wasser. Denn das Lösungsmittel enthält 0,2w% Wasser, während der Wassergehalt der WPH durch die Extraktion von 64,2 auf 72,9w% steigt.

Tabelle 16: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Toluol

Bezeichnung	H ₂ O [%]
Vor Extraktion	
WPH 1	64,2%
Toluol	0,0%
Nach Extraktion	
schwere Fraktion (Raffinat)	72,9%
leichte Fraktion (Extrakt)	0,2%
Bilanzfehler/Verlust	-4,2%

Zusammenfassung:

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Extraktion der WPH mit Cyclohexan, Ethylacetat und Toluol die Aufgabenstellung nicht erfüllten. Die organischen Verbindungen können zwar teilweise aus der WPH herausgelöst werden, aber ein Abwasser mit einer geringen TOC-Belastung ist nicht zu erreichen. Eine Ursache für die geringe Trennung durch Extraktion mit diesen drei Lösungsmitteln ist die Polarität der Verbindungen in der WPH. Die meisten Verbindungen sind zu polar (Vergleich Tabelle 4), um sich in den weniger polaren Lösungsmitteln zu lösen. Dies wird durch die verwendeten Lösungsmittel bestätigt. Die apolaren Lösungsmittel Cyclohexan und Toluol lösen wesentlich weniger organische Verbindungen aus der WPH als das polarere Ethylacetat.

5.2 Destillation

Die Destillation ist ein thermisches Trennverfahren zur Trennung flüssiger Gemische in ihre Einzelkomponenten oder in Gemische anderer Zusammensetzung. Das zu trennende Gemisch wird erhitzt und teilweise verdampft. Der Dampf wird abgezogen und kondensiert. Diese zweite Phase, das Destillat, ist reich an leichtersiedenden Verbindungen, während der Sumpf an diesen verarmt. Bis auf einige Ausnahmefälle (z.B. Azeotrope), hat der Dampf der beim Erhitzen des Sumpfes entsteht, eine andere Zusammensetzung als der Sumpf selbst. Indem der Dampf vom verbleibenden Sumpf abgetrennt wird, findet eine partielle Trennung statt. Die leichter flüchtigen Verbindungen reichern sich in der Dampfphase an und die schwerer flüchtigen Verbindungen verbleiben im Sumpfrückstand. [27], [28]

5.2.1 Atmosphärische Destillation

Die Destillation wird bei atmosphärischem Druck im Labormaßstab durchgeführt.

5.2.1.1 Versuchsaufbau/-durchführung

In Abbildung 7 ist der Versuchsaufbau abgebildet. Die Rührung im Sumpf erfolgt mit einem Magnetrührer. Der Sumpf wird mit einem Heizpilz beheizt und über ein Thermoelement wird die Sumpftemperatur geregelt. Über dem Sumpf ist eine 10 cm lange isolierte Vigreux-Kolonne zur Vermeidung von Tropfenaustrag angebracht, bei der die Kopftemperatur gemessen wird. Am Ende der Kolonne werden die Dämpfe abgezogen und über einen Liebigkühler kondensiert. Am Ende des Liebigkühlers befindet sich ein Fraktionsteiler mit Kolben für die einzelnen Fraktionen.

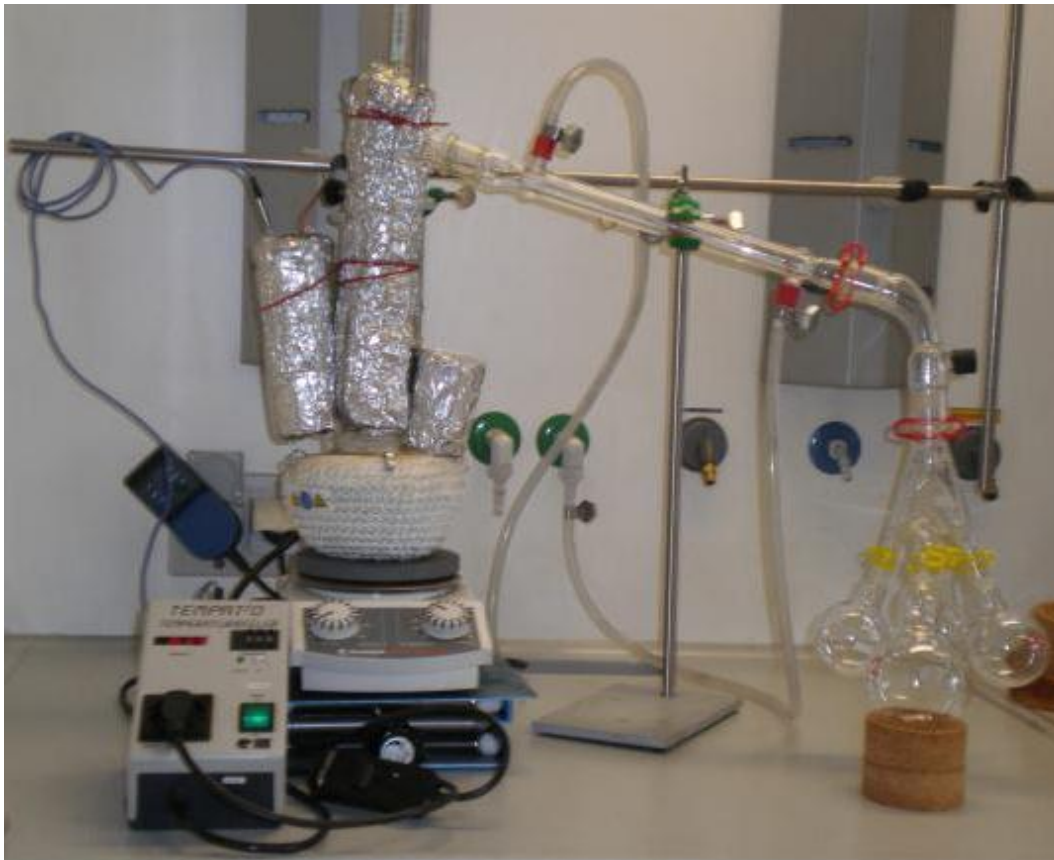


Abbildung 7: Versuchsaufbau für die atmosphärische Destillation

Die WPH 1 (Sumpf) wird in einem 250 ml Dreihalskolben, vorgelegt, sodass der Kolben zur Hälfte gefüllt ist. Die Sumpftemperatur wird in 10°C-Schritten erhöht, beginnend bei 70°C. Die Sumpftemperatur wird erhöht sobald sich der Kondensatfluss verlangsamt.

Es werden zwei Fraktionen gesammelt. Die erste Fraktion enthält alle Verbindungen im Kopf der Kolonne bis zu einer Kopftemperatur von 90°C. Die zweite Fraktion enthält alle kondensierten Dämpfe bei einer Kopftemperatur >90°C.

5.2.1.2 Ergebnisse

Durch die Destillation wird die WPH in zwei Destillatfraktionen getrennt. Von der WPH bleibt im Sumpf ein dunkelbrauner Rückstand zurück. Das im Sumpf verbleibende Konzentrat wird als Pyrolyseöl und das klare Kopfprodukt wird im Folgenden als Abwasser bezeichnet. Das Abwasser macht den größten Teil der Produktphasen mit 75% aus (Abbildung 8). Das Pyrolyseöl macht 23% des eingesetzten Feed aus. Die erste Fraktion F1, welche Kondensate enthält, die bei einer Kopftemperatur $\leq 90^\circ\text{C}$ sieden, macht einen geringen Anteil von 2% aus.

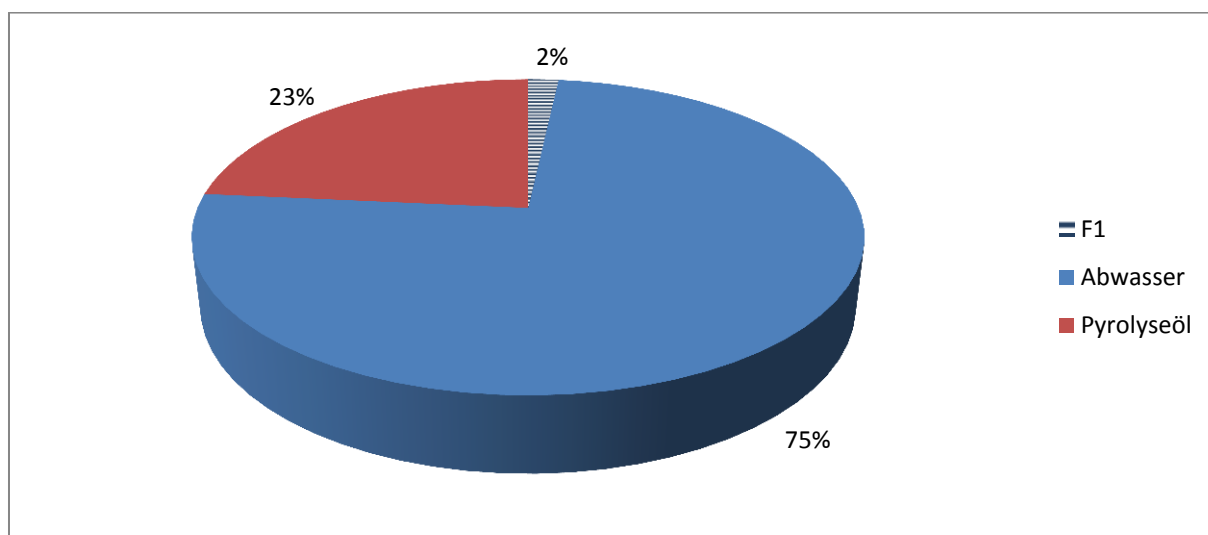


Abbildung 8: Anteile an Pyrolyseöl, Abwasser und Fraktion 1 (F1) in Massenprozent bezogen auf die Feedmasse

Der Wassergehalt, dargestellt in Abbildung 9, zeigt die Trennwirkung der Destillation. Während die WPH aus 64w% Wasser besteht, hat das Abwasser einen deutlich erhöhten Wassergehalt von 84w%. Hingegen macht das Wasser nur 3w% des Pyrolyseöls aus. In der ersten Fraktion befinden sich hauptsächlich niedrigsiedende Verbindungen und nur 13w% Wasser. Abbildung 10 verdeutlicht die Verteilung des in der WPH enthaltenen Wassers auf die einzelnen Produktphasen. 97w% des zu Beginn der Destillation in der WPH befindlichen Wassers ist im Abwasser. 1,3w% des Wassers befinden sich in dem Pyrolyseöl und der ersten Fraktion (F1). Die erste Anforderung, das Wasser abzutrennen, ist somit erfüllt.

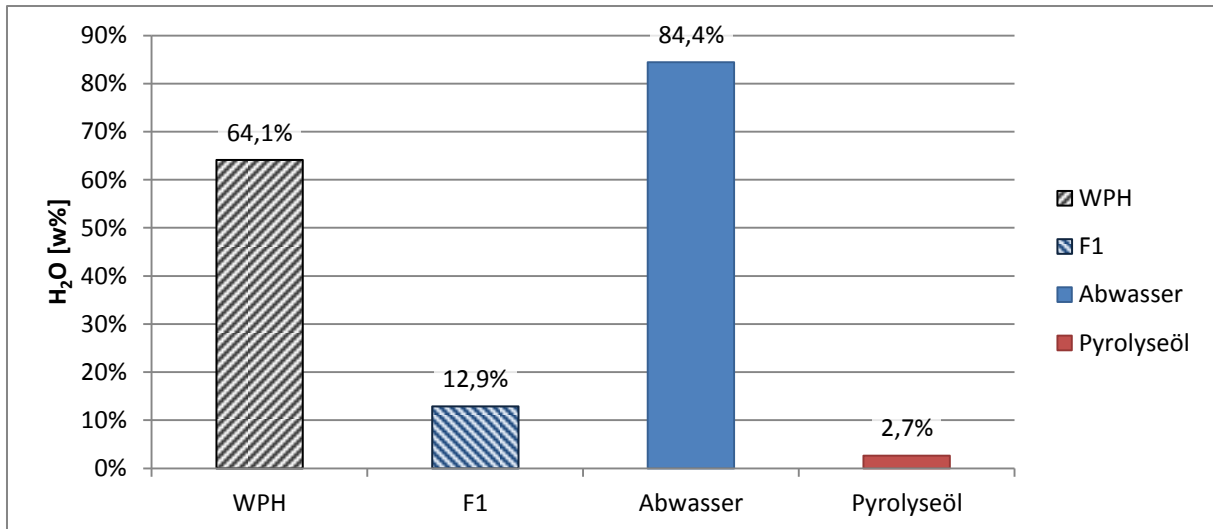


Abbildung 9: Wassergehalt der WPH und der Produktphasen

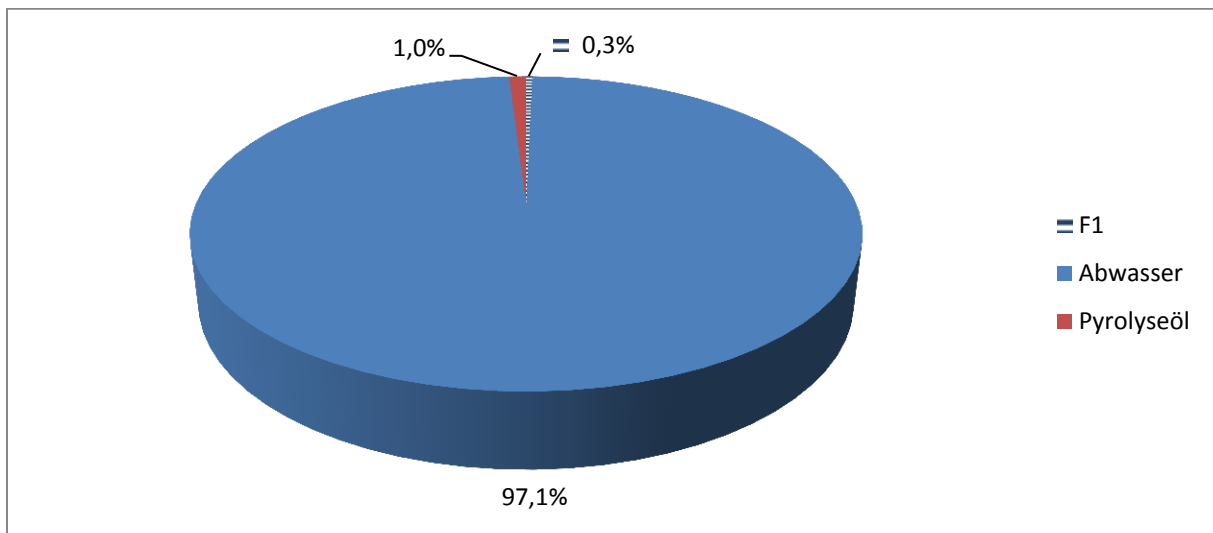


Abbildung 10: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers auf die Produkte in Massenprozent

Abbildung 11 stellt den Kohlenstoffgehalt der WPH und der einzelnen Produktphasen dar. Der Kohlenstoffgehalt der WPH von 19w% konnte im Abwasser auf 7w% gesenkt und im Pyrolyseöl auf 54w% angereichert werden. Der Kohlenstoffgehalt der ersten Fraktion von 40w% bestätigt die Annahme, dass diese hauptsächlich niedrigsiedende, organische Verbindungen und nur geringe Mengen (13w%) Wasser enthält. Somit ist die Anforderung nach einem Abwasser mit geringem Kohlenstoffgehalt erfüllt, weist aber Verbesserungspotential auf.

Die Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs ist in Abbildung 12 dargestellt. Obwohl das Abwasser einen geringen Kohlenstoffgehalt von 7w% aufweist, enthält es doch 28w% des gesamten zu Beginn in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs. Der Großteil, 68w% des Kohlenstoffs, verbleibt jedoch im Pyrolyseöl. Die erste Fraktion macht zwar nur 2w% aller Produktphasen aus, enthält aber 4w% des gesamten vor der Destillation in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs.

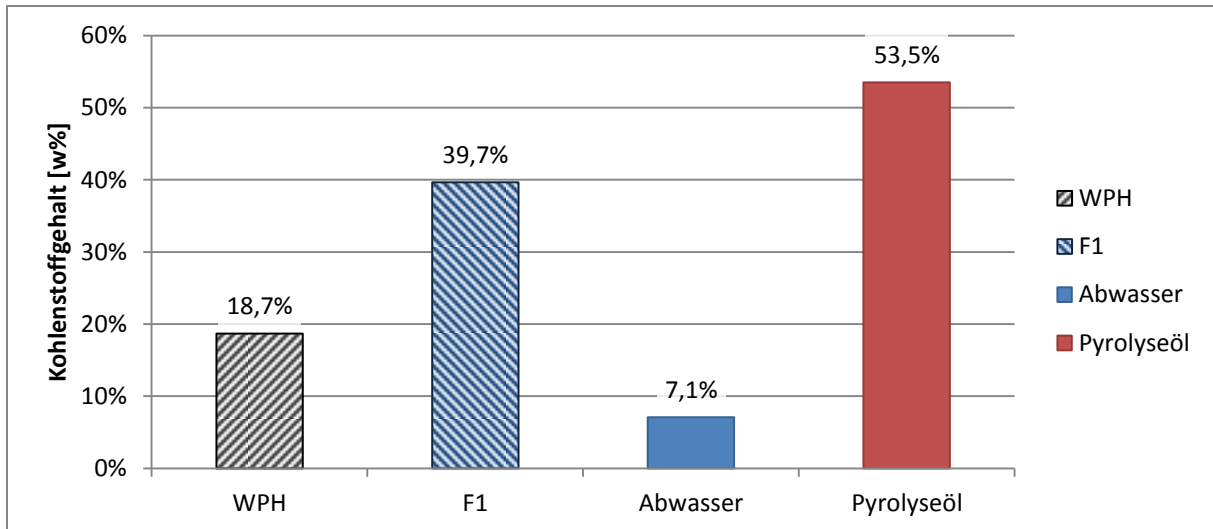


Abbildung 11: Kohlenstoffgehalt der WPH und der einzelnen Produktphasen in Massenprozent

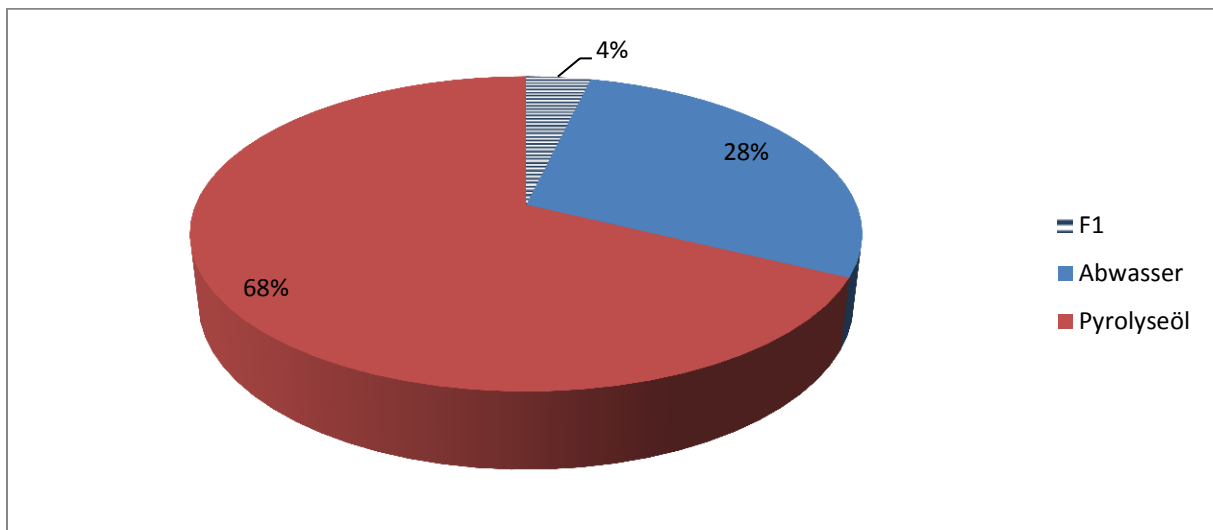


Abbildung 12: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs auf die einzelnen Produktphasen in Massenprozent

In Tabelle 17 sind die Kennzahlen der atmosphärischen Destillation zusammengefasst. Es können 97w% des Wassers abgetrennt werden. Das Pyrolyseöl enthält zwei Drittel des mit der WPH eingebrachten Kohlenstoffs. Das Abwasser enthält 28w% des Kohlenstoffs. Der restliche Kohlenstoff teilt sich auf die Fraktion 1 und Verluste auf.

Tabelle 17: Kennzahlen der Destillation

Kennzahlen	Wert
Abtrennung H ₂ O	0,97
C (Pyrolyseöl)	0,66
C (Abwasser)	0,28

In Abbildung 13 sind die berechneten Heizwerte der WPH und der einzelnen Produktphasen dargestellt. Der Heizwert wird, wie in Abschnitt 4.6 beschrieben, berechnet. Der Heizwert des Pyrolyseöls nimmt mit $21,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ einen deutlichen höheren Wert an als der Heizwert der WPH mit $6,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Der Heizwert des Abwassers hingegen kann auf $1,2 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ gesenkt werden.

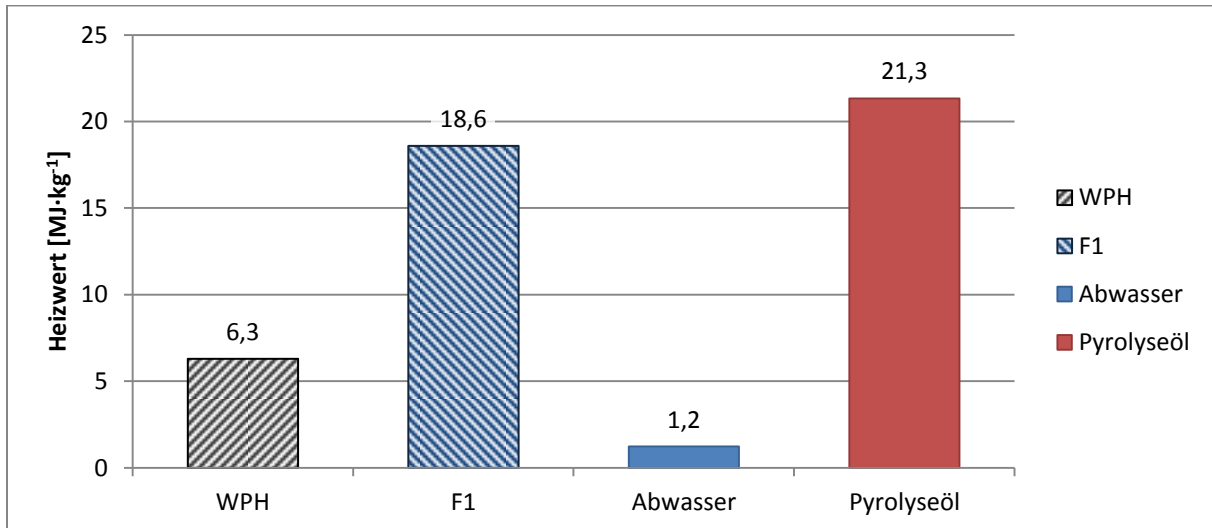


Abbildung 13: Heizwert der WPH und der einzelnen Produktphasen

Zusammenfassung:

Durch eine diskontinuierliche, atmosphärische Destillation kann die wässrige Phase in zwei Phasen aufgetrennt werden. Das Abwasser weist im Vergleich zur eingesetzten WPH einen hohen Wassergehalt, niedrigen Kohlenstoffgehalt und einen niedrigen Heizwert auf. Das Pyrolyseöl, ein Konzentrat der in der WPH enthaltenen organischen Verbindungen, weist im Vergleich zur eingesetzten WPH einen niedrigen Wassergehalt, einen hohen Kohlenstoffgehalt und einen hohen Heizwert auf.

Es werden durch die atmosphärische Destillation die Anforderungen an die Auftrennung der WPH erfüllt.

5.2.2 Azeotrope Destillation

Grundlagen:

Das Prinzip der Destillation ist, dass Mischungen aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke (bzw. Flüchtigkeiten) der einzelnen Verbindungen getrennt werden. Verbindungen welche einen höheren Dampfdruck und somit einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, reichern sich im gebildeten Dampf an. Es existieren aber Mischungen bei denen der Dampf an einem gewissen Punkt nicht weiter mit der leichterflüchtigen Verbindung angereichert wird. [35], [36]

In realen Mischungen entsprechen die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Komponenten nicht den Wechselwirkungen welche zwischen gleichen Substanzen auftreten. Die Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen können entweder stärker oder schwächer sein als die zwischen zwei gleichen Molekülen. Sind die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Molekülen stärker, z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen, so ist der Dampfdruck der Mischung im Vergleich zur idealen Mischung kleiner und somit der Siedepunkt höher. Sind die Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen schwächer, so ist der Dampfdruck der Mischung im Vergleich zu idealen Mischung größer und somit der Siedepunkt niedriger. [36]

Sind diese Wechselwirkungen so stark, dass entweder der Dampfdruck der Mischung größer oder kleiner ist als der Dampfdruck der reinen Verbindungen, entsteht ein Azeotrop. Aus den Extrema des Dampfdrucks entstehen die entgegengesetzten Extrema der Siedetemperatur. Liegt ein Siedepunktmaximum vor, so wird es als Maximum- oder Hochsiedeazeotrop bezeichnet. Handelt es sich um ein Siedetemperaturminimum, so liegt ein Minimum- oder Tiefsiedeazeotrop (Abbildung 14) vor. Bei diesen Siedetemperaturrextrema sind die Zusammensetzungen der flüssigen und dampfförmigen Phase ident und markieren so den azeotropen Punkt. [36]

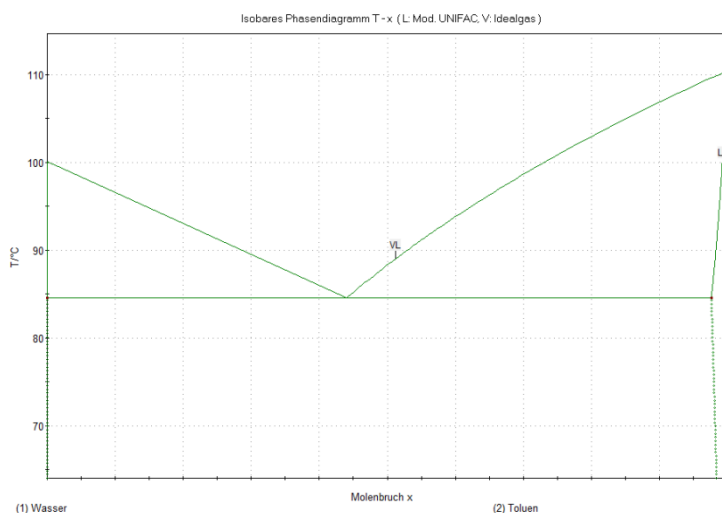
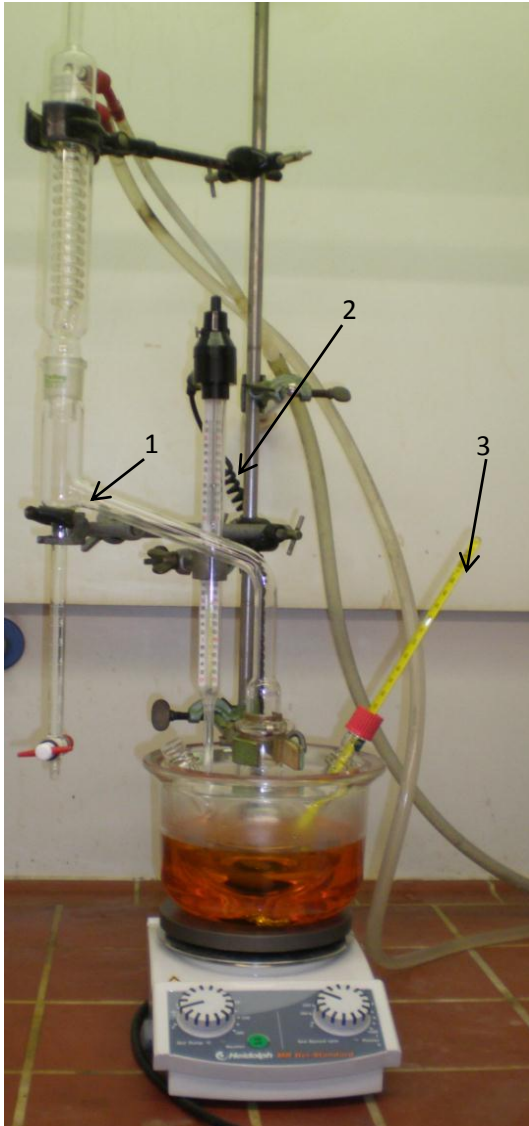


Abbildung 14: Temperaturdiagramm der Mischung Toluol-Wasser bei atmosphärischen Druck [37]

Das Prinzip der azeotropen Destillation liegt in der Zugabe einer weiteren Verbindung zur Mischung, um die relative Flüchtigkeit der abzutrennenden Komponente zu erhöhen und somit die Trennung zu erleichtern. BENEDICT und RUBIN definierten die azeotrope Destillation folgendermaßen: Die bei der azeotropen Destillation zugegebene Komponente bildet mit einer oder mehreren Verbindungen der

Mischung ein Azeotrop. [35] Die zusätzliche Komponente wird im Folgenden als Schleppmittel (SM) bezeichnet.

Versuchsaufbau/-durchführung:



1	Dean-Stark-Apparatur
2	Temperaturregler
3	Sumpfthermometer

Abbildung 15: Versuchsaufbau für die azeotrope Destillation

In Abbildung 15 ist der Versuchsaufbau der Versuche zur azeotropen Destillation abgebildet. Die Rührung im Sumpf, einem 250 ml-Dreihalskolben erfolgte über einen Magnetrührer. Der Sumpf enthält zu Beginn rund 20 g WPH und das gesamte, reine Schleppmittel (60 ml) und wird mit einem Ölbad beheizt. Der Temperaturregler (2), welcher in das Ölbad taucht und mit dem Magnetrührer verbunden ist, regelt die Öltemperatur und zeigt diese auch an. In den Kolben, welcher die WPH und das Schleppmittel enthält, ragt ein Thermometer (3), um die Sumpftemperatur zu messen. Auf den Kolben ist die Dean-Stark-Apparatur (1) aufgesetzt. In dem skalierten Glasrohr unter dem Rückflusskühler sammeln sich das Wasser und das Schleppmittel, welches wieder zurück in den

Kolben fließen kann. Das gesammelte Wasser kann vom überschichteten Schleppmittel mit Hilfe des Hahns abgetrennt werden. Das Schleppmittel welches am Versuchsende in der Dean-Stark-Apparatur zurückbleibt wird im Folgenden als „SM Schlepp“ bezeichnet. Auf die Dean-Stark-Apparatur ist ein Rückflusskühler für die Kondensation des Destillats aufgesetzt.

Für alle Versuche in Kapitel 5.2.2 wurde die WPH 1 eingesetzt.

5.2.2.1 Variation der Schleppmittel

Anhand der Tabelle 18 werden verschiedene Schleppmittel ausgewählt. Die Lösungsmittel sollen mit Wasser einen möglichst niedrigen azeotropen Siedepunkt haben, um bei Betriebsbedingungen unter dem Siedepunkt der meisten organische Verbindungen der WPH zu liegen und die aufzubringende Energie zu minimieren. Der Wasseranteil im azeotropen Gemisch soll möglichst groß sein, denn je größer der Wasseranteil, umso schneller wird das Wasser abgetrennt. Ein wichtiges Auswahlkriterium ist die Löslichkeit des Schleppmittels in Wasser, denn für eine erfolgreiche azeotrope Destillation darf das Schleppmittel nicht mit Wasser mischbar sein. Sie soll möglichst gering gehalten werden, um einerseits die Schleppmittelverluste zu minimieren und andererseits den Kohlenstoffgehalt des Abwassers nicht unnötig zu erhöhen. Schleppmittel welche eine potentielle Gefahrenquelle darstellen, wie z.B. das toxische Benzol, werden vermieden. Bei der Auswahl wird auf die Gefahrenkennzeichen, Explosionsgrenzen, den Dampfdruck, den Flammpunkt etc. geachtet (Tabelle 51).

Es werden folgende Schleppmittel für eine azeotrope Destillation ausgewählt:

- Cyclohexan
- Toluol
- n-Hexan
- n-Butylacetat
- m-Xylol
- Cyclohexanol
- n-Propylacetat

Die verwendeten Schleppmittel sind in Tabelle 18 farbig hervorgehoben.

Tabelle 18: Daten verschiedener Schleppmittel, welche mit Wasser ein Azeotrop bilden

Schleppmittel	IUPAC-Nomenklatur	CAS Nr.	bp [°C]	mp [°C]	Löslichkeit in H ₂ O (20°C) [w%]	Zusammensetzung des Azeotrops [w% SM]	bp _{Azeotrop} (mit H ₂ O, bei 101,3 kPa) [°C]	Quellen
Diethylether	Diethylether	60-29-7	34,5	-116,3	6,9	98,74	34,15	[30], [31], [38]
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	55,3	-108,6	4,8	96	52,6	[30], [39]
Methylacetat	Methylethanoat	79-20-9	57	-98,1	24	96,5	56,5	[30], [31], [29]
Hexan	n-Hexan	110-54-3	65-70	-95	0,53	94,4	61,6	[30], [31]
Benzol	Benzene	71-43-2	80,099	5,533	0,113	91,17	69,3	[30], [40]
Cyclohexan	Cyclohexan	110-82-7	80,738	6,554	unlöslich	91,6	69,5	[30], [31], [32]
Ethylacetat	Ethylethanoat	141-78-6	77,06	-83,6	7,7	91,8	70,4	[30], [31], [33]
Methyl-ethylketon	2-Butanon	78-93-3	79,6	-86,7	27,5	88,7	73,4	[30], [31], [41]
Propylacetat	n-Propylethanoat	109-60-4	101,6	-92,5	1,5	86	82,4	[30], [31], [29], [33]
Toluol	Methylbenzol	108-88-3	110,625	-94,991	0,05	79,7	84,1	[30], [31], [34]
2° Butylacetat	1-Methylpropylethanoat	105-46-4	112	-98,9	Leicht löslich	80,6	86,6	[30], [31], [29]
Nitroethan	Nitroethan	79-24-3	114,07	-89,52	4,7	71	87,2	[30], [31], [42]
Isobutylacetat	2-Methylpropylethanoat	110-19-0	117,2	-98,6	0,67	100	87,4	[30], [31], [29]
Cyclohexanol	Cyclohexanol	108-93-0	161,1	25,15	3,6	20	87,8	[30], [31], [33]
Methyl-isobutylketon	4-Methylpentan-2-on	108-10-1	116	-80	1,7	75,7	87,9	[30], [43]
Isobutanol	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	107,9	-107,9	8,5	66,8	89,9	[30], [31], [44]
n-Butylacetat	Butylethanoat	123-86-4	126	-73,5	0,83	73,3	90,2	[30], [31], [29]
m-Xylol	1,3-Dimethylbenzol	108-38-3	139,1	-47,87	0,02	60	94,5	[30], [31], [45]
Isophoron	3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on	78-59-1	215,5	-8	1,2	16,1	99,5	[30], [31], [43]

Ergebnisse:

In Abbildung 16 ist die Massenverteilung von Abwasser und Pyrolyseöl bezogen auf die Masse des Feed für unterschiedliche Schleppmittel dargestellt. Im Vergleich dazu ist im Diagramm auch die Massenverteilung der atmosphärischen Destillation dargestellt (siehe 5.2.1).

Bei den Versuchen mit den Schleppmitteln n-Butylacetat, Cyclohexanol und n-Propylacetat ist der Sumpf nach der Destillation einphasig. In diesem Fall sind das Pyrolyseöl und das beladene Schleppmittel vollständig mischbar. Bei den anderen Schleppmittel variiert der Pyrolyseölanteil zwischen 14 und 20w%. Im Vergleich dazu erhält man bei der atmosphärischen Destillation mit 23w% mehr Pyrolyseöl. Der Abwasseranteil variiert zwischen 55 und 78w% bei der azeotropen Destillation und machte 74w% bei der atmosphärischen Destillation aus. Die Differenz auf 100w% (entspricht der Summe der eingesetzten WPH-Masse) ergibt sich daraus, dass sich die in der WPH enthaltenen, organischen Verbindungen unterschiedlich gut in den verschiedenen Schleppmitteln lösen.

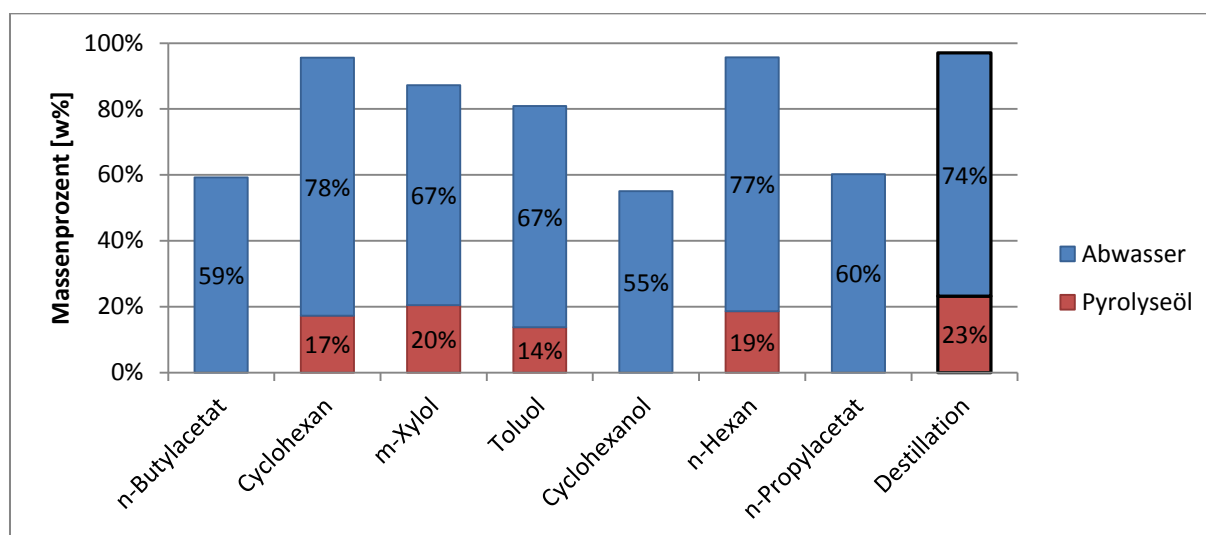


Abbildung 16: Massenverteilung bezogen auf die Feedmasse in Massenprozent bei der azeotropen Destillation mit unterschiedlichen Schleppmitteln im Vergleich zur atmosphärischen Destillation

In Abbildung 17 ist der Wassergehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls für die azeotrope Destillation mit verschiedenen Schleppmitteln dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt der letzte Datenpunkt das Ergebnis der Destillation. Man erkennt, dass der Wassergehalt des Abwassers bei der azeotropen Destillation mit den Schleppmitteln n-Butylacetat, m-Xylol, Toluol, Cyclohexanol und n-Propylacetat wesentlich höher ist als bei der Destillation. Nur bei Cyclohexan und n-Hexan liegt der Wassergehalt des Abwasser 2w% unter dem der Destillation.

Die Bestimmung des Pyrolyseölwassergehalts bei der Verwendung des Schleppmittels Cyclohexan ist nicht möglich, da die Probenmenge zu klein ist. Aus einem Vorversuch kann ein Wassergehalt von ca. 1,5w% ermittelt werden. Bei den Schleppmitteln n-Butylacetat, Cyclohexanol und n-Propylacetat sind das Pyrolyseöl und das beladene Schleppmittel vollständig miteinander mischbar.

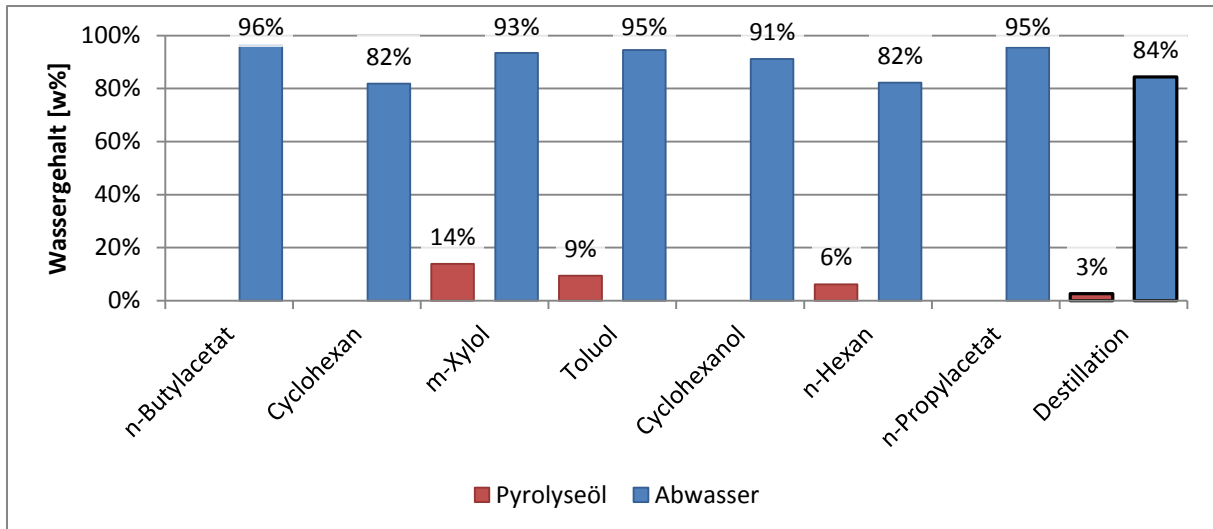


Abbildung 17: Wassergehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent

Vergleicht man diese Erkenntnisse mit den in Abbildung 18 dargestellten Werten, so wird deutlich, dass dort wo das Pyrolyseöl und das beladenen Schleppmittel miteinander mischbar sind, wesentlich weniger Wasser abgetrennt wird. Mit den Schleppmitteln Cyclohexan, m-Xylol, Toluol und n-Hexan hingegen kann fast das gesamte Wasser abgetrennt werden.

Der Abwasserwert in Abbildung 18 entspricht der Kennzahl „Abtrennung H₂O“ in Massenprozent ausgedrückt. Daraus ist ersichtlich, dass die Wasserabtrennung vom verwendeten Schleppmittel abhängt. Die Wasserabtrennung kann um bis zu 20w% schlechter sein, als bei der Destillation, aber auch besser, so dass das gesamte mit dem Feed eingebrachte Wasser abgetrennt wird.

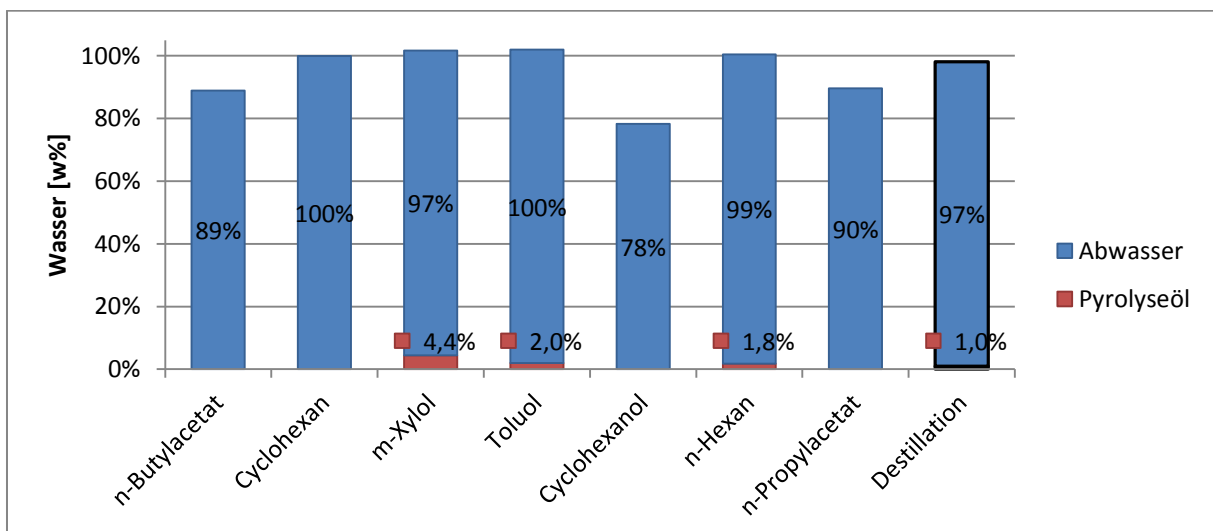


Abbildung 18: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers auf die Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent

In Abbildung 19 ist der Kohlenstoffgehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Pyrolyseöle einen deutlich erhöhten Kohlenstoffgehalt gegenüber der WPH aufweisen, das Abwasser hingegen einen geringen. Der Kohlenstoffgehalt der beladenen Schleppmittel verändert sich nur minimal (Abbildung 20).

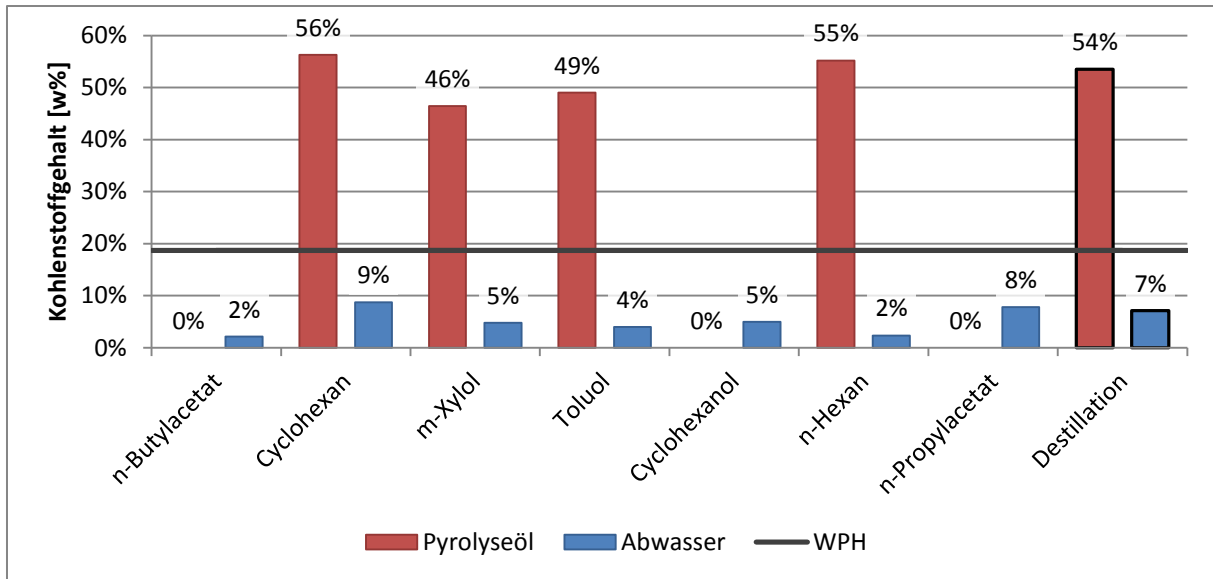


Abbildung 19: Kohlenstoffgehalt der WPH und der einzelnen Produktphasen in Massenprozent

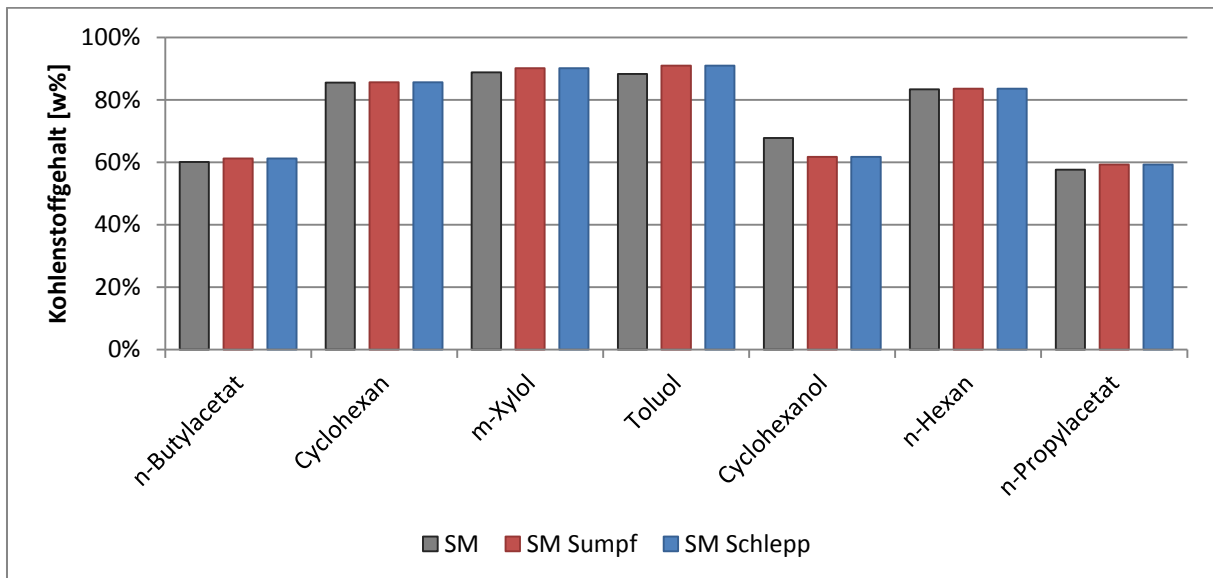


Abbildung 20: Kohlenstoffgehalt der reinen und beladenen Schleppmittel in Massenprozent

Die Kohlenstoffverteilung auf die einzelnen Produkte ist ebenfalls von dem verwendeten Schleppmittel abhängig. Zwischen 11 und 93w% des mit der WPH eingebrachten Kohlenstoffs lösen sich in dem Schleppmittel (Abbildung 21). Dies verdeutlicht den Nachteil der azeotropen Destillation. Ein weiterer Reinigungsschritt wird benötigt, um die im Schleppmittel gelösten Verbindungen vom Schleppmittel zu trennen und in einem kontinuierlichen Prozess das Schleppmittel wieder rückführen zu können. Dies bedeutet, dass mehr thermische Energie für die Trennung aufgebracht werden muss.

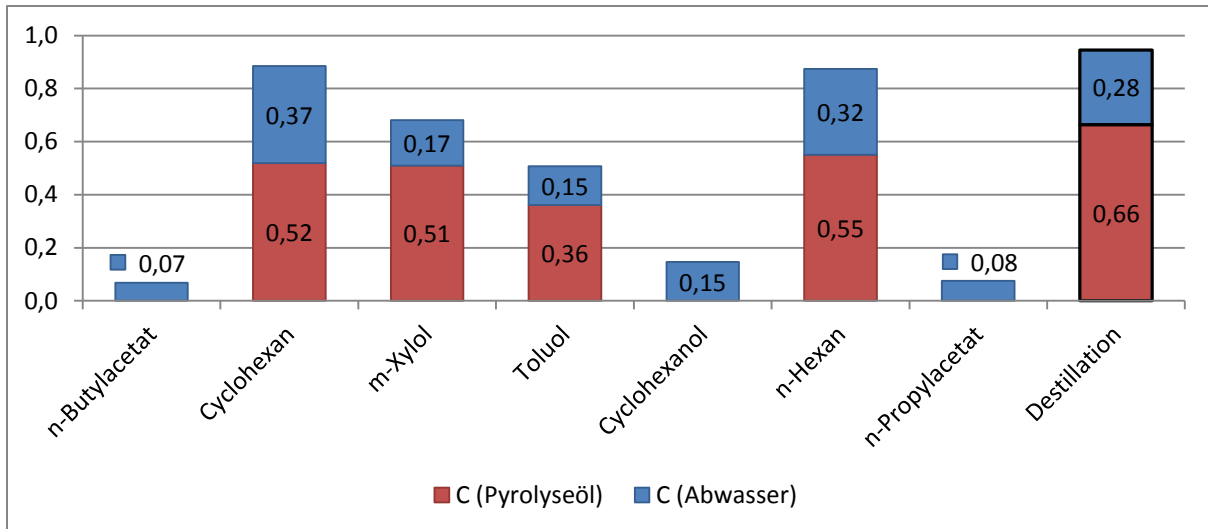


Abbildung 21: Kennzahlen „C (Pyrolyseöl)“ und „C (Abwasser)“

Der Heizwert der Produktphasen, in Abbildung 22 dargestellt, liegt in derselben Größenordnung wie der der atmosphärischen Destillation. Die Abwässer weisen teilweise negative Heizwerte auf. Da im Abwasser der Kohlenstoffgehalt niedrig und der Wassergehalt groß ist, würde bei einer Verbrennung mehr Energie für die Verdampfung des Wassers benötigt werden, als durch die Verbrennung der organischen Komponenten frei werden würde. Das Pyrolyseöl erreicht mindestens den dreifachen Heizwert der WPH.

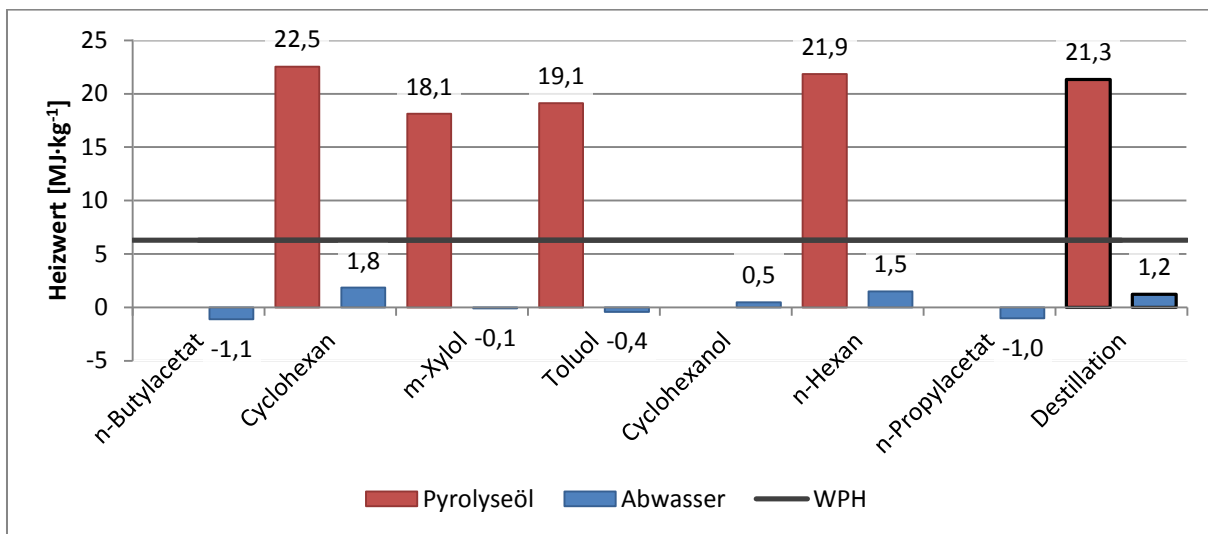


Abbildung 22: Heizwert der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl

Zusammenfassung:

Durch die heterogene azeotrope Destillation kann die WPH erfolgreich in ein minder kohlenstoffbelastetes Abwasser und ein Pyrolyseöl mit einem geringen Wassergehalt und einem erhöhten Heizwert getrennt werden und erfüllt somit ebenfalls die gestellten Anforderungen. Es kann ein Abwasser mit niedrigem Kohlenstoffgehalt und „negativem“ Heizwert erreicht werden. Durch die Verwendung von Schlepptmitteln wie Toluol, Cyclohexan und n-Hexan können bis zu 100w% des in der WPH enthaltenen Wassers im Abwasser wiedergefunden werden. Die

ausgezeichnete Wasserabtrennung hat auch einen Einfluss auf den Heizwert des Pyrolyseöls, welches einen Kohlenstoffgehalt von durchschnittlich 50w% aufweist.

Der Nachteil der azeotropen Destillation wird in Abbildung 21 deutlich. Es lösen sich je nach Schleppmittel unterschiedlich viele Verbindungen der WPH im Schleppmittel. Dadurch wäre eine weitere Destillation nötig, um das Schleppmittel abzutrennen und in einem kontinuierlichen Prozess wieder verwenden zu können. Auch wenn das Schleppmittel nur in geringen Mengen in Wasser löslich ist, stellt es doch einen Verlust dar.

Aufgrund der Ergebnisse wird Toluol für einen Langzeitversuch ausgewählt, um die Bedingungen eines kontinuierlichen Prozesses nachzuempfinden. Toluol hat zwar den Nachteil, dass es ca. 50% des Kohlenstoffs der WPH löst, stellt aber verglichen mit den anderen Schleppmitteln, wie n-Hexan, m-Xylol etc., den besten Kompromiss hinsichtlich Trenneigenschaften, Umweltgefährdung etc. dar. n-Hexan hat zwar durchwegs die besseren Eigenschaften, ist jedoch umweltgefährlich (Gefahrensymbol N) und zehnmal mehr in Wasser löslich als Toluol. Daher kommt es für eine großtechnische Nutzung nicht in Frage. Cyclohexan und m-Xylol wären hinsichtlich der Aufgabenstellung zwar Toluol vorzuziehen, aber Cyclohexan ist wie n-Hexan umweltgefährlich und m-Xylol hat einen azeotropen Siedepunkt von 94,5°C im Vergleich zu dem von Toluol bei 84,1°C (Tabelle 18). Toluol ist im Vergleich zu m-Xylol ein billigerer Rohstoff. Vergleicht man die Preise des Anbieters Sigma Aldrich, so kostet ein Liter wasserfreies m-Xylol ($\geq 99,0\%$ Reinheit) 128,10 € und ein Liter wasserfreies Toluol ($\geq 99,8\%$ Reinheit) 50,50 €. [46]

5.2.2.2 Langzeitversuch

Es wird mit dem Schleppmittel Toluol ein Langzeitversuch durchgeführt, bei dem mit dem beladenen Schleppmittel aus einer heterogenen azeotropen Destillation (Abschnitt 5.2.2.1) und neuer WPH eine weitere azeotrope Destillation durchgeführt wird. Der Vorgang wird mit dem beladenen Schleppmittel mehrmals wiederholt. Toluol wurde aus den unter Punkt 5.2.1.2 angeführten Gründen ausgewählt.

Versuchsaufbau/-durchführung:

Die Versuchsdurchführung jedes einzelnen Schrittes erfolgt wie unter Punkt 5.2.2.1 beschrieben. Es wird das beladene Schleppmittel aus dem Sumpf (SM Sumpf) mit WPH für einen neuen Versuch eingesetzt. In Abbildung 23 ist das Verfahrensfliessbild des Langzeitversuchs dargestellt. Die grün hinterlegten Blöcke stellen eine azeotrope Destillation dar. Die Nummer hinter der Bezeichnung AD steht für die Nummer der Wiederholung des Versuchs. Die Versuche werden solange wiederholt bis sich das beladene Schleppmittel mit dem Pyrolyseöl vollständig mischt. Das Massenverhältnis der WPH zum beladenen Schleppmittel wird bei allen Versuchen mit 28:72 konstant gehalten.

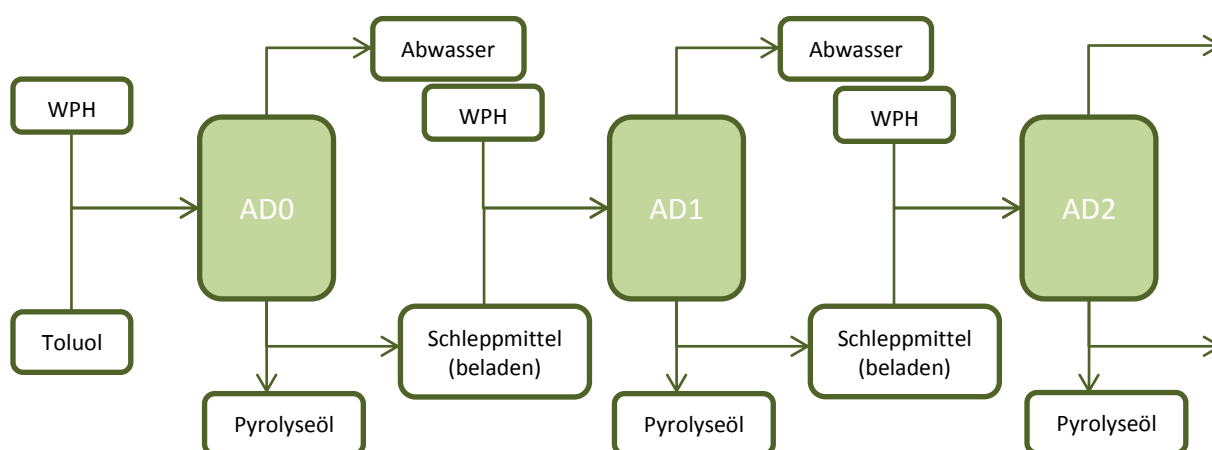


Abbildung 23: Verfahrensfliessbild des Langzeitversuchs der azeotropen Destillation mit dem Schleppmittel Toluol

Ergebnisse:

Die Produktverteilung ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Massen sind auf die Summe der WPH- und der eingesetzten Schleppmittelmasse bezogen. Da sich der Versuch AD0 von dem Versuch mit Toluol aus Kapitel 5.2.2.1 unterscheidet, wird der Einfluss der Ölbadtemperatur auf das System untersucht. Ab AD3 wird die Ölbadtemperatur um 10°C erhöht. Aus Vorversuchen mit Toluol ist ersichtlich, dass die Änderung der Ölbadtemperatur eine starke Auswirkung auf die Produkte hat.

Das Abwasser macht bei AD0 17w% und bei AD1 und AD2 19w% aus. Ab AD3 ist der Abwasseranteil mit 20w% konstant. Eine mögliche Erklärung dafür, dass ab AD3 der Abwasseranteil konstant bei 20w% liegt, ist die Erhöhung der Öltemperatur. In diesem Fall würden, abgesehen von Toluol und Wasser, auch vermehrt andere Verbindungen verdampfen und sich in einer der Destillatphasen lösen.

Aus dem Anteil SM Schlepp kann kein Trend herausgelesen werden. Die Menge an SM Schlepp ist ausschließlich davon abhängig wie viel Platz in der Dean-Stark-Apparatur über dem Abwasser bei Versuchsende ist. Das bedeutet, je mehr Abwasser sich in der Dean-Stark-Apparatur befindet, umso geringer ist der SM Schlepp Anteil. Bei SM Schlepp handelt es sich um Toluol, in dem nur geringfügig andere Verbindungen gelöst sind.

Der Pyrolyseölanteil schwankt zwischen 5 und 8w%. Bei dem letzten Versuch dieser Versuchsreihe ist am Ende kein Pyrolyseöl mehr vorhanden, da es sich vollständig mit dem Schleppmittel im Sumpf vermischt.

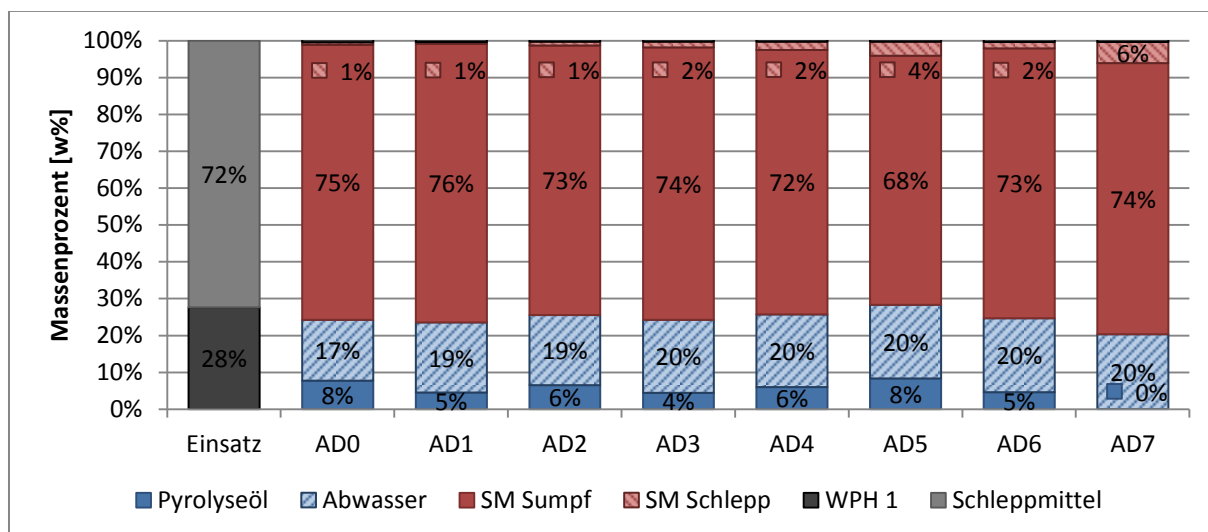


Abbildung 24: Produktverteilung des Langzeitversuchs in Massenprozent bezogen auf die Masse aller Einsatzstoffe

In Abbildung 25 ist der Wassergehalt des Pyrolyseöls und des Abwassers dargestellt. Der Wassergehalt des Pyrolyseöls ist bei AD0 im Vergleich zu den darauffolgenden Versuchen mit 33w% relativ hoch. Bei AD1 und AD2 liegt er bei 12 und nach der Ölbadtemperaturerhöhung liegt er konstant zwischen 6 und 7w%. Der Wassergehalt des Abwassers liegt vor der Ölbadtemperaturerhöhung zwischen 91 und 92w% (AD0 bis AD2) und ab AD3 bei 90w%. Diese Ergebnisse zeigen den Einfluss der Ölbadtemperaturänderung auf die Produktphasen. Durch die Temperaturerhöhung sinkt zum einen der Wassergehalt des Abwassers, da vermehrt andere Verbindungen verdampfen und so im Destillat wiedergefunden werden. Zum anderen sinkt der Wassergehalt des Pyrolyseöls deutlich, da mehr Wasser in das Destillat gebracht werden kann.

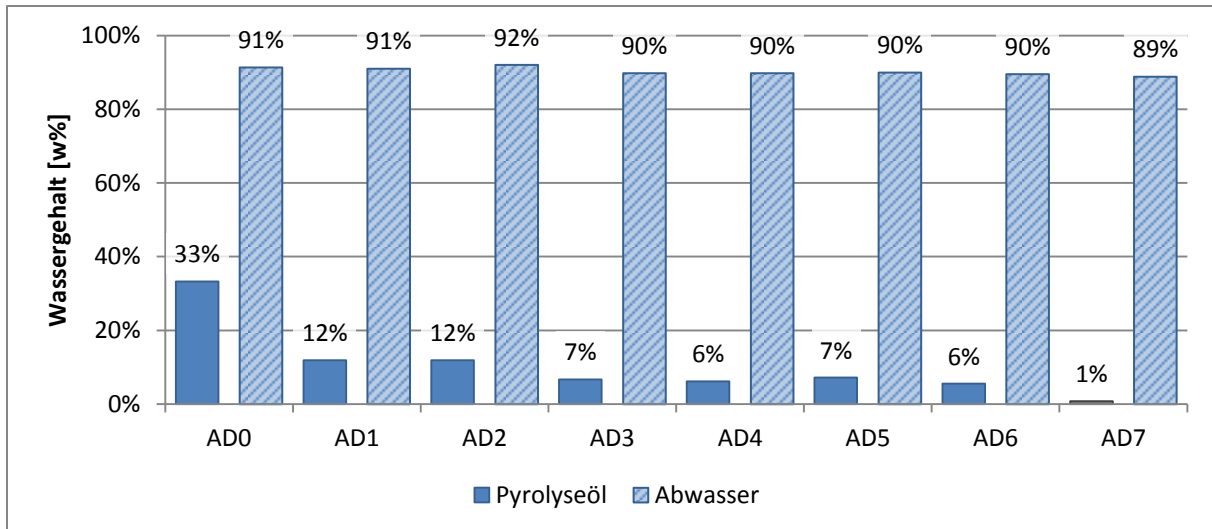


Abbildung 25: Wassergehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent

Der Wassergehalt des Schleppmittels im Sumpf ist in Abbildung 26 dargestellt. Dieser steigt mit jeder Wiederholung weiter an und erreicht beim letzten Versuch ein Maximum. Da sich vermehrt organische Verbindungen aus der WPH im Schleppmittel lösen, steigt auch die Polarität des beladenen Schleppmittels mit jedem Versuch, sodass gleichzeitig die Löslichkeit von Wasser im Schleppmittel zunimmt. Für die Bestimmung des Wassergehalts des Schleppmittels in der Dean-Stark-Apparatur (SM Schlepp) ist zu wenig Probe vorhanden.

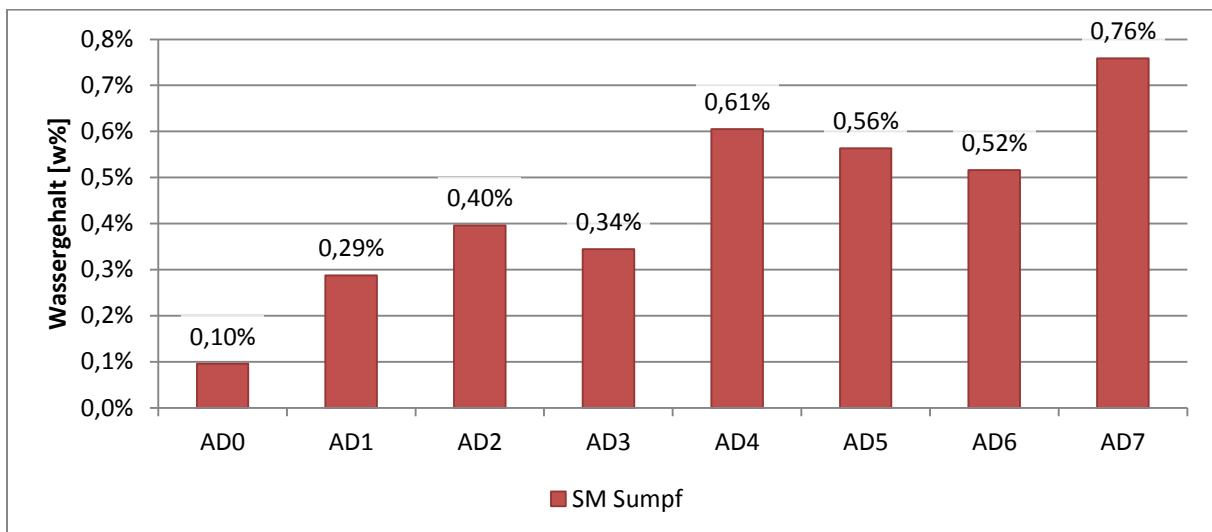


Abbildung 26: Wassergehalt des Schleppmittels im Sumpf in Massenprozent

In Abbildung 27 ist die Kennzahl „Abtrennung H₂O“ dargestellt. Wieder zeigt sich, dass sich AD0 von den restlichen Versuchen unterscheidet, da nur 85w% des gesamten in der WPH befindlichen Wassers abgetrennt werden. Bei AD1 und AD2 werden bereits 97 bzw. 98w% des Wassers abgetrennt. Durch die Temperaturerhöhung des Ölbad ab AD3 können zwischen 99 und 100w% des gesamten in der WPH befindlichen Wassers abgetrennt werden.

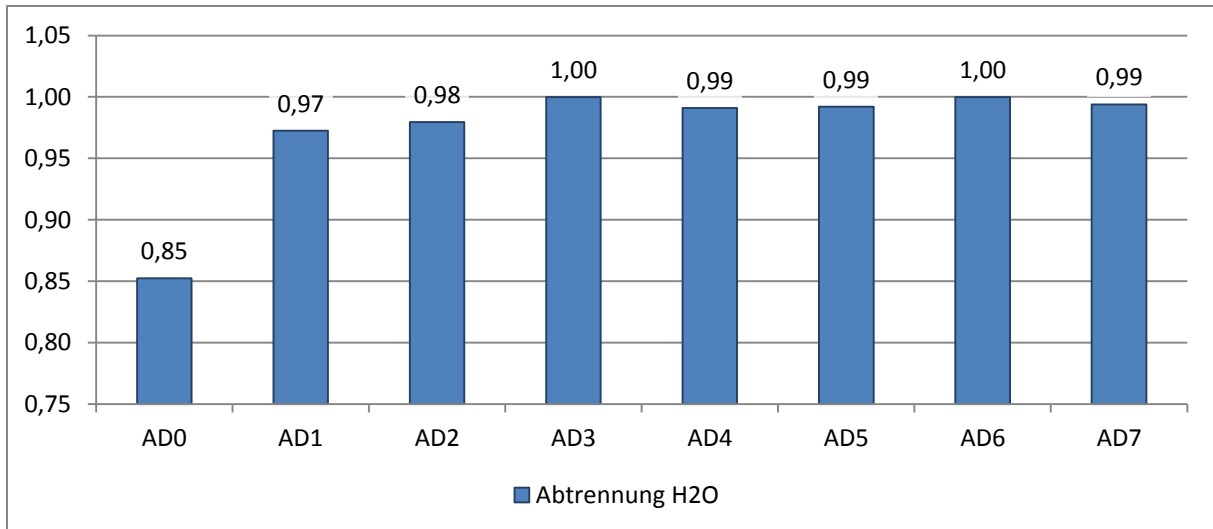


Abbildung 27: Kennzahl „Abtrennung H₂O“

Abbildung 28 zeigt den Kohlenstoffgehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls. Der graue Balken bei AD7 zeigt den Kohlenstoffgehalt des einphasigen Sumpfs. Das Diagramm zeigt, dass bei AD0 der Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls mit 35w% niedrig im Vergleich zu den drauffolgenden Versuchen ist. Wieder sind die Werte bei AD1 und AD2 beinahe gleich. Nach der Ölbadtemperaturerhöhung (ab AD3) ist der Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls deutlich größer, da auch der Wassergehalt ab AD3 im Pyrolyseöl niedriger ist. Von AD3 bis AD6 nimmt der Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls stetig zu und bei AD7 hat der Sumpf einen Kohlenstoffgehalt der zwischen dem von reinem Toluol (91%) und dem vom Pyrolyseöl liegt. Die stetige Zunahme des Kohlenstoffgehalts im Pyrolyseöl liegt daran, dass sich immer mehr Schlepptmittel im Pyrolyseöl löst. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers steigt mit jedem Wiederholungsversuch weiter an. Auf Grund der Temperaturerhöhung im Ölbad ist die größte Differenz zwischen AD2 und AD3 zu erkennen. Jedoch ist der Unterschied nicht so deutlich ersichtlich wie beim Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls.

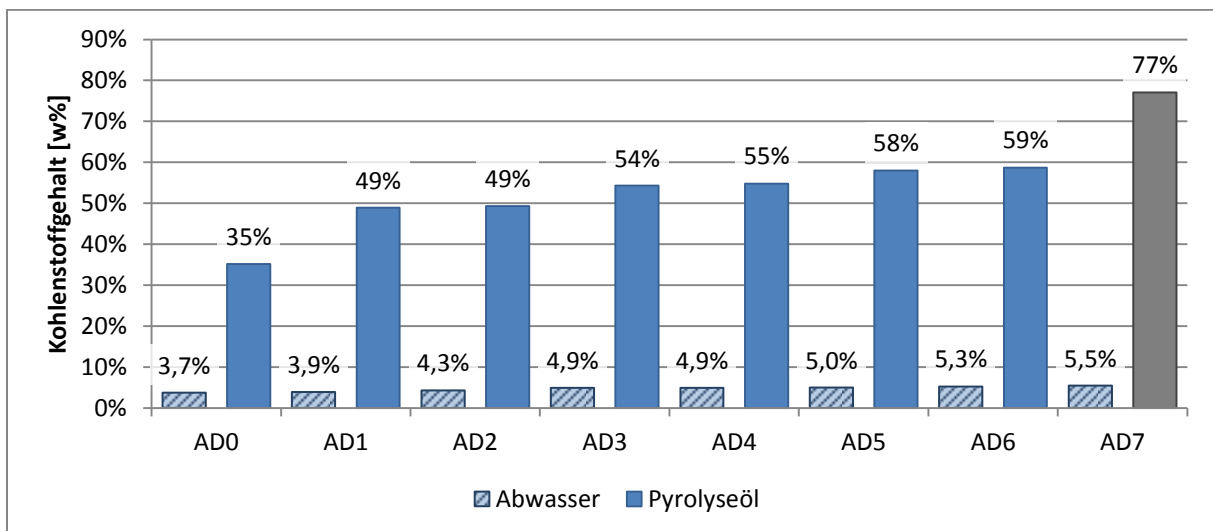


Abbildung 28: Kohlenstoffgehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent

Der Kohlenstoffgehalt der beiden Schlepptmittelphasen und des reinen Toluols ist in Abbildung 29 dargestellt. Im Sumpf sinkt der Kohlenstoffgehalt mit jeder Wiederholung. Da sich immer mehr

organische, sauerstoffhaltige Verbindungen aus der WPH im Schleppmittel lösen und auch der Wassergehalt steigt, sinkt der Kohlenstoffgehalt. Der graue Balken gibt den Kohlenstoffgehalt des einphasigen Sumpfs wieder, der eine Mischung des Pyrolyseöls und des beladenen Schleppmittels ist. Der Kohlenstoffgehalt des Schleppmittels in der Dean-Strak-Apparatur (SM Schlepp) sinkt mit jeder Wiederholung, liegt aber immer in der Größenordnung des Kohlenstoffgehalts des reinen Toluols.

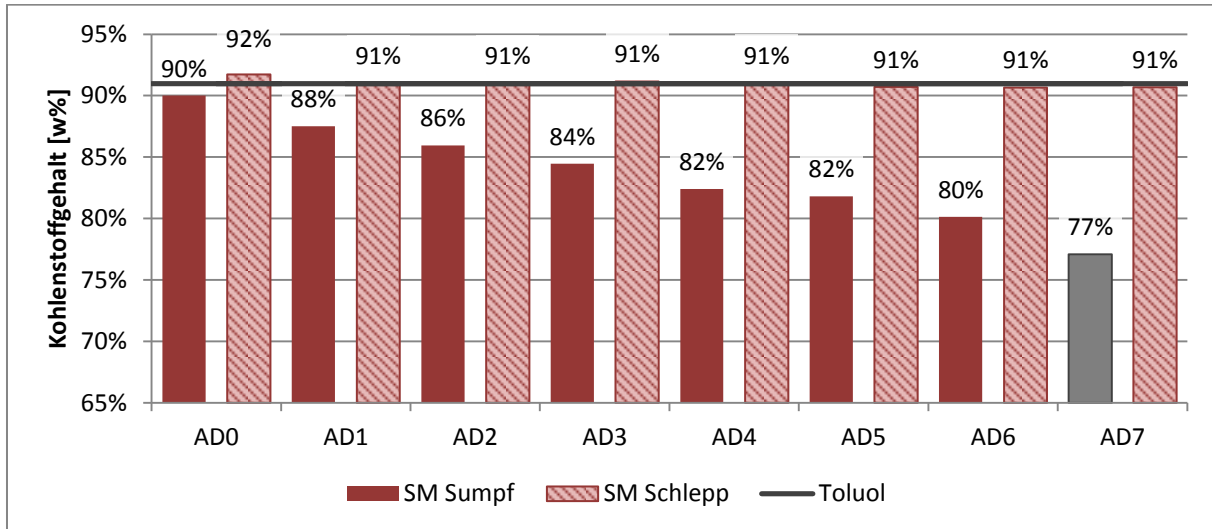


Abbildung 29: Kohlenstoffgehalt des beladenen Schleppmittels im Sumpf und im Destillat in Massenprozent

Die Kennzahlen „C (Pyrolyseöl)“ und „C (Abwasser)“ sind in Abbildung 30 dargestellt. Der graue Balken bei AD7 entspricht dem restlichen Kohlenstoff der nicht im Abwasser gefunden wird, sich aber im Schleppmittel löst. Die Kennzahl „C (Abwasser)“ verhält sich ähnlich wie der Kohlenstoffgehalt des Abwassers (Abbildung 28). Bei AD0 nimmt sie den kleinsten Wert an und ist bei AD1 und AD2 höher. Nach der Ölbadtemperaturerhöhung steigt die Kennzahl „C (Abwasser)“ auf 0,19 an, und bleibt dann bis AD5 konstant. Bei AD6 und AD7 steigt sie wieder leicht auf 0,21 an.

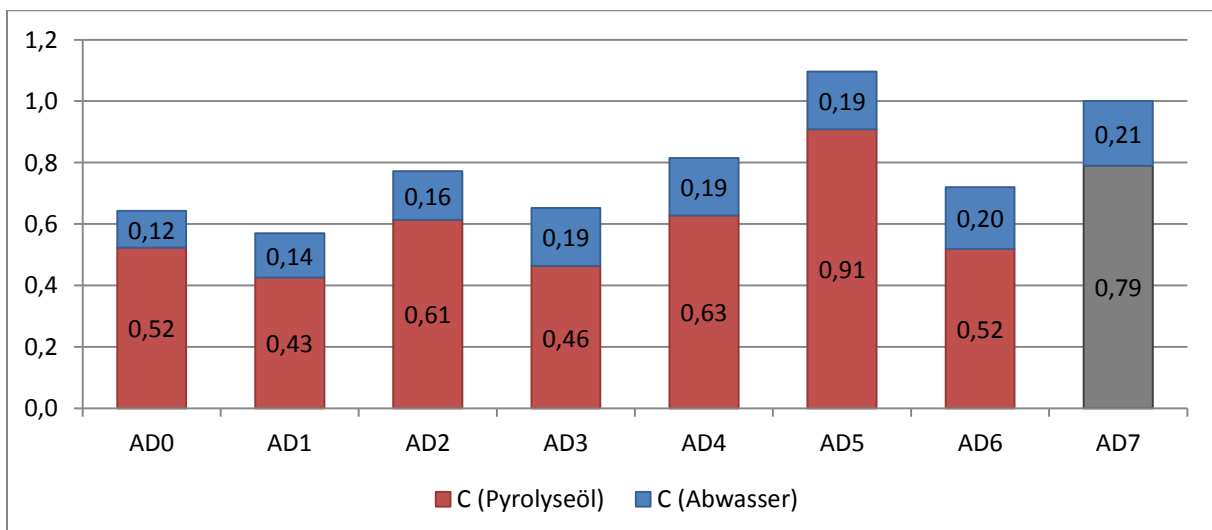


Abbildung 30: Kennzahlen C (Pyrolyseöl) und C (Abwasser)

Die Kennzahl „C (Pyrolyseöl)“ weist keinen eindeutigen Trend auf. Sie schwankt zwischen 0,43 und 0,91. Abbildung 30 zeigt, dass sich die Löslichkeiten der organischen Verbindungen aus der WPH mit

jedem Versuch ändern. Zwischen AD0 und AD4 lösen sich verschiedene Verbindungen aus der WPH im Schleppmittel und reichern sich dort an. Zwischen 20 und 40w% des gesamten in der WPH befindlichen Kohlenstoffs werden weder im Abwasser noch im Pyrolyseöl wiedergefunden. Aus der Kohlenstoffmassenbilanz (Tabelle 19) ist ersichtlich, welche Phase mit Kohlenstoff angereichert wird, und welche Phase ärmer an Kohlenstoff wird. Würde es keinen Stoffaustausch zwischen den einzelnen Phasen geben, müsste die Summe des im Pyrolyseöl und im Abwasser enthaltenen Kohlenstoffs gleich dem Kohlenstoff der eingesetzten WPH sein. Wie man aber in Tabelle 19 erkennen kann, erhöht sich die Kohlenstoffmasse in den Schleppmittelphasen durch die azeotrope Destillation. Bei AD5 wird dann anscheinend die Löslichkeit einer im Schleppmittel vorliegenden Verbindung überschritten, sodass es zu einer Abreicherung des Kohlenstoffs in den Schleppmittelphasen kommt. Abbildung 24 bestätigt dieses Löseverhalten, da der Massenanteil der Schleppmittelphasen nach dem Versuch größer ist als davor, mit der Ausnahme von AD5.

Tabelle 19: WPH- und Schleppmittel-Kohlenstoffmassenbilanz

	Masse _{Kohlenstoff} [g]							
	AD0	AD1	AD2	AD3	AD4	AD5	AD6	AD7
WPH 1	18,75	18,02	17,80	16,24	15,07	13,32	10,52	8,53
Abwasser	2,24	2,59	2,81	3,06	2,82	2,51	2,12	1,79
Pyrolyseöl	9,81	7,68	10,93	7,53	9,47	12,10	5,46	0,00
Summe	12,05	10,27	13,74	10,59	12,29	14,61	7,58	1,79
Kohlenstofftransfer	-6,70	-7,75	-4,06	-5,65	-2,78	+1,29	-2,94	-6,74

	Masse _{Kohlenstoff} [g]							
	AD0	AD1	AD2	AD3	AD4	AD5	AD6	AD7
Schleppmittel (SM)	238,86	225,77	215,73	194,80	176,56	148,65	118,66	92,75
SM Sumpf	243,52	229,59	214,88	195,63	171,27	139,02	118,13	91,59
SM Schlepp	2,42	1,61	3,22	4,58	6,07	8,83	3,19	8,28
Summe	245,94	231,20	218,10	200,21	177,34	147,85	121,32	99,87
Kohlenstofftransfer	+7,08	+5,43	+2,37	+5,41	+0,78	-0,80	+2,66	+7,12

In Abbildung 31 ist der Heizwert der Schleppmittelphasen, des Pyrolyseöls und des reinen Toluols dargestellt. Der Heizwert des Abwassers ist in Tabelle 20 angegeben. Er ist immer leicht negativ. Das heißt, es wird bei einer Verbrennung mehr Energie für die Verdampfung des Wassers benötigt, als durch die Verbrennung der organischen Substanzen frei wird.

Tabelle 20: Heizwert des Abwassers in MJ·kg⁻¹

Versuchsnummer	Heizwert _{Abwasser} [MJ·kg ⁻¹]
AD0	-0,33
AD1	-0,72
AD2	-0,73
AD3	-0,36
AD4	-0,48
AD5	-0,49
AD6	-0,13
AD7	-0,18

Die in Abbildung 31 dargestellten Heizwerte verhalten sich analog zu den Kohlenstoffwerten (Abbildung 28 und Abbildung 29). Der Heizwert des SM Schlepp liegt in derselben Größenordnung wie der des reinen Toluols, sinkt aber mit jeder Versuchswiederholung leicht. Der Heizwert des SM Sumpf sinkt mit jedem Wiederholungsversuch, da sich vermehrt sauerstoffhaltige, organische Verbindungen im Schleppmittel lösen. Der graue Balken bei AD7 zeigt den Heizwert des einphasigen Sumpfes. Der Heizwert des Pyrolyseöls steigt mit jeder Wiederholung, da sich vermehrt Toluol im Pyrolyseöl löst.

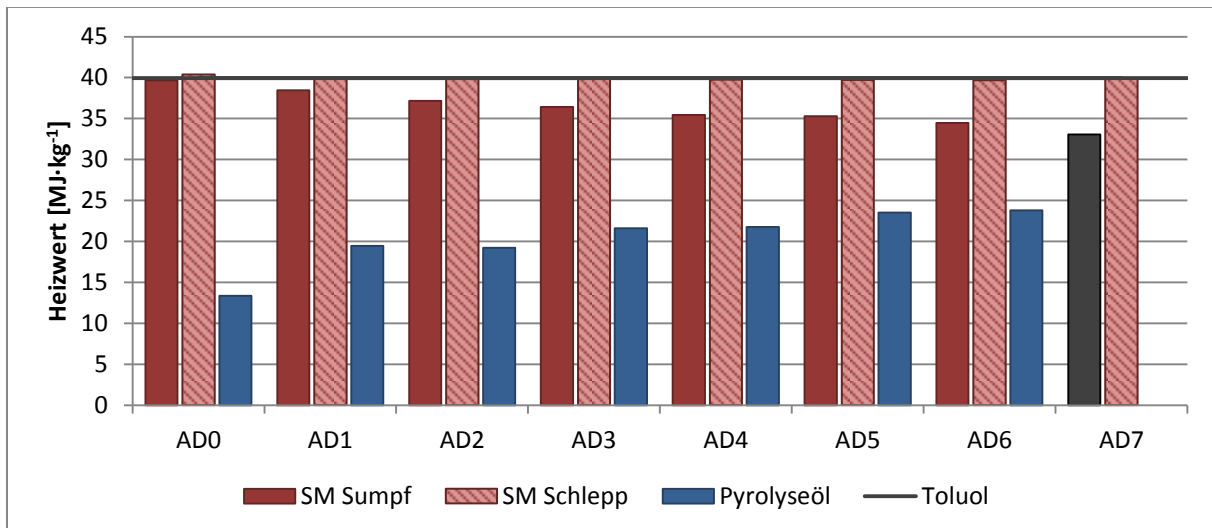


Abbildung 31: Heizwert der beladenen Schleppmittelphasen, des Pyrolyseöls und des reinen Toluols

Zusammenfassung:

Die Ergebnisse zeigen, dass eine vollständige Abtrennung des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers möglich ist, auch wenn sich das Schleppmittel im Sumpf und das Pyrolyseöl vollständig vermischen. Um einen kontinuierlichen Prozess realisieren zu können, müsste der einphasige Sumpf, bestehend aus Pyrolyseöl und Toluol, in einem weiteren destillativen Schritt getrennt werden, um Schleppmittelverluste möglichst gering zu halten. Ist der Sumpf nicht einphasig müssten auch die in SM Sumpf gelösten organischen Verbindungen von der WPH abgetrennt werden, wofür ebenfalls ein weiterer destillativer Schritt notwendig wäre.

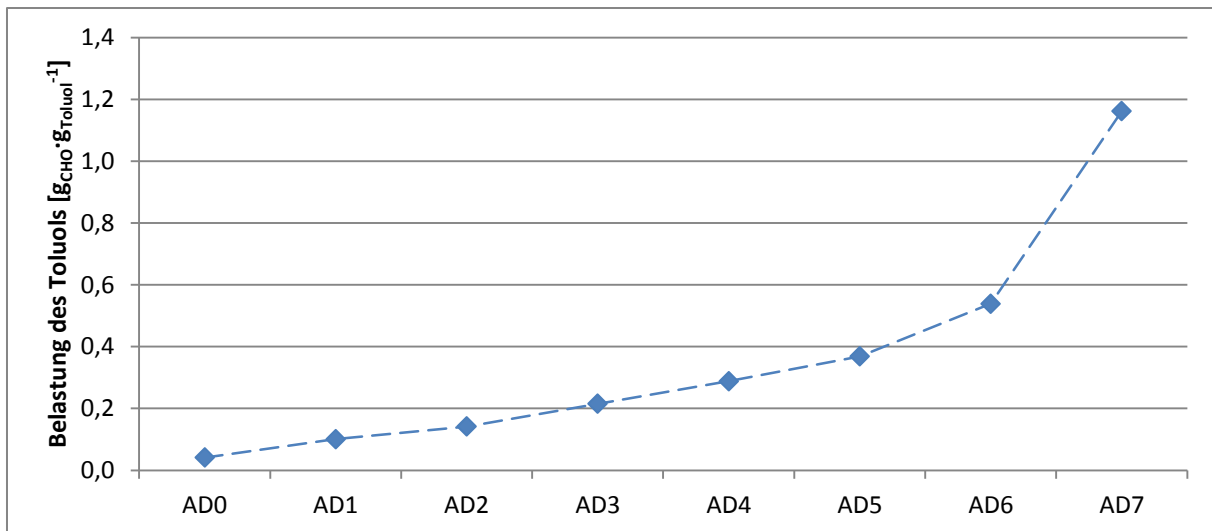


Abbildung 32: Belastung des Toluols mit CHO-Verbindungen in $\text{g}_{\text{CHO}} \cdot \text{g}_{\text{Toluol}}^{-1}$

Mit jeder Versuchswiederholung nähern sich die Eigenschaften des Pyrolyseöls und des beladenen Schleppmittels im Sumpf weiter an, bis nach dem siebten Wiederholungsversuch ein einphasiger Sumpf vorliegt. In Abbildung 32 ist die zunehmende Belastung des Schleppmittels im Sumpf (SM Sumpf) mit jeder Versuchswiederholung in Gramm CHO-Produkte pro Gramm Toluol dargestellt. Bei AD6 liegt die Belastung bei $0,54 \text{ [g}_{\text{CHO}} \cdot \text{g}_{\text{Toluol}}^{-1}]$, bei AD7 bei $1,16 \text{ [g}_{\text{CHO}} \cdot \text{g}_{\text{Toluol}}^{-1}]$ aufgrund der totalen Vermischung des SM Sumpf mit dem Pyrolyseöl. Bei einer Belastung größer als $0,54 \text{ [g}_{\text{CHO}} \cdot \text{g}_{\text{Toluol}}^{-1}]$ im beladenen Schleppmittel im Sumpf haben sich die Lösungseigenschaften der beiden Sumpffasen soweit verändert, dass sich die Phasen vermischen und der Sumpf einphasig wird. Das verdeutlicht auch die notwendige Abtrennung der im Toluol gelösten Verbindungen.

5.2.3 Destillation im Dünnschichtverdampfer

Dünnschichtverdampfer sind Wärmeaustauscher und werden in der thermischen Trenntechnik für verschiedene Zwecke genutzt. Hauptsächlich werden sie als Verdampfer eingesetzt. Sie werden aber auch zum Konzentrieren, Strippen, Entgasen, als Reaktor und als Trockner verwendet. Ein Dünnschichtverdampfer ist dadurch charakterisiert, dass ein Wischsystem den Feed als dünnen Film auf die von außen beheizte Wand verteilt. Die leichtersiedenden Komponenten verdampfen und befinden sich im Gegenstrom zum Flüssigkeitsfilm. Der Dampf gelangt dann zu einem externen Kondensator. Der Rückstand, den die nicht verdampften Verbindungen ausmachen, fließt am unteren Ende des Dünnschichtverdampfers ab.

Dadurch können temperaturempfindliche, sehr viskose aber auch feststoffbeladene Gemische schonend behandelt werden. Dünnschichtverdampfer haben gegenüber anderen Systemen Vorteile, wie z.B. geringe Wärmebelastung des Feed, niedrige Betriebstemperatur, kurze Verweilzeit, hohe Wärmedurchgangskoeffizienten und gute Anpassbarkeit an Prozess- und Produkthanforderungen. Mit einem Dünnschichtverdampfer kann kontinuierlich gearbeitet werden und der Einsatz im Vakuum ist möglich. Es können auch hohe Eindampfraten erreicht werden. [47]

Versuchsaufbau/-durchführung:

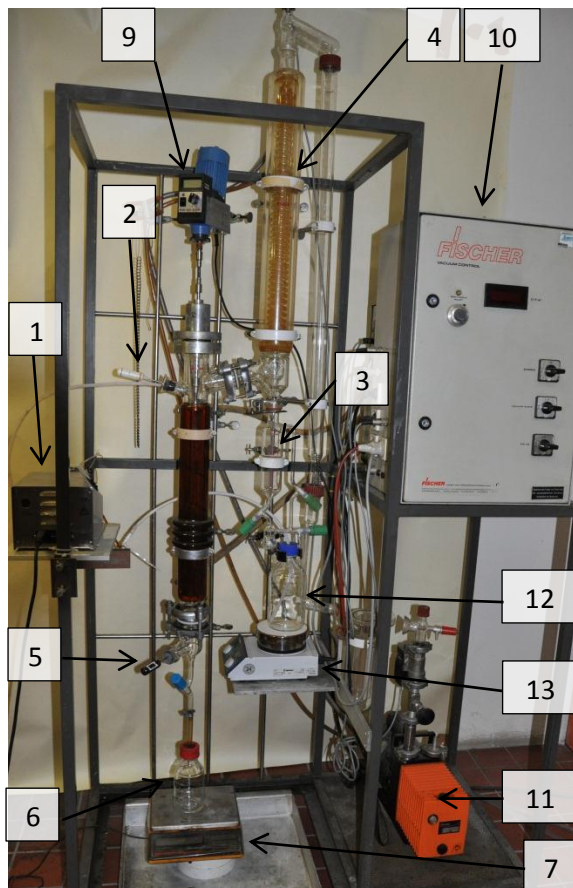


Abbildung 33: Versuchsaufbau - Dünnschichtverdampfer

1	Schlauchquetschpumpe
2	Thermometer (Kopftemperatur)
3	Destillat

4	Kondensator
5	Thermometer (Sumpftemperatur)
6	Sumpf
7	Waage
8	Thermostat
9	Rührer
10	Steuerungskasten
11	Vakuumpumpe
12	Feedvorlage
13	Magnetrührer

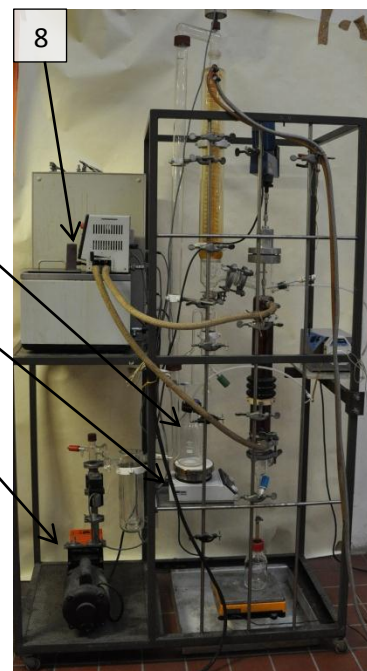


Abbildung 34: Versuchsaufbau - Dünnschichtverdampfer

Der verwendete Dünnschichtverdampfer ist in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt. Die WPH wird mit der Pumpe (1) am oberen Ende des Dünnschichtverdampfers eingebracht. An dieser Stelle wird auch die Dampfraumtemperatur im Kopf mit einem digitalen Thermometer (2) gemessen. Das Destillat wird unterhalb (3) des Kondensators (4) aufgefangen. Die Messung der Sumpftemperatur erfolgt ebenfalls mit einem digitalen Thermometer (5) unterhalb des beheizten Bereichs des Dünnschichtverdampfers. Direkt darunter wird der Sumpf in einer Schottflasche (6) aufgefangen, welche während des Versuchs abgenommen und gewogen (7) werden kann. Die Öltemperatur wird mit einem Thermostaten (8) geregelt. Die Umdrehungszahl des Rührers (9) wird direkt an diesem eingestellt. Die Einstellung des Vakuums erfolgt über den Steuerungskasten (10), welcher auch die Stromzufuhr für den Thermostaten, die Vakuumpumpe (11) und den Rührer regelt. Der Feeddurchsatz wird mit der Pumpe (1) geregelt. Die Feedvorlage (12) wird abhängig vom Feed mit einem Magnetrührer (13) gerührt.

5.2.3.1 Variation der Parameter

Zunächst wird der Einfluss der Öltemperatur, des Feeddurchsatz, der Rührerdrehzahl und des Druckes untersucht. Für die folgenden Versuche wird WPH 2 eingesetzt.

Bei den Versuchen werden alle Parameter konstant gehalten und nur der zu untersuchende Parameter wird während eines Versuchs variiert.

Variation der Temperatur:

Bei diesem Versuch wird die Temperatur des Öls, das zur Beheizung des Dünnschichtverdampfers dient, während des Versuchs variiert. Die restlichen Parameter, siehe Tabelle 21, werden über die Dauer des Versuchs konstant gehalten.

Tabelle 21: Versuchsparameter - Temperaturvariation

Feed	0,14	[l·h ⁻¹]
Rührerdrehzahl	300	[min ⁻¹]
Öltemperatur	160-200	[°C]
Druck	989,6	[mbar]
Feedrührung	nein	

In Abbildung 35 ist die Volumszunahme der beiden Produktphasen Abwasser (Destillat) und Pyrolyseöl (Sumpf) dargestellt. Die ersten drei Punkte des Pyrolyseöls sind mit einem Fehler behaftet, da die Skalierung in diesem Volumsbereich zu groß war und daher das Volumen des Pyrolyseöls in diesem Bereich nur geschätzt werden kann. Die Volumszunahme beider Produkte mit der Zeit ist trotz Temperaturveränderung konstant. Die Öltemperatur hat in dem Temperaturbereich von 160 bis 200°C keinen bzw. nur geringen Einfluss auf die Menge der gebildeten Produkte.

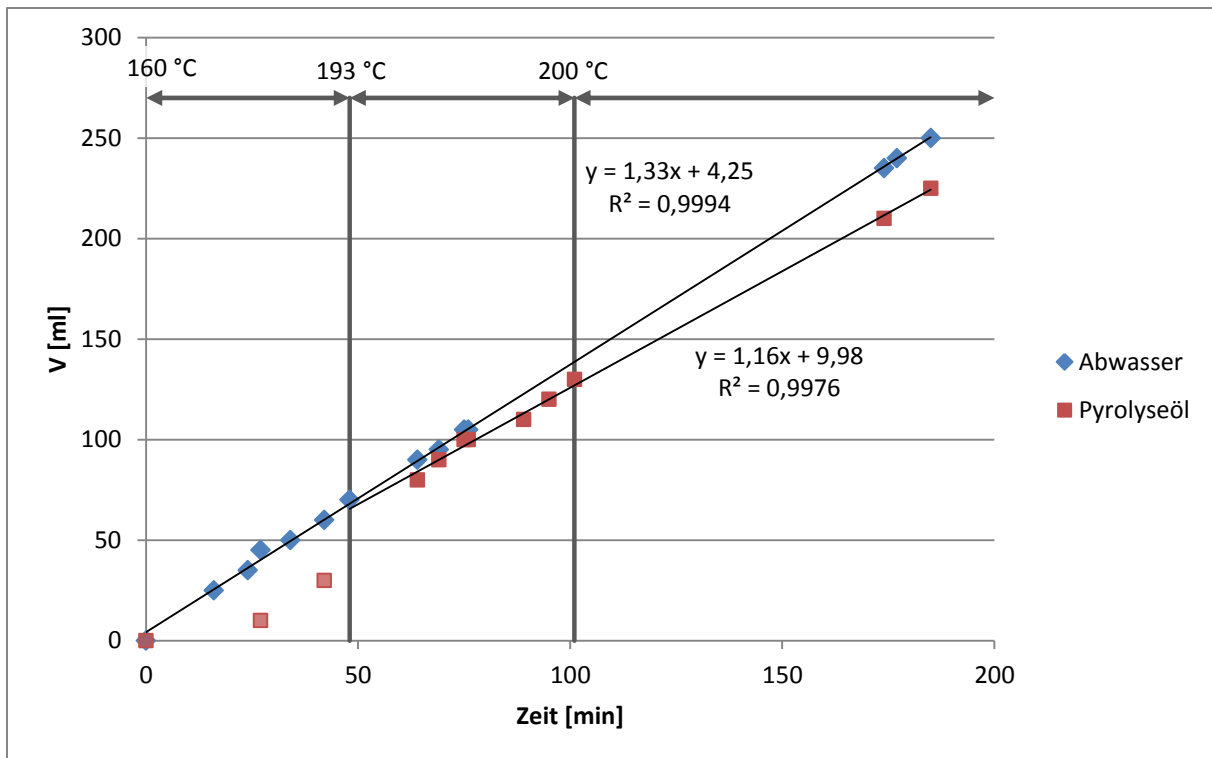


Abbildung 35: Auswirkung der Öltemperatur auf die Produktverteilung

Die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 wird deutlich, dass die Trennung unter diesen Bedingungen unzureichend ist. Besonders hinsichtlich des Wassergehalts im Pyrolyseöl und des Kohlenstoffgehalts im Abwasser werden die Anforderungen an die Trennung nicht erfüllt.

Tabelle 22: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamt Versuch gesammelten Produkte

Physikalische-chemische Eigenschaften		Pyrolyseöl	Abwasser
Wassergehalt	[w%]	32,8	71,4
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,14	1,03
Kohlenstoffgehalt	[w%]	37,1	13,3
Wasserstoffgehalt	[w%]	8,3	10,3
Sauerstoffgehalt	[w%]	54,2	76,0
Stickstoffgehalt	[w%]	0,4	0,4
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	14,1	4,0

Variation des Feeddurchsatzes:

Es wird der Einfluss des Feeddurchsatzes auf die Produktverteilung untersucht. Der Feedstrom wird schrittweise im Laufe des Versuchs erhöht. Alle anderen Parameter werden während des Versuchs konstant gehalten (Tabelle 23).

Tabelle 23: Versuchsparameter – Feeddurchsatz-Variation

Feed	0,33-0,69 [l·h ⁻¹]
Rührerdrehzahl	150 [min ⁻¹]
Öltemperatur	180 [°C]
Druck	981,3 [mbar]
Feedrührung	nein

In Abbildung 36 ist die Produktzunahme mit der Zeit dargestellt. Während bei einem Feeddurchsatz von 0,14 l·h⁻¹ (Variation der Temperatur, Seite 52) der Pyrolyseölanteil bei 47w% liegt, ist er bei einem höheren Feedstrom niedriger. Am Ende des Versuchs liegt der Pyrolyseölanteil bei 31w%.

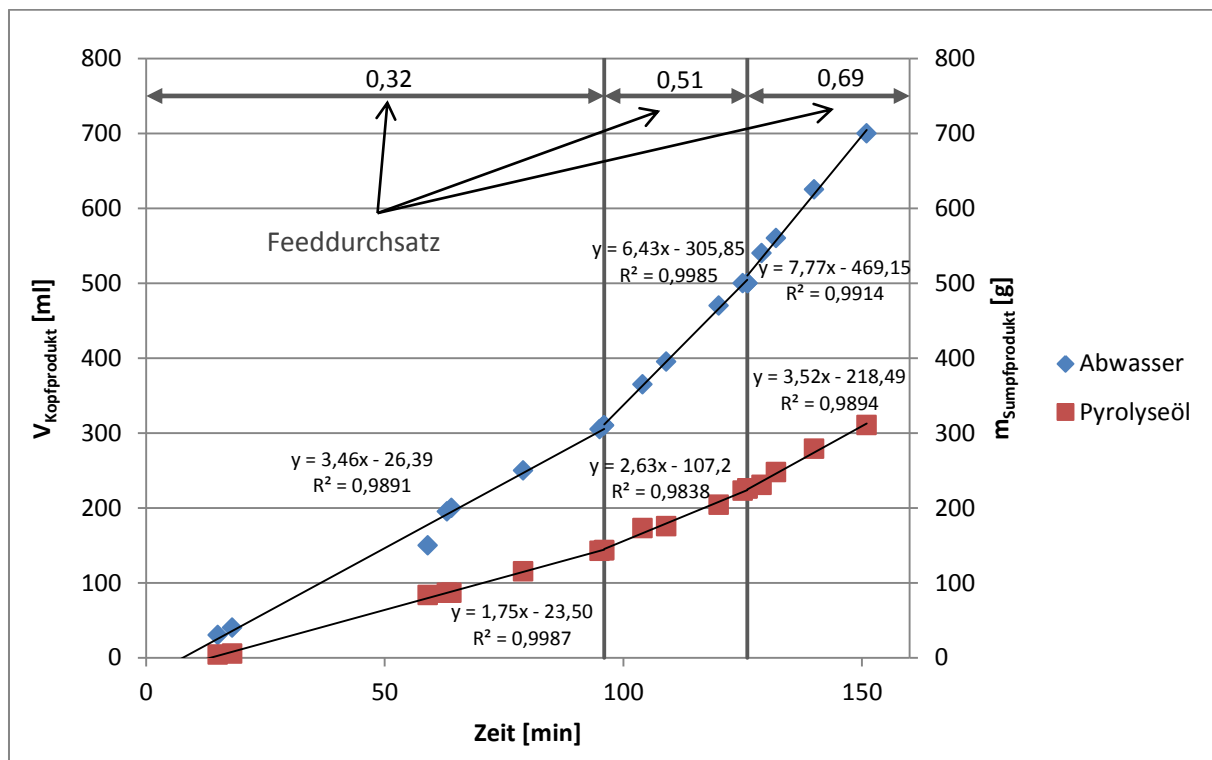


Abbildung 36: Auswirkung des Feeddurchsatzes auf die Produktverteilung

Aus Tabelle 24 wird deutlich, dass bei höheren Feeddurchsätzen die Anforderungen an die Trennung wesentlich besser erfüllt werden. Die Ergebnisse sind mit denen der diskontinuierlichen, atmosphärischen Destillation (Kapitel 5.2.1) und der azeotropen Destillation (Kapitel 5.2.2) vergleichbar. Der Wassergehalt des Pyrolyseöls ist durch den erhöhten Feeddurchsatz niedriger und der Kohlenstoffgehalt und der Heizwert sind höher. Das Abwasser weist einen höheren Wassergehalt und einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt auf.

Tabelle 24: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte

Physikalische-chemische Eigenschaften		Pyrolyseöl	Abwasser
Wassergehalt	[w%]	7,4	74,7
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,21	1,02
Kohlenstoffgehalt	[w%]	52,2	11,5
Wasserstoffgehalt	[w%]	7,1	10,5
Sauerstoffgehalt	[w%]	40,4	7,6
Stickstoffgehalt	[w%]	0,4	0,4
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	20,7	3,3

Durch den erhöhten Feeddurchsatz werden die Anforderungen an die Trennung der WPH, erhöhter Heizwert des Pyrolyseöls und niedrige Kohlenstoffbelastung des Abwassers, erfüllt.

Variation der Rührerdrehzahl:

Es wird der Einfluss der Rührung und somit der Einfluss der Filmdicke auf die Trennung untersucht. Die Rührerdrehzahl wird im Laufe des Versuchs stufenweise geändert, während die anderen Versuchsparameter konstant gehalten werden (Tabelle 25).

Tabelle 25: Versuchsparameter – Variation der Rührung

Feed	0,87 [l·h ⁻¹]
Rührerdrehzahl	100-250 [min ⁻¹]
Öltemperatur	180 [°C]
Druck	979,4 [mbar]
Feedrührung	keine

Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, hat die Rührerdrehzahl keinen bzw. einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung. Der Pyrolyseölanteil liegt bei 32w% und der des Abwassers bei 78w%.

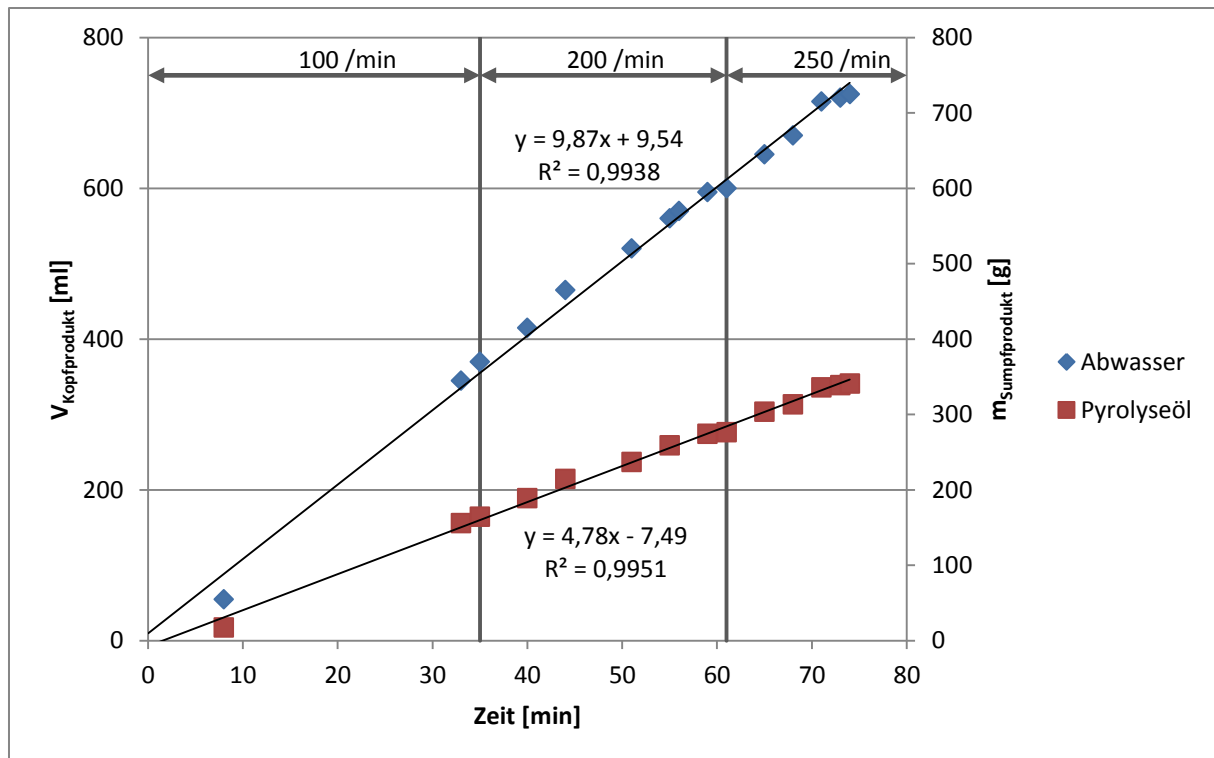


Abbildung 37: Auswirkung der Rührung auf die Produktverteilung

Die Unterschiede zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte (Tabelle 26) und denen der Produkte der Variation des Feeddurchsatzes (Tabelle 24) liegen im Bereich der Messungenauigkeit.

Tabelle 26: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte

Physikalische-chemische Eigenschaften		Pyrolyseöl	Abwasser
Wassergehalt	[w%]	7,7	74,8
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,20	1,02
Kohlenstoffgehalt	[w%]	51,4	11,2
Wasserstoffgehalt	[w%]	7,2	10,5
Sauerstoffgehalt	[w%]	41,1	77,9
Stickstoffgehalt	[w%]	0,3	0,4
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	20,4	3,2

Die Änderung der Rührerdrehzahl zwischen 100 und 350 Umdrehungen pro Minute hat keinen signifikanten Einfluss auf die Produkte und die Produktverteilung und somit auch nicht auf die Qualität der Trennung.

Variation des Drucks:

Der Einfluss des Drucks auf die Produktverteilung und die Produktqualität wird zunächst mit dem anfänglich beschriebenen Dünnschichtverdampfer durchgeführt. Weitere Versuche werden von der Firma UIC GmbH durchgeführt, welche ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben werden.

Der Druck wird während des Versuchs stufenweise abgesenkt, während die restlichen Versuchsparameter konstant gehalten werden. Der Druck kann nicht unter 600 mbar abgesenkt werden, da sonst der Versuch aus konstruktiven Gründen abgebrochen werden muss. Bei 600 mbar kann der Sumpf (Pyrolyseöl) gerade noch ungehindert durch den PVC-Schlauch, welcher den Dünnschichtverdampfer mit dem Sumpfauffangbehälter verbindet, in den Auffangbehälter abrinnen. Bei kleineren Drücken hätte sich der Schlauch völlig zusammengezogen, sodass ein Ablauf des Pyrolyseöls nicht mehr möglich gewesen wäre.

Tabelle 27: Versuchsparameter - Variation des Drucks

Feed	0,87 [l·h ⁻¹]
Rührerdrehzahl	200 [min ⁻¹]
Öltemperatur	180 [°C]
Druck	800-600 [mbar]
Feedrührung	nein

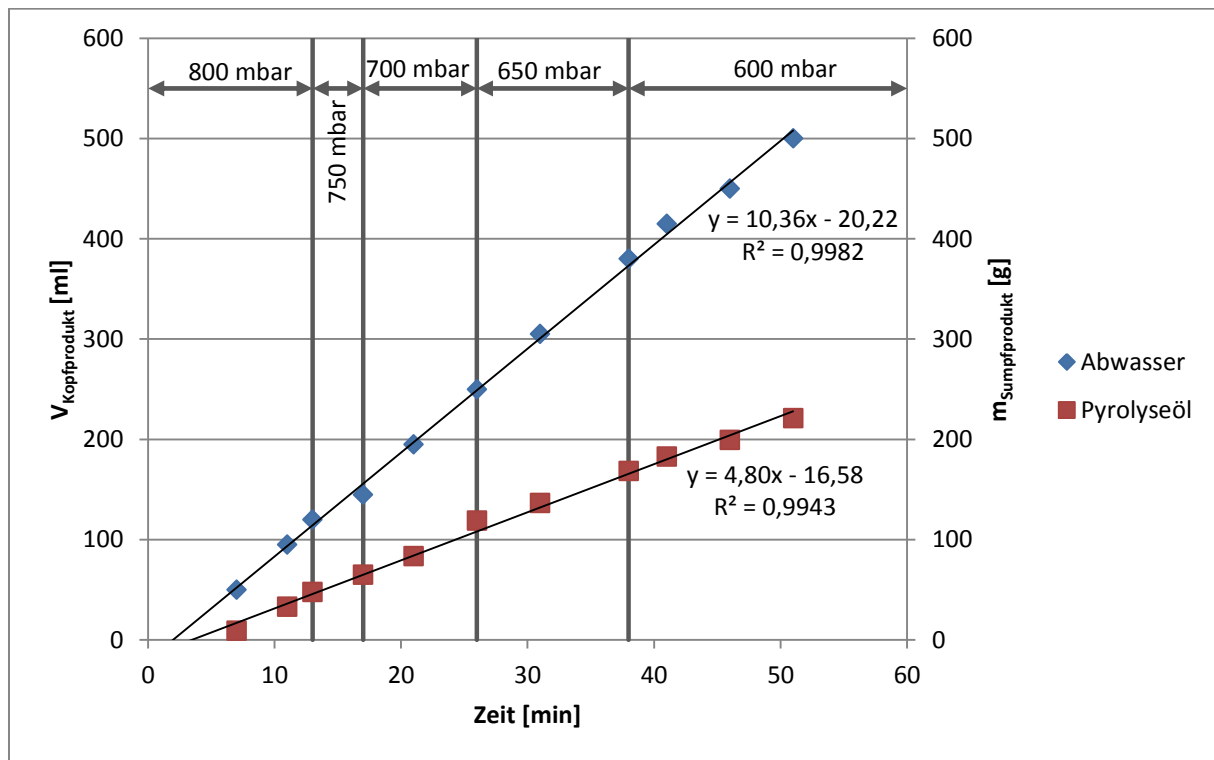


Abbildung 38: Auswirkung des Drucks auf die Produktverteilung

Das Anlegen eines Vakuums hat auf die Produktverteilung keine bzw. geringe Auswirkung. Der Pyrolyseölanteil liegt, wie schon bei den Versuchen mit einem erhöhten Feedstrom, bei 31w%.

Tabelle 28: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte

Physikalische-chemische Eigenschaften		Pyrolyseöl	Abwasser
Wassergehalt	[w%]	7,0	76,1
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,20	1,02
Kohlenstoffgehalt	[w%]	52,2	11,0
Wasserstoffgehalt	[w%]	7,2	10,5
Sauerstoffgehalt	[w%]	40,4	78,2
Stickstoffgehalt	[w%]	0,3	0,3
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	20,7	3,0

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte weichen nur geringfügig von denen in Tabelle 24 und Tabelle 26 ab. Somit wird deutlich, dass nur der Feeddurchsatz einen signifikanten Einfluss auf die Trennleistung hat.

Der Einfluss eines erhöhten Feed kann durch zwei dimensionslose Kennzahlen erklärt werden.

Die Reynoldszahl stellt das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und Reibungskraft dar und kennzeichnet die Strömung bei erzwungener Konvektion. [36] Erhöht sich nun der Feeddurchsatz, erhöht sich auch die Geschwindigkeit des Films im Dünnschichtverdampfer. Höhere Strömungsgeschwindigkeit führt nach Gleichung (5-1) zu einer größeren Reynolds-Zahl.

$$Re = \frac{\rho \cdot l \cdot v}{\eta} = \frac{l \cdot v}{\nu} \tag{5-1}$$

Reynolds-Zahl [36]

ρ	Dichte	[kg·m ⁻³]
l	charakteristische Länge	[m]
v	Strömungsgeschwindigkeit	[m·s ⁻¹]
η	dynamische Viskosität	[kg·s ⁻¹ ·m ⁻¹]
ν	kinematische Viskosität	[m ² ·s ⁻¹]

Die dimensionslose Kenngröße für den konvektiven Wärmetransport ist die Nusselt-Zahl. Sie ist das Verhältnis des Wärmetransports durch Konvektion zu dem fiktiven Wärmetransport, der durch Wärmeleitung in einer Schicht der Dicke l entstehen würde. [36] Nach Gleichung (5-2) ist die Nusselt-Zahl eine Funktion der Reynolds- und der Prandtl-Zahl. Wird durch den erhöhten Feed die Reynolds-Zahl größer, so erhöht sich die Nusselt-Zahl. Die Nusselt-Zahl wirkt sich nach Gleichung (5-2) auf den Wärmeübergangskoeffizienten aus. Der Wärmeübergangskoeffizient gibt an, wie stark der Wärmeübergang an einer Grenzfläche ist. Durch einen größeren Wärmeübergangskoeffizienten kann ein größerer Teil des Feed in die Dampfphase übergehen, und somit wird eine bessere Trennung erreicht.

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda} = konst. \cdot Re^m \cdot Pr^n \quad (5-2)$$

Nusselt-Zahl [36]

α	Wärmeübergangskoeffizient	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
l	Dicke der Schicht	[m]
λ	Wärmeleitkoeffizient	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
Pr	Prandtl-Zahl	[-]
m, n	Exponenten der dimensionslosen Kenngrößen	[-]

Versuch der UIC GmbH: Destillation im Dünnschichtverdampfer:

Die von der UIC GmbH durchgeführten Versuche werden mit einem Dünnschichtverdampfer mit aufgesetzter Kolonne durchgeführt. Mit diesen Versuchen wird der Einfluss des Vakuums bei Drücken ≤ 300 mbar untersucht. Für die von der UIC GmbH durchgeführten Versuche wird die WPH 3 verwendet.

In Abbildung 39 ist die Massenverteilung des Pyrolyseöls und des Abwassers bei den jeweiligen Drücken gegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei sinkendem Druck die Pyrolyseölmenge abnimmt und der Abwasseranteil zunimmt.

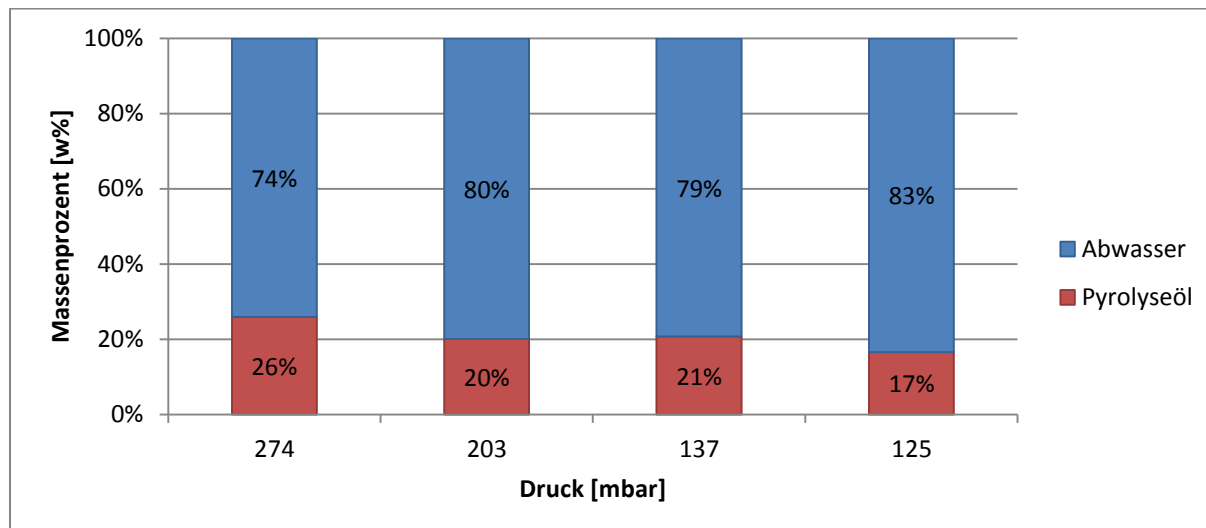


Abbildung 39: Produktverteilung in Massenprozent

Der Wassergehalt der Produkte und der eingesetzten WPH ist in Abbildung 40 dargestellt. Mit abnehmendem Druck sinkt der Wassergehalt im Pyrolyseöl und im Abwasser.

Diese Ergebnisse dürfen nicht quantitativ mit den vorherigen Ergebnissen des Dünnschichtverdampfers verglichen werden, da sich die eingesetzten wässrigen Phasen (WPH 2 und 3) voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 3.1).

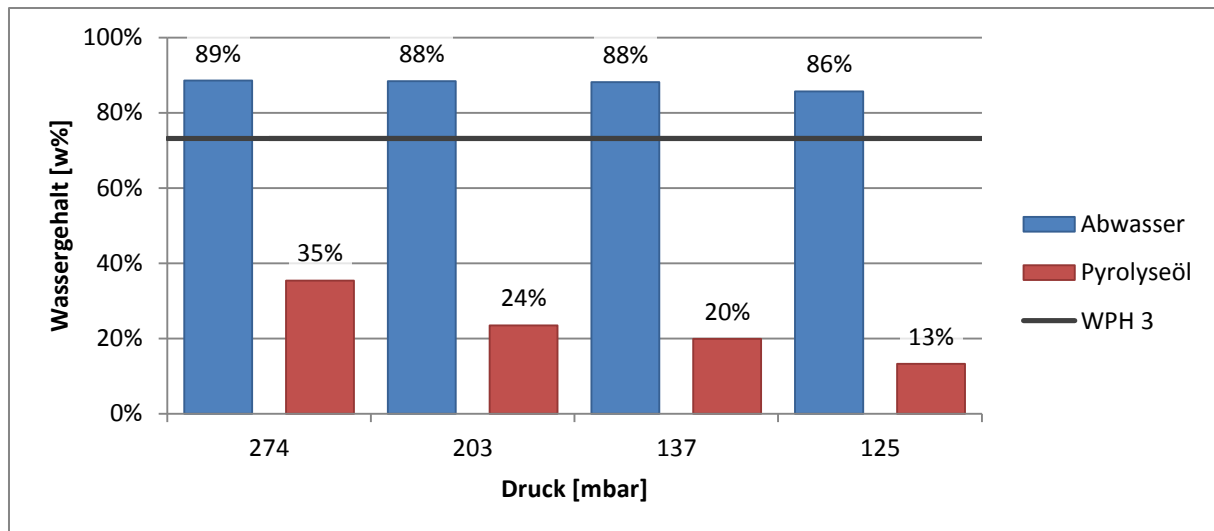


Abbildung 40: Wassergehalt der Produkte und der WPH in Massenprozent

Die Vergleichbarkeit der beiden Dünnschichtverdampfer ist nicht gegeben. Mathematische Beschreibungen von Dünnschichtverdampfern sind nur in begrenzten Bereichen gültig, da die Vorgänge im Dünnschichtverdampfer zu komplex sind. [36]

5.2.3.2 Variation der Einsatzabwässer (WPHs)

Mit jeder der in Abschnitt 3.1 beschriebenen wässrigen Phasen wurde ein Versuch im Dünnschichtverdampfer bei denselben Bedingungen durchgeführt. Die Parameter waren für jeden Versuch dieser Versuchsreihe dieselben und sind in Tabelle 29 angegeben.

Tabelle 29: Versuchsparameter - Variation der eingesetzten WPH

Feed	0,87 [l·h ⁻¹]
Rührung	200 [min ⁻¹]
Öltemperatur	180 [°C]
Druck	952,5-979,4 [mbar]
Feedrührung	ja

In Abbildung 41 ist die Produktverteilung der Versuche im Dünnschichtverdampfer dargestellt. Es wird deutlich, dass das Trennverhalten der WPHs unterschiedlich ist. Der Pyrolyseölanteil ist bei WPH 3 mit 16w% am geringsten, und bei WPH 2 mit 32w% am größten. Genau gegenteilig verhält es sich mit dem Anteil an Abwasser.

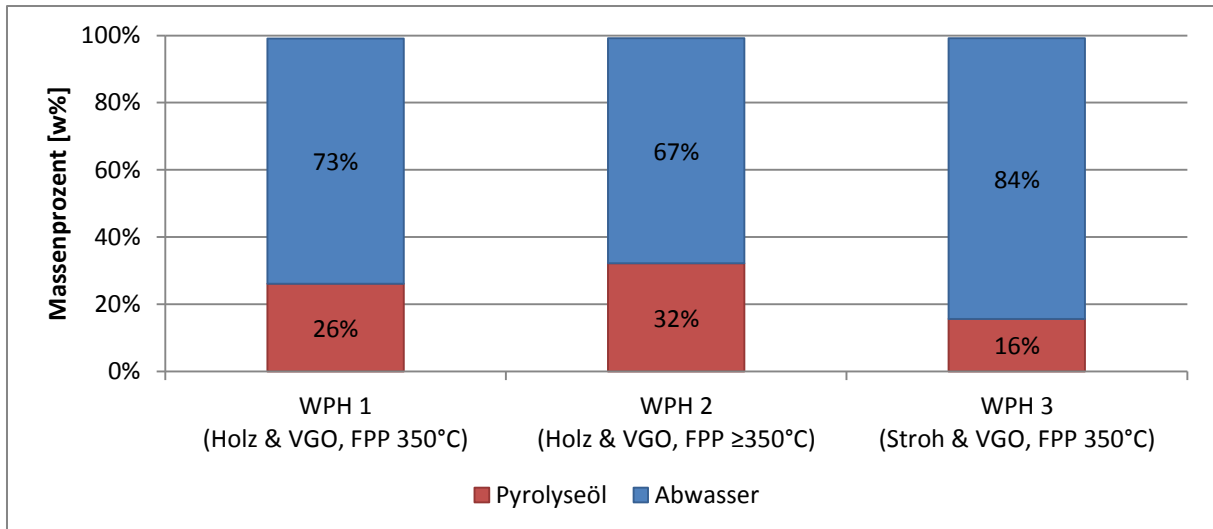


Abbildung 41: Produktverteilung in Massenprozent bezogen auf die Feedmasse

Der Wassergehalt der einzelnen WPHs und der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl ist in Abbildung 42 dargestellt. Wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, unterscheiden sich die einzelnen WPHs in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise dem Wasserwert. WPH 2 hat mit 54w% den niedrigsten Wassergehalt und nach Destillation im Dünnschichtverdampfer auch den geringsten Abwasseranteil (Vergleich Abbildung 41). Für WPH 1 und WPH 2 gilt derselbe Zusammenhang zwischen Wassergehalt der WPH und dem Abwasseranteil in Massenprozent. Je größer der Wassergehalt der WPH ist, umso größer ist der Abwasseranteil. Der Wassergehalt des Abwassers nimmt bei WPH 1 und WPH 3 mit 82w% den größten Wert an, nachteilig ist aber, dass die Pyrolyseöle ebenfalls einen größeren Wassergehalt als WPH 2 aufweisen. Auch wenn der Wassergehalt von WPH 2 geringer ist als bei den beiden anderen WPHs, hat auch das Pyrolyseöl mit 8w% den kleinsten Wassergehalt.

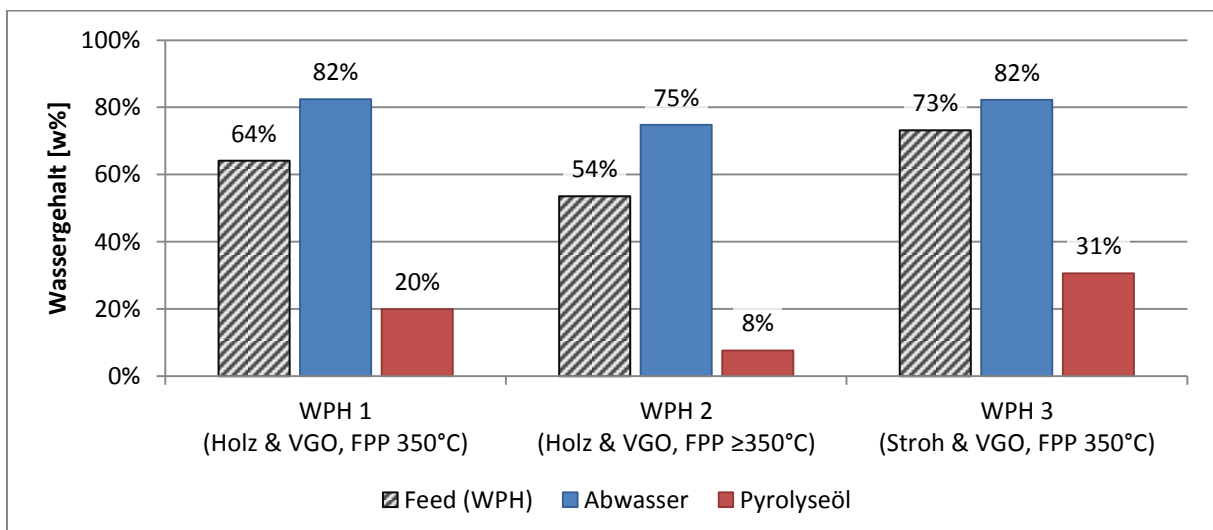


Abbildung 42: Wassergehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent

Die Kennzahl „Abtrennung H₂O“ ist in Abbildung 43 dargestellt. Von jeder der drei wässrigen Phasen werden 94w% des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers abgetrennt. Das bedeutet, dass sich der Wassergehalt der WPH zwar auf den Wassergehalt der Produkte auswirkt, nicht aber auf die

Trennleistung des Dünnschichtverdampfers. Es kann immer der gleiche Wasseranteil abgetrennt werden.

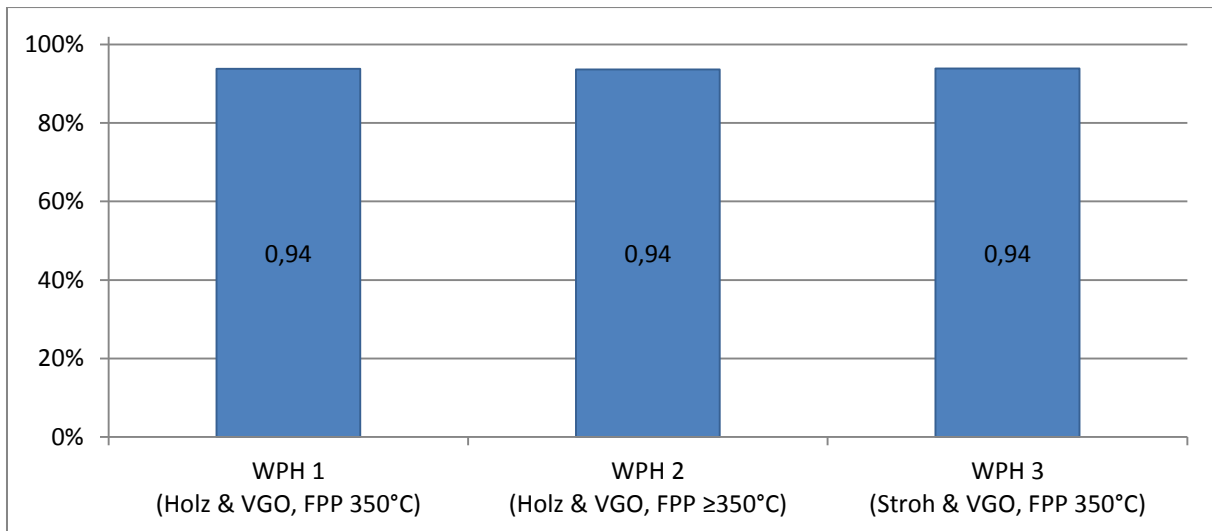


Abbildung 43: Kennzahl "Abtrennung H₂O"

Abbildung 44 stellt den Kohlenstoffgehalt der WPHs und der Produkte dar. Der Kohlenstoffgehalt der WPH wirkt sich deutlich auf den Kohlenstoffgehalt der beiden Produktphasen aus. WPH 3 hat den kleinsten Kohlenstoffgehalt im Vergleich zu den anderen wässrigen Phasen. Die Produkte Abwasser und Pyrolyseöl aus der Destillation der WPH 3 im Dünnschichtverdampfer haben im Vergleich mit den anderen Produkten ebenfalls den kleinsten Kohlenstoffgehalt. Der geringere Kohlenstoffgehalt im Abwasser ist positiv hinsichtlich der Anforderung an ein Abwasser mit geringer TOC-Belastung. Das Pyrolyseöl sollte aber einen möglichst großen Kohlenstoffgehalt haben, da sich dieser, wie auch der Wassergehalt, direkt auf den Heizwert auswirkt (Gleichung (4-2): Heizwertberechnung). Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffgehalt der WPH und dem der Produkte gilt analog auch für die anderen WPHs. WPH 2 weist zwar den höchsten Kohlenstoffgehalt im Abwasser auf, aber auch den höchsten im Pyrolyseöl. Die Pyrolyseöle weisen einen zwei- bis dreimal so hohen Kohlenstoffgehalt wie die WPHs auf. Der Kohlenstoffgehalt der Abwässer ist im Vergleich zu den WPHs nur mehr halb so groß.

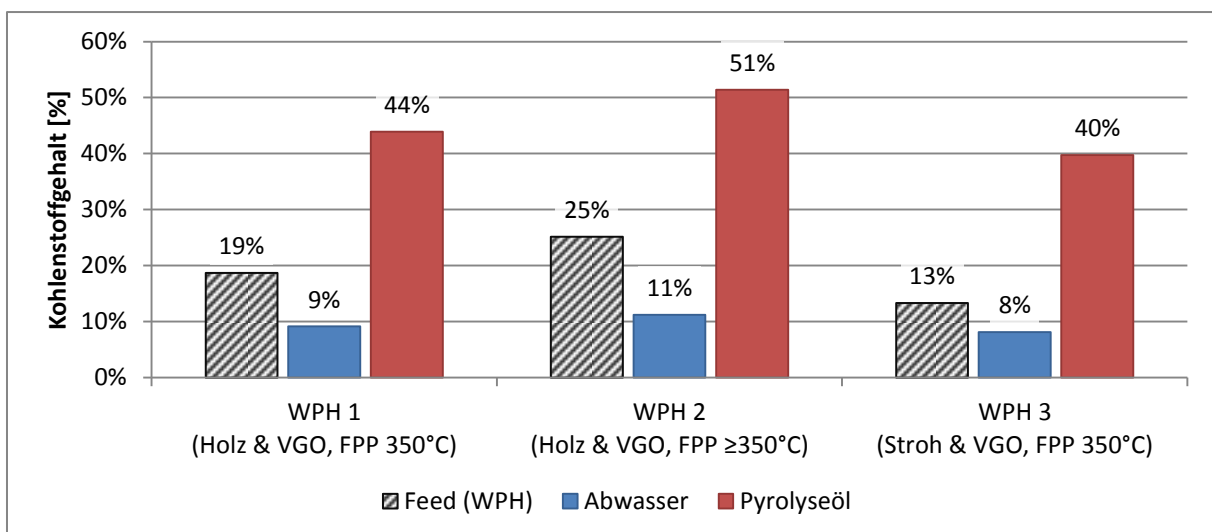


Abbildung 44: Kohlenstoffgehalt der WPHs und Produktphasen in Massenprozent

Die beiden Kohlenstoff-Kennzahlen „C (Pyrolyseöl)“ und „C (Abwasser)“ sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Differenz auf 1 ergibt sich einerseits aus Masseverlusten während des Versuchs und der Messungenauigkeit der Elementaranalyse andererseits. Die Kennzahlen aus den Versuchen mit WPH 1 und WPH 2 liegen in derselben Größenordnung. Ein Drittel des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs wird im Abwasser und ungefähr zwei Drittel im Pyrolyseöl wiedergefunden. Auffallend sind die beiden Kennzahlen aus dem Versuch mit WPH 3. Der Kohlenstoff aus der WPH teilt sich je zur Hälfte auf die beiden Produktphasen auf. Das Abwasser vom Versuch mit WPH 3 hat zwar den geringsten Kohlenstoffgehalt, enthält aber 51w% des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs. Der Grund dafür liegt darin, dass WPH 3 wesentlich mehr leichtflüchtige und weniger hochmolekulare Verbindungen enthält (Vergleich Tabelle 4).

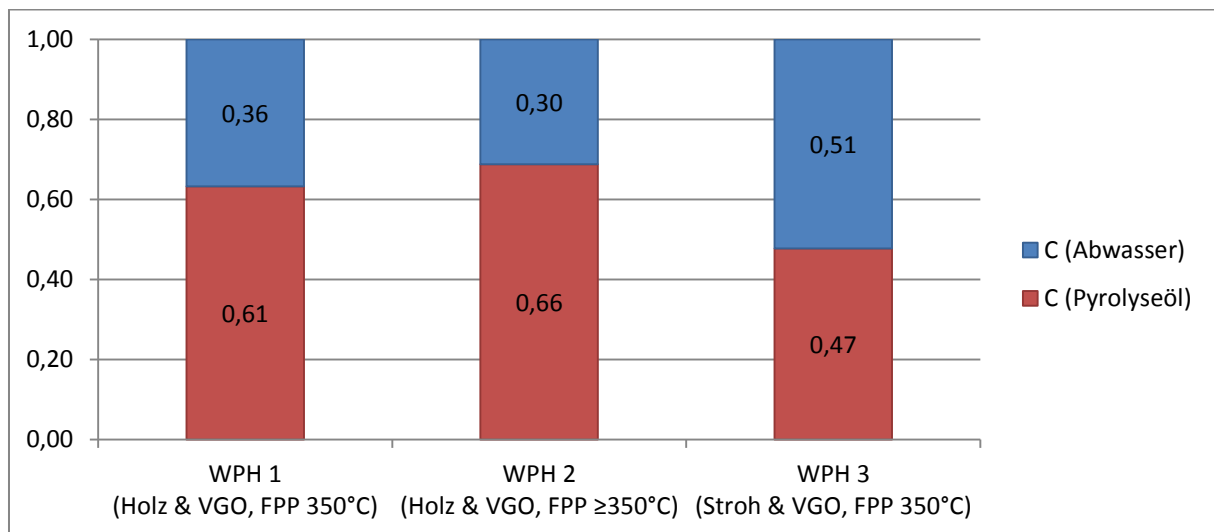


Abbildung 45: Kennzahlen "C (Pyrolyseöl)" und "C (Abwasser)"

Der Heizwert, in Abbildung 46 dargestellt, verhält sich analog zum Kohlenstoffgehalt. Die Produkte der Destillation von WPH 3 im Dünnschichtverdampfer haben die niedrigsten Heizwerte im Vergleich zu denen der beiden anderen Versuche. Die Produkte aus dem Versuch mit WPH 2 haben im Vergleich den höchsten Heizwert. Der Heizwert der Pyrolyseöle ist zwei- bis viermal so groß, wie der der wässrigen Phasen. Der Heizwert der Abwässer ist in allen drei Fällen nicht einmal halb so groß wie der Heizwert der WPHs.

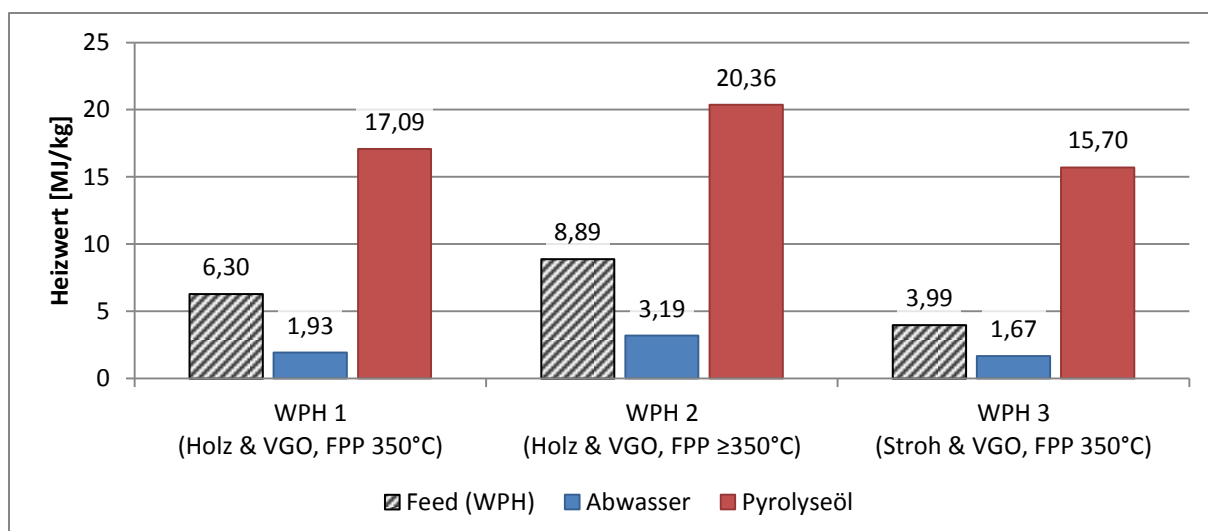


Abbildung 46: Heizwert der WPHs und der Produktphasen

Die mittels GC-MS Analyse identifizierten Verbindungen werden ihren Verbindungsklassen (nach ihrer Funktionalität) zugeordnet. Abbildung 47 zeigt die Anteile der Verbindungsklassen in den drei wässrigen Phasen. WPH 1 enthält deutlich mehr Carbonsäuren und Ketone, während WPH 2 mehr Aldehyde, Alkohole, Furane Guajacole und Kohlenhydrate aufweist. WPH 3 weist bei allen Verbindungsklassen außer den Carbonsäuren einen niedrigeren Gehalt als die beiden anderen Verbindungen auf.

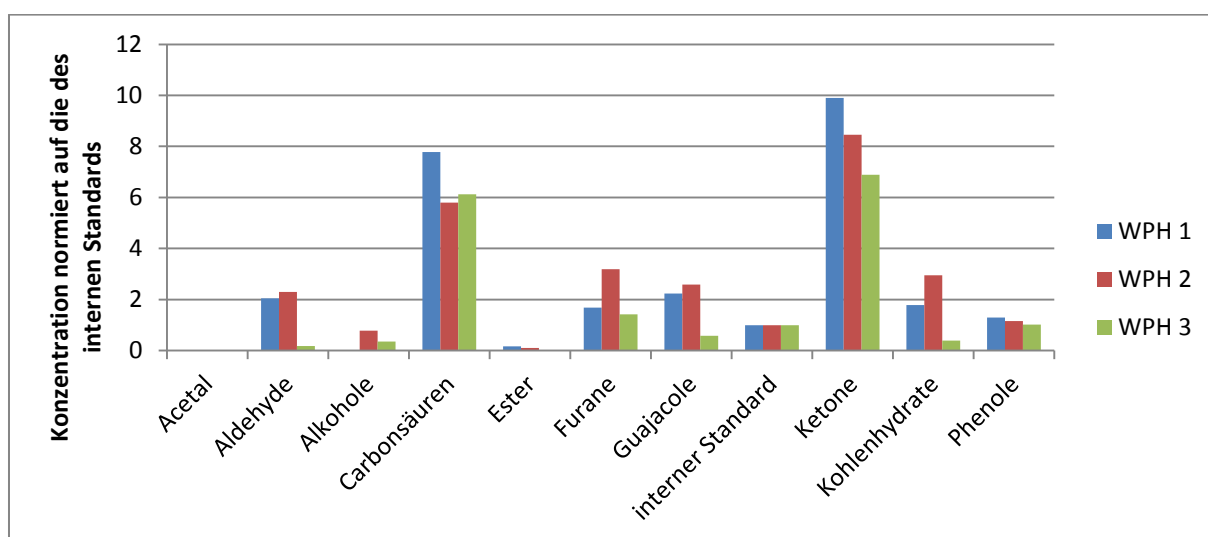


Abbildung 47: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der drei WPHs

In den Abwässern sind im Vergleich zu den wässrigen Phasen Carbonsäuren und Ketone in größeren Konzentrationen zu finden (Abbildung 48). Alkohole, Kohlenhydrate und Phenole sind kaum noch in den Abwässern enthalten. In allen drei Abwässern wird 1,1-Diethoxyethan detektiert. Es entsteht durch die Acetatbildung von Ethanal (Acetaldehyd) und Ethanol.

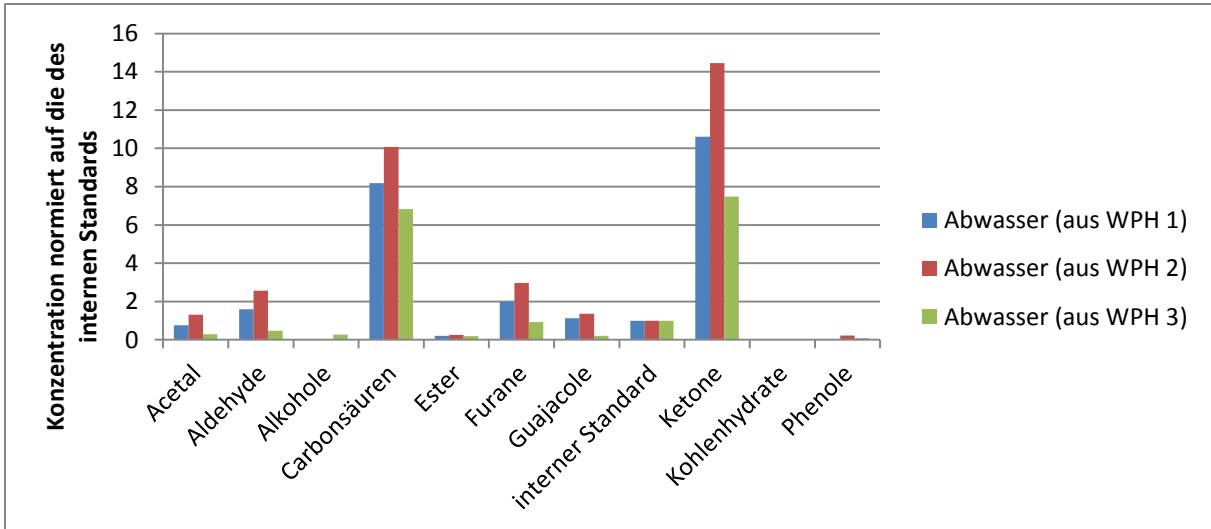


Abbildung 48: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der Abwässer aus den drei WPHs

Der Gehalt an Aldehyden, Furanen, Guajacolen, Kohlehydraten und Phenolen ist im Pyrolyseöl deutlich erhöht, im Vergleich zu den eingesetzten wässrigen Phasen (Abbildung 49). Der Carbonsäuregehalt ist in WPH 1 und WPH 2 höher als in ihren Pyrolyseölen. In dem Pyrolyseöl aus WPH 3 hingegen ist er höher.

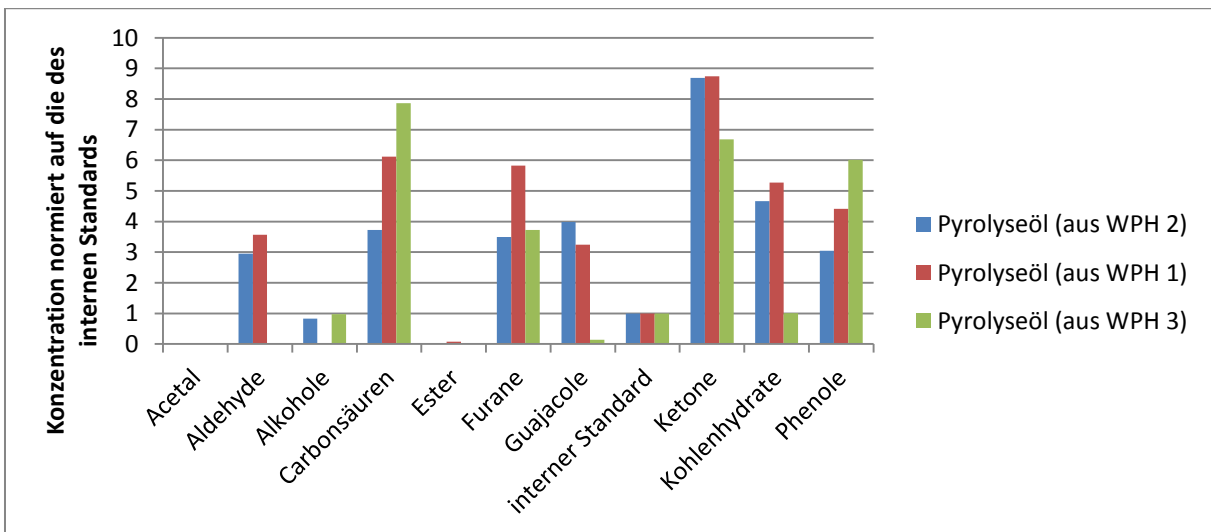


Abbildung 49: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der Pyrolyseöle aus den drei WPHs

Abbildung 47 bis Abbildung 49 zeigen, dass das Abwasser hauptsächlich Carbonsäuren und Ketone enthält. Das Pyrolyseöl enthält größere Konzentrationen an Ketonen, Kohlenhydraten und Phenolen.

Alle identifizierten Verbindungen sind in Abschnitt 9.2 angegeben.

Zusammenfassung:

Die wässrigen Phasen unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stark voneinander. Die Unterschiede ergeben sich aus den Prozessparametern der Flüssigphasenpyrolyse, den dabei eingesetzten Biomassen und dem verwendeten Wärmeträgeröl. Daher unterscheiden sich auch die Produkte, welche bei einer Destillation der WPH im Dünnschichtverdampfer entstehen, voneinander. Die Qualität der Wasserabtrennung ist aber unabhängig von der Zusammensetzung der WPH. Es werden stets 94w% des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers abgetrennt. Die WPHs aus der Flüssigphasenpyrolyse mit der Biomasse Holz (WPH 1 und WPH 2) ergeben bei der Destillation im Dünnschichtverdampfer Pyrolyseöle mit deutlich höheren Kohlenstoffgehalten und Heizwerten im Vergleich zur WPH 3. Weiter verbleiben zwei Drittel des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs in den Pyrolyseölen. Die WPH aus der FPP mit der Biomasse Stroh liefert davon abweichende Ergebnisse. Die bei der Destillation der WPH 3 entstehenden Produkte weisen niedrigere Kohlenstoffgehalte und Heizwerte auf. Das entstehende Abwasser und das Pyrolyseöl enthalten jeweils 50w% des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs. Das Pyrolyseöl weist einen verhältnismäßig hohen Wassergehalt von 31w% auf.

Durch eine Destillation im Dünnschichtverdampfer werden, unabhängig von der eingesetzten wässrigen Phase, die Anforderungen an die Trennung der WPH erfüllt. Man erhält ein Abwasser mit einer geringen Kohlenstoffbelastung und ein Pyrolyseöl, welches das Konzentrat der organischen Verbindungen darstellt und einen erhöhten Heizwert, im Vergleich zur WPH, aufweist.

5.3 Stoffumwandelnde Verfahren

Die WPH enthält eine Vielzahl an organischen Verbindungen, welche unterschiedlichste funktionellen Gruppen aufweisen. Die sind beispielsweise Aldehyde, Ketone, Säuren usw. (siehe Tabelle 4). Da diese Stoffgruppen viele chemische Reaktionen eingehen können, bieten sich stoffumwandelnde Verfahren zur Trennung der WPH an.

5.3.1 Umwandlung der WPH durch heterogene Katalyse mit einem Ionentauscher

In den wässrigen Phasen sind größere Mengen Essigsäure und auch kleinere Mengen Propansäure, neben verschiedenen Alkoholen enthalten. Daher wurde in einem indikativen Versuch die Reaktion von Komponenten der WPH durch heterogene Katalyse mit dem H^+ -Ionentauscher LEWATIT® K 2621 untersucht.

LEWATIT® K 2621 ist ein stark saures, makroporöses, polymer basiertes Granulat in Kugelform, mit Sulfonsäuregruppen. Als Katalysator findet er Anwendung in der Produktion von Benzinzusatzstoffen wie Methyl-*tert*-butylether (MTBE), Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) und *tert*-Amylmethylether (TAME), der Alkylierung von Phenolen mit Olefinen, Veresterung, Veretherung, Kondensation und Alkylierung von größeren polaren und apolaren Molekülen.

Versuchsaufbau/-durchführung:



Abbildung 50: Versuchsaufbau

Aufgrund Feuchtegehalts muss Lewatit® K 2621 vor der Reaktion behandelt werden. Der H^+ -Ionentauscher wird in deionisiertem Wasser gequollen, abfiltriert, mit deionisiertem Wasser nachgewaschen und anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei $105^{\circ}C$ getrocknet

Die WPH 1 (100 ml) und der getrocknete Ionentauscher (5 g) werden in einem 250 ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Rührung erfolgt mit einem Magnetrührer. Geheizt wird mit einem Heizpilz. Die Temperatur im Kolben wird mit einem Thermometer kontrolliert. Um die beim Erhitzen entstehenden Dämpfe zu kondensieren ist ein Rückflusskühler auf den Kolben aufgesetzt.

Die WPH wird auf Siedetemperatur erwärmt und unter Rückfluss für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Nach Versuchsende wird der Katalysator abfiltriert.

Ergebnisse:

Die Veränderungen in der Massenbilanz ergeben sich aus der unvollständigen Abtrennung der WPH vom Ionentauscher. Die Elementzusammensetzung (Tabelle 30) der WPH 1 hat sich durch den Versuch nicht geändert. Wie erwartet liegen die Änderungen im Bereich der Messungenauigkeit der Elementaranalyse. Es sind aber auch keine Veränderungen zu erwarten, da sich bei einer Reaktion die Elementzusammensetzung nicht verändert, nur die Verbindungen ändern sich.

Tabelle 30: Elementbilanz der WPH in Massenprozent

Bezeichnung	C [w%]	H [w%]	N [w%]	O [w%]
Vor dem Versuch				
WPH	18,7%	9,9%	0,31%	71,1%
Nach dem Versuch				
WPH	18,7%	9,9%	0,27%	71,1%
Bilanzfehler/Verlust	-0,1%	0,3%	12,1%	-0,1%

Aus der Wasserbilanz der WPH (Tabelle 31) ist zu erkennen, dass die Änderung des Wassergehalts im Bereich der Messungenauigkeit (Vergleich Abschnitt 4.5) liegt. Bei Reaktionen wie z.B. einer Veresterung, wird neben dem Ester auch Wasser gebildet. Der Wassergehalt der WPH müsste daher nach der Reaktion größer sein.

Tabelle 31: Wasserbilanz der WPH in Massenprozent

Bezeichnung	H ₂ O [w%]
WPH 1 (vor dem Versuch)	63,1%
WPH 1 (nach dem Versuch)	62,7%
Bilanzfehler/Verlust	0,28%

Es kann keine Reaktion der in der WPH enthaltenen Komponenten durch den Einsatz des Ionentauschers LEWATIT® K 2621 festgestellt werden. Betrachtet man die Veresterung, erklärt das chemische Gleichgewicht der Produkte und Edukte dieses Ergebnis. Ist eines der Produkte, in diesem Fall Wasser, im Überschuss vorhanden, liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Der große Wassergehalt der WPH verhindert somit eine Reaktion.

Eine Möglichkeit wäre das Pyrolyseöl, welches einen deutlich geringeren Wassergehalt aufweist, mit dem Ionentauscher umzusetzen. Der Nachteil dabei wäre, dass der Katalysator aufgrund der viskosen Beschaffenheit des Pyrolyseöls nur schwer abzutrennen wäre und eine Regeneration schwer bis nicht möglich wäre.

6 Behandlung des Pyrolyseöls

Die Stoffumwandlung der WPH ist, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, wegen ihres hohen Wassergehalts (zwischen 54 und 73w%) schwierig. Das Pyrolyseöl weist je nach Trennverfahren (Abschnitt 5) einen niedrigen Wassergehalt (zwischen 3 und 31w%) als die WPH auf. Der niedrigere Wassergehalt verbessert die Bedingungen für Reaktionen wie der Veresterung. Das Pyrolyseöl enthält sowohl Carbonsäuren als auch Phenole, die Veresterungsreaktionen eingehen können.

Das Pyrolyseöl soll durch die Behandlung aufgewertet werden. Dieser Ansatz liegt außerhalb der Aufgabenstellung (Kapitel 3) und wird daher nur in indikativen Versuchen untersucht.

6.1 Behandlung des Pyrolyseöls mit Essigsäure

In diesem Versuch wird die Interaktion des Pyrolyseöls mit Essigsäure untersucht.

Versuchsaufbau/-durchführung:

Der Versuchsaufbau gleicht dem der atmosphärischen Destillation, jedoch befindet sich in diesem Versuch unterhalb des Kühlers ein Rücklaufteiler. Dadurch kann während des Versuchs zwischen totalem Rücklauf und Destillatentnahme variiert werden.

Das Pyrolyseöl (80 g) und die Essigsäure (40 g) werden in dem 250 ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Mischung wird unter Rückfluss erhitzt und die Kopftemperatur wird über den Zeitraum von einer Stunde beobachtet. Die Kopftemperatur, von 100°C, bleibt konstant, ab diesem Zeitpunkt wird Destillat entnommen. Die Kopftemperatur steigt während der Destillatentnahme langsam auf 105°C. Es werden 3 Fraktionen entnommen, welche im Folgenden als erste (F1), zweite (F2) und dritte Fraktion (F3) bezeichnet werden. Der Versuch wird beendet nachdem die Kopftemperatur unter 100°C absinkt.

In diesem Versuch wird das Pyrolyseöl aus einer Destillation der WPH 1 im Dünnschichtverdampfer eingesetzt.

Ergebnisse:

In Tabelle 32 ist die Massen- und die Elementbilanz dargestellt. Der Sumpfanteil nach dem Versuch ist um 3,7w% kleiner als davor. Der Kohlenstoffgehalt der Destillatfraktionen liegt zwischen 21 und 28w%, und ist deutlich kleiner als der des Pyrolyseöls (44w%) oder der Essigsäure (40w%). Der Sumpf weist einen erhöhten Kohlenstoffgehalt von 64w% auf. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Wassergehalt im Sumpf kleiner ist als vor dem Versuch.

Tabelle 32: Massen- und Elementbilanz

Bezeichnung	Masse [w%]	C [w%]	H [w%]	N [w%]	O [w%]
Pyrolyseöl	66,4%	43,9%	7,7%	0,3%	48,1%
Essigsäure	33,7%	40,0%	6,7%	0,0%	53,3%
F1	15,9%	21,4%	9,0%	0,3%	69,3%
F2	11,1%	25,1%	8,5%	0,3%	66,1%
F3	8,4%	27,1%	8,3%	0,3%	64,3%
Sumpf	63,7%	53,1%	6,7%	0,4%	39,7%
Bilanzfehler/Verlust	1,0%	0,7%	0,5%	-76,6%	1,7%

In Tabelle 33 ist die Wasserbilanz dargestellt. Die bestätigt, dass der Wassergehalt des Sumpfs von 19,9w% vor dem Versuch auf 1,8w% danach absinkt. Der Wassergehalt der Destillatphasen ist mindestens 15,7w% höher als der des Pyrolyseöls. Im Laufe des Versuchs nimmt der Wassergehalt des Destillats ab. Liegt der Wassergehalt von Fraktion 1 (F1) noch bei 48,6w%, so weist die letzte Fraktion (F3) einen deutlich geringeren Wassergehalt von 35,6w% auf. Ein wichtiges Indiz für die tatsächliche Reaktion von Verbindungen des Pyrolyseöls miteinander oder mit der zugesetzten Essigsäure ist, dass nach dem Versuch 22,3w% mehr Wasser gefunden werden.

Tabelle 33: Wasserbilanz

Bezeichnung	H ₂ O [w%]
Pyrolyseöl	19,9%
Essigsäure	0,0%
F1	48,6%
F2	39,3%
F3	35,6%
Sumpf	1,8%
Bilanzfehler/Verlust	-22,3%

Tabelle 34 zeigt die Elementzusammensetzung abzüglich des enthaltenen Wassers. Die Destillatfraktionen haben eine der Essigsäure ähnliche Zusammensetzung, daher wird der Essigsäureanteil darin den Großteil der organischen Verbindungen ausmachen. Die Zusammensetzung des Sumpfs weicht nur beim Kohlenstoffgehalt ab. Es ist daher anzunehmen, dass sich wenige Verbindungen aus dem Pyrolyseöl in den Destillatfraktionen befinden.

Tabelle 34: Elementzusammensetzung abzüglich des Wassers

Bezeichnung	CH _x O _y N _z
Pyrolyseöl	CH _{1,49} O _{0,52} N _{0,01}
Essigsäure	CH _{2,00} O _{1,00} N _{0,00}
F1	CH _{1,85} O _{0,84} N _{0,01}
F2	CH _{1,96} O _{0,93} N _{0,01}
F3	CH _{1,87} O _{0,89} N _{0,01}
Sumpf	CH _{1,43} O _{0,52} N _{0,01}

Die Speziesanalyse der einzelnen Fraktionen erweist sich aufgrund der Essigsäurekonzentration als schwierig. Deshalb müssen die Proben in THF verdünnt werden, wodurch die Konzentration von vieler Verbindungen unterhalb der Detektionsgrenze liegt. Mit der GC-MS Analyse werden in der WPH 1 37 Verbindungen detektiert. Wurde sie mehr und mit THF verdünnt, konnten nur 14 Verbindungen detektiert werden. Es werden aber in der THF-Verdünnung Verbindungen gefunden, welche sonst vom Ethanol-Peak überlagert werden und so nicht detektierbar sind (Kapitel 3.1). Die Proben werden mit THF verdünnt, um eine Reaktion des Standardlösungsmittels Ethanol mit der Essigsäure zu vermeiden.

Das GC-MS Spektrum der ersten Fraktion (F1) ist in Abbildung 51 dargestellt. Die identifizierten Verbindungen der Peaks sind in Tabelle 35 angegeben. Essigsäure, bei einer Retentionszeit von 9,55, ist die Verbindung mit der größten Konzentration in dieser Fraktion. Bei dieser Analyse wurde der interne Standard Fluoranthen zugegeben. Da aber Essigsäure und THF dieselbe Retentionszeit haben, können keine korrekten Verhältnisse für diese angegeben werden. Bei den weiteren Fraktionen wird daher kein interner Standard zugegeben. In der ersten Fraktion werden die Verbindungen 2-Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on gefunden, welche weder in den wässrigen Phasen, noch in den Produktphasen nach der Auftrennung gefunden werden.

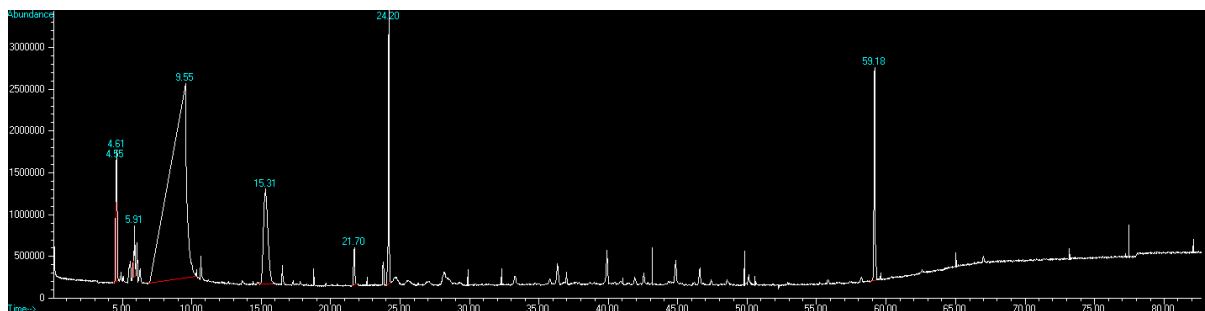


Abbildung 51: Spektrum der GC-MS Analyse der ersten Fraktion (F1)

Tabelle 35: Verbindungen der ersten Fraktion und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,55	CO ₂
4,61	CO ₂
5,91	2-Methylbutanal
9,55	Essigsäure
15,31	2-Hydroxytetrahydrofuran
21,70	nicht identifiziert
24,20	Dihydrofuran-2-on
59,18	Fluoranthen

Abbildung 52 erklärt die Herkunft der Verbindungen 2-Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on. Das GC-MS Spektrum des reinen THFs (p.a. Qualität nach Angaben des Herstellers) zeigt, dass neben dem THF weitere Furanderivate (Tabelle 36) enthalten sind.

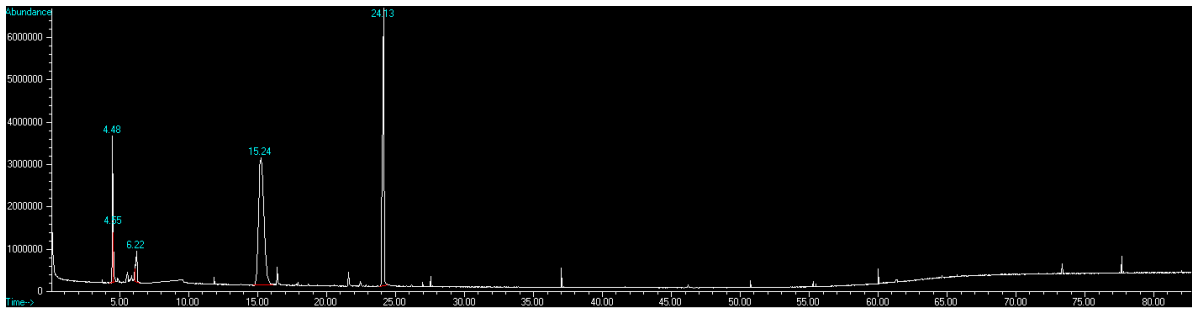


Abbildung 52: Spektrum der GC-MS Analyse des reinen THF (p.a.)

Tabelle 36: Verbindungen des reinen THFs (p.a.) und ihrer Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,48	CO ₂
4,55	nicht identifiziert
6,22	2,3-Dihydrofuran
15,24	2-Hydroxytetrahydrofuran
24,13	Dihydrofuran-2-on

Das GC-MS Spektrum der zweiten Fraktion (F2) ist in Abbildung 53 dargestellt. Es zeigt dieselben Peaks wie die ersten Fraktion (Abbildung 51). Es können den Peaks auch dieselben Verbindungen zugeordnet werden (Tabelle 37). Der Peak bei einer Retentionszeit von 21,7 hat eine kleinere Fläche im Vergleich zum Spektrum der ersten Fraktion. Er kann wie bei der ersten Fraktion jedoch keiner Verbindung zugeordnet werden.

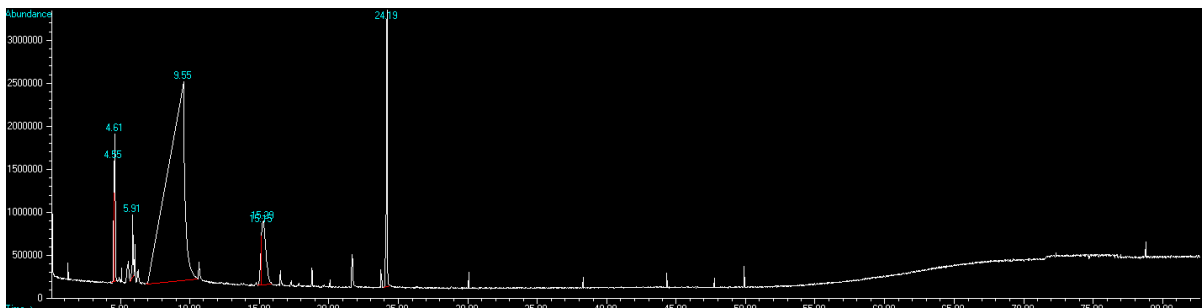


Abbildung 53: Spektrum der GC-MS Analyse der zweiten Fraktion (F2)

Tabelle 37: Verbindungen der zweiten Fraktion und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,55	CO ₂
4,61	CO ₂
5,91	2-Methylbutanal
9,55	Essigsäure
15,15	2-Hydroxytetrahydrofuran
15,29	2-Hydroxytetrahydrofuran
24,19	Dihydrofuran-2-on

Abbildung 54 zeigt das GC-MS Spektrum der dritten Fraktion (F3). Es ist den Spektren der ersten und zweiten Fraktion ähnlich. Es sind in der dritten Fraktion dieselben Verbindungen (Tabelle 38) wie in den ersten beiden Destillatfraktionen enthalten.

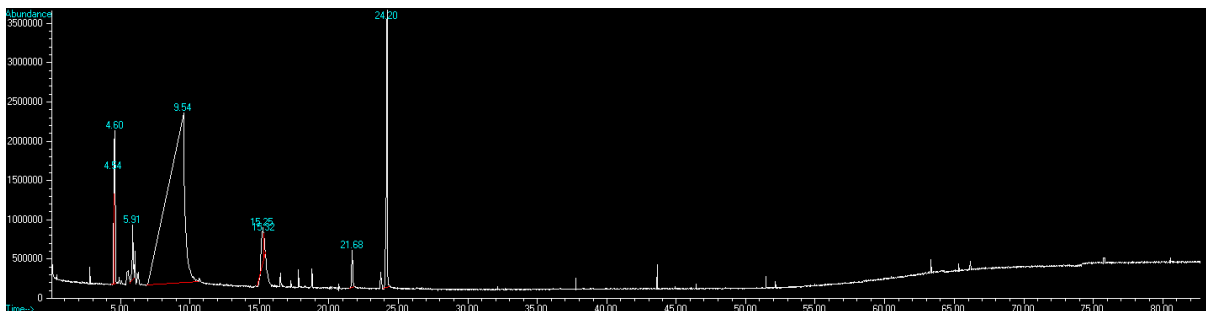


Abbildung 54: Spektrum der GC-MS Analyse der dritten Fraktion (F3)

Tabelle 38: Verbindungen der dritten Fraktion und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,54	CO ₂
4,60	CO ₂
5,91	2-Methylbutanal
9,54	Essigsäure
15,25	2-Hydroxytetrahydrofuran
15,32	2-Hydroxytetrahydrofuran
21,68	Nicht identifiziert
24,20	Dihydrofuran-2-on

Das GC-MS Spektrum des Sumpfs ist in Abbildung 55 gezeigt. Die Verbindung mit der größten Konzentration ist wie bei den Destillatfraktionen Essigsäure. Das GC-MS Spektrum des Sumpfs zeigt wie die der Destillatfraktionen die Verbindungen (Tabelle 39) 2-Hydroxytetrahydrofuran (Retentionszeit 15,25) und Dihydrofuran-2-on (Retentionszeit 24,07) aus dem Lösungsmittel THF. Der Sumpf enthält Verbindungen wie 1-Hydroxy-2-propanon, welche nicht in den Destillatfraktionen gefunden werden.

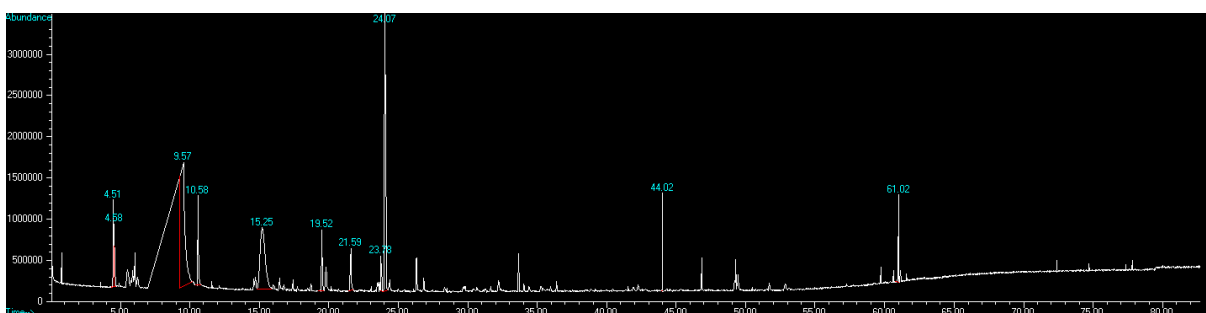


Abbildung 55: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs

Tabelle 39: Verbindungen des Sumpfs und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,51	CO ₂
4,58	CO ₂
9,57	Essigsäure
10,58	1-Hydroxy-2-propanon
15,25	2-Hydroxytetrahydrofuran
19,52	1-Acetyloxy-3-propanon
21,59	Nicht identifiziert
23,78	Nicht identifiziert
24,07	Dihydrofuran-2-on
44,02	CO ₂
61,02	CO ₂

Zusammenfassung:

Die Zunahme des Wasser durch den Versuch (Tabelle 33), lässt die Annahme zu, dass Reaktionen im Pyrolyseöl stattfinden welche säurekatalysiert mit Essigsäure Wasser bilden. Die GC-MS Analyse zeigt aber keine neuen Produkte. Die Verbindungen 2-Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on werden mit der GC-MS Analyse (Probe in Ethanol gelöst) im Pyrolyseöl nicht gefunden. Verdünnt man die WPH 1 stark und mit THF werden diese zwei Verbindungen darin gefunden. Diese Verbindungen werden auch im Pyrolyseöl des Langzeitversuchs der azeotropen Destillation gefunden. Dihydrofuran-2-on wird aber auch in der WPH 3 (Verdünnung mit EtOH) gefunden. Es ist möglich, dass diese Verbindungen in der Ethanolverdünnung von einem anderen Peak überlagert werden, sodass sie nicht identifiziert werden können.

6.2 Behandlung des Pyrolyseöls mit Methanol und Carbonsäuremischung

Dieser Abschnitt behandelt die Interaktion des Pyrolyseöls mit Methanol und mit der Carbonsäuremischung Ameisensäure-Essigsäure.

Versuchsaufbau/-durchführung:

Der Versuchsaufbau ist im Abschnitt 6.1 beschrieben.

Der Versuch wird in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wird die Interaktion des Pyrolyseöls mit Methanol und im zweiten Schritt mit einer Essigsäure-Ameisensäure-Mischung untersucht.

Das Methanol und das Pyrolyseöl (im Massenverhältnis von 1:1,9) werden im Dreihalskolben vorgelegt und unter Rührung auf Siedetemperatur gebracht. Unter totalem Rücklauf wird die Kopftemperatur beobachtet. Die Kopftemperatur bleibt bei 63°C über den Zeitraum von zwei Stunden konstant. Danach erfolgt die Destillatentnahme, um das überschüssige Methanol aus dem Sumpf zu entfernen. Während der Destillatentnahme steigt die Kopftemperatur auf 85°C. Danach wird der Sumpf abgekühlt und eine Probe entnommen. Der Sumpf des ersten Versuchsteils wird im Folgenden als Sumpf 1 bezeichnet. Die Destillatfraktionen werden als erste (F1) und zweite Fraktion (F2) bezeichnet.

Im zweiten Schritt, wird zu dem Sumpf eine Essigsäure-Ameisensäure Mischung (Molverhältnis 1:1) zugegeben und unter Rührung auf Siedetemperatur gebracht. Bei Siedetemperatur schäumt der Sumpf bis in die Vigreux-Kolonnen weswegen Destillat entnommen wird. Unter totalem Rücklauf wird dann die Kopftemperatur beobachtet. Die Kopftemperatur bleibt bei 105°C über den Zeitraum von einer Stunde konstant. Bei der Destillatentnahme steigt die Kopftemperatur auf 108°C an. Der Sumpf wird nach diesem Versuchsteil im Folgenden als Sumpf 2 und die beiden Destillatfraktionen werden als dritte (F3) und vierte Fraktion (F4) bezeichnet.

In diesem Versuch wurde das Pyrolyseöl aus einer Destillation der WPH 1 im Dünnschichtverdampfer eingesetzt.

Ergebnisse:

Die Wasserbilanz über den gesamten Versuch ist in Tabelle 40 dargestellt. Wie schon bei dem Versuch mit Essigsäure (Abschnitt 6.1) wird eine Wasserzunahme während des Versuches beobachtet. Bezogen auf die Wassermenge im eingesetzten Pyrolyseöl werden 26,6w% mehr Wasser in den Fraktionen gemessen.

Tabelle 40: Wasserbilanz über den gesamten Versuch

Bezeichnung	H ₂ O [w%]
Pyrolyseöl	19,9%
Methanol	0,0%
Ameisensäure	0,0%
Essigsäure	0,0%
F1	10,4%
F2	41,5%
Sumpf 1	10,8%
F3	18,5%
F4	19,6%
Sumpf 2	3,6%
Bilanzfehler/Verlust	-26,6%

In Tabelle 41 ist die Wasserbilanz des ersten Versuchsteils dargestellt. Der Wassergehalt der ersten Fraktion (F1) ist mit 10,4w% geringer als der Wassergehalt der zweiten Fraktion (F2) von 41,5w%. Es werden 3,1w% mehr Wasser nach dem Versuch gemessen. Diese Differenz liegt im Bereich der Messungenauigkeit der Wasserbestimmung (Abschnitt 4.5).

Tabelle 41: Wasserbilanz des ersten Versuchsteils

Bezeichnung	H ₂ O [%]
Pyrolyseöl	19,9%
Methanol	0,0%
F1	10,4%
F2	41,5%
Sumpf 1	10,8%
Bilanzfehler/Verlust	-3,1%

Die Wasserbilanz des zweiten Versuchsteils ist in Tabelle 42 dargestellt. Der Wassergehalt der dritten (F3) und der vierten Fraktion (F4) liegt in derselben Größenordnung von durchschnittlich 19w%. Es wird nach dem Versuch 50w% (bezogen auf die Wassermasse im Sumpf 1) mehr Wasser gemessen als davor. Es ist anzunehmen, dass im Sumpf 1 bzw. in der Apparatur noch Methanolreste vorhanden sind, welche mit der Essigsäure und der Ameisensäure einen Ester bilden, wobei Wasser entsteht.

Tabelle 42: Wasserbilanz des zweiten Versuchsteils

Bezeichnung	H ₂ O [%]
Sumpf 1	10,8%
Ameisensäure	0,0%
Essigsäure	0,0%
F3	18,5%
F4	19,6%
Sumpf 2	3,6%
Bilanzfehler/Verlust	-52,4%

Für die GC-MS Analyse werden die Proben wie schon in Abschnitt 6.1 beschrieben, stärker und mit THF verdünnt.

Abbildung 56 zeigt das Spektrum der ersten Fraktion. Dem Peak bei einer Retentionszeit von 4,96 konnte keine Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Er weist jedoch teilweise die gleichen Massenbruchstücke wie im Methanol-Massenspektrum aus der Bibliothek auf. Bei einer Retentionszeit von 5,8 wird die Verbindung Essigsäuremethylester (Tabelle 43), das Produkt der Veresterung von Essigsäure mit Methanol, detektiert. Durch Methanolzugabe reagiert die im Pyrolyseöl enthaltene Essigsäure mit dem zugegebenen Methanol. Es werden auch wieder die beiden Verbindungen 2-Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on gefunden, welche immer gefunden werden, wenn mit THF verdünnt wird.

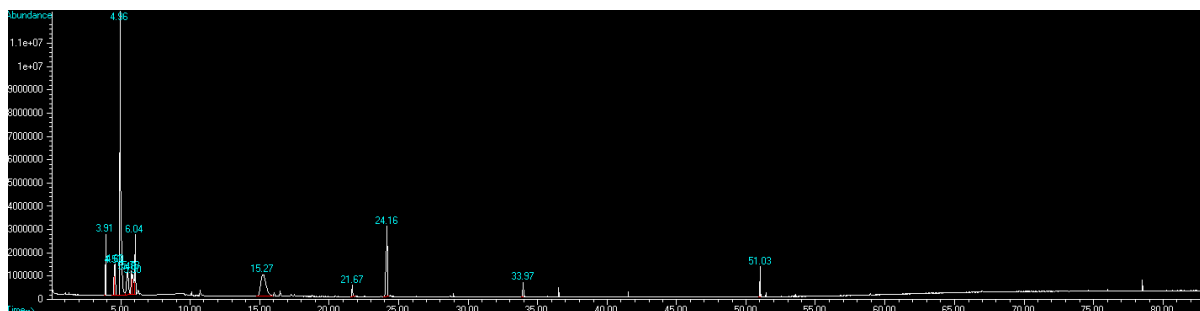
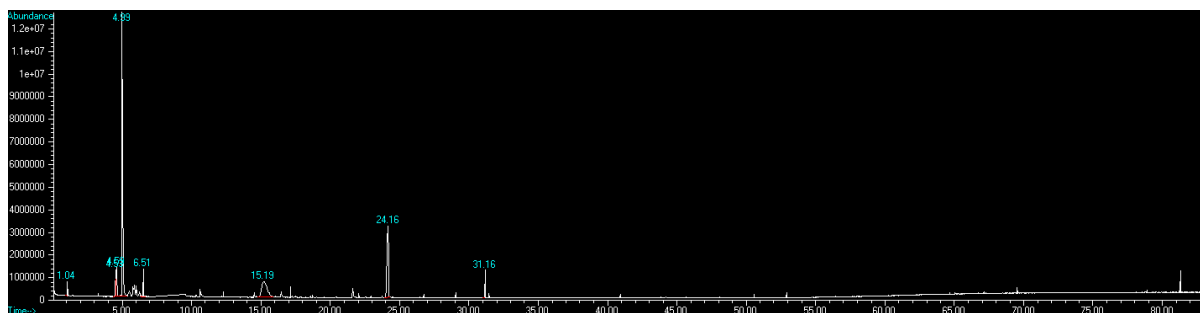


Abbildung 56: Spektrum der GC-MS Analyse der ersten Fraktion (F1)

Tabelle 43: Verbindungen der ersten Fraktion (F1) und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
3,91	CO ₂
4,58	CO ₂
4,60	CO ₂
4,96	Nicht identifiziert (wahrscheinlich Methanol)
5,49	Ethanol
5,78	Essigsäuremethylester
5,90	Nicht identifiziert
6,04	2-Propanol
15,27	2-Hydroxytetrahydrofuran
21,67	nicht identifiziert
24,16	Dihydrofuran-2-on
33,97	Nicht identifiziert
51,03	Nicht identifiziert

Das Spektrum der zweiten Fraktion ist in Abbildung 57 dargestellt. Es enthält neben dem Peak bei einer Retentionszeit von 4,99, der wahrscheinlich Methanol zugeordnet werden kann, wie die erste Fraktion die Verbindungen 2-Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on.

**Abbildung 57: Spektrum der GC-MS Analyse der zweiten Fraktion (F2)****Tabelle 44: Verbindungen der zweiten Fraktion (F2) und ihre Retentionszeiten**

RT [min]	Verbindung
1,04	Nicht identifiziert
4,53	CO ₂
4,59	CO ₂
4,99	Nicht identifiziert (wahrscheinlich Methanol)
6,51	Nicht identifiziert
15,19	2-Hydroxytetrahydrofuran
24,16	Dihydrofuran-2-on
31,16	Nicht identifiziert

Das Spektrum der GC-MS Analyse ist in Abbildung 58 und die zu den Peaks gehörigen Verbindungen in Tabelle 45 dargestellt. Im Sumpf liegt die Konzentration der Essigsäure unter der Detektionsgrenze. Es werden für das Pyrolyseöl typische Verbindungen wie 1-Hydroxy-2-propanon, 2-Hydroxy-3-methyl-2-Cyclopenten-1-on und Levoglucosan detektiert. Die Verbindungen 2-

Hydroxytetrahydrofuran und Dihydrofuran-2-on werden wie schon in der ersten und zweiten Fraktion identifiziert.

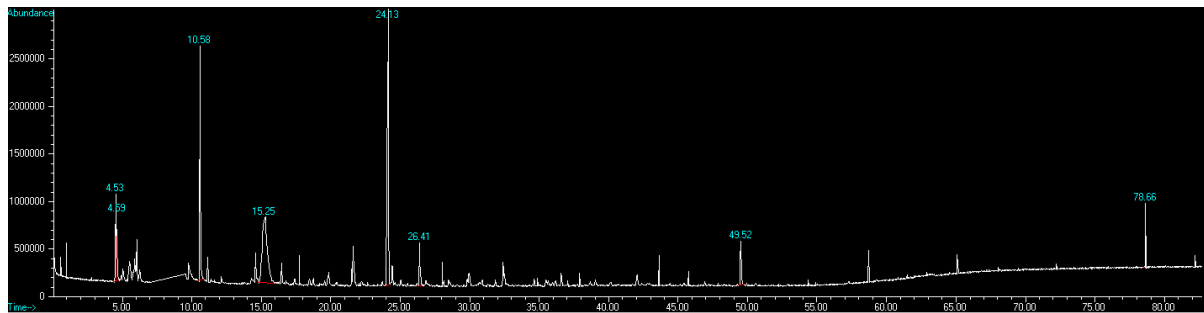


Abbildung 58: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs 1

Tabelle 45: Verbindungen im Sumpf 1 und Rententionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,53	CO ₂
4,59	CO ₂
10,58	1-Hydroxy-2-propanon
15,25	2-Hydroxytetrahydrofuran
24,13	Dihydrofuran-2-on
26,41	2-Hydroxy-3-methyl-2-Cyclopenten-1-on
49,52	1,6-Andydro-β-D-glucoopyranose (Levoglucoosan)
78,66	Nicht identifiziert

Das Spektrum der GC-MS Analyse der dritten Fraktion ist in Abbildung 59 und die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 46 dargestellt. Im Sumpf 1 muss noch Methanol enthalten sein, denn in der dritten Fraktion findet man die Methyl ester der Essigsäure und der Ameisensäure. Der größte Peak ist Essigsäure mit einer Rententionszeit von 9,55. Den Peaks bei den Rententionszeiten 20,12, 31,50 und 55,12 konnten keine Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um Kohlenmonoxid bzw. -dioxid (Teilchenbruchstücke im Massenspektrum von 28). Diese sind die Produkte der Zersetzungsreaktionen von Verbindungen auf der Säule.

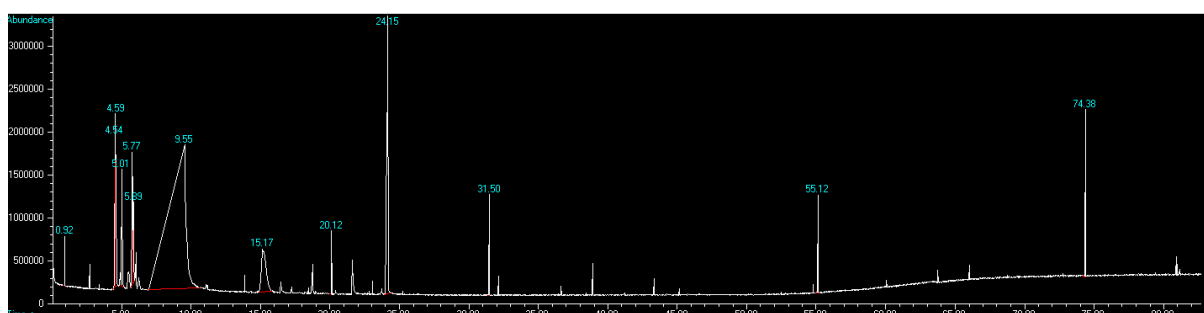
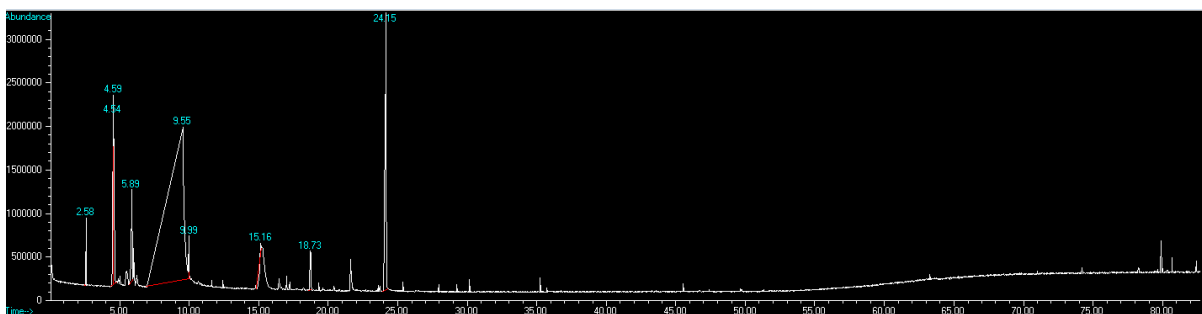


Abbildung 59: Spektrum der GC-MS Analyse der dritten Fraktion (F3)

Tabelle 46: Verbindungen der dritten Fraktion (F3) und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
0,92	CO ₂
4,54	CO ₂
4,59	CO ₂
5,01	Ameisensäuremethylester
5,77	Essigsäuremethylester
5,89	2-Methylbutanal
9,55	Essigsäure
15,17	2-Hydroxytetrahydrofuran
20,12	Nicht identifiziert
24,15	Dihydrofuran-2-on
31,50	Nicht identifiziert
55,12	Nicht identifiziert
74,38	Nicht identifiziert

Das Spektrum der GC-MS Analyse ist in Abbildung 60 und die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 47 dargestellt. Der dominierende Peak bei einer Retentionszeit von 9,55 ist Essigsäure zuzuordnen. Es werden keine Methylester der Essig- oder Ameisensäure in dieser Fraktion gefunden, aber es wird Ameisensäurehexylester gefunden.

**Abbildung 60: Spektrum der GC-MS Analyse der vierten Fraktion (F4)****Tabelle 47: Verbindungen der vierten Fraktion (F4) und ihre Retentionszeiten**

RT [min]	Verbindung
2,58	CO ₂
4,54	CO ₂
4,59	CO ₂
5,89	2-Methylbutanal
9,55	Essigsäure
15,16	2-Hydroxytetrahydrofuran
18,73	Ameisensäurehexylester
24,15	Dihydrofuran-2-on

In Abbildung 61 ist das Spektrum der GC-MS Analyse des zweiten Sumpfs (FS2) dargestellt. Die identifizierten Verbindungen sind Tabelle 48 zu entnehmen. Wie bei der dritten und vierten Fraktion

ist Essigsäure der dominierende Peak im Spektrum. Es wird neben der Essigsäure auch die für das Pyrolyseöl typische Verbindung 1-Hydroxy-2-propanon detektiert.

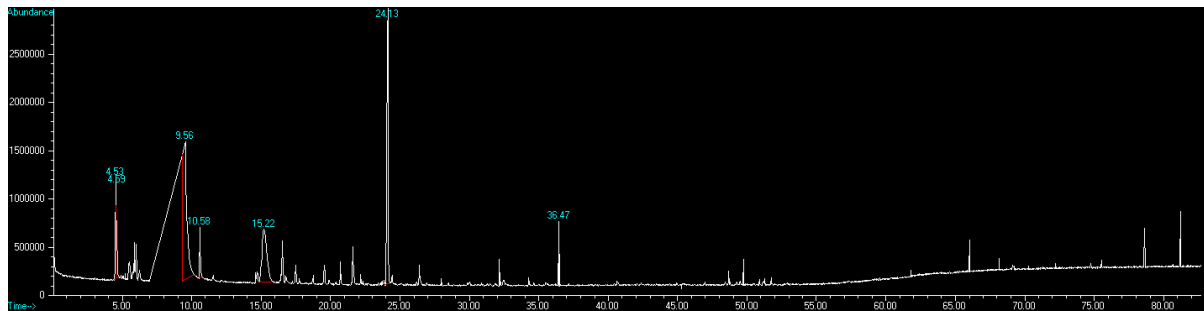


Abbildung 61: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs 2

Tabelle 48: Verbindungen des Sumpfs 2 und ihre Retentionszeiten

RT [min]	Verbindung
4,53	CO ₂
4,59	CO ₂
9,56	Essigsäure
10,58	1-Hydroxy-2-propanon
15,2	2-Hydroxytetrahydrofuran
24,13	Dihydrofuran-2-on
36,47	Nicht identifiziert

Zusammenfassung:

In diesem Versuch wird gezeigt, dass die im Pyrolyseöl enthaltene Essigsäure durch Methanolzugabe verestert werden kann. Die Wasserbilanz des ersten Versuchsschrittes würde vermuten lassen, dass keine Veresterungsreaktion stattfindet da nach dem Versuch nur geringfügig mehr Wasser gefunden wird und diese Differenz im Bereich der Messungenauigkeit der Wasserbestimmungsmethoden liegt.

Im zweiten Versuchsschritt reagieren die Ameisen- und die Essigsäure mit dem noch im Sumpf vorhanden Methanol zu den jeweiligen Methylestern. Das erklärt auch, warum nach dem Versuch 50w% mehr Wasser gemessen wird. Das lässt den Schluss zu, dass im ersten Versuchsschritt wesentlich weniger Ester gebildet wurden als im zweiten Versuchsschritt. Das heißt, die im Sumpf 1 verbliebene Methanolvmenge übersteigt die Essigsäuremenge im Pyrolyseöl um ein Vielfaches. Zu beachten ist die Möglichkeit, dass die Essigsäure und die Ameisensäure mit den in Sumpf 1 enthaltenen Verbindungen Produkte bilden, deren Konzentration unter der Detektionsgrenze des GC-MS liegt.

6.3 Zusammenfassung

Die Anwendung von stoffumwandelnden Verfahren auf das Pyrolyseöl bedarf noch weiterer Forschung. Bei den in Abschnitt 6.1 und 6.2 beschriebenen Versuchen handelt es sich nur um indikative Versuche.

Durch die Zugabe von kurzkettigen Alkoholen (Methanol) und Säuren (Ameisensäure und Essigsäure) können Reaktionen über die Wasserbildung beobachtet werden.

7 Behandlung des Abwassers

Das Abwasser, welches durch die in Kapitel 5 beschriebenen Verfahren gewonnen wird, weist noch einen Kohlenstoffgehalt zwischen 2 und 11w% auf. Besonders bei Verwendung des industriell gut einsetzbaren Dünnschichtverdampfers (Abschnitt 5.2.3) werden höhere Kohlenstoffgehalte von 8 bis 11w% im Abwasser gemessen. Im Vergleich dazu liegt der Kohlenstoffgehalt des Abwasser aus der azeotropen Destillation mit Toluol bei 5,5w% und darunter.

Um den Kohlenstoffgehalt weiter zu senken, wird in einem noch aktuell laufenden Projekt der Firma BDI-BioEnergy International AG in Kooperation mit der Firma proionic GmbH, die weitere TOC-Entfrachtung des Abwassers untersucht.

Durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten soll der Kohlenstoffgehalt des Abwassers weiter gesenkt werden. Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Sie wiese Schmelzpunkte bis zu -90°C auf und besitzen wie alle Salze keinen Dampfdruck. [48]

Ein Ansatz ist die im Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen durch einen extraktiven Schritt mit einer ionischen Flüssigkeit aus dem Abwasser herauszulösen. Anschließend sollen die organischen Verbindungen durch einen destillativen Schritt von der ionischen Flüssigkeit getrennt werden.

Ein weiterer zu untersuchender Ansatz ist die Verwertung des Abwassers in einer Biogas-Anlage. Der im Abwasser enthaltene Kohlenstoff wird bei diesem Verfahren bakteriell in Methan umgewandelt.

8 Diskussion und Zusammenfassung

Die einzelnen Verfahren werden miteinander verglichen und hinsichtlich einer industriellen Anwendung diskutiert. Ein Ausblick auf weitere interessante Blickpunkte, welche noch nicht untersucht wurden, wird ebenfalls gegeben.

8.1 Vergleich der Trennverfahren

Durch die Anwendung destillativer Trennverfahren werden die Anforderungen aus der Aufgabenstellung erfüllt. Die wässrige Phase wird durch Anwendung dieser Verfahren in zwei Produktphasen aufgetrennt. Eine organische Phase, welche ein Konzentrat der organischen Verbindungen ist und einen, im Vergleich zur eingesetzten WPH, niedrigen Wassergehalt aufweist und eine Wasserphase mit einem, im Vergleich zu eingesetzten WPH, geringen Kohlenstoffgehalt.

In diesem Abschnitt werden die drei untersuchten destillativen Trennoperationen, atmosphärische Destillation, azeotrope Destillation (mit dem Schlepptomittel Toluol) und Destillation im Dünnschichtverdampfer, verglichen. Es wird die Auftrennung der WPH 1 betrachtet.

8.1.1 Produktphasenverteilung

Die Verteilung des Abwassers und des Pyrolyseöls ist in Abbildung 62 dargestellt. Die Abwasser- und Pyrolyseölanteile liegen bei der atmosphärischen Destillation und der Destillation im Dünnschichtverdampfer in derselben Größenordnung. Bezogen auf die Feedmasse wird die WPH 1 durch diese beiden Verfahren in 73 bzw. 74w% Abwasser und 23 bzw. 26w% Pyrolyseöl aufgeteilt. Die Anteile des Abwassers und des Pyrolyseöls sind durch die azeotrope Destillation mit dem verwendeten Schlepptomittel Toluol wesentlich geringer. Das liegt daran, dass sich in dem Schlepptomittel organische Verbindungen der WPH lösen und dort anreichern. In dem Schlepptomittel lösen sich 18w% der eingesetzten wässrigen Phase. Der Wassergehalt des beladenen Schlepptomittels ist mit weniger als 1w% gering. Bei der atmosphärischen Destillation wurden die Verbindungen mit einem Siedepunkt $\leq 90^{\circ}\text{C}$ getrennt behandelt, wodurch sich der Verlust von 3w% ergibt (Vergleich Abschnitt 5.2.1).

Von den Massenanteilen des Abwassers und des Pyrolyseöls kann nicht auf die Trennwirkung der Verfahren geschlossen werden. Dafür müssen der Kohlenstoff- und Wassergehalt der Verfahren betrachtet werden.

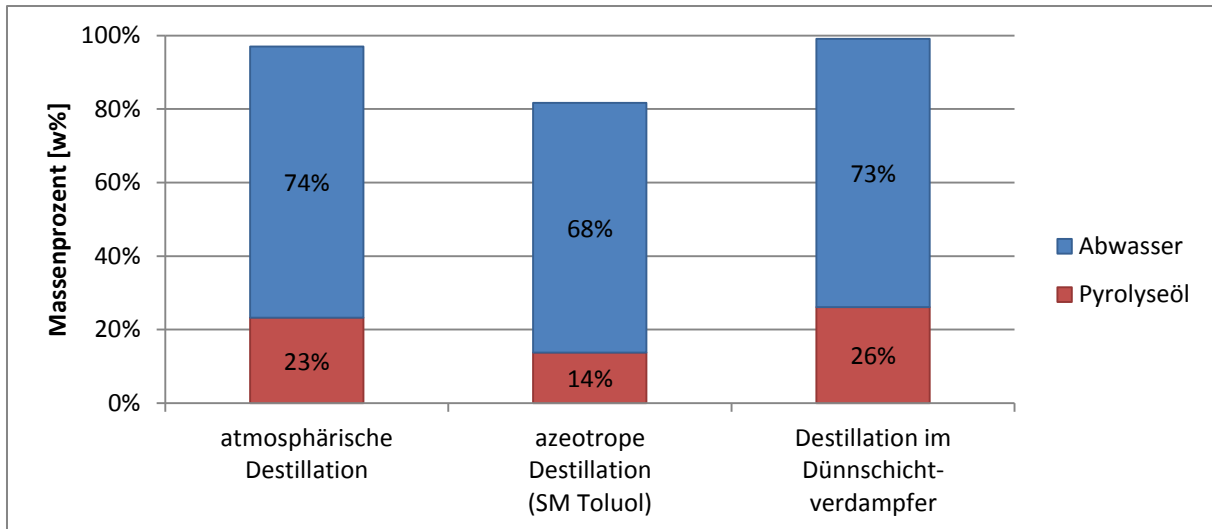


Abbildung 62: Verteilung der Produktphasen bezogen auf die Feedmasse

8.1.2 Wassergehalt und -verteilung

Der Wassergehalt und die Aufteilung des Wassers auf das Abwasser und das Pyrolyseöl sind wichtige Qualitätskriterien hinsichtlich der Trennwirkung der Verfahren. Bei einer idealen Auftrennung der WPH soll der Wassergehalt im Abwasser einen maximalen und im Pyrolyseöl einen minimalen Wert annehmen. Die eingeführte Kennzahl „Abtrennung H₂O“ (Abschnitt 4.7) nimmt im idealen Fall den Wert 1 an.

Durch azeotrope Destillation wird mit 95w% der größte Wassergehalt im Abwasser erreicht. Der kleinste Wassergehalt im Pyrolyseöl wird durch die atmosphärische Destillation erreicht (Abbildung 63). Die Abwässer aus den drei Trennverfahren, weisen einen erhöhten Wassergehalt gegenüber der eingesetzten WPH auf. Die Destillation im Dünnschichtverdampfer liefert das Pyrolyseöl mit dem größten Wassergehalt (20w%) im Vergleich zu den beiden anderen Trennverfahren.

Die drei Trennverfahren erfüllen die Anforderung hinsichtlich des Wasserwerts. Jedoch liefert keines der Verfahren einen Wassergehalt von 100w% im Abwasser und den Wassergehalt von 0w% im Pyrolyseöl.

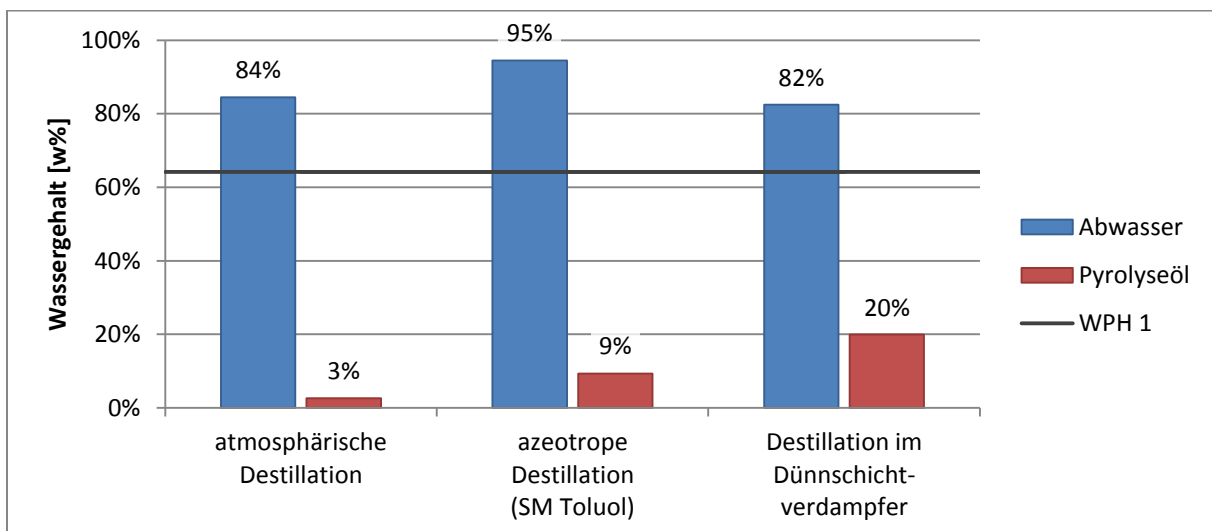


Abbildung 63: Wassergehalt der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent

Die Kennzahl „Abtrennung H₂O“ (Abbildung 64) zeigt, dass zwischen 94 und 100w% des gesamten in der WPH befindlichen Wassers in die Abwasserphase übergeht. Vergleicht man diese Werte mit dem Wassergehalt in Abbildung 63, so kann die azeotrope Destillation nicht das gesamte Wasser abtrennen, da auch im Pyrolyseöl Wasser gemessen wird. Die Gründe dafür sind zum einen die Messungenauigkeit der Methoden zur Wasserbestimmung und zum anderen besteht die Möglichkeit, dass während dem Trennverfahren Reaktionen stattfinden, bei denen Wasser entsteht.

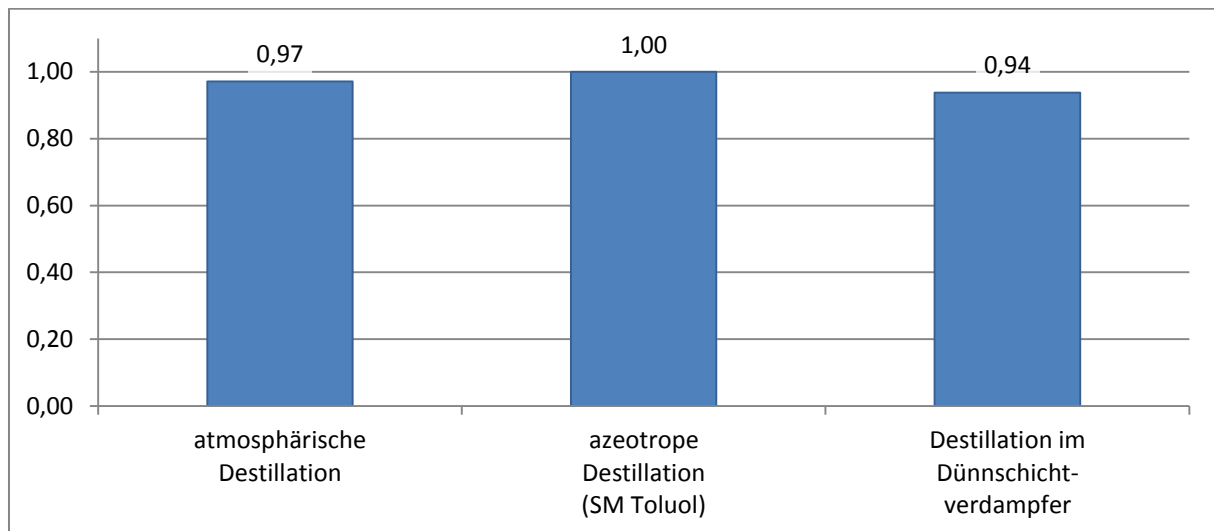


Abbildung 64: Kennzahl "Abtrennung H₂O"

8.1.3 Kohlenstoffgehalt

Neben dem Wassergehalt ist der Kohlenstoffgehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls eines der wichtigsten Kriterien hinsichtlich der Qualität der WPH-Auftrennung. Der Kohlenstoffgehalt des Abwassers soll einen minimalen und der des Pyrolyseöls einen maximalen Wert annehmen. Bezogen auf die Kennzahlen bedeutet das, dass die Kennzahl „C (Pyrolyseöl)“ gegen 1 und die Kennzahl „C (Abwasser)“ gegen 0 streben.

Der Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls variiert bei den drei Trennverfahren zwischen 44 und 54w% und liegt damit deutlich über dem der WPH 1 von 19w%. Das Pyrolyseöl weist gegenüber der wässrigen Phase einen mehr als doppelt so hohen Kohlenstoffgehalt auf. Das Abwasser weist je nach Trennverfahren einen Kohlenstoffgehalt zwischen 4 und 9w% auf und dieser ist somit deutlich geringer als der Kohlenstoffgehalt der WPH 1 von 19w%. Hinsichtlich der Anforderung eines möglichst großen Kohlenstoffgehalts im Pyrolyseöl liefert die atmosphärische Destillation bessere Ergebnisse als die Destillation im Dünnschichtverdampfer oder die azeotrope Destillation. Betrachtet man den Kohlenstoffgehalt des Abwassers, erfüllt die azeotrope Destillation die Kriterien besser als die beiden anderen Verfahren.

Vergleicht man den Kohlenstoffgehalt und den Abwassergehalt der Verfahren, so erfüllt die azeotrope Destillation die Anforderungen an das Abwasser und die atmosphärische Destillation die an das Pyrolyseöl besser gegenüber den beiden anderen Verfahren.

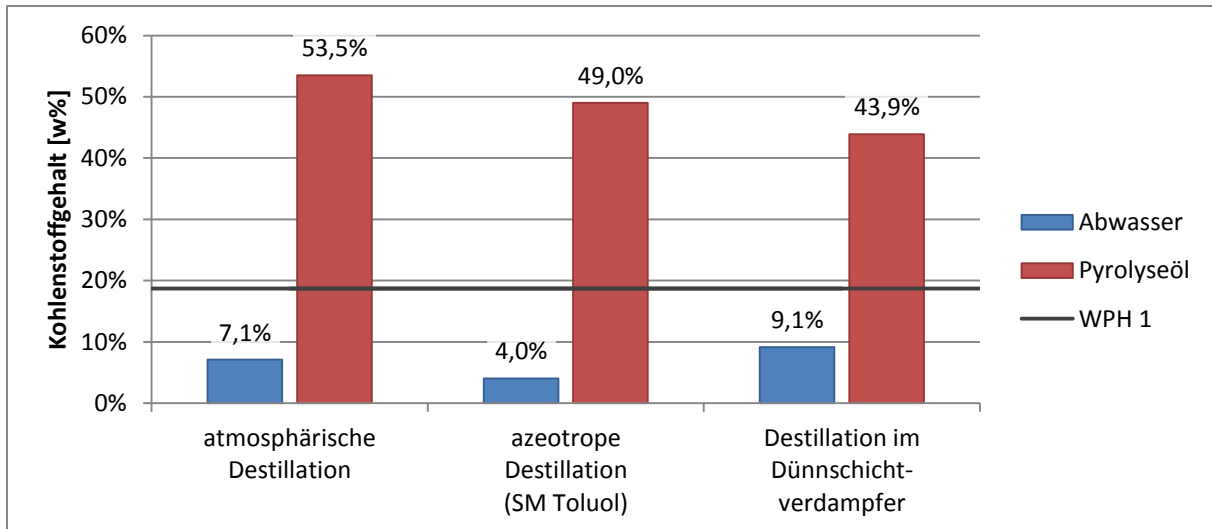


Abbildung 65: Kohlenstoffgehalt der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent

Die in Abbildung 66 dargestellten Kennzahlen, geben Aufschluss über die Verteilung des Kohlenstoffs auf das Abwasser und das Pyrolyseöl. Die Differenz auf 1 bei der atmosphärischen Destillation ergibt sich, wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben, durch das Vorhandensein einer weiteren Fraktion (Vergleich Abschnitt 5.2.1. Bei der Destillation im Dünnschichtverdampfer ergibt sich die Differenz auf 1 aus dem Massenverlust und der Messungenauigkeit der Elementaranalyse. Bei der azeotropen Destillation hingegen werden 50w% des Kohlenstoffs im Abwasser und im Pyrolyseöl wiedergefunden. Der restliche Kohlenstoff ist im Schlepptmittel gelöst (Vergleich Abschnitt 5.2.2).

Das Abwasser der azeotropen Destillation hat den niedrigsten Kohlenstoffgehalt (Abbildung 65) und enthält 15w% des gesamten mit der WPH eingebrachten Kohlenstoffs. Im Vergleich dazu enthalten das Abwasser der atmosphärischen Destillation und der Destillation im Dünnschichtverdampfer 28 bzw. 36w%. Das Pyrolyseöl dieser beiden Verfahren enthält 66 bzw. 61w% des Kohlenstoffs. Das Pyrolyseöl der azeotropen Destillation enthält hingegen 36w% des Kohlenstoffs.

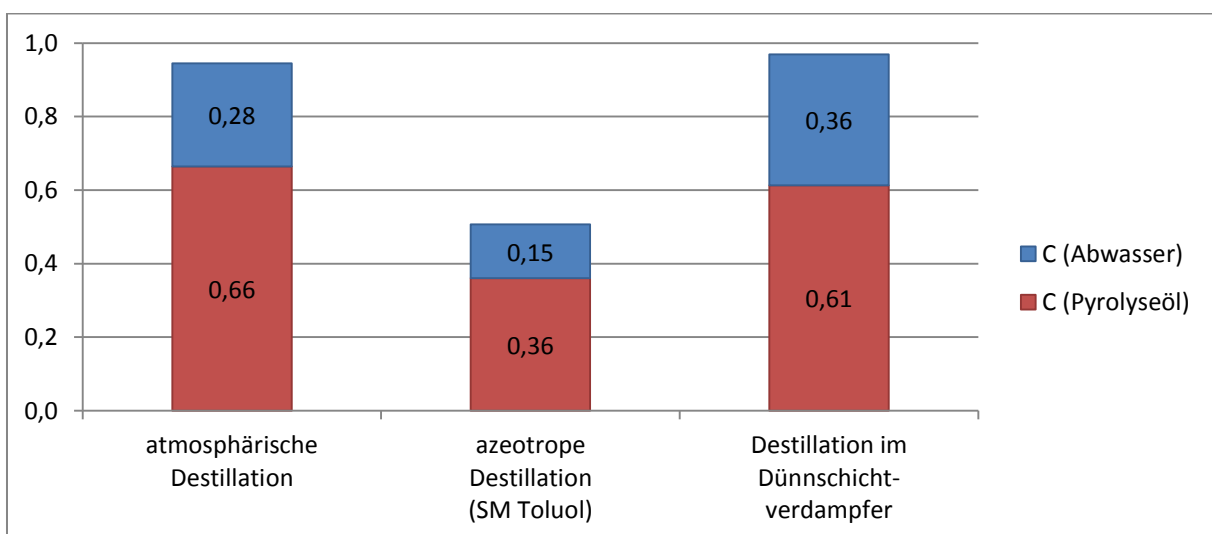


Abbildung 66: Kennzahlen "C (Pyrolyseöl)" und "C (Abwasser)"

Berechnet man aus der Elementbilanz und den Wasserwerten die elementare Zusammensetzung des trockenen Pyrolyseöls (aus der Destillation von WPH 1 im Dünnschichtverdampfer), so ist diese $\text{CH}_{1,5}\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,0}$. Die näherungsweise elementare Zusammensetzung von Holz ist $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}$. Betrachtet man die organischen Komponenten des Pyrolyseöls abzüglich des im Pyrolyseöl enthaltenen Wassers, so haben diese dieselbe elementare Zusammensetzung wie Holz. Steele beschreibt, dass die elementare Zusammensetzung von bio-oil aus der schnellen Holz-Pyrolyse, der der eingesetzten Biomasse ähnlich ist. [4]

8.1.4 Heizwert

Da das Pyrolyseöl energetisch genutzt werden soll, ergibt sich daraus die Anforderung den Heizwert zu maximieren. Da zwischen Heizwert, Kohlenstoff- und Wassergehalt ein direkter Zusammenhang besteht (Vergleich Gleichung (4-2)), hat eine Mischung einen umso höheren Heizwert je größer der Kohlenstoffgehalt und je kleiner der Wassergehalt ist.

Der Heizwert des Pyrolyseöls liegt zwischen 17 und $21 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ und der des Abwassers zwischen $-0,4$ und $1,9 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Der negative Heizwert des Abwassers der azeotropen Destillation erklärt sich damit, dass mehr Energie zum Verdampfen des Wassers benötigt wird, als durch die Verbrennung der organischen Verbindungen erhalten wird.

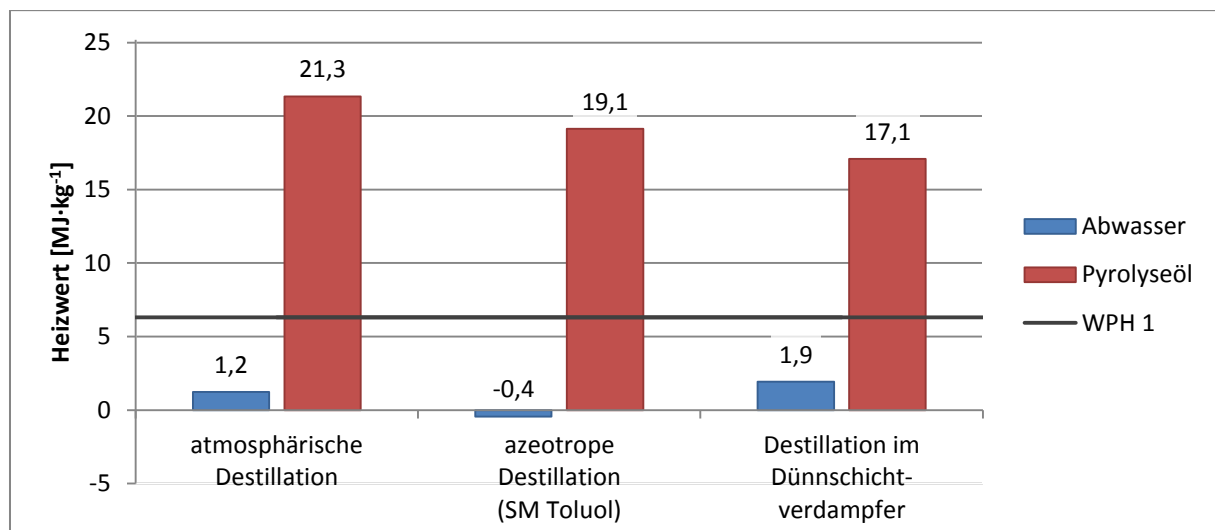


Abbildung 67: Heizwert der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

8.1.5 Säurezahl

In diesem Abschnitt wird die Säurekonzentration der WPH, des Abwassers und des Pyrolyseöls behandelt. Die Säurezahl gibt die Mol H^+ -Ionen pro Kilogramm der Mischung an. Die Säurezahl ist im Pyrolyseöl bei allen drei Trennverfahren größer und im Abwasser kleiner als in der WPH (Abbildung 68).

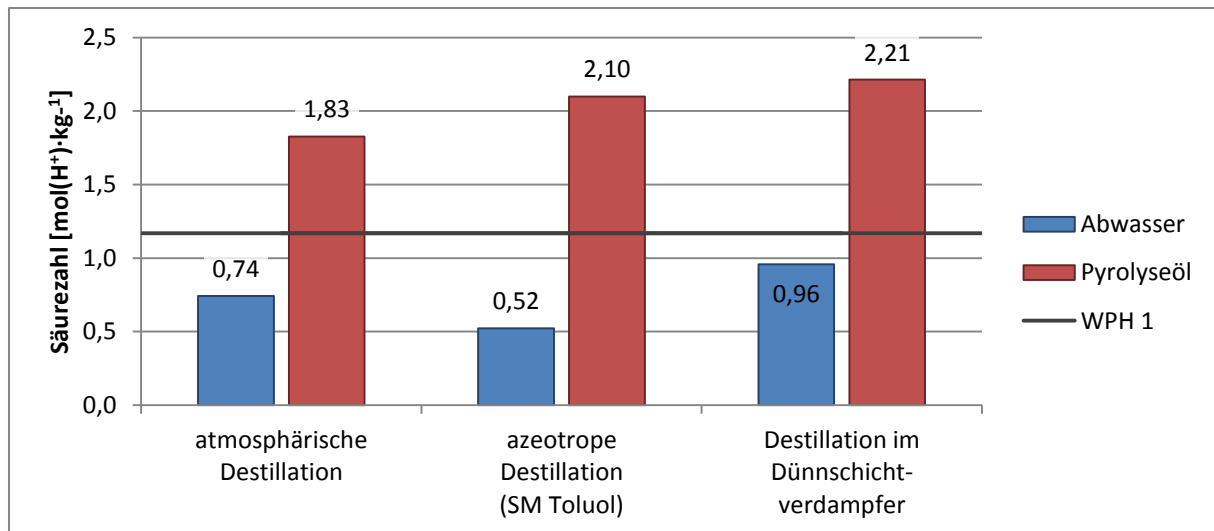


Abbildung 68: Säurezahl der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls

Das Abwasser hat eine niedrigere Säurekonzentration als die WPH, enthält aber bei der atmosphärischen Destillation und der Destillation im Dünnschichtverdampfer 64 bzw. 60mol% der in der WPH detektierten H⁺-Ionen. Bei der Destillation im Dünnschichtverdampfer werden mehr Protonen im Abwasser und im Pyrolyseöl als in der WPH detektiert. Eine Disproportionierung von Aldehyden mit aromatischem Rest (Canizzarro-Reaktion), wie z.B. Vanillin, welche eine Säure und einen primären Alkohol liefert findet unter alkalischen Bedingungen statt. [49] Eine andere Möglichkeit für die Säurezunahme ist, dass Verbindungen der wässrigen Phase Reaktionen eingehen die Säuren bilden. Im Abwasser und im Pyrolyseöl der azeotropen Destillation werden nur 55mol% der in der WPH enthaltenen Protonen detektiert. Die restlichen Säuren lösen sich im Schlepptmittel.

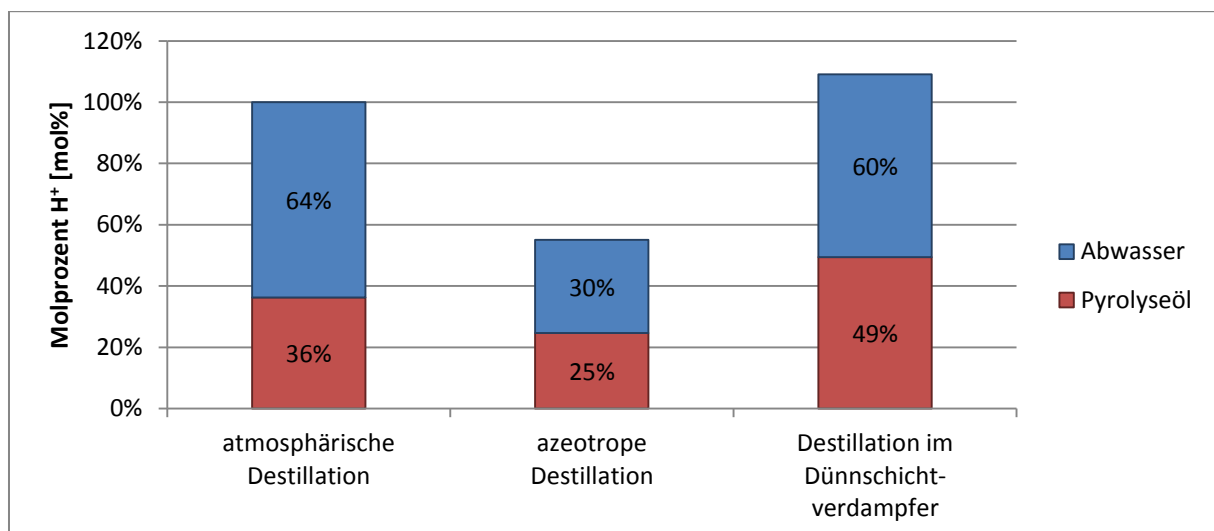


Abbildung 69: Verteilung der Säuren auf das Abwasser und das Pyrolyseöl

8.1.6 Zusammenfassung

Die atmosphärische Destillation und die azeotrope Destillation erfüllen die Anforderungen an die Trennung durchwegs besser als die Destillation im Dünnschichtverdampfer. Bei der atmosphärischen Destillation und der azeotropen Destillation handelt es sich um Batch-Versuche, während die Destillation im Dünnschichtverdampfer kontinuierlich betrieben wird. Der Einfluss der Betriebsweise

wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht untersucht. Die Eigenschaften des Abwassers und des Pyrolyseöls aus Destillation im Dünnschichtverdampfer können durch Optimierung der Parameter und des Aufbaus an die Ergebnisse der atmosphärischen und der azeotropen Destillation angenähert werden. Das wird durch den Vergleich der von der Firma UIC GmbH mit WPH 3 durchgeführten Versuche (Abschnitt 5.2.3.1) mit der Destillation der WPH 3 im Dünnschichtverdampfer (Abschnitt 5.2.3.2) deutlich. Der Dünnschichtverdampfer erweist sich in der Anwendung als unkompliziert, und kann leicht an die Gegebenheiten (z.B. Feststoffgehalt im Feed, Vergleich Abschnitt 5.2.3) angepasst werden. Die azeotrope Destillation liefert ein Abwasser mit geringer Kohlenstoffbelastung, aber es muss eine zusätzliche Verbindung (Schleppmittel) eingesetzt werden, welche Verbindungen der WPH löst. Daher ist ein weiterer Trennschritt notwendig (Abschnitt 5.2.2).

8.2 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Auftrennung der WPH wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht und konnte den Anforderungen entsprechend umgesetzt werden. Die Anforderungen an den Trennprozess sind, eine Wasserphase mit geringem Kohlenstoffgehalt und ein Konzentrat der organischen Verbindungen mit geringem Wasser- und hohem Kohlenstoffgehalt zu erhalten. Diese Anforderungen werden erfüllt. Der Kohlenstoff- und Wassergehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls variieren je nach Trennverfahren (Abschnitt 8.1). Bis auf Kohlenhydrate und Phenole, sind alle Verbindungsklassen welche in der WPH enthalten sind, sowohl im Abwasser als auch im Pyrolyseöl detektiert worden. Kohlenhydrate und Phenole werden nur im Pyrolyseöl detektiert. Insgesamt enthält das Abwasser bei Destillationsverfahren ohne Zusatzstoffe, je nach eingesetzter wässriger Phase, ein Drittel des in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs. Da Pyrolyseöl kann je nach Verfahren und eingesetzter WPH einen Wassergehalt von bis zu 30w% aufweisen, dies wirkt sich negativ auf den Heizwert aus.

Vergleicht man den Heizwert der Pyrolyseöle (Abbildung 67) mit dem von Brennstoffen (Tabelle 49), so wird deutlich, dass der Heizwert des Pyrolyseöls über dem von lufttrockenem Holz liegt. Das Pyrolyseöl ist für eine thermische Nutzung geeignet.

Tabelle 49: Heizwert unterschiedlicher Brennstoffe und des Pyrolyseöls [50]

Brennstoff	Heizwert [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]
Lufttrockenes Holz	14,7-16,8
Steinkohle	27,3-34,1
Benzin (Mittelwerte)	42,7
Pyrolyseöl ⁷	17,1-21,3

Der Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines für Flashpyrolyseverfahren typischen bio oils mit den in Abschnitt 8.1 beschriebenen Pyrolyseölen, ist in Tabelle 50 dargestellt. Der Wassergehalt im Pyrolyseöl aus azeotroper und atmosphärischer Destillation liegt deutlich unter dem des bio-oils. Das Pyrolyseöl aus der Destillation der WPH 1 im Dünnschichtverdampfer weist einen Wassergehalt auf, der dem eines durchschnittlichen bio-oils entspricht. Der Kohlenstoffgehalt des Pyrolyseöls liegt bei der azeotropen Destillation und der Destillation im Dünnschichtverdampfer unter dem der bio-oils, der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt ist hingegen größer als der von bio-oils, obwohl der Wassergehalt niedriger ist. Die Elementzusammensetzung der atmosphärischen Destillation gleicht denen der bio-oils, weist aber einen höheren Heizwert auf. Der Heizwert der Pyrolyseöle aus der azeotropen Destillation und der Destillation im Dünnschichtverdampfer liegt in derselben Größenordnung wie der Heizwert der bio-oils.

⁷ Pyrolyseöl durch Destillation der WPH 1 (Abbildung 67)

Tabelle 50: Vergleich eines typischen bio oil mit den Pyrolyseölen (aus WPH 1) der einzelnen Verfahren [4]

Physikalische-chemische Eigenschaften		bio-oil (Holz Pyrolyse)	Pyrolyseöl aus atmosphärischer Destillation	Pyrolyseöl aus azeotroper Destillation	Pyrolyseöl aus Destillation im Dünnschicht-verdampfer
Wassergehalt	[w%]	15-30	3	9	20
Dichte	[g·cm ⁻³]	1,2	1,2	1,2	1,2
Kohlenstoffgehalt	[w%]	54-58	54	49	44
Wasserstoffgehalt	[w%]	5,5-7,0	6,9	7,1	7,7
Sauerstoffgehalt	[w%]	35-40	39	44	48
Stickstoffgehalt	[w%]	0-0,2	0,3	0,4	0,3
Heizwert	[MJ·kg ⁻¹]	16-19	21	19	17

Die WPH ist ein leichtes bio-oil, welches aufgetrennt wird. Durch Behandlung der WPH erhält man ein Pyrolyseöl, welches das Konzentrat der organischen Verbindungen der WPH ist. Dieses Pyrolyseöl weist ähnlich Eigenschaften wie die typischen bio-oils aus der Holzpyrolyse auf. Das Pyrolyseöl unterscheidet sich aber dahingehend von diesen bio-oils, dass es einen geringeren Wassergehalt, aber einen höheren Sauerstoffgehalt hat. Daher kann angenommen werden, dass das Pyrolyseöl im Unterschied zu den bio-oils vermehrt sauerstoffhaltige und gesättigte Verbindungen enthält.

8.3 Ausblick

Die beschriebene Auftrennung der WPH kann realisiert werden. Bis zu einer industriellen Anwendung müssen aber noch einige Gesichtspunkte geklärt werden.

8.3.1 Kontinuierliche Betriebsweise:

Durch die Versuche im Dünnschichtverdampfer konnte bestätigt werden, dass eine kontinuierliche Auftrennung der wässrigen Phase möglich ist. Aus Abschnitt 8.1 geht hervor, dass die Anforderungen an die Trennung der WPH von der azeotropen und der atmosphärischen Destillation durchwegs besser erfüllt werden als durch die Destillation im Dünnschichtverdampfer.

Die kontinuierliche Auftrennung der wässrigen Phase kann im Dünnschichtverdampfer durchgeführt werden. Interessant ist daher eine Untersuchung zur Optimierung der Parameter und der Anlage, um die Anforderungen an die Qualität der Auftrennung besser zu erfüllen. Ein weiterer zu untersuchender Aspekt ist die kontinuierliche Auftrennung der WPH im großtechnischen Maßstab.

8.3.2 Behandlung des Pyrolyseöls

Eine weitere Behandlung des Pyrolyseöls durch stoffumwandelnde Verfahren ist ebenfalls zu untersuchen. In Abschnitt 6 sind indikative Versuche dazu beschrieben.

8.3.3 Behandlung des Abwassers

Das Abwasser (aus WPH 1) enthält bis zu 36w% des gesamten mit der WPH eingebrachten Kohlenstoffs. Kann dieser in einem weiteren Schritt vom Abwasser getrennt werden bzw. durch Optimierung des Trennverfahrens im Pyrolyseöl verbleiben, geht der Kohlenstoff nicht mit dem zu entsorgenden Abwasser verloren und kann verwertet werden.

9 Anhang9.1 Daten Verschiedener Lösungsmittel

Tabelle 51: Daten verschiedener Lösungsmittel

Schleppmittel	IUPAC-Nomenklatur	CAS Nr.	Molare Masse [g/mol]	Dichte d_{20}^{20} [kg/dm ³]	Gefahrenstoff-kennzeichnung	Flammpunkt (in a closed vessel) [°C]	Zündtemperatur [°C]	Untere Explosionsgrenze (in Luft) [vol %]	Obere Explosionsgrenze (in Luft) [vol %]	Quellen
Diethylether	Diethylether	60-29-7	74,12	0,7135 (d _{20,4})	(F+), (Xn)	-20	170	1,7	36	[30], [31], [38]
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	88,15	0,7407	(F), (Xi)	-28	460	1,65	8,4	[30], [39]
Methylacetat	Methylethanoat	79-20-9	74,08	0,93	(Xi), (F)	-10				[30], [31], [29]
Hexan	n-Hexan	110-54-3	86,18	0,664 (d _{30,4})	(F), (Xn), (N)	-22	240			[30], [31]
Benzol	Benzene	71-43-2	78,11	0,87901	(F), (T)	-11	595	1,4	6,7	[30], [40]
Cyclohexan	Cyclohexan	110-82-7	84,16	0,7739 (25°C)	(F), (Xn), (N)	-18		1,2	8,3	[30], [31], [32]
Ethylacetat	Ethylethanoat	141-78-6	88,11	0,9	(F), (Xi)	-5	460			[30], [31], [33]
Methyl-ethylketon	2-Butanon	78-93-3	72,11	0,7995 (25°C)	(F), (Xi)	-14	505	1,8	11,5	[30], [31], [41]
Propylacetat	n-Propylethanoat	109-60-4	102,13	0,887	(F), (Xi)	13	457			[30], [31], [29], [33]
Toluol	Methylbenzol	108-88-3	92,14	0,8631 (100 kPa, 25°C)	(F), (Xn)	4	552	1,27	6,75	[30], [31], [34]
2° Butylacetat	Methylpropyletha noat	105-46-4	116,16	0,876	(F)					[30], [31], [29]
Nitroethan	Nitroethan	79-24-3	75,07	1,001	(Xn)	35	418	3,4 ?		[30], [31], [42]
Isobutylacetat	Methylpropyletha noat	110-19-0	116,16	0,871	(F)	18	480			[30], [31], [29]
Cyclohexanol	Cyclohexanol	108-93-0	100,16	0,9493 (d _{20,4})	(Xn)	68	300			[30], [31], [33]
Methyl-isobutylketon	4-Methylpentan-2-on	108-10-1	100,16	0,8004 (d _{20,4})	(F), (Xn)	14	475			[30], [43]
Isobutanol	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	74,12	0,8027 (d _{20,4})	(Xi)	28	390			[30], [31], [44]
n-Butylacetat	Butylethanoat	123-86-4	116,16	0,882	/					[30], [31], [29]
m-Xylol	1,3-Dimethylbenzol	108-38-3	106,17	0,8642	(Xn)					[30], [31], [45]
Isophoron	3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on	78-59-1	138,21	0,922 (d _{20,4})	(Xn)	95	470			[30], [31], [43]

9.2 Identifizierte Verbindungen in den Abwässern und Pyrolyseölen aus der Destillation der wässrigen Phasen im Dünnschichtverdampfer

Tabelle 52: Verbindung der Pyrolyseöle aus den drei WPH (normiert auf den internen Standard)

RT [min]	Verbindungsklasse	Verbindung	Pyrolyseöl		
			WPH 1 []	WPH 2 []	WPH 3 []
4,9	Aldehyde	Ethanal (Acetaldehyd)	0,03	0,00	0,00
8,7	Aldehyde	2-Hydroxyethanal (Glycolaldehyd, Glycolal)	2,87	2,57	0,00
9,8	Carbonsäuren	Ethansäure (Essigsäure)	5,06	3,01	7,17
11,0	Ketone	1-Hydroxy-2-propanon (Acetol)	4,02	2,37	3,22
12,5	Ketone	3-Hydroxy-2-butanon (Acetoin)	0,45	0,28	0,00
13,8	Carbonsäuren	Propansäure	0,49	0,26	0,69
14,6	Alkohole	1,2-Ethandiol	0,00	0,83	0,98
14,9	Ketone	1-Hydroxy-2-butanon	0,00	1,48	1,38
16,7	Aldehyde	Propanal	0,45	0,00	0,00
16,9	Furane	2,5-Furandion	0,41	0,00	0,00
19,4	Furane	2-Furanmethanol	0,00	0,00	0,32
19,7	Ketone	1-Acetyloxy-2-propanon	0,25	0,39	0,00
21,9	Furane	2,5-Diethoxytetrahydro-furan	0,28	0,00	0,00
22,4	Ketone	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on	0,00	1,06	0,00
22,8	Ketone	2,5-Hexandion	0,28	0,00	0,00
23,5	Furane	5-Methylfurfural	0,30	0,29	0,00
24,3	Furane	dihydro-2(3H)-furanon	0,00	0,00	3,05
24,6	Furane	2(5H)-Furanon	1,38	1,17	0,00
25,2	Furane	5-Methyl-2(5H)-furanon	0,00	0,35	0,00
25,6	Furane	Dihydro-5-methyl-2(3H)-furanon	0,18	0,00	0,16
26,5	Furane	3-Methyl-2(5H)-furanon	0,50	0,00	0,00
26,7	Ketone	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	3,24	3,10	2,01
27,0	Alkene	2,5-Dimethyl-2-hexen	0,41	0,00	0,00
27,8	Phenole	Phenol	0,16	0,16	0,17
28,6	Guajacole	2-Methoxyphenol (Guajacol)	0,61	0,61	0,14
28,9	Ketone	3-Ethylcyclopent-2-en-1-on	0,00	0,00	0,06
30,5	Pyrane	3-Hydroxy-2-methyl-4H-Pyran-4-on	0,39	0,31	0,00
30,7	Pyrane	Tetrahydro-2H-Pyran-2-on	0,00	0,00	0,20
31,0	Furane	5-Methyl-2(5H)-furanon	0,68	0,54	0,20
31,6	Furane	tetrahydro-2-Furanmethanol	1,04	0,00	0,00
32,6	Guajacole	2-Methoxy-4-methylphenol	1,83	2,09	0,00
32,0	Furane	3,4-Dimethyl-2-butenoisäure gamma Lacton	0,48	0,00	0,00
34,3	Phenole	4-Ethylphenol	0,00	0,00	0,22
34,8	Furane	5-acetyldihydro-2(3H)-furanon (Soleron)	0,56	0,40	0,00
35,8	Guajacole	4-Ethyl-2-methoxyphenol	0,00	0,84	0,00
36,8	Kohlenhydrate	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	0,84	0,59	0,00

RT [min]	Verbindungsklasse	Verbindung	Pyrolyseöl		
			WPH 1 []	WPH 2 []	WPH 3 []
38,6	Guajacole	2-Methoxy-4-(prop-2-enyl)-phenol (Eugenol)	0,00	0,11	0,00
38,8	Furane	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxyldehyd	0,00	0,75	0,00
39,1	Phenole	1,2-Benzoldiol (Pyrocatechol, Brenocatechin)	2,26	1,48	2,05
41,8	Phenole	4-Methyl-1,2-Benzoldiol (4- Methylcatechol)	0,65	0,46	0,00
42,6	Phenole	1,4-Benzoldiol (Hydrochinon)	0,95	0,74	2,04
42,9	Aldehyde	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin)	0,23	0,38	0,00
44,0	Phenole	2-Methyl-1,4-benzoldiol	0,39	0,22	1,30
45,6	Guajacole	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanon	0,80	0,34	0,00
46,3	Phenole	4-Ethyl-1,3-benzoldiol (Methyl- Hydrochinon)	0,00	0,00	0,23
49,9	Kohlenhydrate	1,6-Andydro- β -D-glucopyranose (Levogluconan)	4,43	4,07	1,01
50,7	Carbonsäuren	2-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)- ethansäure (Homovanillinsäure)	0,57	0,45	0,00
60,5	interner Standard	Fluoranthen	1,00	1,00	1,00

Tabelle 53: Verbindung der Abwässer aus den drei WPH (bezogen auf den internen Standard)

RT	Verbindungsklasse	Verbindung	Abwasser		
			WPH 1	WPH 2	WPH 3
4,9	Aldehyde	Ethanal	0,51	0,60	0,48
7,0	Alkohole	2-Propen-1-ol	0,00	0,00	0,28
7,3	Ketone	2-Butanon	0,59	0,56	0,62
7,5	Ester	Propansäuremethylester	0,20	0,26	0,19
8,7	Aldehyde	2-Hydroxyethanal (Glycolaldehyd, Glycolal)	0,56	1,09	0,00
9,5	Acetal	1,1-Diethoxyethan	0,76	1,31	0,29
9,8	Carbonsäuren	Ethansäure (Essigsäure)	7,16	8,91	5,21
11,0	Ketone	1-Hydroxy-2-propanon (Acetol)	3,68	5,46	2,72
12,5	Ketone	3-Hydroxy-2-butanon (Acetoin)	0,87	1,16	0,58
13,8	Carbonsäuren	Propansäure	1,02	1,17	1,63
14,6	Ketone	Cyclopentanon	0,63	0,64	0,37
14,9	Ketone	1-Hydroxy-2-butanon	1,84	2,41	2,26
16,5	Ketone	2-Methylcyclopentanon	0,25	0,32	0,00
16,7	Aldehyde	Propanal	0,53	0,88	0,00
17,5	Furane	2-Furancarboxaldehyd (Furfural)	1,38	2,03	0,00
18,6	Ketone	1-Hydroxy-2-pentanon	0,64	0,83	0,00
19,4	Furane	2-Furanmethanol	0,00	0,00	0,29
19,7	Ketone	1-Acetyloxy-2-propanon	0,26	0,59	0,00
20,1	Ketone	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	0,74	0,99	0,39
20,7	Ketone	1-(2-furanyl)-ethanon	0,14	0,22	0,13
22,4	Ketone	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on	0,18	0,24	0,00
22,8	Ketone	2,5-Hexandion	0,11	0,17	0,00
23,5	Furane	5-Methylfurfural	0,24	0,60	0,00
24,3	Furane	dihydro-2(3H)-furanon	0,00	0,00	0,63
24,6	Furane	2(5H)-Furanon	0,22	0,34	0,00
25,2	Furane	5-Methyl-2(5H)-furanon	0,13	0,00	0,00
26,6	Ketone	3-Methyl-1,2-Cyclopentandion	0,00	0,00	0,43
26,7	Ketone	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	0,70	0,88	0,00
27,8	Phenole	Phenol	0,00	0,09	0,09
28,6	Guajacole	2-Methoxyphenol (Guajacol)	0,45	0,57	0,20
31,0	Phenole	4-Methylphenol	0,00	0,14	0,00
32,6	Guajacole	2-Methoxy-4-methylphenol	0,48	0,57	0,00
35,8	Guajacole	4-Ethyl-2-methoxyphenol	0,20	0,22	0,00
60,5	interner Standard	Fluoranthren	1,00	1,00	1,00

9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungen für bio-oils [7]	6
Abbildung 2: schematische Darstellung der Aufgabenstellung	7
Abbildung 3: Massenbilanz der Umwandlung der Biomasse Holz durch Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C [13]	8
Abbildung 4: Kalibrationsgerade des GC-WLD zur Wasserbestimmung	18
Abbildung 5: Vergleich der Wasserwerte gemessen mittels GC-WLD und Karl-Fischer Titration	20
Abbildung 6: Extraktion der WPH mit Cyclohexan	25
Abbildung 7: Versuchsaufbau für die atmosphärische Destillation	29
Abbildung 8: Anteile an Pyrolyseöl, Abwasser und Fraktion 1 (F1) in Massenprozent bezogen auf die Feedmasse	30
Abbildung 9: Wassergehalt der WPH und der Produktphasen	31
Abbildung 10: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers auf die Produkte in Massenprozent	31
Abbildung 11: Kohlenstoffgehalt der WPH und der einzelnen Produktphasen in Massenprozent	32
Abbildung 12: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Kohlenstoffs auf die einzelnen Produktphasen in Massenprozent	32
Abbildung 13: Heizwert der WPH und der einzelnen Produktphasen	33
Abbildung 14: Temperaturdiagramm der Mischung Toluol-Wasser bei atmosphärischen Druck [37]	34
Abbildung 15: Versuchsaufbau für die azeotrope Destillation	35
Abbildung 16: Massenverteilung bezogen auf die Feedmasse in Massenprozent bei der azeotropen Destillation mit unterschiedlichen Schleppmitteln im Vergleich zur atmosphärischen Destillation	38
Abbildung 17: Wassergehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent	39
Abbildung 18: Verteilung des gesamten in der WPH enthaltenen Wassers auf die Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent	39
Abbildung 19: Kohlenstoffgehalt der WPH und der einzelnen Produktphasen in Massenprozent	40
Abbildung 20: Kohlenstoffgehalt der reinen und beladenen Schleppmittel in Massenprozent	40
Abbildung 21: Kennzahlen „C (Pyrolyseöl)“ und „C (Abwasser)“	41
Abbildung 22: Heizwert der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl	41
Abbildung 23: Verfahrensfleißbild des Langzeitversuchs der azeotropen Destillation mit dem Schleppmittel Toluol	43
Abbildung 24: Produktverteilung des Langzeitversuchs in Massenprozent bezogen auf die Masse aller Einsatzstoffe	44
Abbildung 25: Wassergehalt des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent	45
Abbildung 26: Wassergehalt des Schleppmittels im Sumpf in Massenprozent	45
Abbildung 27: Kennzahl „Abtrennung H ₂ O“	46
Abbildung 28: Kohlenstoffgehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent	46
Abbildung 29: Kohlenstoffgehalt des beladenen Schleppmittels im Sumpf und im Destillat in Massenprozent	47
Abbildung 30: Kennzahlen C (Pyrolyseöl) und C (Abwasser)	47
Abbildung 31: Heizwert der beladenen Schleppmittelphasen, des Pyrolyseöls und des reinen Toluols	49
Abbildung 32: Beladung des Toluols mit CHO-Verbindungen in $g_{CHO} \cdot g_{Toluol}^{-1}$	50
Abbildung 33: Versuchsaufbau - Dünnschichtverampfer	51
Abbildung 34: Versuchsaufbau - Dünnschichtverdampfer	51

Abbildung 35: Auswirkung der Öltemperatur auf die Produktverteilung.....	53
Abbildung 36: Auswirkung des Feeddurchsatzes auf die Produktverteilung.....	54
Abbildung 37: Auswirkung der Rührung auf die Produktverteilung.....	56
Abbildung 38: Auswirkung des Drucks auf die Produktverteilung.....	57
Abbildung 39: Produktverteilung in Massenprozent.....	59
Abbildung 40: Wassergehalt der Produkte und der WPH in Massenprozent.....	60
Abbildung 41: Produktverteilung in Massenprozent bezogen auf die Feedmasse.....	61
Abbildung 42: Wassergehalt der Produktphasen Abwasser und Pyrolyseöl in Massenprozent.....	61
Abbildung 43: Kennzahl "Abtrennung H ₂ O".....	62
Abbildung 44: Kohlenstoffgehalt der WPHs und Produktphasen in Massenprozent.....	62
Abbildung 45: Kennzahlen "C (Pyrolyseöl)" und "C (Abwasser)".....	63
Abbildung 46: Heizwert der WPHs und der Produktphasen.....	64
Abbildung 47: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der drei WPHs.....	64
Abbildung 48: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der Abwässer aus den drei WPHs.....	65
Abbildung 49: den Verbindungsklassen zugeordnete Substanzen der Pyrolyseöle aus den drei WPHs.....	65
Abbildung 50: Versuchsaufbau.....	67
Abbildung 51: Spektrum der GC-MS Analyse der ersten Fraktion (F1).....	71
Abbildung 52: Spektrum der GC-MS Analyse des reinen THF (p.a.).....	72
Abbildung 53: Spektrum der GC-MS Analyse der zweiten Fraktion (F2).....	72
Abbildung 54: Spektrum der GC-MS Analyse der dritten Fraktion (F3).....	73
Abbildung 55: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs.....	73
Abbildung 56: Spektrum der GC-MS Analyse der ersten Fraktion (F1).....	77
Abbildung 57: Spektrum der GC-MS Analyse der zweiten Fraktion (F2).....	78
Abbildung 58: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs 1.....	79
Abbildung 59: Spektrum der GC-MS Analyse der dritten Fraktion (F3).....	79
Abbildung 60: Spektrum der GC-MS Analyse der vierten Fraktion (F4).....	80
Abbildung 61: Spektrum der GC-MS Analyse des Sumpfs 2.....	81
Abbildung 62: Verteilung der Produktphasen bezogen auf die Feedmasse.....	85
Abbildung 63: Wassergehalt der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent.....	85
Abbildung 64: Kennzahl "Abtrennung H ₂ O".....	86
Abbildung 65: Kohlenstoffgehalt der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in Massenprozent.....	87
Abbildung 66: Kennzahlen "C (Pyrolyseöl)" und "C (Abwasser)".....	87
Abbildung 67: Heizwert der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls in MJ·kg ⁻¹	88
Abbildung 68: Säurezahl der WPH 1, des Abwassers und des Pyrolyseöls.....	89
Abbildung 69: Verteilung der Säuren auf das Abwasser und das Pyrolyseöl.....	89

9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Pyrolysemethoden und ihre wichtigsten Merkmale [4]	3
Tabelle 2: Versuchsparameter der FPP der verwendeten WPHs	8
Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften eines bio-oils aus der Holz-Pyrolyse und der in dieser Arbeit eingesetzten WPH [4]	9
Tabelle 4: Verbindungen der WPHs mit GC-MS analysiert (normiert auf den internen Standard Fluoranthen)	10
Tabelle 5: Kenndaten der Gaschromatographen-Säule	15
Tabelle 6: Methode für die Messung mittels GC-MS [18]	15
Tabelle 7: Reagentien für die KARL-FISCHER Titration	16
Tabelle 8: Kenndaten der Gaschromatographen-Säule	18
Tabelle 9: Methode für die Wasserbestimmung mittels GC-WLD	19
Tabelle 10: Daten der für die Extraktion eingesetzten Lösungsmittel	24
Tabelle 11: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Cyclohexan	25
Tabelle 12: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Cyclohexan	26
Tabelle 13: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Ethylacetat	26
Tabelle 14: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Ethylacetat	27
Tabelle 15: Massen- und Elementbilanz der Extraktion der WPH mit Toluol	27
Tabelle 16: Wasserbilanz der Extraktion der WPH mit Toluol	28
Tabelle 17: Kennzahlen der Destillation	32
Tabelle 18: Daten verschiedener Schlepptmittel, welche mit Wasser ein Azeotrop bilden	37
Tabelle 19: WPH- und Schlepptmittel-Kohlenstoffmassenbilanz	48
Tabelle 20: Heizwert des Abwassers in MJ·kg ⁻¹	48
Tabelle 21: Versuchsparameter - Temperaturvariation	52
Tabelle 22: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamt Versuch gesammelten Produkte	53
Tabelle 23: Versuchsparameter – Feeddurchsatz-Variation	54
Tabelle 24: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte	55
Tabelle 25: Versuchsparameter – Variation der Rührung	55
Tabelle 26: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte	56
Tabelle 27: Versuchsparameter - Variation des Drucks	57
Tabelle 28: physikalische und chemische Eigenschaften der über den gesamten Versuch gesammelten Produkte	58
Tabelle 29: Versuchsparameter - Variation der eingesetzten WPH	60
Tabelle 30: Elementbilanz der WPH in Massenprozent	68
Tabelle 31: Wasserbilanz der WPH in Massenprozent	68
Tabelle 32: Massen- und Elementbilanz	70
Tabelle 33: Wasserbilanz	70
Tabelle 34: Elementzusammensetzung abzüglich des Wassers	70
Tabelle 35: Verbindungen der ersten Fraktion und ihre Retentionszeiten	71
Tabelle 36: Verbindungen des reinen THFs (p.a.) und ihrer Retentionszeiten	72
Tabelle 37: Verbindungen der zweiten Fraktion und ihre Retentionszeiten	72
Tabelle 38: Verbindungen der dritten Fraktion und ihre Retentionszeiten	73

Tabelle 39: Verbindungen des Sumpfs und ihre Retentionszeiten	74
Tabelle 40: Wasserbilanz über den gesamten Versuch	76
Tabelle 41: Wasserbilanz des ersten Versuchsteils.....	76
Tabelle 42: Wasserbilanz des zweiten Versuchsteils	77
Tabelle 43: Verbindungen der ersten Fraktion (F1) und ihre Retentionszeiten	78
Tabelle 44: Verbindungen der zweiten Fraktion (F2) und ihre Retentionszeiten.....	78
Tabelle 45: Verbindungen im Sumpf 1 und Retentionszeiten	79
Tabelle 46: Verbindungen der dritten Fraktion (F3) und ihre Retentionszeiten	80
Tabelle 47: Verbindungen der vierten Fraktion (F4) und ihre Retentionszeiten	80
Tabelle 48: Verbindungen des Sumpfs 2 und ihre Retentionszeiten	81
Tabelle 49: Heizwert unterschiedlicher Brennstoffe und des Pyrolyseöls [50]	91
Tabelle 50: Vergleich eines typischen bio oil mit den Pyrolyseölen (aus WPH 1) der einzelnen Verfahren [4]	92
Tabelle 51: Daten verschiedener Lösungsmittel	94
Tabelle 52: Verbindung der Pyrolyseöle aus den drei WPH (normiert auf den internen Standard)	95
Tabelle 53Abbildung 1: Anwendungen für bio-oils [7] 6.....	97

9.5 Literaturverzeichnis

- [1] **BDI - BioEnergy International AG.** BDI - BioEnergy International AG. [Online] [Zitat vom: 02. 03 2011.] http://www.bdi-bioenergy.com/de-bdi_international-1.html.
- [2] **Organization of the Petroleum Exporting Countries.** OPEC. [Online] [Zitat vom: 02. 03 2011.] http://www.opec.org/opec_web/en/index.htm.
- [3] **Club of Rome.** The Club of Rome. [Online] [Zitat vom: 02. 03 2011.] <http://www.clubofrome.org/eng/home/>.
- [4] **Mohan, Dinesh, Pittman, Charles U. Jr. und Steele, Philip H.** Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A critical Review. *Energy & Fuels*. 2006, Bd. 20, S. 848-889.
- [5] **United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC).** United Nations Framework Convention on Climate Change. [Online] [Zitat vom: 02. 03 2011.] <http://unfccc.int/2860.php>.
- [6] **Schwaiger, Nikolaus.** *Biomass to liquid Flüssigphasenpyrolyse - Diplomarbeit*. Graz : TU Graz, 2008.
- [7] **Bridgwater, A. V.** Applications for Utilisation of Liquids Produced by Fast Pyrolysis of Biomass. *Biomass and Bioenergy*.
- [8] **Bridgwater, A. V., Meier, D. und Radlein, D.** An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*. 1999, Bd. 30, S. 1479-1493.
- [9] **Schwaiger, Nikolaus.** Liquid Products of Liquid Phase Pyrolysis. *Aiche Annual Meeting*. 2009.
- [10] **Mertlitz, Verena.** *Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte (Grundlagen) - Dissertation*. Graz : s.n., 2010, TU Graz.
- [11] **Elliott, D. C., et al.** Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990. *Energy & Fuels*. 1991, Bd. 5, S. 399-410.
- [12] **Meier, D.** Pyrolyseöle als Zwischenprodukte bei der Kraftstoffherzeugung. *FVS Fachtagung 2003 - Regenerative Kraftstoffe*. 2003.
- [13] **Schwaiger, Nikolaus.** *Produkte der Flüssigphasenpyrolyse von Lignocellulose*. Aachen : ProcessNet, 2010.
- [14] —. *Liquid and solid products of Liquidphasepyrolysis*. Salt Lake City, UT, USA : AICHE Annual Meeting 2010, 2010.
- [15] **vario MACRO CHN / CHNS Makro Elementaranalysator.** Bedienungsanleitung. Stand 03.04.2007.
- [16] **Otto, Matthias.** *Analytische Chemie*. 3. Weinheim : WILEY-VCH, 2006.
- [17] **Anton Paar GmbH.** *Bedienungsanleitung DMA 40*.
- [18] **Windt, Michael.** s.l. : Hamburg, Universität, 15. Juni 2010. Gesprächsnotiz.
-

-
- [19] **Lédé, Jaques, et al.** Properties of bio-oils by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*. 2007, 86, S. 1800-1810.
- [20] **Chiaramonti, David, Oasmaa, Anja und Solantausta, Yrjö.** Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007, Bd. 11, S. 1056-1086.
- [21] **Yanik, Jale, et al.** Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. [Hrsg.] Elsevier. *Fuel Processing Technology*. 2007, Bd. 88, S. 942-947.
- [22] **Fehlauer, H., Spieweck, F. und Wolf, H.** DIN 12 650-5: Kolbenbüretten.
- [23] **International Organization for Standardization.** *EN ISO 8655-3: Volumenmessgeräte mit Hubkolben - Teil 3: Kolbenbüretten*.
- [24] **Riedel-deHaën.** Hydranal®-Praktikum. 1996.
- [25] **Streitweiser, A., Heathcock, C. H. und Kosower, E. M.** *Organische Chemie*. 2. Weinheim : VCH-Verlag, 1994.
- [26] **Deutsches Institut für Normung.** *DIN 51900: Prüfung fester und flüssiger Brennstoff - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes*. 2004.
- [27] **Fritz, Marlene und Siebenhofer, Matthäus.** Thermische Verfahrenstechnik I VO, Teil IV, Vorlesungsskript. Graz : TU Graz, 2010.
- [28] **Feindt, H. J. und Sattler, K.** *Thermal Separation Processes - Principles and Design*. 1. New York et al. : VCH, 1995.
- [29] **Cheung, H., Tanke, R. und Torrence, G.** *Acetic Acid*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [30] **Liede, D.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87. Boca Raton, FL, USA : Taylor and Francis, CD-ROM Version 2007.
- [31] **Stoye, D.** *Solvents*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [32] **Campbell, M.** *Cyclohexane*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [33] **Riemenschneider, W. und Bold, H.** *Esters, Organic*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [34] **Fabri, J., Graeser, U. und Simo, T.** *Toluene*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [35] **Coulson, J. M. und Richardson, J. F.** *Chemical Engineering*. 4. Oxford, New York, Seoul, Tokio : Pergamon Press, 1991. Bd. 2.
- [36] **Christen, Daniel S.** *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. 2. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2010.
- [37] **Hradetzky Gerd und Lempe, Diester.** *VLE-6 Berechnung von Phasengleichgewichten*. [Programm] s.l. : Hochschule Merseburg (FH), Universität Halle-Wittenberg, 1992.
- [38] **Sakuth, M., et al.** *Ethers, Aliphatic*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
-

-
- [39] **Winterberg, M., et al.** *Methyl Tert-Butyl Ether*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
- [40] **Folkins, H.** *Benzene*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [41] **Hoel, D., et al.** *2-Butanone*. Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
- [42] **Markofsky, S.** *Nitro Compounds, Aliphatic*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [43] **Siegel, H. und Eggersdorfer, M.** *Ketones*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [44] **Hahn, H., et al.** *Butanols*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
- [45] **Fabri, J., Graeser, U. und Simo, T.** *Xylenes*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [46] **Sigma-Aldrich Co.** Sigma-Aldrich Home Page - Austria. [Online] [Zitat vom: 28. 02 2011.] <http://www.sigmaaldrich.com/austria.html>.
- [47] **Kaiser, Bernhard und Kranz, Michael.** *Dünnschichtverdampfer in der thermischen Trenntechnik*. Weinheim : Wiley-VCH, 1999.
- [48] **proionic GmbH.** ionic liquids - the substance for innovation - proionic. [Online] [Zitat vom: 26. 02 2011.] <http://www.proionic.at/en/ionic-liquid/ionic-liquids.php>.
- [49] **Jung, Günther und Breitmaier, Eberhard.** *Organische Chemie*. 6. Stuttgart, New York : Thieme, 2009.
- [50] **Anderl, R., et al.** *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*. [Hrsg.] K.-H. Grote und J. Feldhusen. 22. Berlin Heidelberg : Springer, 2007.