



Michael Derntl BSc.

Partielle Hydrierung polyzyklischer Aromatensysteme

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs der
Verfahrenstechnik

Betreuung:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger

Dipl.-Ing. Dr. techn. Roland Feiner

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

Februar 2014

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich im Laufe meiner Studienzzeit unterstützt und begleitet haben.

Mein aufrichtigster Dank geht an Herrn Prof. Siebenhofer und die Mitarbeiter vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik von der Technischen Universität Graz für die Ermöglichung dieser Masterarbeit.

Besonders bedanken möchte ich bei meinen Betreuern Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger und Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Roland Feiner für die intensive Betreuung und gute Zusammenarbeit während dieser spannenden und abwechslungsreichen Zeit. Die gesamte „BTL“ Task Force wird mir nach diesen ereignisreichen und unterhaltsamen Monaten immer in guter Erinnerung bleiben.

Meiner Familie, meinen Freunden und Studienkollegen möchte ich außerordentlichen Dank aussprechen. Ohne ihnen wäre es nicht das geworden, was es heute ist.

In den vergangenen Jahren haben mir meine Eltern, meine Schwester Daniela, mein Schwager *in spe* David, die kleine Johanna und meine Freundin Katharina besondere Unterstützung und Motivation zuteilwerden lassen, die meinen Weg durch die Studienzzeit maßlos erleichtert haben.

Eidesstattliche Erklärung

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

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, am

.....

(Unterschrift)

Abstract

As a result of growing demand for fossil propellants, research has been undertaken by the *Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology* in cooperation with *BDI-BioEnergy International AG*. The research is focused on second generation biofuels derived from “non-food” biomass like lignocellulose or algae. The liquid-phase pyrolysis of wood is a novel process to produce bio-fuels.

Biogenic biochar is a solid by product from liquid-phase pyrolysis of wood. The liquefaction of biochar takes place at high temperatures and pressures with catalysts according to Feiner [9]. 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (tetralin) belongs to the group of partial hydrogenated, polycyclic aromatics that can be used as solvent and hydrogen donor in the liquefaction process. Under these conditions, tetralin forms naphthalene through hydrogen donation. This donation step is reversible and is to be compensated by the partial hydrogenation of naphthalene to tetralin.

The hydrogenation of naphthalene to tetralin is investigated by using the *Design of Experiments*. The effect of the temperature, the pressure and the concentration of the catalyst are determined. As a catalyst Raney-Nickel is used. It is shown, that all three parameters have significant influence on the yield of formed tetralin. The highest formation of tetralin is obtained at 200 °C, 50 bar and 10 wt. % of catalyst with a yield of 96 %. Tetralin represents solely an intermediate during the formation to further decahydronaphthalene (decaline). The reactions from naphthalene to tetralin and further tetralin to decaline follow a mechanism of zero order and take place stepwise and independent.

The recovery of reacted tetralin during the liquefaction process is tested on 3 potential concepts. These are the *ex-situ-* and *the in-situ-rehydrogenation of naphthalene* and a third one is tested called solvent recycle. The concept of the solvent recycle shows the best results. It has the plan to use the liquid product derived from liquefaction as a solvent for the next experiment, instead of new tetralin. Overall, there can be done 5 experiments of liquefaction in series due to the solvent recycle concept with single 90 g of tetralin. 147 g of Pyrolysekohle can be liquefied to 103 g biogenic oil.

Kurzfassung

Als Folge der steigenden Nachfrage nach fossilen Treibstoffen forscht das *Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik* in Zusammenarbeit mit der Firma *BDI-BioEnergy International AG* an der Herstellung von Bio-Treibstoffen zweiter Generation aus „non-food“ Biomasse, wie z.B. aus Algen oder Lignocellulose. Die Flüssigphasenpyrolyse von Holz stellt ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Bio-Treibstoffen dar.

Bei der Verflüssigung von biogener Pyrolysekohle, ein festes Nebenprodukt aus der Flüssigphasenpyrolyse von Holz, werden partiell hydrierte, polyzyklische Trägermedien als H₂ Donoren verwendet. Die Pyrolysekohle wird katalytisch nach Feiner [9] bei hohem Druck und Temperatur mit 1,2,3,4,-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) als Trägermedium verflüssigt. Tetralin reagiert dabei je nach Bedingungen durch Wasserstoffabgabe zu Naphthalin. Dieser Tetralinverlust ist reversibel und soll durch die partielle Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin ausgeglichen werden.

Für die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin werden mit Hilfe statistischer Versuchsplanung (*Design of Experiments*) die Einflussgrößen Temperatur, Druck und die Katalysatormenge variiert. Es wird gezeigt, dass Druck, Temperatur und die Katalysatormenge einen signifikanten Einfluss auf die Tetralin Ausbeute haben. Die größte Tetralin Ausbeute von 96 % wird bei 200 °C, 50 bar und 10 Gew. % Katalysator erreicht. Als Katalysator wird Raney-Nickel verwendet. Tetralin stellt bei der Reaktion aber nur ein Zwischenprodukt auf dem Weg zu Decahydronaphthalin (Decalin) dar. Für die Reaktion von Naphthalin zu Tetralin und weiter von Tetralin zu Decalin wird die Reaktionsordnung von $n=0$ beobachtet. Die beiden Reaktionen laufen sequentiell unabhängig voneinander ab.

Für die Regenerierung des Trägermediums im Verflüssigungsprozess werden drei Konzepte untersucht, die *ex-situ*- und *in-situ*-Rehydrierung von Naphthalin und der Trägermedium Recycle. Beim Konzept des Trägermedium Recycle werden besonders gute Ergebnisse erzielt. Dieses Konzept sieht vor, die flüssige Produktphase aus einem Verflüssigungsversuch (Zyklus) für einen nächsten Versuch als Trägermedium einzusetzen. Gesamt betrachtet können 5 Verflüssigungszyklen mit einmalig eingesetzten 90 g Tetralin durchgeführt werden. Dabei werden 147 g Pyrolysekohle zu 103 g biogenem Öl verflüssigt.

Inhalt

Abstract	i
Kurzfassung	ii
Inhalt	iii
Nomenklatur	vi
1 Einleitung.....	1
1.1 Treibstoffe aus Lignocellulose	2
2 Fossile Kohleverflüssigung	4
2.1 Kohlearten	5
2.2 Indirekte Kohleverflüssigung	6
2.3 Direkte Kohleverflüssigung.....	8
2.3.1 Mechanismen der direkten Kohleverflüssigung	10
2.3.2 Katalysatoren zur direkten Kohleverflüssigung	14
3 Verflüssigung von Pyrolysekohle.....	16
3.1 Aufgabenstellung.....	18
4 Hydrierung von Naphthalin	20
4.1 Katalysatoren für die Naphthalinhydrierung.....	21
4.2 Mechanismen der Naphthalinhydrierung	22
4.3 Versuchsstand	23
4.4 Analytik GC-FID	25
4.5 Statistische Versuchsplanung	26
4.5.1 Vorgehensweise zur statistischen Versuchsplanung	28
4.5.2 Versuchspläne	29
4.5.3 Design of Experiments mit JMP.....	31
4.5.4 Versuchsplan Hydrierung	31

4.5.5	Pilotversuch	32
4.5.6	Versuchsdurchführung <i>Design of Experiments</i>	33
4.5.7	Auswertung Design of Experiments	34
4.5.8	Ergebnisse Design of Experiments	37
4.6	Reaktionskinetik der Naphthalinhydrierung	44
4.6.1	Versuchsdurchführung Reaktionskinetik	44
4.6.2	Auswertung Reaktionskinetik	44
4.6.3	Ergebnisse Reaktionskinetik.....	47
5	Konzepte zur Regenerierung des Trägermediums.....	51
5.1	Ex-situ-Rehydrierung	51
5.2	In-situ-Rehydrierung.....	52
5.3	Trägermedium Recycle	54
6	Trägermedium Recycle bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle	55
6.1	Versuchsdurchführung Zyklenversuche	55
6.2	Katalysator bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle	57
6.3	Analytik.....	57
6.3.1	Feuchtegehalt.....	58
6.3.2	Aschegehalt	58
6.3.3	Gasanalyse.....	58
6.3.4	Dichte, Viskosität.....	58
6.3.5	Fest-flüssig Extraktion	59
6.3.6	GC-MS.....	61
6.3.7	Gel-Permeations-Chromatographie.....	63
6.3.8	GC-FID.....	64
6.4	Auswertung Zyklenversuche	65
6.4.1	Fest-flüssig Extraktion	65

6.4.2	Produktverteilung Pyrolysekohle	68
6.5	Ergebnisse Zyklenversuche.....	70
6.5.1	Gesamtbilanz.....	72
6.5.2	Produktverteilung Pyrolysekohle	73
6.5.3	Bilanz des Trägermediums	74
6.5.4	Dichte, Viskosität.....	78
6.5.5	GC-MS.....	79
6.5.6	GPC	Fehler! Textmarke nicht definiert.
7	Zusammenfassung.....	84
8	Verzeichnis	86
8.1	Mechanismen	86
8.2	Abbildungen.....	86
8.3	Diagramme	87
8.4	Tabellen	87
8.5	Quellen	88
9	Anhang	92
9.1	GC-FID.....	92
9.2	Berechnung zur Bilanz des Trägermediums	96
9.3	GC-MS.....	99

Nomenklatur

Allgemein

TU Graz	Technische Universität Graz
BDI	<i>BDI-BioEnergy International AG</i> , Grambach
EN590	Norm zur Spezifizierung von Dieselmotoren
„ <i>Biomass Pyrolysis Refinery</i> “	Forschungsprojekt zur Herstellung biogener, flüssiger Treibstoffe
bioBOOST	Projektteil, Verflüssigung von Pyrolysekohle
Pyrolysekohle	Produkt aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse
Shenhua Group	Staatliche Energieunternehmung, China
S	Schwefelelement
O	Sauerstoffelement
N	Stickstoffelement
H	Wasserstoffelement
H ₂ O (g)	Wasserdampf
H ₂ O (fl)	flüssiges Wasser
MJ	Megajoule
MPa	Megapascal
hPa	Hektopascal
mbar	Millibar
ppmv	parts per million by volume
Solvent	Lösungsmittel, Trägermedium
Gew. %	Gewichtsprozente
In-situ	lat. für „an Ort und Stelle“
Ex-situ	lat. für „außerhalb des Ortes“
min	Minute
MM	Molmasse [g/mol]
A	Fläche

m	Masse [g]
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrographen
GPC	Gel Permeations Chromatographie

Statistische Versuchsplanung, Reaktionskinetik

k	Faktor
Faktor	Parameter, der untersucht wird
Faktorstufe	der Wert, bei dem ein Parameter untersucht wird
Effekt	Einfluss des Faktors auf eine Zielgröße
Zielgröße	Die Größe, die untersucht werden soll
Faktorkombinationen	alle möglichen Kombinationen von Faktoren und deren Faktorstufen
Wechselwirkungseffekt	der Wert eines Faktors hängt von der Faktorstufe eines anderen Faktors ab
Kat.	Katalysator
Y	Ausbeute, Yield [%]
(T)	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin)
(N)	Naphthalin
(D)	Decahydronaphthalin (Decalin)
MCH	Methylcyclohexan
Indizes 0	Reaktionsmischung zum Zeitpunkt t=0
Indizes PROBE	Probe der Reaktionsmischung
R ²	Bestimmtheitsmaß
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, bezogen auf die Masse Kat.
r'	Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Masse Kat.

Verflüssigung von Pyrolysekohle

d.a.f	trocken, aschefrei
fexIKA 200	fest-flüssig Extraktionsapparatur der Firma IKA
Hexan (i)	Hexane insoluble, Hexan unlöslich
Hexan (s)	Hexane soluble, Hexan löslich
Toluol (i)	Toluol insoluble, Toluol unlöslich
Toluol (s)	Toluol soluble, Toluol löslich
THF	Tetrahydrofuran
THF (i)	THF insoluble, THF unlöslich
THF (s)	THF insoluble, THF unlöslich
Indizes E	Extraktion
fl.	flüssig
(K _{AUS})	feuchter Filterkuchen (Restölfeucht)
(C)	Conversion/Umwandlung von Pyrolysekohle [%]
(A)	Asphaltene [%]
(PA)	Prä-Asphaltene [%]
(G)	Gas [%]
(F _L) ₁	flüssige Produktphase nach Filtration [g]
(F _L) ₂	flüssige Produktphase adsorbiert [g]
(F _L)	flüssige Produktphase Gesamt [g]
(O)	Öl [%]
(R)	Restkohle [%]

1 Einleitung

Seit der systematischen Erschließung Mitte des 19. Jahrhunderts, prägt Erdöl wie kein anderer Rohstoff ganze Staaten, Regionen und Volkswirtschaften. Zahlreiche Produkte verdanken wir dem „schwarzen Gold“, allen voran, flüssige Treibstoffe [1].

Die Erdölproduktion steigt seit 1995 jährlich um etwa 1,5 %, während die Anzahl der neu entdeckten Ressourcen sinkt [2]. Bis zum Jahr 2030 wird ein Höchststand der Erdölproduktion erwartet, mit der Folge, dass zukünftig steigender Energiebedarf nicht gedeckt werden kann. Die größten Erdölvorkommen der Erde wurden bereits zwischen 1945 und 1980 entdeckt [2]. Die Ölreserven der bekannten Vorkommen (weltweit ca. 70000 Ölfelder) werden jährlich durch Schätzungen nach oben korrigiert und versprechen den Bedarf des 21. Jahrhunderts decken zu können. Diese Schätzungen sind jedoch umstritten und unsicher [2].

Die Endlichkeit des zur Verfügung stehenden Erdöls und der große Anteil an umweltschädlichen Treibhausemissionen geben Anlass für die Erforschung erneuerbarer Energiequellen als Alternative. Umweltkatastrophen, ausgelöst durch Erdölexposition, steigende Preise für fossile Treibstoffe und der Wunsch nach Rohstoffunabhängigkeit und nachhaltiger Mobilität bekräftigen dieses Vorhaben. Bis zum 1. Oktober 2020 gibt die österreichische Kraftstoffverordnung (BGBl. II Nr. 398/2012) vor, 8,45 % (gemessen am Energiegehalt) aller Otto- und Dieselmotoren durch Biotreibstoffe zu ersetzen [3].

Biotreibstoffe der ersten Generation (Bioethanol, Fettsäuremethylester) werden seit Jahren in vielen Ländern den fossilen Treibstoffen beigemischt. Nachteile wie geringere Alterungsbeständigkeit, höhere Wasserlöslichkeit, niedrigere Heizwerte (1 L Bioethanol ersetzt 0,65 L Benzin) und das „Teller oder Tank“ Problem werden dadurch hervorgerufen [4]. Die Herausforderung liegt in der Herstellung von Biotreibstoffen aus „non-food“ Biomasse, wie z.B. aus Algen oder Lignocellulose. Die großen Holzbestände (40 % der Landfläche der 27 EU Staaten, rund 178 Millionen Hektar) stellen eine nachhaltige Kohlenwasserstoff Ressource dar [5].

Seit Juli 2012 wandelt eine von der Firma *BDI-BioEnergy International AG* konzipierte Pilotanlage in Wien/Schwechat Biomasse wie Pellets und Stroh direkt in dieselartige Komponenten um. Die Kapazität beträgt 100 kg/h Biomasse [6].

1.1 Treibstoffe aus Lignocellulose

„Biomasse ist der einzige erneuerbare Rohstoff, der Kohlenstoff enthält und die einzige Alternative für fossile Rohölderivate“ [7].

Seit einigen Jahren wird in Zusammenarbeit mit der Firma *BDI* an der Herstellung von Biotreibstoffen zweiter Generation geforscht. Als Ausgangsmaterial wird Fichtenholz verwendet, das hauptsächlich aus den drei Biopolymeren- Lignin, Cellulose und Hemicellulose besteht.

Im Rahmen des *„Biomass Pyrolysis Refinery“* Projekts wird die Verflüssigung von Biomasse durch Flüssigphasenpyrolyse in zwei Teilschritten erforscht. Im ersten Verfahrensschritt, dem bioCRACK Prozess, wird die Biomasse im Pyrolysereaktor bei hoher Temperatur mit einem schweren Trägeröl pyrolysiert [6]. Es entstehen eine nicht kondensierbare Gasphase, flüssiges Pyrolyseöl und feste Pyrolysekohle. Ein großer Vorteil des eingesetzten Trägeröls ist, dass es als Zwischenprodukt bei der Rohölraffination anfällt und bei der Flüssigphasenpyrolyse für die Erzeugung von stark nachgefragtem Diesel verwendet werden kann [6].

Die Anteile an entstehenden Pyrolyseprodukten hängen von vielen Faktoren ab z.B. von der Verweilzeit, Reaktionstemperatur, Reaktortyp und der Beschaffenheit des Trägeröls. Bislang konnten 10-50 Gew. % der eingesetzten Biomasse mit dem Trägeröl direkt zu Pyrolyseöl umgesetzt werden [8]. Das Pyrolyseöl besteht aus mehr als 300 verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen und setzt sich aus einem apolaren und einem polaren Anteil zusammen. Der apolare Anteil (etwa 15 Gew. % der eingesetzten Biomasse) kann nach geltender Norm EN590 mit bestehenden Anlagen direkt zu Biotreibstoffen weiterverarbeitet werden [6].

Je nach Bedingungen verbleiben bei der Flüssigphasenpyrolyse etwa 20-50 Gew. % der eingesetzten Biomasse als feste biogene Pyrolysekohle im Reaktor [9].

Die Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz wird im Detail unter anderem von Schwaiger [10] und Pieber [11] beschrieben.

Zur Erhöhung der Effizienz des Prozesses und der Gesamtausbeute an raffinerbaren Produkten werden die Pyrolysekohle und das polare Pyrolyseöl im zweiten Verfahrensschritt aufgearbeitet (bioBOOST).

Abbildung 1 veranschaulicht das Schema des „Biomass Pyrolysis Refinery“ Projekts.

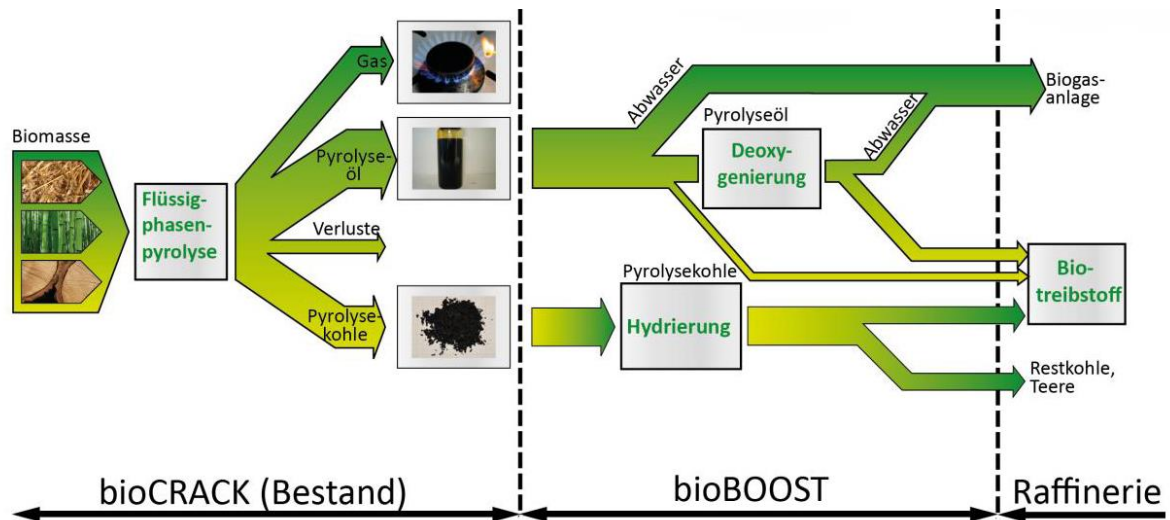


Abbildung 1: „Biomass Pyrolysis Refinery“ [9]

Die Veredelung des polaren Pyrolyseöls (Hydrodeoxygenierung) wird von Pucher [12] beschrieben und wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Die Aufbereitung von biogener Pyrolysekohle wird von Feiner [9] beschrieben und stellt den Ausgangspunkt für die Überlegungen dieser Masterarbeit dar. Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten der Pyrolysekohle mit fossiler Braunkohle [8] wird laut Feiner [9] auf das Wissen der Verflüssigung von fossiler Kohle zurückgegriffen. Für die Verflüssigung von Pyrolysekohle gibt es bislang keine Literatureinträge.

2 Fossile Kohleverflüssigung

Die ersten Entwicklungen zur direkten und indirekten Verflüssigung von Kohle stammen aus Deutschland während den 1920er und 30er Jahren. Das Ziel war die Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus fossiler Kohle [13].

Bereits 1911 demonstrierte der deutsche Chemiker *Bergius* die Umwandlung von Steinkohle in flüssige Produkte. Sein 1913 patentiertes Verfahren lieferte „aus 100 kg Steinkohle und 40 kg Schweröl (das aus dem Prozess stammte) unter Zusatz von 5 kg Eisenoxid und 5 kg Wasserstoff bei 120-150 atm und 450 bis 480 °C etwa 30 kg Leichtöle und 50 kg Schweröle und Asphalt, neben 20 kg Gas, hauptsächlich Methan und Ethan“ [14].

Aufbauend auf das Verfahren von *Bergius* wurde von *I.G. Farbenindustrie* im Jahre 1927 in Leuna (Sachsen-Anhalt, Deutschland) weltweit die erste großtechnische Anlage zur direkten Verflüssigung von Kohle errichtet. Die erste industrielle Anlage zur indirekten Verflüssigung wurde von *Ruhrchemie* 1936 nach dem Fischer-Tropsch Verfahren ausgelegt. Weitere Produktionsstätten wurden zu dieser Zeit in England, Südafrika, Frankreich, Korea und den USA in Betrieb genommen. In den Kriegsjahren 1943/44 synthetisierten im deutschen Reichsgebiet insgesamt 21 Verflüssigungsanlagen, 12 direkt und 9 indirekt, etwa 4,6 Millionen Tonnen flüssige Treibstoffe aus fossiler Kohle. Mit Ende des zweiten Weltkrieges und spätestens Mitte der 1960er Jahre wurden die Verflüssigungsanlagen mehrheitlich eingestellt. Der damals niedrige Rohölpreis verdrängte die im Vergleich unwirtschaftlichen Technologien. Einzig in Südafrika wird seit 1955 durchgehend Kohle indirekt verflüssigt [13],[14].

Umgekehrt hat der in den letzten Jahren steigende Rohölpreis die Kohleverflüssigung wieder belebt. Aktuell werden in China, Südafrika und den USA die Kohlevorkommen teils indirekt zu Treibstoffen verflüssigt. In Südafrika produzieren drei indirekte Verflüssigungsanlagen etwa 20000 m³ flüssige Treibstoffe pro Tag und decken damit rund 30 % des nationalen Treibstoffbedarfs ab [13],[15].

Weltweit werden seit 2008 nur in der Volksrepublik China (innere Mongolei) etwa 7000 Tonnen Kohle pro Tag in einer direkten Verflüssigungsanlage der *Shenhua Group* zu Treibstoffen verarbeitet [16].

2.1 Kohlearten

Die Zusammensetzung fossiler Kohle variiert nach ihrer Herkunft und ihrem Alter, weshalb die Einsatzbarkeit der Kohlesorten zur indirekten und direkten Verflüssigung unterschiedlich ist. International wird Kohle in der Literatur nicht einheitlich eingeteilt. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale sind Energiegehalt, Vitrinitreflexion, Wassergehalt, elementare Zusammensetzung und der Anteil an flüchtigen Komponenten. Prinzipiell besteht Kohle aus polykondensierten Aromaten, wobei die Struktur vom Inkohlungsgrad abhängt. Abbildung 2 zeigt eine Einteilung fossiler Kohlesorten nach physikalischen Eigenschaften [1],[13].

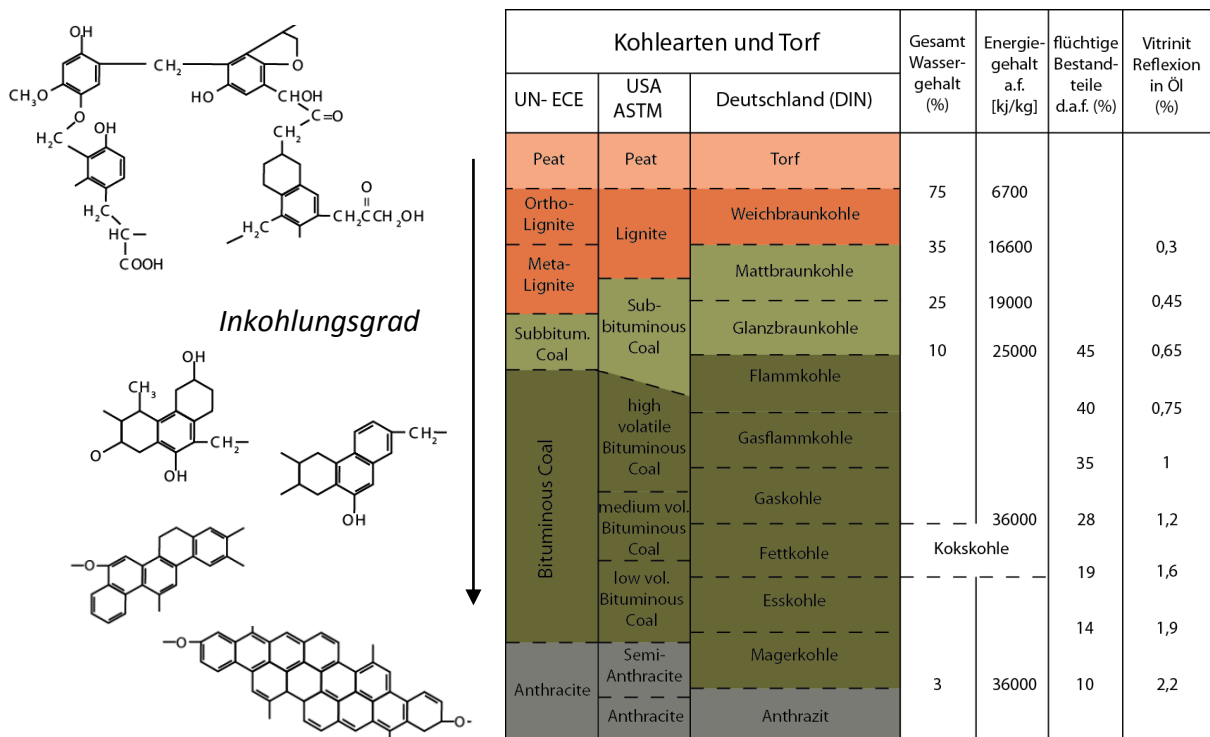


Abbildung 2: Einteilung Kohle [1]

Für die indirekte Verflüssigung eignen sich Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad besser. Sie enthalten weniger Heteroatome, wie S, O, N, die bei der indirekten Verflüssigung als Unreinheiten abgetrennt werden müssen. Für die direkte Verflüssigung eignen sich Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad besser. Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad weisen regelmäßige aromatische Strukturen auf und diese homogenen, wasserstoffarmen Verbindungen sind thermisch schwerer aufzubrechen als heterogene Strukturen [17].

2.2 Indirekte Kohleverflüssigung

Die Fischer-Tropsch Synthese ist ein aus dem Jahr 1926 nach *Fischer F.* und *Tropsch H.* patentiertes, heterogenkatalytisches Verfahren zur Kohleverflüssigung [13].

Dabei reagiert das aus Kohle, Wasserdampf und Sauerstoff hergestellte Synthesegas (ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) in weiteren Verfahrensschritten zu einem breiten Spektrum gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe. Verschiedene Prozessführungsarten und Modifikationen wurden im Laufe der Jahre aufbauend auf das zugrunde liegende Fließbild adaptiert (Abbildung 3) [13].

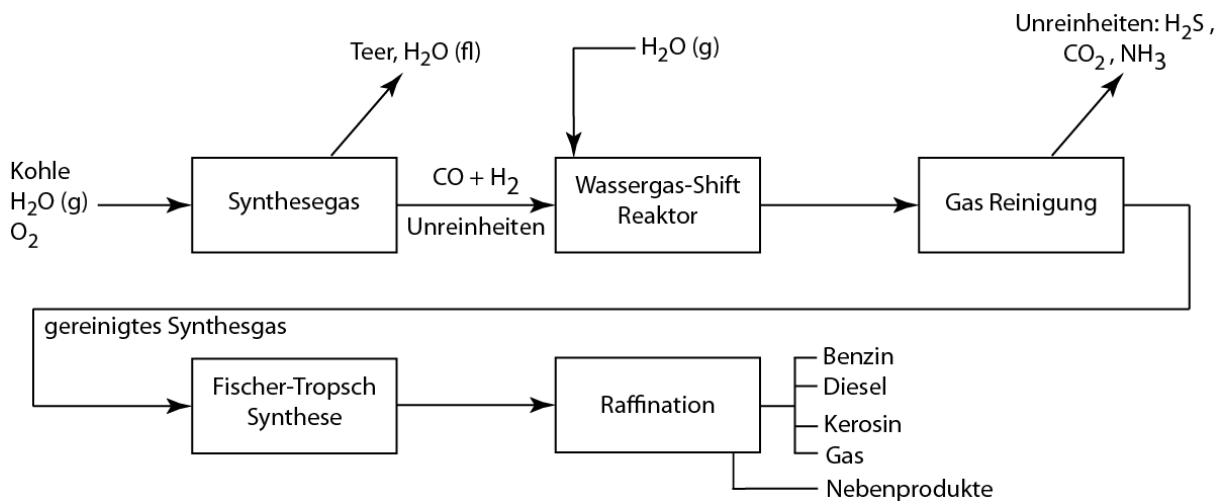


Abbildung 3: Fließbild indirekte Kohleverflüssigung [13]

Bei der Synthesegasherstellung besteht eine thermische Ausgewogenheit zwischen endothermen und exothermen Reaktionen. Als Reaktionsbedingungen werden Temperaturen von 450 °C bis 1420 °C und Drücke von 1 atm bis $4,5\text{ MPa}$ genannt [13]. Teere und Wasser werden im ersten Schritt abgetrennt. Die Formeln 1-7 zeigen die Reaktionsgleichungen und Standardreaktionsenthalpien zur Synthesegasherstellung [18].

<u>Vergasung</u>	<u>ΔH [kJ/mol]</u>	
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	135	(1)
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	96	(2)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	137	(3)
<u>Verbrennung</u>		
$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO$	-110	(4)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393	(5)
<u>Verflüchtigung</u>		
<i>Kohle \rightarrow Koks + flüchtige Komp.</i>		
<u>Wassergas-Shift</u>		
$CO + H_2O (g) \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-38	(6)
<u>Methanisierung</u>		
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-217	(7)

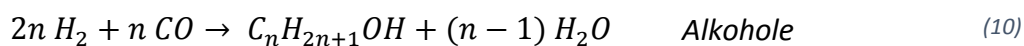
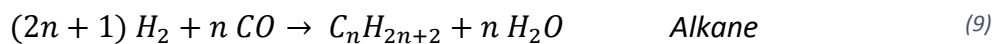
Im Wassergas-Shift Reaktor wird mit zusätzlichem Wasserdampf das Verhältnis von H_2 zu CO eingestellt. Über die reversible Wassergas-Shift Reaktion (Formel 6) werden die Anforderungen an das Synthesegas kontrolliert, wobei die verwendeten Katalysatoren gegen Vergiftung durch schwefelige Komponenten resistent sein sollen. Als Katalysatoren werden Chrom-Eisenoxide oder Zink- bzw. Kupfer-Chromoxide genannt [18].

Im Gasreinigungsschritt werden Unreinheiten wie H_2S , NH_3 und CO_2 durch Wasserwäsche, Zyclone oder durch Absorption abgetrennt. Für die selektive H_2S Abtrennung wird auch der *Claus* Prozess vorgeschlagen [13].

Für die folgende Fischer-Tropsch Synthese ist eine hohe Gasreinheit erforderlich, wobei das obere Limit für Schwefel bei 1 ppmv liegt. Eine höhere Konzentration, kann verwendete Katalysatoren vergiften. Als Katalysatoren werden auf Eisen basierende, mit Kalium und Kupfer dotierte, genannt [13]. Das gereinigte Synthesegas wird bei der Fischer-Tropsch Synthese nicht selektiv zu einer Mischung aus Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren umgesetzt. Für die auftretenden Reaktionsmechanismen wird angenommen, dass die Syntheseprodukte schrittweise durch Kohlenstoffaddition zu

Kohlenstoffketten anwachsen bzw. diese durch Addition von Wasserstoffatomen auch wieder abbrechen, ähnlich einer Polymerisationsreaktion. Die Kohlenstoffverbindungen reichen von C=1 bis C=100. Die Ausbeute an verschiedenen Molekülgruppen hängt stark von der Synthesetemperatur ab. Es wird zwischen *Low Temperature Fischer-Tropsch* bei 220-250 °C und *High Temperature Fischer-Tropsch* Synthese bei 330-350 °C unterschieden. Bei Temperaturen um 250 °C entstehen vordergründig langkettige, wachsartige Komponenten und Diesel, bei Temperaturen um 350 °C Benzin und leichte Olefine. Das Benzin zu Diesel Verhältnis kann von 80:20 bis 20:80 variieren [13].

Die Formeln 8 bis 10 zeigen die Reaktionsgleichungen für die Entstehung von Olefine, Alkane und Alkohole, wobei n von der Temperatur, dem Druck, der Synthesegaszusammensetzung und dem Katalysator abhängt [13].



Für die Einsetzbarkeit als Treibstoffe müssen die Produkte der Fischer-Tropsch Synthese noch in einer Raffinationsstufe veredelt werden. Die synthetisch gewonnenen Benzin und Diesel-Fractionen mit hohen Octan- und Cetanzahlen sind frei von Schwefel (<10 ppm) und Aromaten (<1 Gew. %). Am Vertriebssystem oder an bestehenden Motoren sind keine Modifikationen erforderlich. Als großer Nachteil der indirekten Kohleverflüssigung gilt der große apparatebauliche Aufwand mit den einhergehenden hohen Kosten [15],[13].

2.3 Direkte Kohleverflüssigung

Die direkte Kohleverflüssigung ist die effizienteste Art, Kohle zu verflüssigen [13]. Im Gegensatz zur indirekten Kohleverflüssigung entfallen Zwischenschritte und die Herstellung des Synthesegases. Es muss jedoch Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden. Die Kohle wird direkt zu gasförmigen, destillierbaren/flüssigen und nicht destillierbaren Produkten umgesetzt [17]. Seit der industriellen Umsetzung dieser Technologie waren alle bestehenden

Prozesse einstufig ausgelegt, wurden aber nach Ende der ersten Ölkrise 1973 mehrheitlich auf zwei bzw. mehrere Verflüssigungsstufen ausgebaut. Der Unterschied zwischen einstufiger und mehrstufiger Prozessführung liegt in der Aufteilung der Verflüssigungsreaktionen auf zwei bzw. mehrere Reaktoren. In der ersten Stufe steht das Lösen und Verflüssigen der Kohle zu einer hochmolekularen Flüssigkeit im Vordergrund. Hierzu wird kein oder ein wenig aktiver Katalysator (Wegwerfkatalysator) verwendet. Ab der zweiten Stufe wird diese Flüssigkeit mit einem im Vergleich hoch aktiven Katalysator weiter hydriert und gecrackt. Bei einstufiger Prozessführung fallen diese Schritte zusammen. Tabelle 1 fasst namhafte Prozesse zusammen.

<i>einstufig</i>	<i>zweistufig</i>
Kohleöl (Ruhrkohle, Deutschland)	Catalytic Two-stage Liquefaction (HTI, USA)
NEDOL (NEDO und NCOL, Japan)	HTI Coal (HTI, USA)
H-Coal (HRI, USA)	Brown Coal Liquefaction (NEDO und NBCL, Japan)
Exxon Donor Solvent (Exxon, USA)	Lummus ITSL (Lummus Crest, USA)
SRC-I und SRC II (Gulf Oil, USA)	Kerr- McGee ITSL (Kerr-Mcgee, USA)
Imhausen high-pressure (Deutschland)	Liquid Solvent Extraction (British Coal Corporation, UK)
Conoco zinc chloride (Conoco, USA)	Amoco CC- ITSL (Amoco, USA)

Tabelle 1: Übersicht Prozesse, direkte Kohleverflüssigung [13]

Abbildung 4 zeigt das vereinfachte, zugrundeliegende Fließbild zur direkten Kohleverflüssigung.

Eine Mischung aus gemahlener, getrockneter Kohle und einem Solvent bzw. Trägermedium gelangt über einen Vorheizer in den Reaktorraum. Dort reagiert die Mischung katalytisch mit Wasserstoff bei Temperaturen um 400-470 °C und Drücken von 12-30 MPa (einstufig oder mehrstufig). Die Reaktortemperatur kann über inertes Gas konstant gehalten werden. Die Reaktionsprodukte werden gekühlt und zu gasförmigen, festen/nicht destillierbaren und flüssigen/destillierbaren Produkten getrennt. Als Trennmethoden werden Filtration, Zentrifugation, Fliehkraftabscheidung oder Destillation genannt [13].

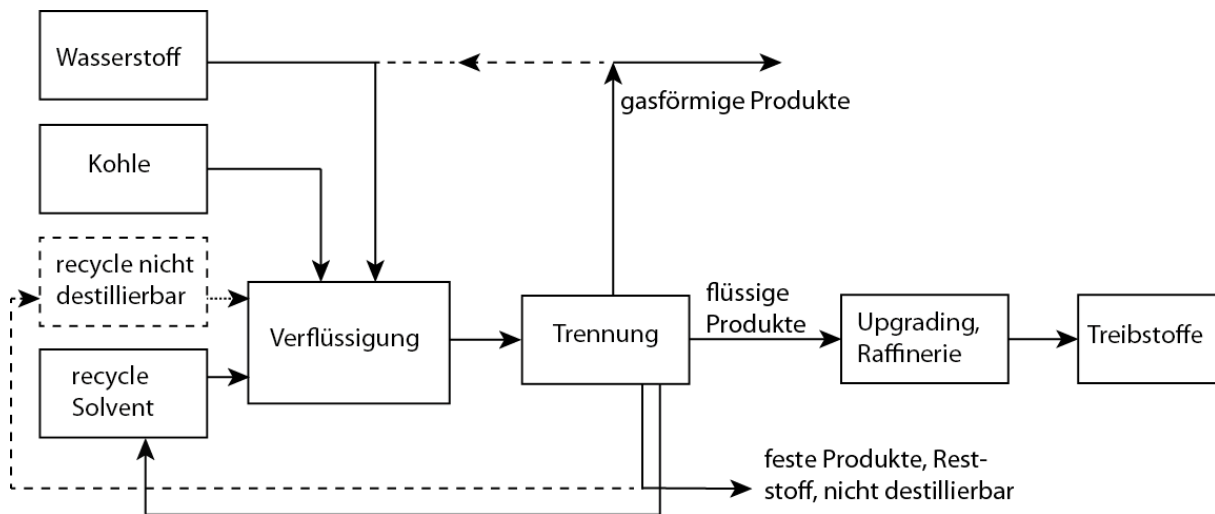


Abbildung 4: Fließbild direkte Kohleverflüssigung [13]

Die Auftrennung der Produkte sorgt bei der Umsetzung in den industriellen Maßstab für Probleme und kann die Effizienz des Gesamtprozesses mindern. Die nicht destillierbaren Produkte und das Solvent können als Recycle Ströme in den Reaktor rückgeführt werden. Die festen Rückstände und Teile der Gasphase können zur Wärmegeneration und Wasserstoffgewinnung wieder verwertet werden. Die Ausbeute an flüssigen Produkten nach der Auftrennung kann über 50 %, bezogen auf die eingesetzte Kohle (aschefrei und trocken) betragen. Für die Veredelung der flüssigen Produkte und Abspaltung von Heteroatomen (z.B. O, S, N, Metalle) werden im Upgrading Schritt Techniken aus der Erdölindustrie angewendet. Die Raffination dieser flüssigen Produkte ermöglicht die Produktion von Treibstoffen [13].

2.3.1 Mechanismen der direkten Kohleverflüssigung

Durch thermische Belastung der Kohle entstehen Bruchfragmente, die mit Wasserstoff zu kleineren Kohlenwasserstoffmolekülen in der Größe von C=5 bis C=20 stabilisiert werden sollen. Großen Einfluss auf die Ausbeute flüssiger Produkte haben Verweilzeit, Durchmischung, Wasserstoffdruck, Temperatur, das Solvent, der verwendete Katalysator und der Inkohlungsgrad. Die Vorbehandlung der Kohle durch Mahlung, Trocknung und Quellung

in einem Lösungsmittel haben ebenfalls Einfluss auf die Produktausbeute [19]. Die inhomogene Struktur von Kohle und die Varietät an Reaktionsmechanismen (Spaltung, (Re-)Hydrierung, Isomerisierung, Polymerisierung, Kondensation, Abspaltung von Heteroatome) erschweren eine genaue Beschreibung der Vorgänge während der Verflüssigung.

Abbildung 5 zeigt das Grundprinzip der thermischen Bruchreaktionen und der Stabilisierung mit Wasserstoffmolekülen. Je nach Bindungsart müssen lokal unterschiedliche Energien aufgewendet werden. So sind z.B. C=C Bindungen schwerer zu brechen als H-H, C-S oder C-H Bindungen [9]. Die Wasserstoffverfügbarkeit und die Bildungsgeschwindigkeit von Bruchstücken mit freien Radikalen spielen eine wesentliche Rolle. Bei zu geringer Wasserstoffverfügbarkeit können die Moleküle nicht stabilisiert werden und es kommt zur Re-Polymerisation der Moleküle (Verkokung, Verteerung, Kondensation) [10],[13].

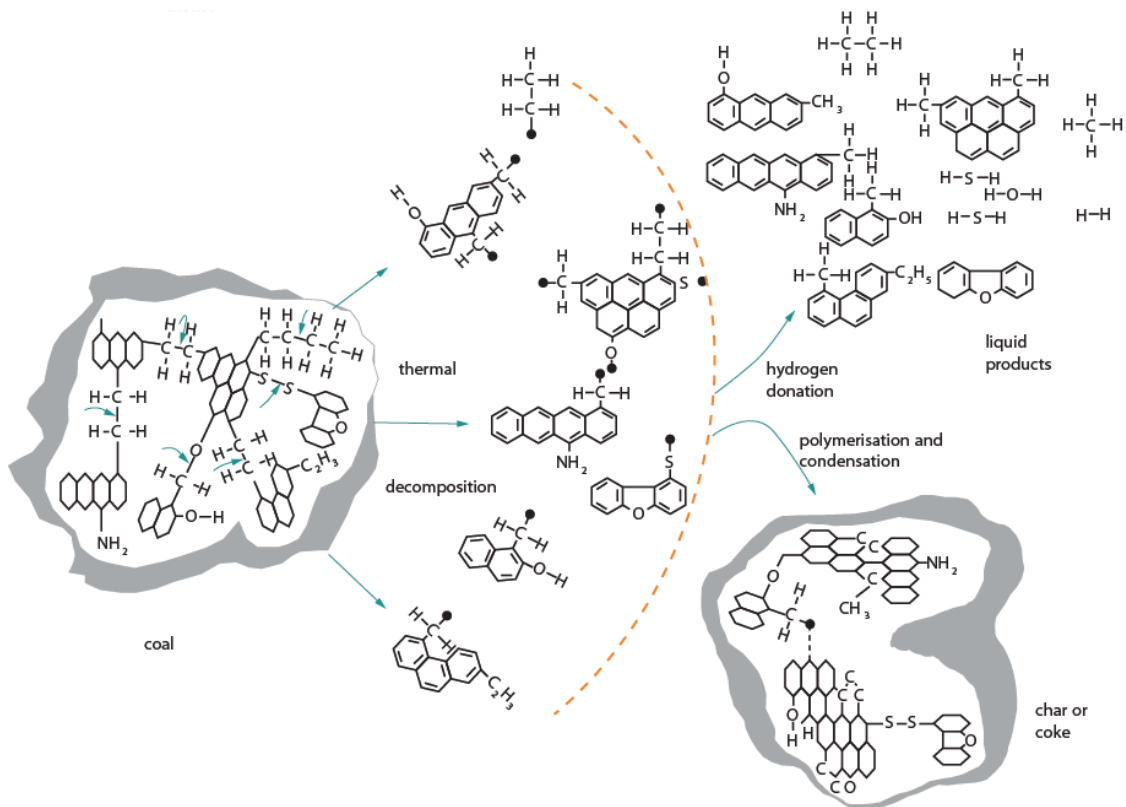
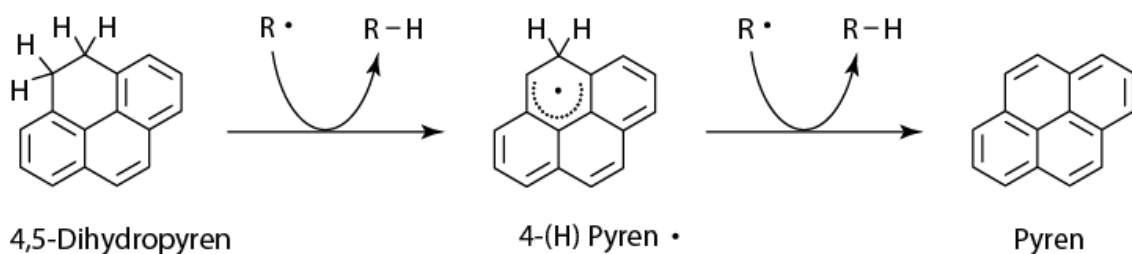


Abbildung 5: direkte Kohleverflüssigung, thermisches Brechen [13]

Als Wasserstoffspender bzw. Donoren können das Trägermedium, die Kohle selbst oder gasförmiger Wasserstoff fungieren, wobei das Trägermedium besonders wichtige Aufgaben als Wärmeträger, Transportmedium und Wasserstoffquelle übernimmt. Geeignet sind partiell hydrierte aromatische Verbindungen, die bei bestimmten Bedingungen Wasserstoff zur Verfügung stellen können. Beispiele sind 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), 9,10-Dihydrophenanthren oder 4,5-Dihydropyren [13]. Die Donor-Reaktivität nimmt mit der Anzahl kondensierter Ringe zu [19]. Gesättigte aromatische Moleküle wie Decahydronaphthalin (Decalin) eignen sich nicht als Wasserstoffdonoren, sie sind weniger aktiv. Selbst diese stabilen Trägermedien sind bei Verflüssigungsbedingungen Nebenreaktionen wie Cracking-, Isomerisierungs- und Polymerisationsreaktionen ausgesetzt und verändern ihre Struktur [20].

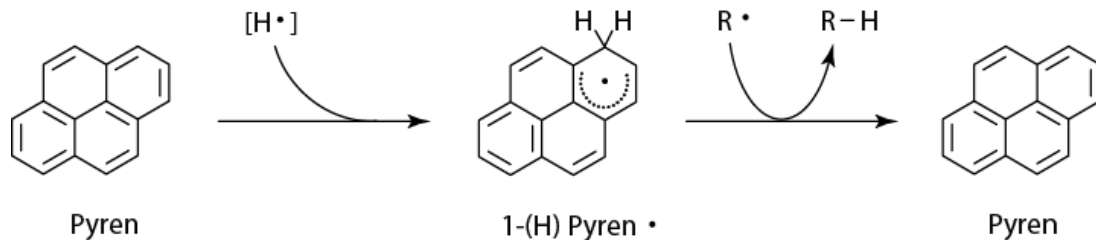
Die Pyrolyse von Tetralin bei 450 °C zeigt, dass bei veränderlicher Reaktionszeit (60 bis 300 min.) die Menge und Anzahl an Degradierungsprodukten variiert. Neben dem Haupt-Dehydrierungsprodukt Naphthalin entstehen auch Produkte wie 1,2-Dihydronaphthalin, 1-Methylindan, n-Butylbenzen, Inden, Decalin, Toluol, Ethylbenzen, Styrol und n-Propylbenzen. Gasförmige Degradierungsprodukte wie Wasserstoff, Methan, Ethen und Propen wurden erst nach langer Pyrolysezeit (300 min.) nachgewiesen [21].

Folgende Mechanismen laufen bei der Stabilisierung von Bruchfragmenten ab und zeigen die gesonderte Stellung des Trägermediums. Dabei wird angenommen, dass das Trägermedium in die Poren der Kohlepartikel diffundieren kann. Am Beispiel 4,5-Dihydropyren spaltet bei Mechanismus 1, dem sogenannten „Hydrogen Donation“-Schritt, das Trägermedium schrittweise Wasserstoff ab, stabilisiert Bruchstücke mit freien Radikalen und wird zu Pyren reduziert [17].



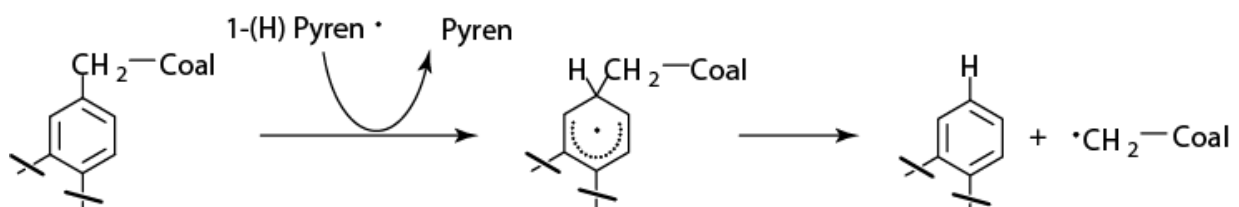
Mechanismus 1: Beispiel 4,5 Dihydropyren [17]

Bei Mechanismus 2, dem sogenannten „Hydrogen Shutteling“, nimmt Pyren ein Wasserstoffatom auf und transportiert bzw. stabilisiert damit ein freies Bruchradikal. Das Wasserstoffatom soll dabei aus der Gasphase stammen [17].



Mechanismus 2: „Hydrogen Shutteling“ Beispiel Pyren [17]

Mechanismus 3 wird als „Radical Hydrogen Transfer“ (RHT) bezeichnet, bei dem das Wasserstoffatom vom Trägermedium abgegeben wird und sich an die Ipso Position der Kohlematrix bindet. Dadurch werden kleinere Moleküle von der Kohlestruktur abgetrennt und die starken $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Alkyl}}$ Bindungen gebrochen [17].



Mechanismus 3: „Radical Hydrogen Transfer (RHT)“ Beispiel 1-(H) Pyren [17]

Abbildung 6 zeigt die möglichen Reaktionswege zur Bildung flüssiger Produkte. Die Kohlebruchstücke können direkt zu flüssigen Produkten umgewandelt werden aber auch über Umwege. Asphaltene bzw. Prä-Asphaltene sind nicht destillierbare, großkettige Zwischenprodukte, die zu flüssigen Produkten weiter verflüssigt werden sollen. Die Molekülgröße und Strukturen von Prä-Asphaltene und Asphaltene hängen von der Kohlensorte ab und ändern sich über der Verweilzeit im Reaktor. Bei langen Verweilzeiten im Reaktor reduziert sich neben

deren mittlerer Molmasse die Konzentration an polaren, funktionellen Gruppen. Die Aromatizität erhöht sich dabei mit der Verweilzeit [13],[22].

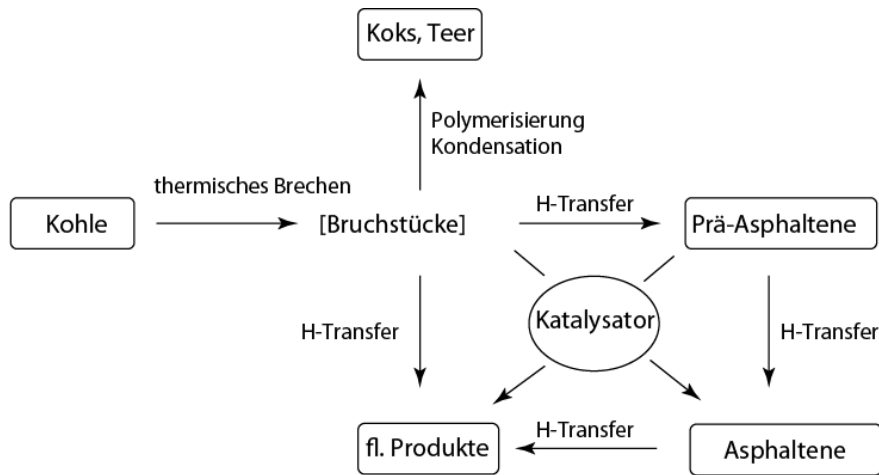


Abbildung 6: Verflüssigungswege [17]

2.3.2 Katalysatoren zur direkten Kohleverflüssigung

Die Verwendung von Katalysatoren bei der direkten Kohleverflüssigung ist essentiell. Ohne bzw. einem wenig aktiven Katalysator konvertiert die Kohle zu einer hochmolekularen Flüssigkeit, (das sogenannte *Kohleöl* bzw. *Coal Liquids*) die nicht destillierbar ist und bei Raumtemperatur auch fest sein kann (erste Stufe bei zweistufiger Prozessführung). Für höhere Produktausbeuten sind katalytische Reaktionen erforderlich. Durch den Einsatz von Katalysatoren kann auch teurer Wasserstoff wirtschaftlicher genützt werden [13].

Die Hauptaufgabe des Katalysators ist molekularen Wasserstoff aus der Gasphase zu aktivieren und somit einen Wasserstoff-Transfer für die Reaktionen zu gewährleisten. Dadurch kann die Wasserstoff Konzentration in der Reaktionsmischung hoch gehalten werden. Weiters können Heteroatome wie O, S, N nur durch Katalysatoren selektiv entfernt werden. Zusätzlich kann durch einen Katalysator die Wasserstoffabgabe des Trägermediums beeinflusst werden und Polymerisationsreaktionen können gedämpft werden [17].

In der ersten Stufe, die Verflüssigung bzw. das Lösen von Kohle, sind fein dispers verteilte Katalysatoren gut geeignet. Fein dispers verteilte Katalysatoren weisen eine geringe interne

Porosität auf, haben aber ihre aktiven Zentren direkt an der Partikeloberfläche positioniert. Diese aktiven Zentren sind somit auch für größere Kohlepartikel zugänglich. Der Nachteil disperser Katalysatoren liegt in der schwierigen Wiedergewinnung. Über eine Vielzahl an Katalysatoren wurde bislang berichtet. Die Sulfide, Oxide und Halogene von Molybdän, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Zinn, Wolfram sind für Hydrier- und Cracking-Anwendungen aktiv und werden als „Wegwerfkatalysatoren“ bezeichnet [17]. Mineralische Anteile in der Kohle vermögen ebenfalls eine katalytische Wirkung auf die Verflüssigung zu haben [19]. Hoch aktive, jedoch teure Katalysatoren wie Palladium, Ruthenium und Platin, kommen bei der Kohleverflüssigung nicht zum Einsatz [13].

In der zweiten Stufe wird das hochmolekulare *Kohleöl* in Wirbelschicht- oder Festbettreaktoren mit gestützten Katalysatoren zu destillierbaren Produkten weiter gecrackt und hydriert. Die aktiven Zentren sind dabei an der Oberfläche eines porösen Stützkörpers verteilt. Zum Einsatz kommen Katalysatorpellets aus Co-Mo/ γ -Al₂O₃ und Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, die nur in sulfidierter Form hoch aktiv sind [9].

3 Verflüssigung von Pyrolysekohle

In Anlehnung an die direkte Kohleverflüssigung wird von Feiner [9] die Verflüssigung von biogener Pyrolysekohle erforscht.

Die Pyrolysekohle ist ein festes Produkt aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse. Der obere Heizwert von Pyrolysekohle (27,3 MJ/kg) ist vergleichbar mit dem von Steinkohle [8].

Abbildung 7 zeigt die elementare Zusammensetzung (absolut trocken) in Gew. %. Der Sauerstoff- und Aschegehalt werden zusammengefasst.

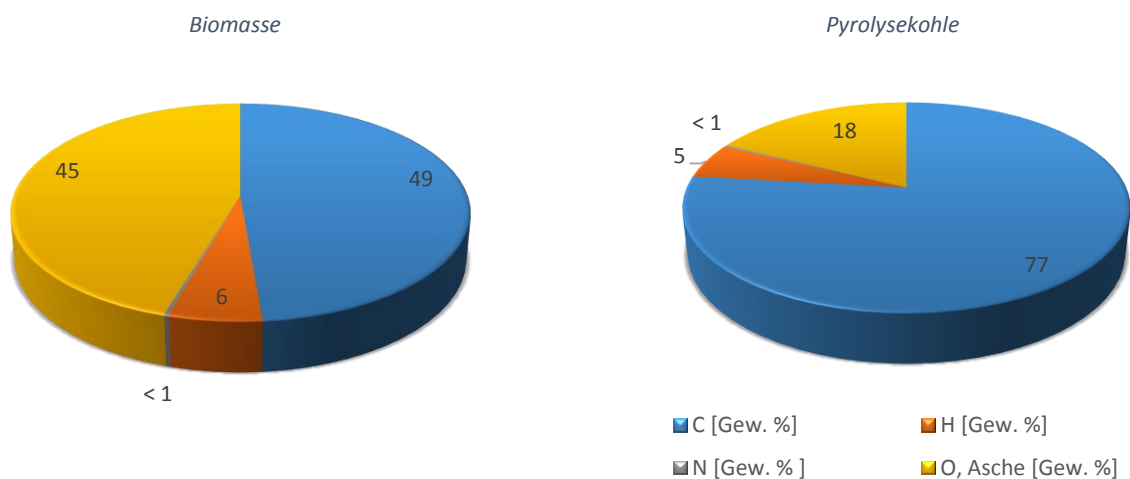
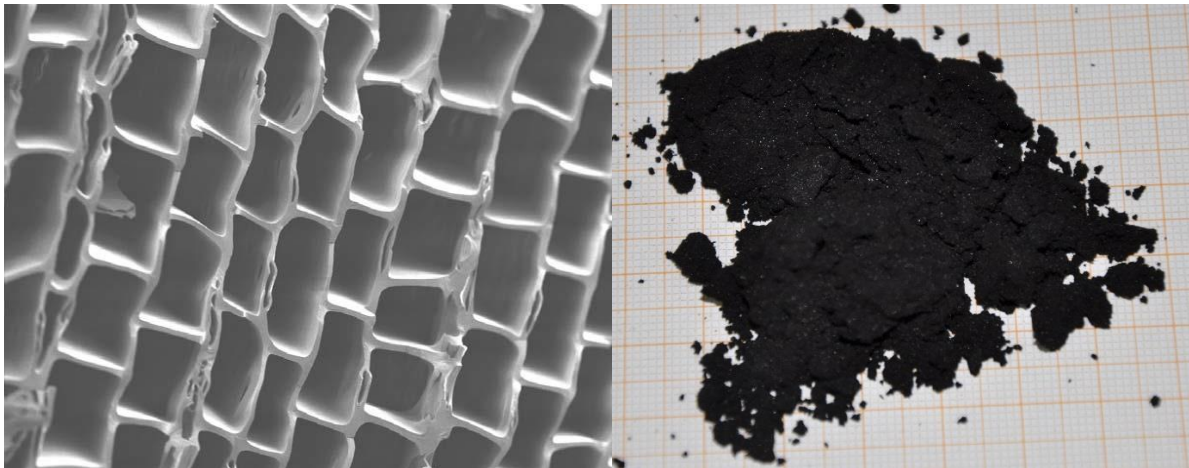


Abbildung 7: Elementare Zusammensetzung Biomasse (links), Pyrolysekohle BCH 1 (rechts)

Im Vergleich zur elementaren Zusammensetzung von Biomasse wird der Sauerstoffanteil durch Flüssigphasenpyrolyse von 45 Gew. % auf 18 Gew. % reduziert (Aschegehalt bleibt konstant), der Kohlenstoffanteil wird dabei von 49 Gew. % auf 77 Gew. % erhöht. Die Pyrolysekohle enthält Schwefelanteile von < 0,02 Gew. % [8].

In Abbildung 8 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM) von Pyrolysekohle, dass die Fibrillen, hauptsächlich bestehend aus Cellulose und Hemicellulose, bei der Flüssigphasenpyrolyse aus dem Holzverbund herausgelöst werden. Die Strukturen der Mittellamelle und der Primärwand können bei der Flüssigphasenpyrolyse nicht abgebaut bzw. zerstört werden. In diesen Wänden wird ein hoher Rest-Lignin Gehalt erwartet [10].



50µm

Abbildung 8: REM Aufnahme Pyrolysekohle [10]

Abbildung 9: Pyrolysekohle gemahlen, 200 µm

Abbildung 9 zeigt die gemahlene und getrocknete Pyrolysekohle. Die Pyrolysekohle BCH1 stammt aus der Pilotanlage Wien/Schwechat (BCH1, 2013 02 20, 12:00h) und wurde bei der Firma *BDI* in einer *Soxleth* Apparatur mit Hexan vorextrahiert, um Lösungsmittelrückstände aus den Poren zu entfernen.

Zur Einsatzvorbereitung wird die Pyrolysekohle in einem Vakuumtrockenschrank über mehrere Stunden getrocknet, in einer Zentrifugalmühle auf eine Korngröße von $< 200 \mu\text{m}$ zerkleinert und vor dem Einsatz wiederholt getrocknet. Bei den Versuchen wird Tetralin als Trägermedium eingesetzt, das bei Verflüssigungsbedingungen Wasserstoff zur Verfügung stellen kann. Tetralin wird vor allem aus Gründen der Wirtschaftlichkeit eingesetzt. Gleiche Mengen anderer potentieller Trägermedien kosten das 40 fache und mehr.

Die Pyrolysekohle reagiert in einem gerührten Batchreaktor unter Wasserstoffatmosphäre zu gasförmigen, flüssigen und festen Produkten. Die flüssigen Produkte sollen für die Aufarbeitung in einer Raffinerie geeignet sein. Der feste Rückstand wird nach einer Extraktionsroute [9] in seine löslichen Bestandteile fraktioniert. Die gasförmigen Produkte sollen mengenmäßig einen möglichst geringen Anteil ausmachen. Der Einfluss von Verweilzeit, Wasserstoffdruck, Temperatur und der Einsatz von Katalysatoren wird in der Arbeit von Feiner [9] beschrieben. Kohleumwandlungen an die 100 % werden erreicht.

3.1 Aufgabenstellung

Bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle wird Tetralin als Trägermedium eingesetzt, das durch Wasserstoffabgabe bis zu 30 Gew. % zu Naphthalin reagiert. Die Reaktionsmechanismen aus der direkten Kohleverflüssigung (2.3.1) zeigen, dass aromatische Trägermedien bei Verflüssigungsbedingungen *in-situ* hydriert und dehydriert werden können. Auf Naphthalin trifft dieser Hydrierungs- Dehydrierungszyklus unter Kohleverflüssigungsbedingungen kaum zu [13],[19]. Laut dem Naphthalin-Tetralin-Wasserstoff Gleichgewicht (Diagramm 1) liegt bei diesen Bedingungen das Gleichgewicht bei Tetralin [19].

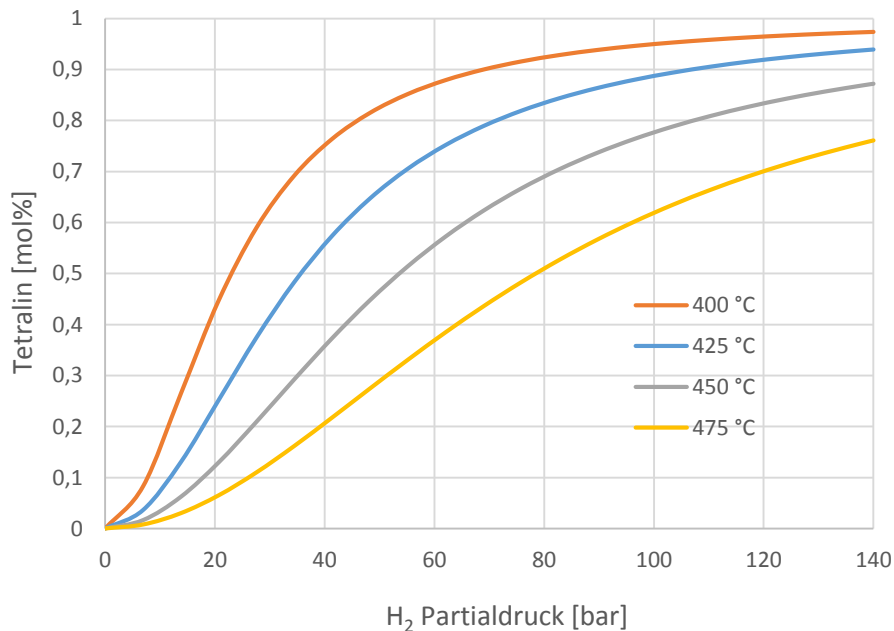


Diagramm 1: Tetralin-Naphthalin-Wasserstoff Gleichgewicht [19]

$$K_p = \frac{n_{(T)}}{n_{(N)} * (p_{H_2} + 3,30 * 10^{-4} * p_{H_2})} \quad (11)$$

$$\log(K_p) = -13,3689 + 7158,4/T \quad (12)$$

Die Formeln (11) und (12) zeigen Ansätze zur Berechnung der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p von Druck und Temperatur [19].

(T)	Tetralin	p_{H_2}	H ₂ Partialdruck [atm]
(N)	Naphthalin	T	Temperatur [K]
n	Stoffmenge [mol]		

In dieser Arbeit soll die Rückgewinnung von Tetralin durch Hydrierung von Naphthalin in einem Batchreaktor untersucht werden. Auf Basis statistischer Versuchsplanung soll mit dem Programm *JMP* der Einfluss von Temperatur, Druck und der Katalysatormenge dargestellt werden. Ein geeigneter Katalysator mit hoher Selektivität und ein Trägermedium sind für hohe Ausbeuten zu wählen. Die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind für die Reaktionen von Naphthalin zu Tetralin und weiter für Tetralin zu Decalin zu bestimmen.

Für die Verflüssigungsexperimente nach Feiner [9] sollen Möglichkeiten gefunden werden, wie die Regenerierung des Trägermediums in den bestehenden Verflüssigungsprozess eingebunden werden kann, ohne dabei den Erfolg der Verflüssigungsexperimente zu mindern.

4 Hydrierung von Naphthalin

Naphthalin ist der einfachste polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoff und kann stufenweise über Extraktionen und Destillationen aus Kohleteer bzw. Petroleum isoliert werden [23]. Bei Raumtemperatur ist Naphthalin ein weißer, kristalliner Feststoff.

Die partielle Hydrierung von Naphthalin ist bekannt und ergibt 5 mögliche Hydrierprodukte, von denen nur das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) und Decahydronaphthalin (Decalin) von technischer Bedeutung sind. Dihydro-, Hexahydro- und Octahydronaphthalin sind Zwischenprodukte und besitzen nur präparatives Interesse. Naphthalin kann mit 2 mol H_2 reversibel zu Tetralin und irreversibel weiter mit 3 mol H_2 zu den zwei Stereoisomeren cis- und trans-Decalin reagieren. Das Verhältnis von cis- und trans-Decalin variiert nach Versuchsbedingungen und Katalysatorselektivität. Tetralin und Decalin werden unter anderem als Lösungsmittel für Lacke, Harze und Fette verwendet. Abbildung 10 zeigt die exothermen Reaktionsgleichungen zur Hydrierung von Naphthalin [23] [24].

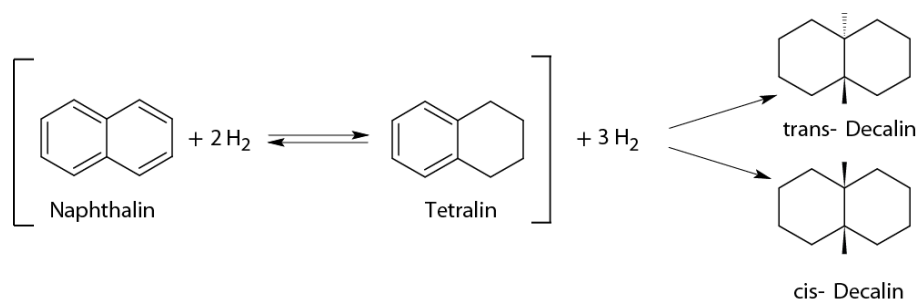


Abbildung 10: Reaktionsgleichung Naphthalin-Tetralin-Decalin

Aktuell wird in Tschechien, Deutschland, Japan und den USA Tetralin hergestellt. Der weltweite Bedarf beträgt etwa 10000 Tonnen jährlich [25].

Die *EC Erdölchemie* [26] schlägt die Hydrierung von Naphthalin unter Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 150-250 °C und Drücken von 1-20 [atm] vor. Als Trägermedium werden cyclische, paraffinische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Cyclopentan und Methylcyclopentan vorgeschlagen. Unter diesen Bedingungen wird die aromatische Struktur nicht gespalten, sodass sich unter den Reaktionsprodukten keine Benzolderivate befinden. Durch zweistufige Destillation des

Reaktionsproduktes kann das Trägermedium rückgewonnen und Tetralin mit hoher Reinheit abgezogen werden. Für hohe Selektivität findet die Hydrierung von Naphthalin heterogenkatalytisch bei niedrigerer Temperatur statt [26].

Die Hydrierung von Naphthalin kann als Flüssigphasen- oder Dampfphasenreaktion geführt werden. Die Selektivität von Tetralin und Decalin ist bei Flüssigphasenreaktion höher [23].

4.1 Katalysatoren für die Naphthalinhydrierung

Typische Anwendung finden Hydrierkatalysatoren bei der Reduzierung von Schwefel, Stickstoff und aromatischen Komponenten in Treibstoffen. Für Hydrierungen sind Elemente geeignet, die durch nicht vollständig aufgefüllte d-Orbitale einer Wasserstoff-Bindung zugänglich sind. Am besten geeignet sind Metalle wie Kobalt, Nickel, Rhodium, Ruthenium, Palladium und Platin, bei denen genau ein d-Orbital nicht aufgefüllt ist. Sind mehrere d-Orbitale nicht aufgefüllt, führt das nachteilig zu einer zu starken Wasserstoff-Bindung. Beispiele dafür sind Vanadium, Chrom, Niob, Molybdän, Tantal und Wolfram. Die Oxide dieser Metalle führen wiederum zu sehr guten Katalysatoreigenschaften. Als Stützkörper kann Al_2O_3 fungieren. Für Anwendungen mit schwefelhaltigen Komponenten werden sulfidierte Katalysatoren hergestellt [27] [28].

In der Literatur werden zur Hydrierung von Naphthalin neben edlen Metallen wie Platin und Ruthenium vor allem Nickel haltige Katalysatoren vorgeschlagen. Diese haben eine hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen und eine hohe Selektivität bezüglich den Produkten Tetralin und Decalin [24] [25] [31]. Hydrierungen mit „Red-Mud“ als Katalysator waren weniger erfolgreich [32].

Die Hydrierung von Naphthalin wird in dieser Arbeit mit aktiviertem Raney-Nickel als Katalysator untersucht. Raney-Nickel wurde 1926 als Alternativkatalysator zur Hydrierung von Pflanzenölen entwickelt. Er zählt zu den Schüttgutkatalysatoren, die sich durch große Oberflächen und hoher Porosität auszeichnen. Aus einer Nickel-Aluminium Legierung, die zu etwa aus 50 % Nickel und 50 % Aluminium besteht, wird mit einer Kaliumhydroxid Lösung das Aluminium herausgelöst. Es verbleibt ein Nickelgerüst, welches fein gemahlen wird und als Katalysator einsetzbar ist.

Durch zusätzliche Dotierung mit Metallen wie Chrom, Molybdän oder Eisen kann die Selektivität und Aktivität des Raney-Nickel Katalysator beeinflusst werden. Raney-Nickel bietet sich als preiswerte Alternative zu edleren Hydrierkatalysatoren an [33],[34].

4.2 Mechanismen der Naphthalinhydrierung

Die Bestimmung der Reaktionskinetik bei der Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen gestaltet sich als kompliziert und ist wenig erforscht. Die meisten Kinetik Untersuchungen solcher Systeme sind auf Reaktionspfade und Reaktivität reduziert. Quantitative Kinetik Modelle, die die Adsorptionsmechanismen von Reaktanden und Produkten beinhalten, sind rar [28].

Von [30] wurde die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin bei 100, 250 und 300 °C und Drücken von 5 bis 30 bar untersucht. Verwendet wurden ein sulfidierter Nickel-Molybdän/ Al_2O_3 Katalysator bzw. vorreduzierte Nickel/ Al_2O_3 und Ruthenium/ Al_2O_3 Katalysatoren. Dabei wurde bestätigt, dass bei der Flüssigphasen Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin die Reaktionskinetik durch das Langmuir-Hinshelwood Modell erfüllt wird.

Zur Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wurden die folgenden Punkte berücksichtigt [30]. Dabei wurde vorausgesetzt, dass das Trägermedium nicht am Katalysator adsorbiert und bei der Reaktion kein Decalin gebildet wird.

1. die Adsorption von Naphthalin an freie, aktive Zentren
2. die Adsorption von Wasserstoff (molekular oder dissoziativ) an freie, aktive Zentren
3. kompetitive und nicht kompetitive Adsorption
4. die paarweise Addition von Wasserstoff an Naphthalin zu Zwischenprodukte (entweder 2 Wasserstoffatome oder 1 Wasserstoffmolekül)
5. die paarweise Addition von Wasserstoff mit Zwischenprodukte zu Tetralin
6. die Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche

Aus verschiedenen Kombinationen und Annahmen dieser Teilreaktionsschritte wurden 14 Kinetikansätze erstellt, die durch Parameterregression ausgewertet wurden. Durch Analyse der Parameter und dem Vergleich mit den Messergebnissen konnten Modelle ausgeschlossen bzw. verifiziert werden [30].

Die Ergebnisse mit den drei Katalysatoren besagen, dass die Reaktion durch die Oberflächenreaktion kontrolliert wird und dass dabei die erste paarweise Addition von Wasserstoff an Naphthalin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Adsorptionskonstanten von Wasserstoff und Naphthalin variieren mit der Temperatur und waren bei den drei Katalysatoren unterschiedlich. Beim sulfidierten Nickel-Molybdän Katalysator war eine kompetitive Adsorption von Wasserstoff und Naphthalin vorrangig, bei den anderen beiden eine nicht kompetitive Adsorption. Bei 300 °C fand die Hydrierreaktion auf Nickel/Molybdän nicht mehr statt [30].

Von Rautanen et al. [29] wurde gefunden, dass die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin und weiter Tetralin zu Decalin durch schrittweise Addition von 2 adsorbierten Wasserstoffatomen verläuft. Die Einheiten der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen auf Reaktionen nullter Ordnung schließen. Verwendet wurde ein Nickel/Al₂O₃ Katalysator bei Temperaturen von 80-160 °C in einem kontinuierlichen Rührkessel.

4.3 Versuchsstand

Der am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik errichtete Versuchsstand besteht aus 2 Hochdruck/Hochtemperatur Reaktoren und ist eigens für Reaktionen mit Wasserstoff bei hohen Bedingungen konzipiert, siehe Abbildung 11.

Reaktor I verfügt über eine Probenahmeleitung und ermöglicht Probenahme während eines Versuchs. Die Kühlung des Reaktors wird speziell bei exothermen Reaktion durch entionisiertes Wasser gewährleistet. Der Kryostat *LAUDA ECO RE 1050* temperiert das Kühlwasser auf 3 °C. Alternativ kann mit Druckluft gekühlt werden. Reaktor II eignet sich für Versuche mit kleineren Mengen und extremeren Bedingungen, die keine Probenahme während des Versuchs erfordern. Die Aufzeichnung der Temperatur, Druck und der Wasserstoffversorgung erfolgt über *LabVIEW*.

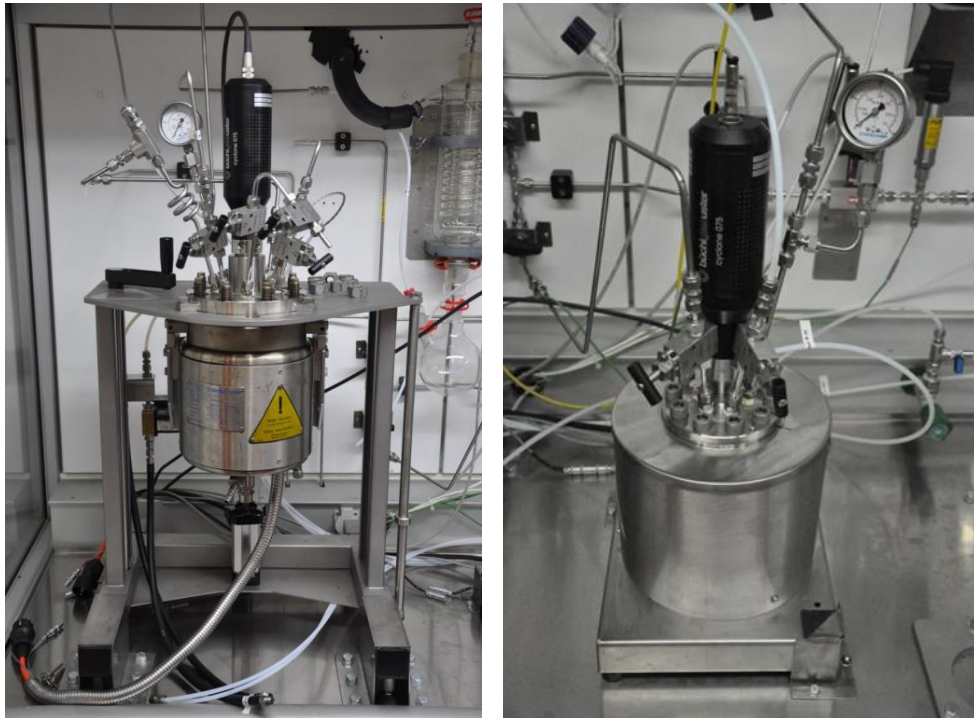


Abbildung 11: Reaktor I (links), Reaktor II (rechts)

Tabelle 2 zeigt die Eckdaten der Reaktoraufbauten.

Büchi Glas Uster AG	Reaktor I	Reaktor II
Bezeichnung	„midiclave“	„limbo“
Typ	Labor Rührautoklav 3E	Hochdruckautoklav
Volumen	1100 mL	450 mL
max. Betriebstemperatur	400 °C	500 °C
max. Betriebsdruck	200 bar	350 bar
Probenahme	ja	nein
Kühlung	Wasser/Druckluft	Druckluft

elektrische Heizung, Leistung: 2000 W

magnetventilgesteuerte Kühlung

Magnetrührantrieb „cyclone 075“

Temperaturregler Typ „btc“

Tabelle 2: Reaktordaten

4.4 Analytik GC-FID

Gerät: Gaschromatograph 7890 A, Agilent mit Flammenionisationsdetektor

Zur Bestimmung der Gewichtszusammensetzung von Naphthalin, Tetralin, cis- und trans-Decalin in einer Reaktionsmischung werden Messungen mit dem GC-FID durchgeführt. Als Ergebnis wird ein Chromatogramm aller vermessenen Verbindungen erstellt. Die Fläche unter einem Peak korreliert dabei mit der Konzentration dieser Verbindung.

Vier mit THF verdünnte Standards aus Naphthalin, Tetralin, cis- und trans-Decalin werden mit dem GC-FID vermessen und kalibriert. Die Standards reichen von 100-2000 ppm (entspricht $\frac{mg}{kg}$) bei cis- trans-Decalin und 500-8000 ppm bei Naphthalin und Tetralin. Aus den Chromatogrammen dieser Standards werden deren Peaks und die dazugehörigen Retentionszeiten bestimmt. Mit bekannter Verdünnungseinwaage $[g/g_{Verdünnung}]$ und den Flächen unter den integrierten Peaks kann für jede Substanz i eine lineare Kalibrationsgerade der Form $y_i = k_i * A_i + d_i$ erstellt werden, mit y als Massenanteil $[g/g_{Verdünnung}]$ und A als Peakfläche.

Zur Bestimmung der Gewichtszusammensetzung einer Probe werden die gemessenen Peakflächen in die jeweilige Kalibrationsfunktion eingesetzt. Dabei sind die unterschiedlichen Verhältnisse bei der Verdünnung mit THF zu berücksichtigen. Formel (13) zeigt die Berechnung der Massenanteile $\left[\frac{g_{(T)}}{g_{Probe}} \right]$ am Beispiel Tetralin (T). Die Massenanteile von cis- und trans-Decalin können für Berechnungen zu Decalin zusammengefasst werden.

$$w_{(T)} \left[\frac{g_{(T)}}{g_{Probe}} \right] = y_{(T)} * \frac{m_{Probe} + m_{THF}}{m_{Probe}} \quad (13)$$

Formel (13) mit Einheiten:

$$\left[\frac{g_{(T)}}{g_{Probe}} \right] = \left[\frac{g_{(T)}}{g_{Verdünnung}} \right] * \left[\frac{g_{Verdünnung}}{g_{Probe}} \right]$$

Bei jeder neuen Messreihe werden die Standards mitvermessen und neue Kalibrationsgeraden erstellt. Die Zusammensetzung der Standards, die Kalibrationsfunktionen, Flächen und die Verdünnungsverhältnisse der Proben sind dem Anhang beigefügt.

4.5 Statistische Versuchsplanung

Der Überbegriff Versuchsplanung (*Design of Experiments* bzw. *DoE*) impliziert eine ganze Reihe von Methoden und umfangreichen Vorgehensweisen. Dabei hat es sich die statistische Versuchsplanung zum Ziel gemacht, bestimmte Zusammenhänge über ein System mit einem Minimum an Zeit und Kosten zu generieren [35].

„The experimenter is like a person attempting to map the depth of the sea by making soundings at a limited number of places“ [36].

Die Zusammenhänge zwischen Einflussfaktoren und Zielgrößen, z.B. eines Prozessparameters auf das Prozessergebnis sind oft vielschichtig und erfordern die Durchführung gezielter Versuche. Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung sollen dabei die richtigen Versuche bzw. der richtige Versuchsumfang gewählt werden. Das folgende Beispiel (Abbildung 12) verdeutlicht die Wahl des Versuchsumfangs.

Von den Produktionsanlagen 1 und 2 weiß man, dass jeweils 8 Einzelversuche reichen, um mit definierter Genauigkeit (Standardabweichung) eine gewünschte Produktqualität (Zielgröße) bei 30 °C zu erreichen. Für die Betreiber stellt sich die Frage, wie und ob sich die Produktqualität bei 50 °C ändern würde. In solchen Fällen wird geraten, immer nur eine der Größen, Anlage oder Temperatur (man nennt sie Faktoren k), zu verändern („one factor at a time“). So kann die Ursache für die Veränderung der Produktqualität eindeutig zugeordnet werden [35].

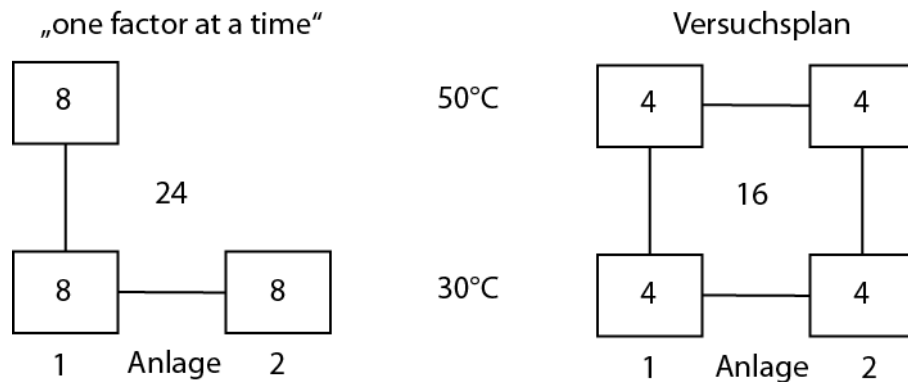


Abbildung 12: Versuchsumfang [35]

Die Nachteile dieser „one factor at a time“ Methode sind die Anzahl der Einzelversuche (24) und die fehlende Information, ob eine Temperaturerhöhung bei Anlage 2 einen Effekt (Einfluss) gehabt hätte. Sind zusätzliche Informationen über die Anlage erwünscht, müssen pro Faktor 8 Einzelversuche erfolgen, womit der Aufwand schnell groß werden kann.

Die statistische Versuchsplanung empfiehlt hingegen, alle möglichen Kombinationen der Faktoren Anlage und Temperatur zu untersuchen, bei insgesamt nur 16 Einzelversuchen. Dadurch stehen 8 Wertepaare zur Berechnung des Einflusses (Effekt) des Faktors Anlage, 4 bei 30 °C und 4 bei 50 °C zur Verfügung. Für den Effekt der Temperatur liegen ebenfalls 8 Wertepaare vor, 4 von Anlage 1 und 4 von Anlage 2. Von einem zweifachen Wechselwirkungseffekt spricht man, wenn der Effekt des einen Faktors davon abhängt, welchen Wert (Stufe) ein anderer Faktor hat. Bei mehreren Faktoren steigt dadurch die Anzahl an möglichen Wechselwirkungen (zweifach, dreifach, vierfach). Somit werden bei der statistischen Versuchsplanung die Ergebnisse mehrfach verwendet und man erhält mit weniger Einzelversuchen mehr Information [35].

Als Ergebnis der Versuchsplanung und der anschließenden Auswertung erhält man ein empirisches Modell, das den Zusammenhang zwischen den untersuchten Faktoren und den Zielgrößen quantitativ beschreibt. Da es sich um ein Modell handelt, dessen mathematische Form im Vorhinein definiert wird, ist es nur im untersuchten Bereich gültig. Eine Extrapolation ist nicht zulässig [35].

4.5.1 Vorgehensweise zur statistischen Versuchsplanung

Die hier beschriebene Vorgehensweise und das Kapitel Versuchspläne basieren auf dem *Taschenbuch der Versuchsplanung* [35].

Zu Beginn der Untersuchungen muss geklärt werden, was über das zu untersuchende Problem bereits bekannt ist und was das genaue Untersuchungsziel, die Zielgröße, ist.

- Die Anzahl der Zielgrößen sollte möglichst klein sein und sie sollten nicht in einer Abhängigkeit zu einander stehen. Der Einfachheit halber soll eine gut repräsentative, leicht zugängliche, quantitativ erfassbare Zielgröße definiert werden.

Ist die Zielgröße definiert, müssen alle bei der Durchführung wesentlichen Größen, die Einfluss auf die Zielgröße haben könnten, gesammelt und gewichtet werden. Das können Prozessparameter, Umgebungsbedingungen, aber auch Störgrößen wie Verunreinigungen sein. Aus der Vielzahl an Einflussgrößen wird eine überschaubare Menge, die Faktoren, für die eigentlichen Untersuchungen ausgewählt (typisch 3-6). Für die richtige Auswahl der Faktoren werden eigens Methoden vorgeschlagen (z.B. die Methoden nach *D. Shainin*). Die Nichtberücksichtigung eines wichtigen Faktors kann die Ergebnisse verfälschen.

- Die Faktoren müssen unabhängig voneinander veränderbar sein und sollten die direkteste und einfachste Abhängigkeit von der Zielgröße haben. Nicht untersuchte Einflussfaktoren, vor allem Störgrößen, sollen während des Versuchs konstant gehalten werden.

Unterschieden wird zwischen qualitativen Faktoren z.B. die Temperatur und quantitativen Faktoren z.B. ein Hersteller oder eine Anlage. Sind die wichtigsten Faktoren definiert, wird entschieden, bei wie vielen Faktorstufen ein Faktor untersucht werden soll. Eine Faktorstufe von 2 bedeutet am Beispiel Temperatur, dass die Versuche bei 2 verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden soll.

- Für quantitative Faktorstufen lässt sich mit einer Faktorstufe 2 eine lineare Abhängigkeit der Zielgröße von einem Faktor beschreiben. Wird eine nicht lineare Abhängigkeit erwartet, werden 3-5 Faktorstufen gewählt. Wichtig ist, dass die Faktorstufen nicht zu weit weg, aber auch nicht zu nahe beieinander gewählt werden.

- Bei qualitativen Faktoren ergeben sich die Faktorstufen oft durch die Problemstellung (z.B. zwei verschiedene Anlagen, 2 Hersteller).

Im nächsten Schritt wird der Versuchsplan erstellt, wobei auf eine Vielzahl an Standardplänen zurückgegriffen wird. Die Anzahl an Faktoren und Faktorstufen kann sehr umfangreiche Versuchspläne ergeben. In Kapitel 4.5.2 wird auf lineare Pläne eingegangen.

Ist der Versuchsplan aufgestellt, soll zuvor noch ein Pilotversuch zur Überprüfung der Geräte und eigenen Fertigkeiten durchgeführt werden. Mit größtmöglicher Sorgfalt sollen die Versuche vorbereitet und nach dem Versuchsplan abgearbeitet werden. Jeder einzelne Messfehler fließt in die Berechnung der Effekte mit ein. Je genauer man den Effekt der Faktoren bestimmen möchte und je stärker die Versuchsergebnisse streuen (Maßzahl ist die Standardabweichung σ), desto mehr Einzelversuche bzw. Versuchswiederholungen sind erforderlich.

Zum besseren Auswerten und Interpretieren der Ergebnisse werden statistische Versuchsprogramme empfohlen. Diese beinhalten die Wahl der Faktoren bis hin zur mathematischen Modellbildung und ermöglichen umfangreiche Dokumentation. Für die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin wird die Auswertung mit dem Versuchsprogramm *JMP* in Kapitel 4.5.7 demonstriert.

4.5.2 Versuchspläne

Der optimale Versuchsplan hängt vom Untersuchungsziel, von der Anzahl der Faktoren und deren Stufen, von der gewünschten Genauigkeit der Ergebnisse und von der Größe der Zufallsstreuung ab. Um zu verhindern, dass ein Trend während der Versuchsdurchführung erkannt wird, werden die Versuchspläne durch zufällige Versuchsreihenfolge vorgegeben. An die vorgegebene Reihenfolge sollte man sich halten, um das Risiko einer Verfälschung zu minimieren.

In diesem Abschnitt werden nur Versuchspläne mit linearen Zusammenhängen (2 Faktorstufen) vorgestellt. Auf die Vorstellung nicht linearer und alternativen Plänen wird verzichtet.

❖ *Vollfaktorieller Plan:*

Ein vollfaktorieller Plan besteht aus allen Kombinationen der Faktoren mit den Faktorstufen, den sogenannten Faktorstufenkombinationen. Der Vorteil eines solchen Planes ist, dass gleichzeitig mehrere Faktoren untersucht werden und die Berechnung aller Effekte der Faktoren bzw. Faktorstufen möglich ist. Als Nachteil ergibt sich die steigende Versuchsanzahl. Verändert man einen bestehenden Versuchsplan aus 8 Faktorstufenkombinationen um einen neuen Faktor (mit 2 Stufen) so verdoppelt sich die Anzahl der Faktorstufenkombinationen. Für k Faktoren auf 2 Stufen erhält man $m = 2^k$ Faktorstufenkombinationen. Als Richtwert für die Anzahl an Einzelversuchen N , die für die Berechnung von Effekten durchzuführen sind, wird folgende Formel (14) verwendet: mit m als die Anzahl der Faktorstufenkombinationen, n die Anzahl der Realisierungen (Versuchswiederholungen), der Standardabweichung σ und $\Delta\mu$ ist der technologisch relevante Akzeptanzbereich.

Ein Beispiel zur Verdeutlichung: Von einer chemischen Reaktion weiß man, dass die Ausbeute aufgrund von Zufallseinflüssen mit einer Standardabweichung von $\sigma = 2\%$ streut. Tatsächliche, relevante Unterschiede von $\Delta\mu = 2\%$ sollen mit hoher Wahrscheinlichkeit erkannt werden, falls sie existieren. Daraus berechnet sich die Anzahl der Einzelversuche zu $N = 60$. Bei einem Versuchsplan mit 2 Stufen und 5 Faktoren ergibt das eine Faktorstufenkombination m von 32 und weiters eine Realisierungsanzahl n von gerundet 2. Das bedeutet, jede Faktorstufenkombination muss zweimal durchgeführt werden, vorausgesetzt die Standardabweichung ist vorher bekannt.

$$N = n * m = 60 * \left(\frac{\sigma}{\Delta\mu}\right)^2 \quad (14)$$

Ist die Standardabweichung vorher nicht bekannt oder werden Versuchspläne nur einmal realisiert ($n = 1$), lassen sich diese meist relativ gut auswerten, wenn die Anzahl der Faktoren ≥ 5 und $m \geq 32$ ist. Für einen vollfaktoriellen 2^k Plan können 2^{k-1} Effekte berechnet werden.

❖ *Screening Versuchspläne*

Screening Pläne sind besonders geeignet, wenn über die Problemstellung wenig bekannt ist. Möglichst viele Faktoren sollen untersucht werden, um zu erfahren, welche den größten Einfluss auf die Zielgröße haben. Bei einem vollfaktoriellen Plan würde bei gleicher

Faktoranzahl der Versuchsaufwand zu groß werden. Als Nachteil bei Screening Plänen ergeben sich durch die weitmaschige Betrachtung auch Einschränkungen bezüglich der Effektberechnung. Mit der Anzahl an Einzelversuchen steigt aber auch die Anzahl an Effekten, die berechnet werden können. Bei kleiner Versuchsanzahl werden die Effekte dabei teilweise vermengt, können aber z.B. durch technische Überlegungen eindeutig zugewiesen werden. Der Vorteil eines Screening Versuchsplans ist die Aufwandsersparnis und die Möglichkeit auf Erweiterung zu einem vollfaktoriellen Plan. Als Beispiele seien der fraktionell faktorielle Versuchsplan und der Plackett-Burman Versuchsplan genannt. Vor der Wahl eines passenden Versuchsplanes sollte bewusst sein, dass die Pläne unterschiedlich ausgewertet werden und daraus unterschiedliche Mengen an Information gewonnen werden können.

4.5.3 Design of Experiments mit JMP

Das Programm *JMP*, von der amerikanischen Firma *SAS*, wird seit mehr als 25 Jahren zur Analyse statistischer Daten angewendet. *JMP* verknüpft Daten mit Statistik und erleichtert den Einblick in Zusammenhänge, die sonst schwer zu erkennen sind. Mit einem umfangreichen *Design of Experiments* Paket bietet es eine Vielzahl an Versuchsplänen an und ermöglicht eine praktische Herangehensweise an einen mehrdimensionalen Parameterraum [37].

4.5.4 Versuchsplan Hydrierung

Das *Design of Experiments* Paket von *JMP* wird für die Hydrierreaktion von Naphthalin zu Tetralin angewendet. Die festgelegte Zielgröße ist dabei die prozentuelle Ausbeute an Tetralin. Über einen vollfaktoriellen Versuchsplan aus 3 Faktoren á 2 Stufen sollen die Parameter mit Einfluss auf die Produktausbeute ermittelt werden. Der Versuchsplan wird zweimal realisiert, wodurch sich 16 Einzelversuche ergeben. Die Stufenanzahl wird mit 2 festgelegt, quadratische Abhängigkeit der Zielgröße von den Faktoren wird ausgeschlossen, womit es sich um ein lineares Modell handelt. Als die wesentlichen Parameter bei dieser Reaktion werden die Katalysatormenge, die Reaktionstemperatur und der Wasserstoffdruck

ausgewählt. Die Temperatur wird dabei auf 150 bzw. 200 °C gesetzt und der Wasserstoffdruck auf 20 und 50 bar eingestellt. Die Katalysatormenge wird auf Naphthalin bezogen und zu 5 bzw. 10 Gew. % festgelegt. Die Versuche werden bei konstanten Mengen an Naphthalin und an Trägermedium durchgeführt. Als Vorbereitung für die Versuchsreihe wurde ein Pilotversuch im relevanten Parameterraum durchgeführt.

Der durch Zufall generierte Versuchsplan und die Parameter des Pilotversuchs sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

<i>Muster</i>	<i>Temperatur [°C]</i>	<i>Druck [bar]</i>	<i>Katalysator [Gew. %]</i>
---	150	20	5
--+	150	50	5
+--	200	20	5
---+	150	20	10
--+	150	50	5
+--+	200	20	10
++-	200	20	10
++-	200	50	5
+++	150	50	10
+++	200	50	10
+++	150	50	10
+++	200	50	10
++-	200	50	5
---+	150	20	10
+--	200	20	5
---	150	20	5
<i>Zeit</i>	<i>Pilotversuch</i>		
<i>~2 h</i>	80-250	20-50	5

Tabelle 3: Versuchsplan

4.5.5 Pilotversuch

Der vorangehende Pilotversuch in Reaktor I soll zeigen, ob die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin und Decalin in dem gewünschten Parameterraum als Flüssigphasenreaktion machbar ist. Etwaige Fehlerquellen bei der Versuchsdurchführung bzw. bei der Handhabung der Apparaturen sollen erkannt und minimiert werden. Der Pilotversuch wurde bei 80 °C mit

Wasserstoff (20 bar Gesamtdruck) gestartet und bei der Zieltemperatur von 250 °C mit zusätzlichem Wasserstoff (50 bar Gesamtdruck) konstant gehalten. Über die Gesamtversuchszeit von etwa 2 h wurden verteilt Proben gezogen und per GC-FID ausgewertet.

Als Trägermedium bei den Hydrierversuchen wird Methylcyclohexan (MCH) verwendet.

Der Erfolg des Pilotversuchs wird anhand des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen gemessen. Nach etwa 40 Minuten Versuchszeit konnte mit dem GC-FID kein Naphthalin mehr nachgewiesen werden und die Umsetzung von Tetralin zu Decalin hatte bereits eingesetzt. Als wichtige Erkenntnisse des Pilotversuchs gelten die beobachtete Reaktionszeit und die dabei freiwerdende Reaktionswärme. Für die *Design of Experiments* Versuche wird eine kurze Reaktionszeit von 5 Minuten eingehalten, um die Bildung von Decalin zu unterbinden.

4.5.6 Versuchsdurchführung *Design of Experiments*

Die 16 Einzelversuche werden genau nach dem gefertigten Versuchsplan (Tabelle 3) durchgeführt. Naphthalin wird in Reaktor II vorgelegt und mit dem Trägermedium MCH vermengt. Die Mengen m an Naphthalin und MCH sind fix vorgegeben und werden bei dieser Versuchsreihe nicht verändert. Auf MCH bezogen, beträgt die Naphthalin Beladung 25 %, bei einer Gesamteinwaage von etwa 100 g. Die Katalysatormenge variiert von 1 g bzw. 2 g. Als Katalysator wird aktivierter Raney-Nickel mit einer mittleren Partikelgröße von 35 μm verwendet.

Bei der Wahl des Naphthalin/MCH Verhältnisses wurde die Löslichkeit von Naphthalin in MCH berücksichtigt. Nach Reaktionsende soll die Löslichkeitsgrenze von Naphthalin in MCH unterschritten werden, damit bei der Öffnung des Reaktors kein Naphthalin als Feststoff anfällt. Als Löslichkeitsgrenze wird eine Molarität von $1,17 \frac{\text{mol}}{\text{l}}|_{20^\circ\text{C}}$ [38] angegeben.

Nach Verschluss des Reaktors wird die Mischung zuerst auf Reaktionstemperatur (150 bzw. 200 °C) gebracht und dann durch schnelle Wasserstoffzugabe (20 oder 50 bar) gestartet. Die Drehzahl wird bei den Versuchen auf 500 U/min geregelt. Durch die exotherme Reaktion muss

der Reaktor gekühlt werden, um isothermen Betrieb zu gewährleisten. Nach 5 Minuten Reaktionszeit wird die Reaktion durch schnelles Abkühlen auf Umgebungstemperatur gestoppt. Nach dem Auslassen der Gasphase wird eine flüssige Probe für die Auswertung mit dem GC-FID (Kapitel 4.4) entnommen.

4.5.7 Auswertung Design of Experiments

Aus der Vermessung der Proben per GC-FID folgt der Gewichtsanteil $w_{(i)} \left[\frac{g_{(i)}}{g_{Probe}} \right]$ einer Spezies und somit die Zusammensetzung der Reaktionsmischung. Mit bekanntem Naphthalin Massenanteil $w_{(N)0}$ bei Reaktionsstart können die Reaktionsausbeuten Y an Naphthalin, Tetralin und Decalin ermittelt werden. Formel (15) zeigt exemplarisch die Berechnung für Tetralin mit

$$w_{(N)0} = \frac{m_{(N),Ein}}{m_{(N),Ein} + m_{(MCH),Ein}}$$

$$Y_{(T)} = \frac{w_{(T)} * \frac{1}{MM_{(T)}}}{w_{(N)0} * \frac{1}{MM_{(N)}}} \quad [mol/mol] \quad (15)$$

MM:	Molmasse [g/mol]	(N):	Naphthalin
Indizes 0:	zum Zeitpunkt t=0	(T):	Tetralin
		(D):	Decalin

Um Messungenauigkeiten zu verringern, werden die Proben der 16 Einzelversuche doppelt vermessen und Mittelwerte gebildet.

Tabelle 4 fasst die berechneten Ausbeuten zusammen. Das Ablesen des Versuchsmusters wird mit Tabelle 5 erklärt.

<i>Muster</i>	---	--+	+-+	---+	--+	+++	+++	++-
$Y_{(T)}$ [mol/mol]	37 %	49 %	39 %	23 %	2 %	85 %	82 %	82 %
	---	+++	--+	+++	--+	--+	+++	---
	75 %	96 %	53 %	95 %	77 %	62 %	30 %	32 %

Tabelle 4: Datenfeld JMP

<i>Muster</i>	1.Stelle	2.Stelle	3.Stelle
	Temperatur [°C]	Katalysator [%]	Druck [bar]
-	150	5	20
+	200	10	50

Tabelle 5: Versuchsplan Muster

Die in Tabelle 4 rot markierten Werte wurden als Ausreißer identifiziert und werden bei der Modellregression nicht berücksichtigt. Decalin wurde bei den Versuchen keines gebildet.

Die Vorgehensweise zur Dateneingabe und die computergestützte Auswertung sind auf Anleitungen aus den *Design of Experiments* Handbüchern von JMP adaptiert [39],[40].

Die Nichtberücksichtigung der Ausreißer ändert den vollfaktoriellen Versuchsplan zu einem „pseudo“ fraktionell faktoriellen Plan (pseudo, weil die verbliebenen Versuche nicht mit den üblichen Versuchsmustern von fraktionell faktoriellen Pläne korrelieren). Die Auswertung von fraktionellen Plänen startet mit der *Screening* Funktion und der Suche nach Faktoren und Wechselwirkungen mit großem bzw. signifikantem Einfluss (Effekt) auf die Zielgröße.

- ❖ Mit der Faktor *Screening* Funktion (Abbildung 13) werden aus den Messdaten inaktive Effekte durch eine Standardfehler Schätzung bestimmt. Dabei wird davon ausgegangen, dass Effekte zufälliges Rauschen darstellen und nach einer Standardabweichung normalverteilt sind. Abweichungen von der Normalverteilung werden als signifikante Effekte wahrgenommen. Nach der *Lenth Pseudo Standard Error (PSE)* Methode werden pseudo t-Werte erzeugt. Diese t-Werte werden nach einer *Monte Carlo* Simulation mit 10000 Durchläufen zu p-Werten umgerechnet.

Die Signifikanz der Effekte wird dann durch den p-Wert ausgedrückt. Bei Wiederholung der *Screening* Funktion werden ähnliche, aber nicht exakt idente Werte erzielt.

- ❖ Die als signifikant gekennzeichneten Effekte werden für die schrittweise Modellregression, eine zusätzliche Überprüfung der Signifikanz dieser Effekte, übernommen.
- ❖ Bei der schrittweisen Regression müssen die ausgewählten Effekte unbedingt nach aufsteigender Ordnung eingegeben werden (zuerst Faktoren, dann zweifache, dreifache Wechselwirkungen). Die Suche nach signifikanten Effekten wird durch diesen Effekttest erleichtert und zugleich kann sich die Anzahl aus der *Lenth PSE* Methode verringern. Das Prinzip der schrittweisen Modellregression basiert auf der Methode der kleinsten Quadrate. Ein Signifikanz Level (*p-Value Threshold*) stellt die Schwelle dar, die entscheidet, ob ein Effekt in das Modell aufgenommen, oder abgewiesen wird. Im Kontext einer Regressionsanalyse wird eine Kombination von linearen Gleichungshypothesen gelöst. Als Randbedingung wird die Schwelle (Level) des p-Wertes festgesetzt. Für die Aufnahme in das Modell ist ein p-Wert von 5 % erforderlich, für die Ablehnung ein p-Wert von 10 %. Diese Regression schließt kombinierend alle Wechselwirkungseffekte aus, die die Nullhypothese belegen. Wenn die Nullhypothese verworfen wird, wird das Resultat als statistisch signifikant bezeichnet. Die Nullhypothese sagt aus, dass kein Einfluss eines Faktors bzw. einer Wechselwirkung auf die Zielgröße besteht
- ❖ Mit den hervorgehobenen Wechselwirkungseffekten und Faktoren wird nun mit einer linearen mehrfach Regression ein mathematisches Modell erzeugt, welches unter Berücksichtigung der Wechselwirkungseffekte die Messergebnisse möglichst gut beschreibt. Die vorgehende Auswahl der Effekte hat große Wichtigkeit für die Modellbildung. Bei der Modellbildung wird nicht erkannt, ob ein Effekt real oder auf Zufall zurückzuführen ist. Mit den vorgehenden Tests wird verhindert, dass ein zufällig signifikanter Effekt in das Modell einfließt und dieses somit verfälscht.

Bei linearen Regressionen wird meist mit der *gewöhnlichen Kleinstquadratmethode* gearbeitet, bei der die Parameter der Modellgleichung so geschätzt werden, dass die Summe der quadrierten Abweichungen (Residuen) der Regressionskurve von den Datenpunkten minimiert wird [41].

Zur Überprüfung der Nullhypothese der Regressionsparameter, werden jeweils Quotienten aus den geschätztem Regressionsparameter und den zugehörigen geschätzten Standardfehlern berechnet. Die daraus resultierenden Werte werden mit einem kritischen Wert einer Student-Verteilung mit $n-K$ Freiheitsgraden verglichen. Der kritische Wert ergibt sich aus der Festlegung eines Signifikanzniveaus von z.B. 5 %. Dabei ist n die Anzahl aller zur Verfügung stehenden Messpunkte und K ist die Anzahl der erklärenden bzw. unabhängigen Variablen (die Anzahl der signifikanten Faktoren bzw. Wechselwirkungseffekte). Ist der absolute Betrag des Quotienten größer als der kritische Wert, wird die Nullhypothese abgelehnt und der geschätzte Regressionsparameter gilt als signifikant [42].

4.5.8 Ergebnisse Design of Experiments

Aus dem *Screening* der Faktoren geht hervor, dass die Menge an Katalysator, der eingestellte Druck und die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute an Tetralin haben. Zusätzlich wird die zweifache Wechselwirkung Druck*Temperatur vorgeschlagen. Abbildung 13 zeigt das Ergebnis mit der Faktor *Screening* Funktion.

Den verbleibenden Wechselwirkungen wird keine Signifikanz zugesprochen, was aber nicht bedeutet, dass diese Effekte null sind. Die Anzeige der dreifachen Wechselwirkung Katalysator*Druck*Temperatur wird ausgeblendet, weil sie aus einer linearen Kombination der gebildeten Faktoren besteht. Wechselwirkungen, die in der Kontrastspalte mit einem Stern gekennzeichnet sind, wurden beim *Screening* nachbearbeitet (orthogonalisiert). Ist das *Screening* Modell nicht vollständig, werden zusätzlich Zufallseffekte (Nullterme) generiert. Dies ist z.B. der Fall, wenn für einen Versuchspunkt exakt gleiche Messergebnisse erzielt werden, oder Messwerte vorher als Ausreißer deklariert wurden. Diese Zufallseffekte sind vernachlässigbar. Die Signifikanz der Effekte wird mit p-Werten ausgedrückt. Je kleiner der p-Wert, umso wahrscheinlicher ist es, dass der Faktor einen Einfluss auf die Zielgröße hat.

Term	Kontrast		Lenth's t-Wert	Einfacher p-Wert	Simultaner p-Wert
Katalysator [%]	0,177342		6,38	0,0028 *	0,0170 *
Druck [bar]	0,146972		5,29	0,0054 *	0,0301 *
Temperatur [°C]	0,062547		2,25	0,0472 *	0,3024
Katalysator [%]*Druck [bar]	-0,035366 *		-1,27	0,1921	0,8633
Katalysator [%]*Temperatur [°C]	0,018526 *		0,67	0,4846	1,0000
Druck [bar]*Temperatur [°C]	0,055685 *		2,00	0,0653	0,4069
Null8	-0,006176		-0,22	0,8397	1,0000
Null9	-0,006788		-0,24	0,8230	1,0000
Null10	0,000529		0,02	0,9880	1,0000
Null11	0,010574		0,38	0,7312	1,0000
Null12	0,019673		0,71	0,4424	1,0000

Abbildung 13: Ergebnisse Effekt „Screening“

Mit den Faktoren Katalysator, Druck, Temperatur und der zweifachen Wechselwirkung Druck*Temperatur wird mit der schrittweisen Regression ein Effektttest durchgeführt. Als Indikatoren für die Signifikanz werden „F-Werte“ bzw. deren Wahrscheinlichkeit berechnet. Sie stehen unter Anführungszeichen, weil es in diesem Zusammenhang keine echten Indikatoren für die Signifikanz sind. Das Modell gehorcht keiner F-Verteilung. Abbildung 14 zeigt die signifikanten und nicht signifikanten Effekte.

Sperren	Hinzugefügt	Parameter	Schätzer	nFG	SQ	"F-Wert"	"Wahrsch. > F"
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Achsenabschnitt	66,9625	1	0	0,000	1
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Katalysator [%](5,10)	16,8	1	3078,982	39,094	0,00025
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Druck [bar](20,50)	13,3	1	1929,709	24,501	0,00112
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	Temperatur [°C](150,200)	7,1625	1	482,8368	6,131	0,03835
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Druck [bar]*Temperatur [°C]	0	1	99,91875	1,319	0,28845

Abbildung 14: Ergebnisse Effektttest

Diese schrittweise Modellierung kann mit allen möglichen Wechselwirkungen gestartet werden und sollte bei konsistenten Messdaten immer die gleichen Ergebnisse bringen. Die abgehakten Effekte deuten auf eine hohe Signifikanz hin. Nur diese Effekte werden weiter für die abschließende Erzeugung des linearen Regressionsmodells verwendet.

Abbildung 15 zeigt den Vergleich der gemessenen Ausbeuten über die mit dem Modell vorhergesagten Ausbeuten in einem 95 % Konfidenzintervall (rot punktierten Linien). Die nicht

berücksichtigten Ausreißer (rot) werden mit dargestellt und liegen außerhalb des Konfidenzintervalls.

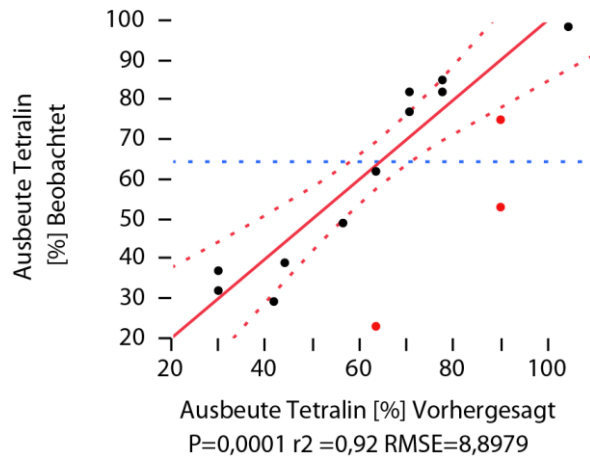


Abbildung 15: Vorhersage vs. Messwerte

Läge das Konfidenzintervall über der blau strichlinierten Linie (Mittelwert der Ausbeuten = 67 %), würden bei dieser Versuchsreihe keine signifikanten Effekte auftreten. Die Modellwahrscheinlichkeit von $P=0,0001$ spricht gegen dieser Annahme. Das Bestimmtheitsmaß von $r^2=0,92$ sagt weniger über die Güte des Modells aus, als der *RMSE* (*Root Mean Square Error*) Wert. Dieser Wert beschreibt, um wie viel im Durchschnitt die geschätzten Werte von der Messung abweichen. Es sind keine generellen Aussagen über die Höhe des *RMSE*-Wertes zu treffen, er sollte in einem kleinen beobachteten Bereich möglichst klein sein. Die beobachteten Tetralin Ausbeuten variieren von 30 bis 96 %, wobei das mathematische Modell im Mittel um etwa 9 % abweicht.

Als wichtiges Ergebnis der Modellregression werden in dem untersuchten Parameterbereich die signifikanten Faktoren Katalysator, Druck und Temperatur zu einer Modellgleichung modelliert. Abbildung 16 zeigt die geschätzten Regressionsparameter (Schätzer) und die geschätzten Standardfehler, mit denen t-Werte und p-Werte ($\text{Wahrsch.} > |t|$) berechnet werden. Liegt der p-Wert innerhalb der Signifikanzgrenze von 5 %, so gilt der Regressionsparameter bzw. der Effekt als signifikant.

Term	Schätzer	Std.-Fehler	t-Wert	Wahrsch.> t
Katalysator [%](5,10)	16,8	2,686933	6,25	0,0002 *
Druck [bar](20,50)	13,3	2,686933	4,95	0,0011 *
Temperatur [°C](150,200)	7,1625	2,892781	2,48	0,0384 *

Abbildung 16: Signifikanz Modelleffekte

Mit den geschätzten Regressionsparametern und dem Mittelwert der Ausbeuten wird die empirische Modellgleichung erstellt. Formel (16) zeigt die Modellgleichung zur Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin.

$$Y_{(T)} = 66,9625 + 7,1625 * \left(\frac{Temp. - 175}{25} \right) + 13,3 * \left(\frac{Druck - 35}{15} \right) + 16,8 * \left(\frac{Kat. - 7,5}{2,5} \right) \quad (16)$$

Abbildung 17 zeigt die Einflüsse der Faktoren auf die Tetralin Ausbeute mit zunehmender Reihenfolge Temperatur < Druck < Katalysator.

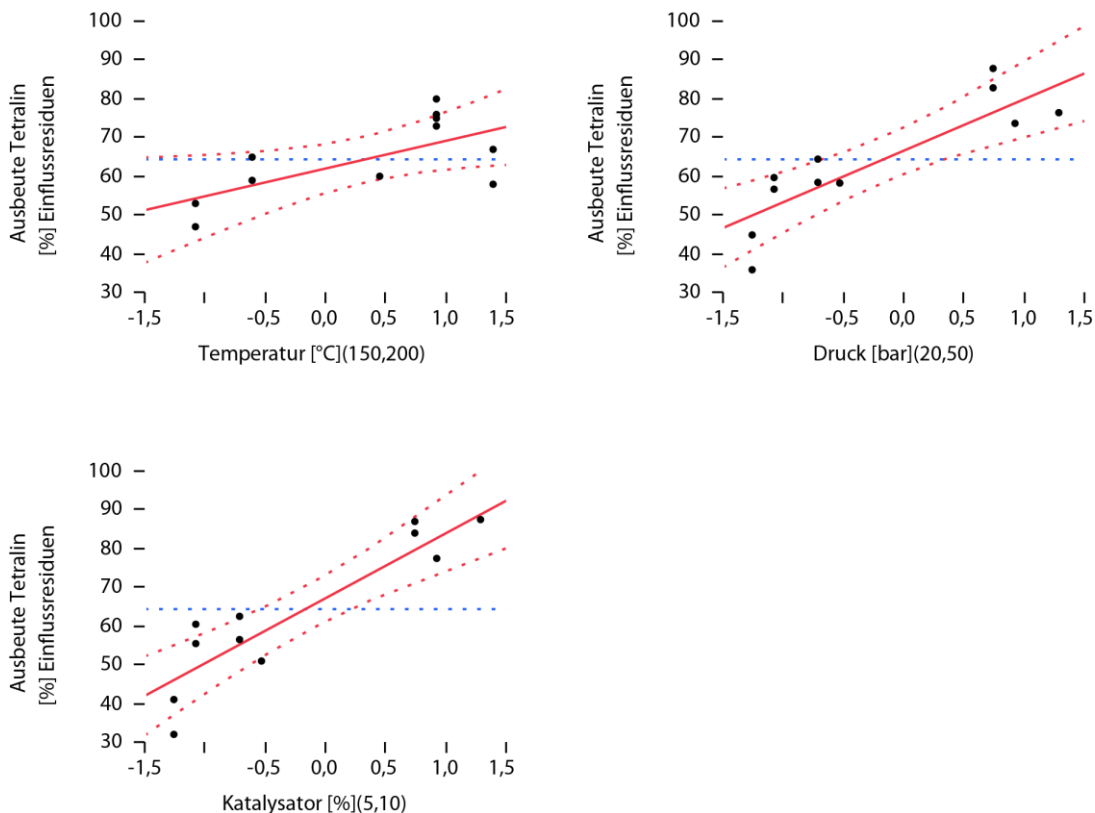
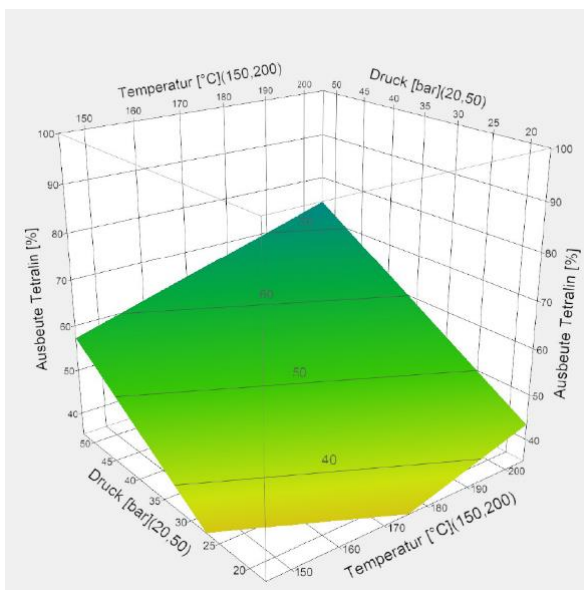


Abbildung 17: Effektstärke

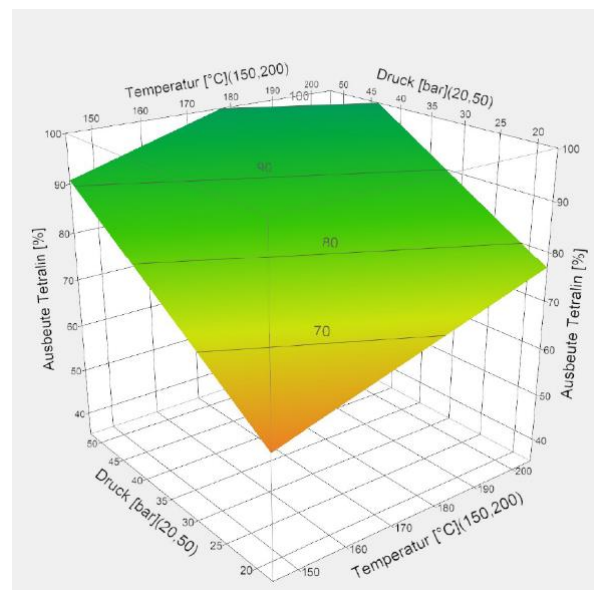
Der p-Wert eines Effektes kann auch zur Interpretation seiner Stärke verwendet werden. Effekte mit kleinem p-Wert haben demnach einen größeren Einfluss auf die Zielgröße, als Effekte mit größeren Werten. Die Steigung der Geraden (rot durchzogen) ist ein Maß für die Stärke des Effekts. Je abgeflachter die Gerade ist, desto geringer ist die Effektstärke und zugleich nähern sich die Werte dem Mittelwert der Ausbeuten (blau strichliniert). Liegt die Linie des Mittelwerts innerhalb des 95 % Konfidenzintervalls (rot strichliniert), so ist der Effekt nicht signifikant.

Die grafische Darstellung der Modellgleichung erfolgt in dem untersuchten Parameterraum mit Wirkungsflächendiagrammen (Abbildung 18, 19, 20).

Durch konstant setzen einer der unabhängigen Variablen Temperatur, Druck oder Katalysator wird in einem dreidimensionalen Raum eine Wirkungsfläche aufgespannt. Die interessierende Zielgröße ist auf der z-Achse aufgetragen.

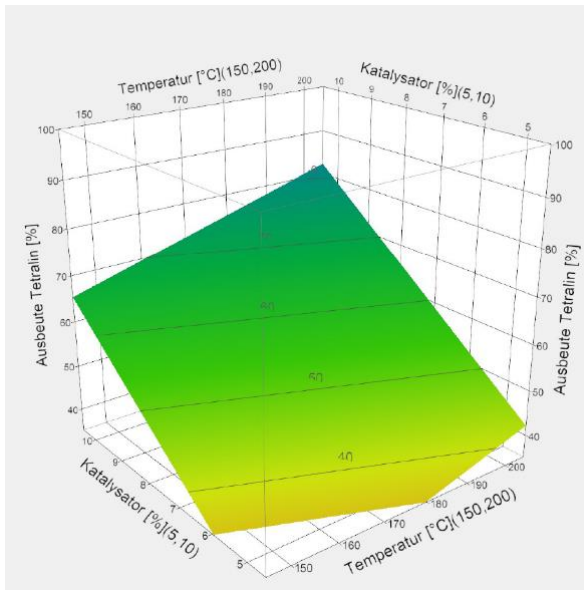


5 Gew. % Katalysator

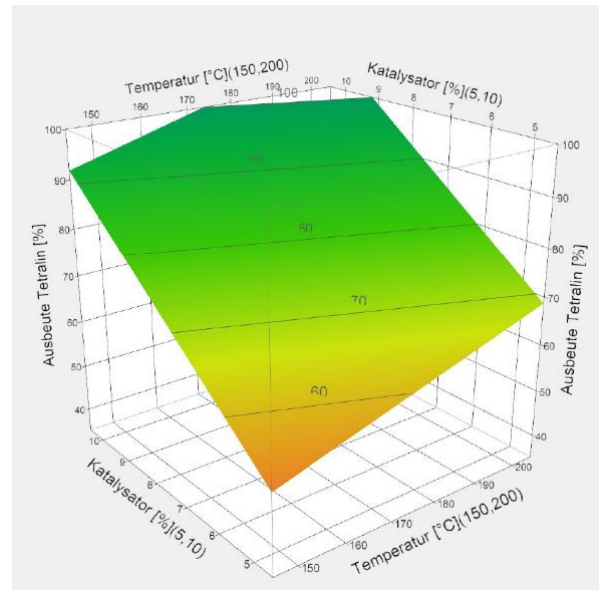


10 Gew. % Katalysator

Abbildung 18: Wirkungsflächendiagramme Katalysator

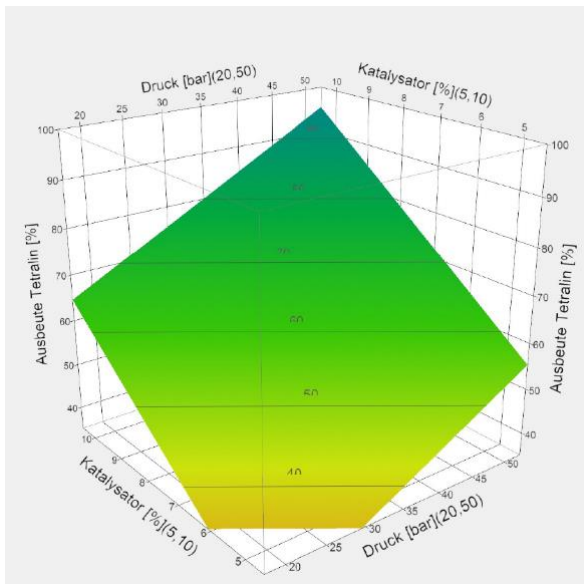


20 bar

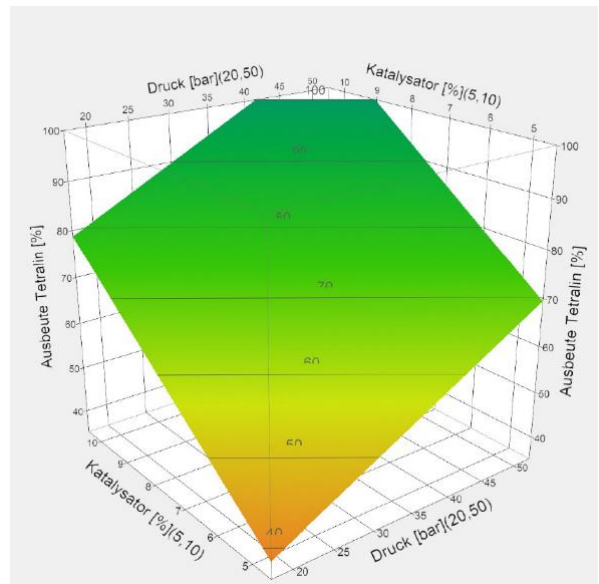


50 bar

Abbildung 19: Wirkungsflächendiagramm Druck



150 °C



200 °C

Abbildung 20: Wirkungsflächendiagramm Temperatur

Die Flächenwirkungsdiagramme zeigen, dass die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin am besten bei der Parameterkonstellation von 200 °C, 10 Gew. % Katalysator und bei einem Druck von 50 bar abläuft. Zu sehen ist der große Einfluss der Katalysatormenge, die mit zunehmender Menge die gesamte Wirkungsfläche Richtung hoher Ausbeuten verschiebt. Das bedeutet, dass der Katalysator die Reaktion zu Tetralin in der Versuchszeit von 5 Minuten entscheidend beschleunigt. Bei Veränderung der Reaktionstemperatur werden geringe Verschiebungen der Ausbeuten beobachtet. Entgegen der Vermutung, die exotherme Reaktion würde bei geringeren Temperaturen besser ablaufen, werden bei 200 °C höhere Tetralin Ausbeuten erzielt. Höheren Drücke im Reaktor implizieren höhere Wasserstoffverfügbarkeit und begünstigen den Umsatz an Naphthalin, wie an den Wirkungsflächendiagrammen für den Druck zu sehen ist. Mit diesen Informationen kann die Bestimmung der Reaktionskinetik (Kapitel 4.6) mit Vorwissen durchgeführt werden.

Das mathematische Modell beschreibt die erzielten Messdaten mit ausreichender Genauigkeit. Für ein noch höheres Bestimmtheitsmaß und einen kleineren *RMSE* Wert müssten weitere Versuchsreihen realisiert und Ausreißerversuche wiederholt werden. Das Ziel, die Bestimmung der einflussreichen Faktoren auf die Zielgröße, wurde mit hohen Tetralin Ausbeuten erreicht.

Ein Vorteil bei der Verwendung des Programms *JMP* ist, dass man kein Statistikexperte sein muss, um Informationen aus Messdaten zu erlangen.

„The situation relates to the paradox, that the best time to design an experiment is after it is finished....“ [36].

4.6 Reaktionskinetik der Naphthalinhydrierung

Ausgehend von den Ergebnissen des *Design of Experiments* werden Versuche zur Reaktionskinetik bei 150 °C und 200 °C in Reaktor I durchgeführt. Zu bestimmen sind die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Naphthalin zu Tetralin und von Tetralin zu Decalin. Als Trägermedium wird wiederholt Methylcyclohexan (MCH) verwendet und als Katalysator Raney-Nickel. Die Reaktionsparameter Druck und Katalysator werden bewusst so gewählt, dass die Reaktion möglichst langsam abläuft und ausreichend Proben gezogen werden können. Der Systemdruck wird mit Wasserstoff auf 20 bar gehalten und 5 Gew. % Katalysator werden verwendet (bezogen auf Naphthalin). Die Gesamteinwaage beträgt etwa 280 g, wobei davon 1/3 das Naphthalin ausmacht. Dadurch soll gewährleistet werden, dass das Rührwerk ausreichend in die Flüssigphase eintaucht und den Wasserstoff optimal einbringen kann.

4.6.1 Versuchsdurchführung Reaktionskinetik

Nach Vorlage von Naphthalin und MCH beginnen die Versuche mit der Aufheizphase und der Einstellung der Rührerdrehzahl auf 500 U/min. Bei Erreichung der Zieltemperatur wird rasch der Systemdruck mit Wasserstoff eingestellt und die Reaktion gestartet. Die unmittelbar frei werdende Reaktionswärme deutet auf einen schnellen Reaktionsstart hin. Die Reaktorkühlung erfolgt bei dieser Versuchsreihe mit 3 °C kaltem Wasser. In den ersten 10 Minuten werden minütlich Proben gezogen, ab Minute 10 wird das Probenintervall auf 5 Minuten erweitert. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wird der Versuch durch rasches Abkühlen beendet. Die Proben werden analog den *Design of Experiments* Versuchen mit dem GC-FID analysiert (Kapitel 4.4).

4.6.2 Auswertung Reaktionskinetik

Aus den vermessenen Proben lässt sich der Konzentrationsverlauf über der Reaktionszeit darstellen. Die Konzentration c_g wird in der Einheit [mol/g_{Probe}] angegeben. Formel (17) zeigt

exemplarisch die Berechnung für Tetralin mit den gemessenen Massenanteilen [g/g_{Probe}] und der Molmasse Tetralin. Für Naphthalin und Decalin errechnet sich die Konzentration analog.

$$c_{g(T)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{Probe}}} \right] = \frac{w(T)}{MM(T)} \quad (17)$$

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante gibt es zahlreiche Möglichkeiten. Ausgehend von einem allgemeinen Reaktionskinetik Ansatz für irreversible Reaktionen kann die Bestimmung graphisch oder rechnerisch erfolgen. Die allgemeine Herleitung aus der Reaktionstechnik für die Komponente *A* lautet:

$$r = -\frac{r_{(A)}}{a} \quad (18)$$

$$r_{(A)} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{(A)}}{dt} = -\frac{dc_{(A)}}{dt} = a * k * c_{(A)}^n \quad (19)$$

Mit $r_{(A)}$ als Reaktionsgeschwindigkeit, $N_{(A)}$ der Stoffmenge [mol], V dem Reaktorvolumen, $c_{(A)}$ der Konzentration [mol/l] zum Zeitpunkt t , $c_{A,0}$ der Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und n beschreibt die Reaktionsordnung. Der stöchiometrische Faktor a aus der Reaktionsgleichung ist je nach Betrachtungsweise für Reaktanten negativ, für Produkte ist er positiv.

Die Gleichung (19) ergibt integriert für verschiedene Reaktionsordnungen n :

$$n = 0 \quad c_{(A),0} - c_{(A)} = a * k * t \quad (20)$$

$$n = 1 \quad \ln \left(\frac{c_{(A),0}}{c_{(A)}} \right) = a * k * t \quad (21)$$

$$n = 2 \quad (1/c_{(A)}) - (1/c_{(A),0}) = a * k * t \quad (22)$$

Die Ermittlung der Reaktionsordnung von Naphthalin zu Tetralin und von Tetralin zu Decalin erfolgt mit der Integralmethode. Bei der Integralmethode wird empirisch geprüft, welche der integrierten Geschwindigkeitsgleichungen (20), (21), (22) durch die Messdaten am besten erfüllt wird. Bei einer Reaktion nullter Ordnung kann die gemessene Konzentration direkt proportional zur Reaktionszeit als Gerade graphisch dargestellt werden. Bei einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich eine Gerade, wenn man $\ln\left(\frac{c_{(A),0}}{c_{(A)}}\right)$ gegen die Zeit aufträgt. Rechnerisch können die Messpunkte mit deren Zeiten in die integrierten Geschwindigkeitsgleichungen eingetragen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Bei zeitlich konstanten oder um einen Mittelwert schwankenden Werten, hat man die richtige Ordnung angenommen [43].

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden mit der Design Gleichung des diskontinuierlichen Rührkessels bestimmt, siehe Formel (24). Bei der heterogenen Katalyse bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit anstatt dem Reaktorvolumen üblicherweise auf die Katalysatormasse M_K [g] bzw. die Katalysatorfläche. Es wird angenommen, dass sich die Dichte der Reaktionsmischung nicht ändert. Für die Bestimmung ist die Kenntnis der Reaktionsordnung erforderlich.

$$r_A' = -\frac{1}{m_K} \frac{dN_{(A)}}{dt} = a * k' * c_{(A)}^n \quad (23)$$

$$\frac{t}{c_{(A),0}} = \int_0^{X_{(A)}} \frac{dX_{(A)}}{-r_{(A)}} = \frac{V}{m_K} * \int_0^{X_{(A)}} \frac{dX_{(A)}}{r_{(A)}'} \quad (24)$$

$$X_{(A)} = \frac{N_{(A),0} - N_{(A)}}{N_{(A),0}} [\%] \quad (25)$$

bzw.

$$X_{(A)} = \frac{c_{g(A),0} - c_{g(A)}}{c_{g(A),0}} [\%] \quad (26)$$

$X_{(A)}$ ist der relative Umsatz und t ist die Verweilzeit im Reaktor.

4.6.3 Ergebnisse Reaktionskinetik

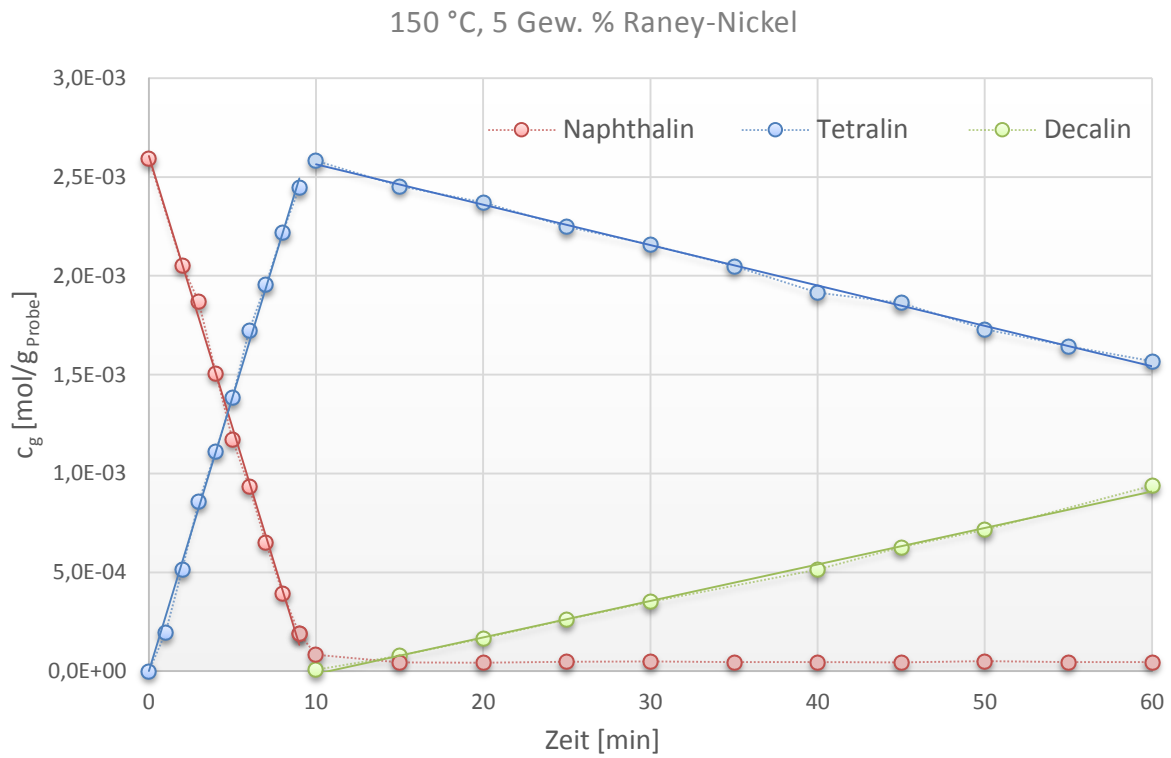


Diagramm 2: Konzentrationsverlauf 150 °C

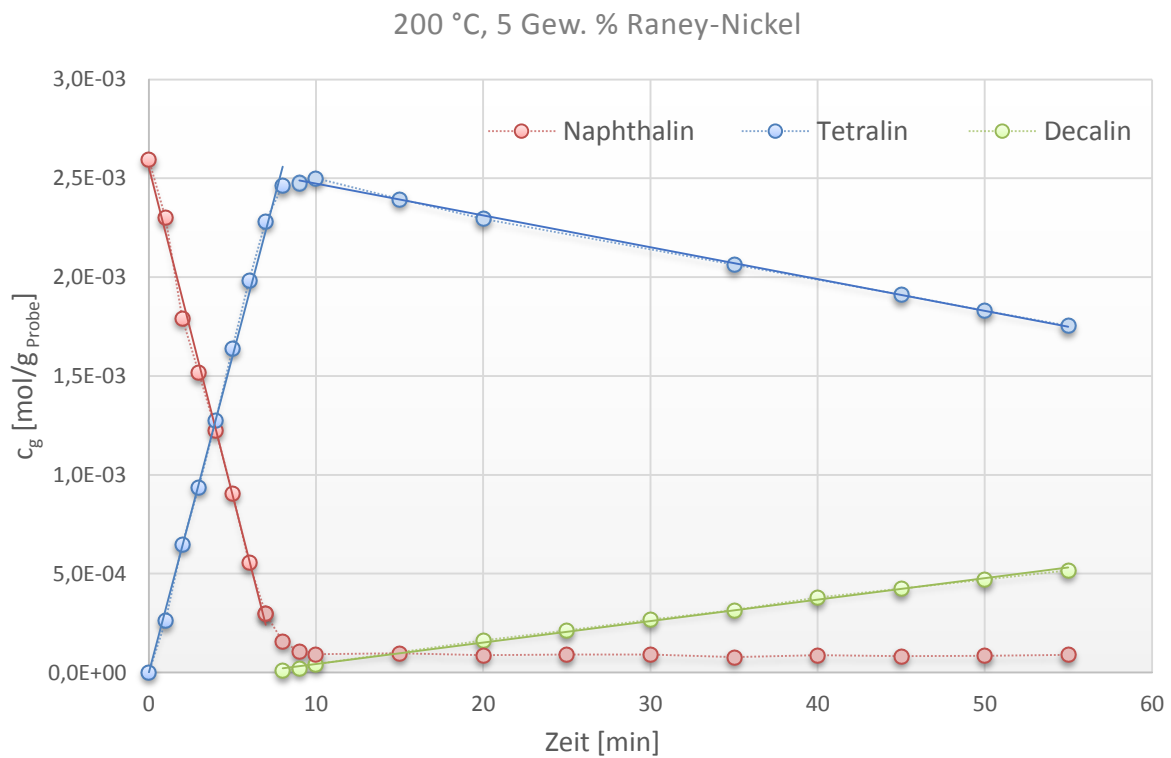


Diagramm 3: Konzentrationsverlauf 200 °C

In Diagramm 2 und Diagramm 3 sind die Konzentrationen c_g von Naphthalin, Tetralin und Decalin bei 150 °C und 200 °C über der Zeit aufgetragen. Die Diagramme zeigen, dass es sich nicht um eine klassische Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ handelt, sondern um 2 Reaktionen, die unabhängig voneinander ablaufen und in 2 Abschnitte geteilt werden können. Naphthalin reagiert im ersten Abschnitt fast vollständig zu Tetralin und erst dann setzt im zweiten Abschnitt die Reaktion von Tetralin zu Decalin ein. Eine Restmenge von etwa 3 % Naphthalin reagierte in dem Versuchszeitraum nicht. Aus den linearen Verläufen und durch Vergleich mit Formel (20) kann die Reaktionsordnung von $n = 0$ für beide Reaktionen direkt abgelesen werden.

Durch Integration der Designgleichung für den diskontinuierlichen Rührkessel (24) von $|_0^{X_A}$ und Umformung wird mit bekannter Reaktionsordnung $n = 0$ die mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet.

$$k' = \frac{N_{(A),0}}{t * M_k} * X_{(A)} \quad (27)$$

Für die Reaktion von Naphthalin zu Tetralin und von Tetralin zu Decalin ergeben sich die folgenden Konstanten.

$$r'_{(N \rightarrow T)} |_{150 \text{ °C}} = k' = 1,60 * 10^{-2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (28)$$

$$r'_{(T \rightarrow D)} |_{150 \text{ °C}} = k' = 1,22 * 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (29)$$

$$r'_{(N \rightarrow T)} |_{200 \text{ °C}} = k' = 1,97 * 10^{-2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (30)$$

$$r'_{(T \rightarrow D)} |_{200 \text{ °C}} = k' = 1,10 * 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (31)$$

Die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin läuft bei 150 °C etwa um das 13 fache schneller ab wie die Hydrierung von Tetralin zu Decalin. Bei 200 °C steigert sich dieses Verhältnis auf das 18 fache. Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen zeigt, dass bei 200 °C die Reaktion von Naphthalin zu Tetralin etwa um ein Viertel schneller

abläuft als bei 150 °C. Dies bestätigen zusätzlich die Ergebnisse aus den *Design of Experiments* Versuchen (Kapitel 4.5.8). Umgekehrt reagiert Tetralin bei 150 °C schneller zu Decalin als bei 200 °C.

Bei der Hydrierung von Naphthalin konnten hohe Ausbeuten mit hoher Selektivität erreicht werden. Die Ausbeuten an Tetralin und Decalin sind ein Maß für den Umsatz und werden mit Formel (15) berechnet. Die maximale Tetralin Ausbeute wird bei 150 °C nach etwa 10 Minuten Reaktionszeit erzielt, bei 200 °C nach etwa 9 Minuten und beträgt jeweils 96 %. Die erzielte Decalin Ausbeute entspricht nicht der maximal möglichen Ausbeute, da der Versuch nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten gestoppt wurde. Tabelle 6 zeigt die Ausbeuten, wobei die Ergebnisse in 2 Reaktionsabschnitte unterteilt sind. Die Molbilanz der Reaktionen liegt über den Versuchszeitraum in einem Toleranzbereich von 5 %.

Ausbeute Y	Ende 1. Abschnitt			Ende 2. Abschnitt		
	Naphthalin	Tetralin	Decalin	Naphthalin	Tetralin	Decalin
150 °C	3 %	96 %	1 %	3 %	61 %	36 %
200 °C	4 %	96 %	0 %	3 %	69 %	28 %

Tabelle 6: Ausbeute

Zur Begründung des sequentiellen Reaktionsablaufs gibt es Theorien und Untersuchungen mit Nickelkatalysatoren. Diese Untersuchungen gehen davon aus, dass unterschiedliche Katalysatorbelegungen der beteiligten Reaktanden Einfluss auf die Reaktionsprodukte haben. Dabei wird bestätigt, dass die aktiven Zentren des Katalysators vorrangig mit Naphthalin Molekülen belegt werden. Für Naphthalin Moleküle werden schnellere und stärkere Adsorptionsvorgänge berichtet, als für Wasserstoff und Tetralin. Erst wenn die stark gebundenen Naphthalin Moleküle wegreaktiert sind, adsorbieren Tetralin Moleküle für weitere Sättigungsreaktionen [30]. Ein Grund, weshalb die Hydrierung von Naphthalin besser abläuft als die Hydrierung von Tetralin, ist laut [29] auf die verschiedenen Resonanzenergien der aromatischen Strukturen von Naphthalin und Tetralin zurückzuführen. Demnach erfolgt die partielle Hydrierung des ersten Naphthalin Ringes leichter als die energieaufwendigere Sättigung des zweiten Ringes von Tetralin zu Decalin.

Die Decalin Ausbeute wird bei der Auswertung aus cis- und trans-Decalin zusammengefasst. Die Bildung dieser Isomere verläuft jedoch im untersuchten Temperaturbereich verschieden ab. Bei 200 °C bildet sich bevorzugt trans-Decalin, bei 150 °C entstehen wiederum größere Mengen an cis-Decalin. Das Verhältnis von trans- zu cis-Decalin über die Versuchszeit ist in Diagramm 4 aufgetragen. Während sich bei 150 °C ein konstantes Verhältnis einstellt, steigt dieses bei 200 °C weiter an. Ein absoluter Endwert dieses trans/cis Verhältnisses wird nicht angegeben, dafür müsste die Reaktion in einem längeren Zeitraum mit höheren Umsätzen stattfinden.

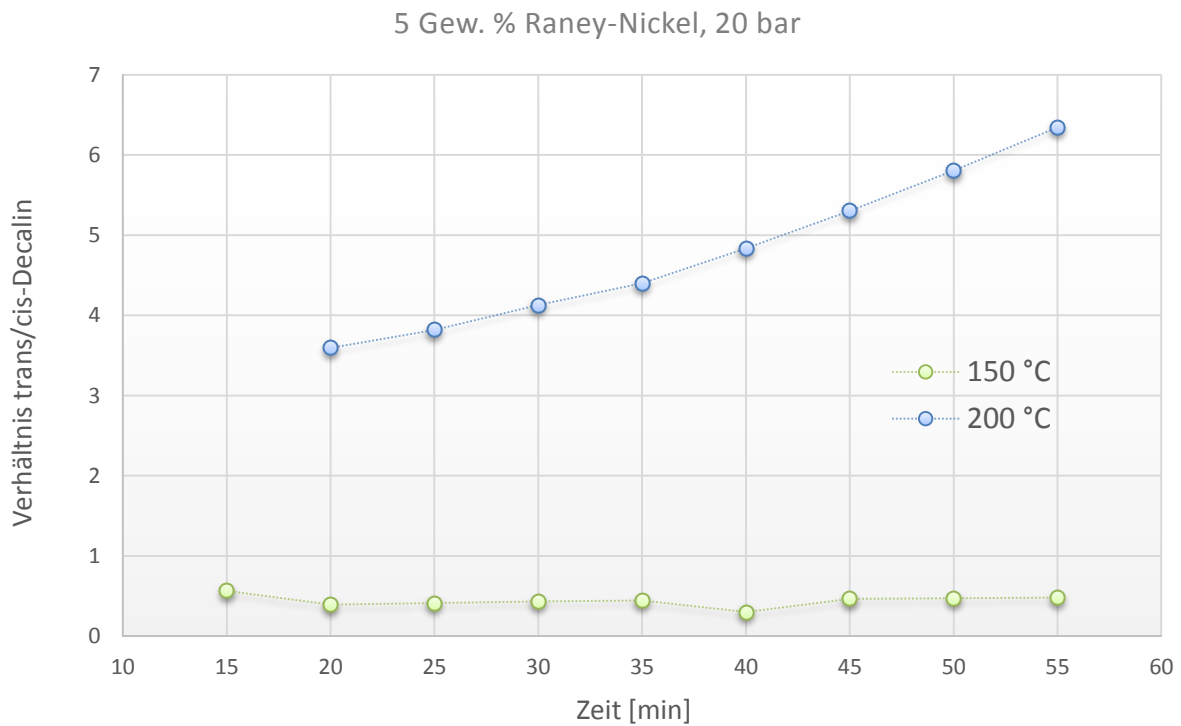


Diagramm 4: Verhältnis trans/cis-Decalin

5 Konzepte zur Regenerierung des Trägermediums

Bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle nach Feiner [9] reagieren bis zu 30 Gew. % des eingesetzten Trägermediums (Tetralin) zu Naphthalin, abhängig von den Reaktionsbedingungen und des eingesetzten Katalysators. Bei bestimmten Bedingungen und einem geeigneten Katalysator kann die Naphthalin Menge auf rund 20 Gew. % reduziert werden. Diese Art Tetralinverlust führt zu Überlegungen, wie die Regenerierung des Trägermediums in den bestehenden Verflüssigungsprozess eingebunden werden kann. Dabei sollen die hohen Kohleumwandlungen von bis zu 100 % nicht gemindert werden. Die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin wird in dieser Arbeit ausführlich untersucht und läuft bei milden Reaktionsbedingungen mit hoher Selektivität ab. Der Ablauf eines Verflüssigungsexperiments und die Auswertung werden ab Kapitel 6 erläutert.

5.1 Ex-situ-Rehydrierung

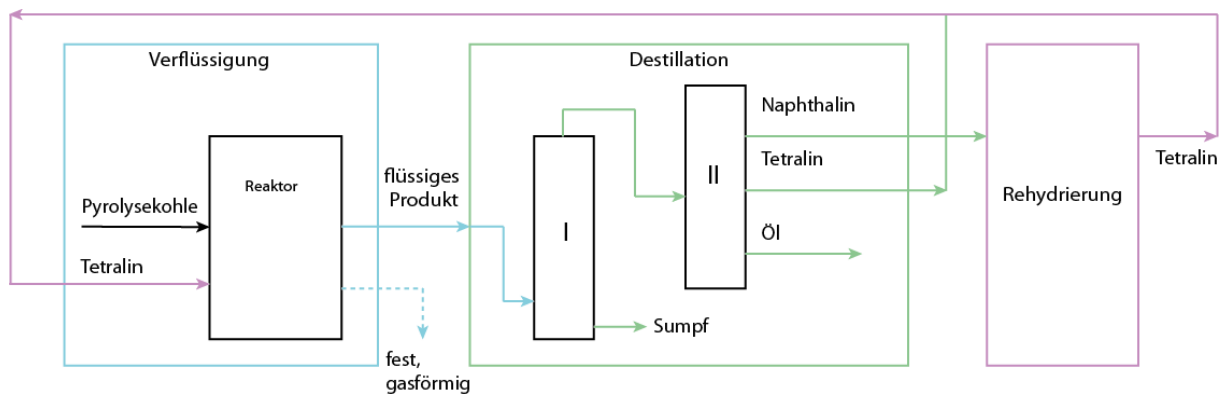


Abbildung 21: Konzept Ex-situ-Rehydrierung

Abbildung 21 zeigt das schematische Fließbild zu dieser Konzeptidee.

Das bei einem Verflüssigungsexperiment entstandene Naphthalin soll aus der flüssigen Produktphase durch Destillation fraktioniert werden, in einem Zwischenschritt zu Tetralin rehydriert werden und dann als Recycle-Strom für neue Verflüssigungsexperimente eingesetzt werden. Die Auftrennung dieser flüssigen Produktphase erfolgt in einer diskontinuierlichen

Destillationsapparatur (Abbildung 22). Eine Kühlfalle soll leicht flüchtige Komponenten auffangen und kondensieren.



Abbildung 22: Destillationsapparatur

Die Destillation wird bei Unterdruck von rund 25 mbar und stufenweisem Aufheizen bis zu einer Sumpftemperatur von etwa 350 °C gestartet. Bei etwa 50 °C Kopftemperatur wird eine Naphthalinfraktion erhalten, die sich als eine der ersten Hauptkomponenten im Auffangbehälter absetzt. Naphthalin benetzt dabei die Glasteile sichtbar. Durch weitere Kopfproduktauftrennung in einer zweiten Destillationsapparatur kann diese Naphthalinfraktion in einem zweiten Reaktor zu 96 % zu Tetralin rehydriert werden. Die Kopfproduktauftrennung in der zweiten Destillationskolonne ist möglich, wurde aber des Aufwands wegen nicht durchgeführt.

Bei der Destillation der flüssigen Produktphase können gesamt 88 Gew. % am Kopf der Kolonne bzw. in der Kühlfalle als Flüssigkeit isoliert werden. Das Sumpfprodukt ist bei rund 350 °C Sumpftemperatur noch zähflüssig und härtet beim Abkühlen vollständig aus.

5.2 In-situ-Rehydrierung

Als zweite Möglichkeit, das Tetralin aus Naphthalin rückzugewinnen, wird die in-situ Rehydrierung während der Verflüssigung untersucht. Laut [13] findet bei

Verflüssigungsbedingungen nur bedingte in-situ-Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin statt, ohne dabei die Gründe zu nennen. Ausgehend von einem ersten Verflüssigungsversuch, bei dem 20 Gew. % des eingesetzten Trägermediums zu Naphthalin reagieren, wird die flüssige Produktphase in die diskontinuierliche Destillationskolonne aufgegeben und in zwei Fraktionen getrennt. Das flüssige, Naphthalin haltige Destillat erreicht dabei die Menge von 90 g nicht und wird deshalb mit zusätzlich etwa 40 g Naphthalin vermengt. Diese Mischung wird als Trägermedium für ein zweites Experiment zur Verflüssigung von Pyrolysekohle verwendet. In diesem Verflüssigungsreaktor soll die in-situ-Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin stattfinden. Die flüssige Produktphase aus dem zweiten Verflüssigungsschritt wird abermals destilliert. Abbildung 23 zeigt das Fließbild zu diesen Versuchen.

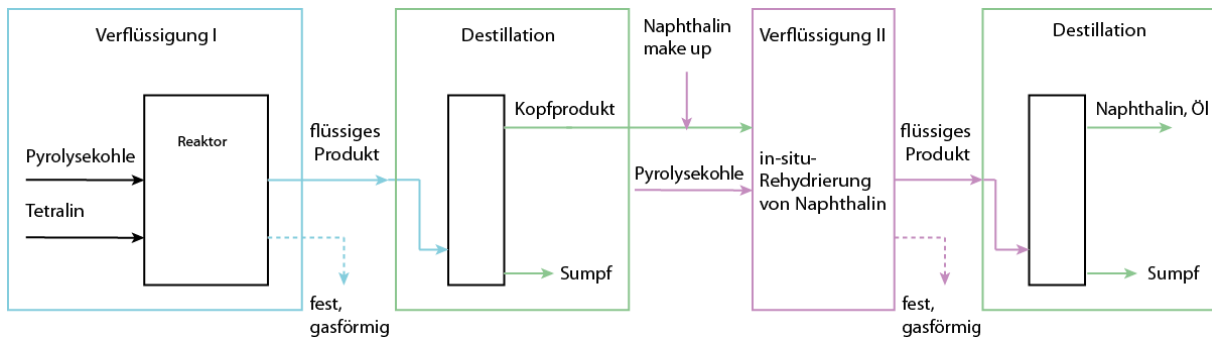
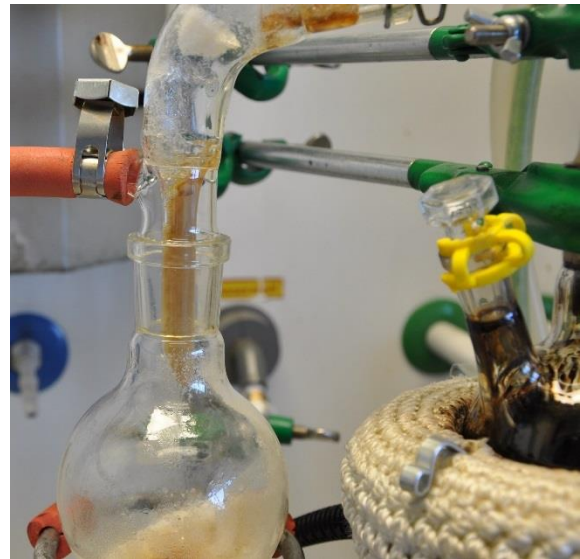


Abbildung 23: Konzept In-situ-Rehydrierung

Als Ergebnis zeigt die Destillation auf, dass das Naphthalin während der zweiten Verflüssigung nicht zu Tetralin hydriert wurde, obwohl bei diesen Bedingungen das thermodynamische Gleichgewicht auf der Seite von Tetralin liegt (Diagramm 1). Als mögliche Ursache sind weniger die Reaktionsbedingungen, als mehr die nicht hydrierende Wirkung des verwendeten Katalysators einzuschätzen.

Abbildung 24 zeigt Bilder von der zweiten Destillation, mit vorwiegend Naphthalin als Kopfprodukt.

Die Verflüssigungsrate oder auch Conversion (C) von 100 % aus dem ersten Experiment vermindert sich beim zweiten Versuch auf 87 %, bezogen auf die eingesetzte Pyrolysekohle. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigen die Aussage von [13]. Die in-situ-Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin findet bei diesen Bedingungen nicht statt.



benetzte Glasteile



Kopfprodukt



Sumpfprodukt

Abbildung 24: Destillation In-situ-Rehydrierung

5.3 Trägermedium Recycle

Bei der letzten Konzeptidee wird gänzlich auf die Zwischenschritte der Destillation und der Naphthalin Rehydrierung verzichtet. Anstatt wird eine effektivere Nutzung des Trägermediums angestrebt. Kapitel 6 beschreibt dieses Vorhaben.

6 Trägermedium Recycle bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle

Diese Methode sieht vor, die flüssige Produktphase (Trägermedium und verflüssigte Pyrolysekohle) nach einem Verflüssigungsexperiment mengenmäßig aufzuteilen. Ein Teil der flüssigen Produktphase wird dann als Trägermedium für ein neues Verflüssigungsexperiment eingesetzt, der zweite Teil zählt als Produktgewinn. Die flüssige Produktphase wird n mal geteilt und als Recyclestrom bei neuen Experimenten geführt, bis die hohen Kohleverflüssigungsraten nicht mehr erreicht werden können. Dadurch soll der Einsatz von „frischem“ Tetralin pro Verflüssigungsexperiment entfallen und das Trägermedium effektiver genutzt werden. In Abbildung 25 wird die prinzipielle Vorgehensweise zu dieser Versuchsreihe gezeigt, Verflüssigungsversuche werden dabei als Zyklus bezeichnet.

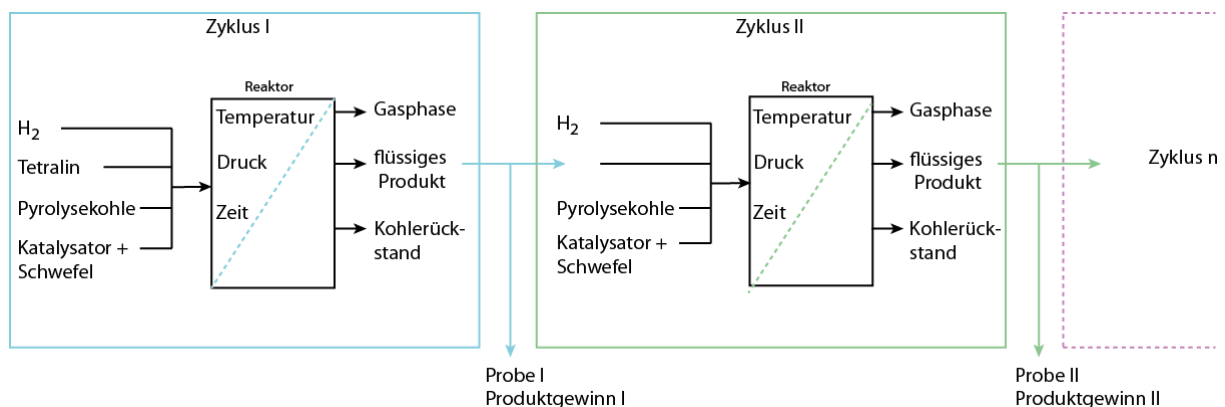


Abbildung 25: Konzept Trägermedium Recycle

6.1 Versuchsdurchführung Zyklenversuche

Die Experimente zur Pyrolysekohleverflüssigung nach Feiner [9] werden einstufig im Reaktor II durchgeführt. 30 g Pyrolysekohle aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse (vorextrahiert, getrocknet (1,03 Gew. % Feuchte) und gemahlen) werden mit Tetralin im Verhältnis 1:3 vermengt und eingewogen. Zusätzlich werden der pulverförmige Katalysator und elementarer Schwefel zugegeben. Nach Verschluss des Reaktors wird die Reaktionsmischung unter 50 bar Wasserstoffdruck auf eine Zieltemperatur von 450 °C aufgeheizt. Die positive Wirkung der Wasserstoffvorlage auf die Verflüssigungsraten wird von

[9] gezeigt und soll anfängliche Polymerisationsreaktionen verhindern. Die Drehzahl des Scheibenrührers wird auf 500 U/min eingestellt. Bei Erreichung der Zieltemperatur wird der Gesamtdruck mit Wasserstoff auf 180 bar erhöht und die Verflüssigung über 30 Minuten lang betrieben. Dabei wird das System kontinuierlich mit Wasserstoff versorgt. Nach Ablauf der 30 Minuten wird der Reaktor rasch auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die gebildete Gasphase wird aus dem Reaktor abgelassen und analysiert. Nach Öffnung und Entleerung des Reaktorraumes wird die Reaktionsmischung einer Vakuumfiltration unterzogen. Ein Schwarzbandfilter (Typ 3hw, Porengröße 8-12 μm) trennt dabei die festen Rückstände von der flüssigen Produktphase. Abbildung 26 zeigt die Produkte nach der Filtration.



Abbildung 26: Kohlerückstand (K_{AUS}) (links), flüssige Produktphase (rechts)

Der feuchte Kohlerückstand (K_{AUS}) bindet adsorbierte flüssige Produkte und besteht aus nicht reagierten bzw. repolymerisierten Kohlepartikel und inerten, zum Teil verkokten Katalysatorkörnern. Nach der Extraktionsroute von Feiner [9] wird dieser Rückstand schrittweise in Fraktionen aufgeteilt und charakterisiert. Der Erfolg eines Verflüssigungsversuches wird dann anhand des nicht extrahierbaren Rückstands, der Restkohle (R), nach den Extraktionen bemessen.

Von der flüssigen Produktphase werden eine Probe für Analysen und 90 g als Recycle Menge für weitere Versuche entnommen. Der nächste, darauffolgende Versuch wird mit frischer Pyrolysekohle und neuem Katalysator bei exakt gleichen Versuchsparametern gestartet. Als Trägermedium fungiert fortan die im vorangegangenen Experiment angereicherte flüssige Produktphase.

6.2 Katalysator bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle

Wie bei der direkten Kohleverflüssigung nimmt auch bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle der Katalysator eine wichtige Rolle ein. Von Feiner [9] wurde der Einfluss von verschiedenen Katalysatoren auf die Ausbeute der Verflüssigungsprodukte bestimmt.

Als bestens geeignet hat sich ein fein verteilter Katalysator aus Eisen-oxidhydroxid in der Gamma Kristallform (γ -FeOOH) erwiesen. Die Größe der Kristalle liegt im Nanometerbereich. Erst durch die zusätzliche Zugabe von elementarem Schwefel reagiert das γ -FeOOH unter Verflüssigungsbedingungen zu aktiven Verbindungen wie Pyrit (FeS_2), Troilit (FeS) und unstöchiometrisch zu Phyrrotit (Fe_{1-x}S , mit $x= 0-0,2$). Als katalytisch aktivste und wünschenswerteste Form scheint feinstverteilter Phyrrotit zu sein [13]. Die Bildung und Anwesenheit von H_2S Gas begünstigt die Aktivität des Katalysators [9].

Für optimale Katalysator Aktivität wird bei den Versuchen ein molares S/Fe Verhältnis von 2 eingehalten.

Die Abtrennung der feinen Katalysatorpartikel erfolgt per Filtration nach jedem Verflüssigungsexperiment. Die Entsorgung gilt nach Aspekten der Umwelt als unbedenklich, womit sich dieses preiswerte Katalysatorsystem bestens für die Verflüssigung von Pyrolysekohle eignet [9].

Bei Verzicht auf Katalysatoren ergeben sich deutlich größere Kohlerückstände [9].

6.3 Analytik

Für die Auswertung, Vergleichbarkeit bzw. als Vorbereitung der Verflüssigungsexperimente werden zahlreiche Analysegeräte und Methoden, sowohl für feste, flüssige als auch gasförmige Proben, herangezogen. Im folgenden Unterkapitel werden diese vorgestellt.

6.3.1 Feuchtegehalt

Als Versuchsvorbereitung wird die gemahlene Pyrolysekohle mehrere Stunden in einem Vakuumtrockner entfeuchtet. Ein Feuchtegehalt von <1 Gew. % ist anzustreben. Mit der elektronischen Feuchtwage *Sartorius MA 30* wird die Massenabnahme der Pyrolysekohle pro Zeit bei 105 °C bestimmt.

6.3.2 Aschegehalt

In Berechnungen zur Verflüssigung von Pyrolysekohle fließt deren Aschegehalt mit ein. Die Bestimmung des Aschegehaltes erfolgt nach der Norm (CEN/TS 14775) für biogene Brennstoffe. Der Aschegehalt kann dabei aus der Masse des verbliebenen Rückstandes, nach Aufheizen einer Probe in oxidierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 550 °C, in Gewichtsprozent ausgedrückt werden.

6.3.3 Gasanalyse

Die bei einem Verflüssigungsexperiment im Reaktor anfallende Gasmenge wird auf deren Zusammensetzung analysiert. Der Infrarot-Gasanalysator *Madur Photon II portable gas Analyzer* bestimmt die Anteile an Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Gewichtsprozent. Der Anteil an Wasserstoff wird über die Differenz auf 100 % berechnet.

6.3.4 Dichte, Viskosität

Von der flüssigen Produktphase werden die Dichte und die Viskosität (40 °C) mit einem *Stabinger Viscometer* von *Anton Paar*, Typ *SVM 3000*, bestimmt. Bei der Dichtemessung wird die Probe in Schwingung versetzt und über die Kreisfrequenz ω mit einem Referenzfluid verglichen. Die Messung der Viskosität erfolgt nach dem Prinzip eines Rotationsviskosimeters.

6.3.5 Fest-flüssig Extraktion

Zur Auswertung eines Verflüssigungsversuches ist die Charakterisierung des nicht reagierten, festen Kohlerückstands essentiell. Der nicht filtrierbare Rückstand durchläuft dabei die fest-flüssig Extraktionsroute von Feiner [9], bei der nach dem Prinzip unterschiedlicher Löslichkeiten extrahiert wird. Dabei wird überprüft, welcher Anteil des festen Kohlerückstands durch atmosphärische Extraktionen löslich ist. Für die fest-flüssig Extraktionsapparatur *fex/KA 200* wurden in einer vorangegangenen Arbeit die exakte Handhabung, Funktionsweise und die optimalen Betriebspunkte dokumentiert [44].

Die fest-flüssig Extraktion des Kohlerückstands (K_{AUS}) erfolgt schrittweise mit 3 verschiedenen Lösungsmitteln. Die Wahl der Lösungsmittel mit verschiedenen Polaritäten ergab sich aus großflächigem Screening der Literatur für die direkte Kohleverflüssigung [13],[9]. Hexan (unpolar) soll die unpolaren Stoffe wie z.B. Öl (O) aus dem Rückstand lösen, Toluol (wenig polar) soll Asphaltene (A) herauslösen und das polare Tetrahydrofuran (THF) soll Prä-Asphaltene (PA) aufnehmen. Am Ende der Extraktionsroute verbleibt die Restkohle (R) als nicht extrahierbarer bzw. löslicher Rückstand.

Abbildung 27 veranschaulicht die Extraktionsroute.

Als Asphaltene (A) bzw. Prä-Asphaltene (PA) werden großkettige, nicht destillierbare Zwischenprodukte bei der direkten Verflüssigung von Kohle bezeichnet. Mit den Analysemethoden *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, *Fourier Transform Infra Red (FT-IR)* und *Electron Paramagnetic Resonance (EPR)* wurde gezeigt, dass durchschnittliche Asphaltene-Moleküle in Erdölen aus einem Kern von 5-7 polykondensierten Ringverbindungen mit gebundenen Heteroatomen wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff und aliphatischen Ketten (bis C_{30}) bestehen. Aus der Massenspektroskopie folgt die durchschnittliche empirische Zusammensetzung mit $C_{80}H_{80}N_2S_2O$, einer molaren Masse von etwa 1150 g/mol und einem Siedepunkt > 500 °C [22].

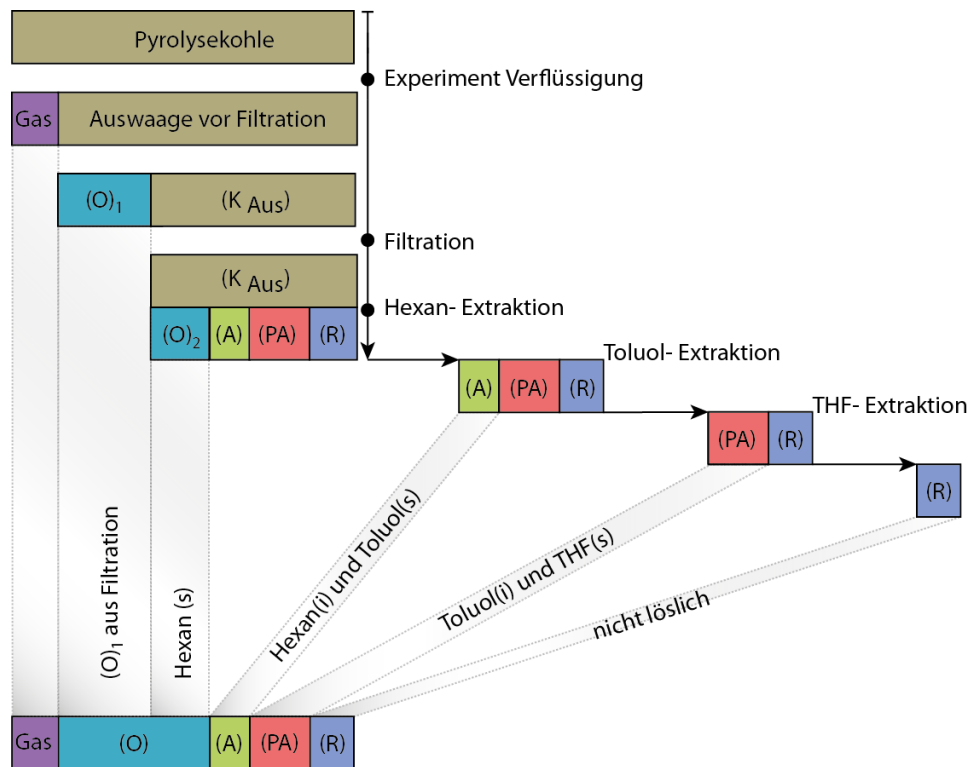


Abbildung 27: fest-flüssig Extraktionsroute

Bei der fest-flüssig Extraktion im fexIKA können bis zu 4 Extraktionen gleichzeitig durchgeführt werden. Der Kohlerückstand wird bei Normaldruck und diskontinuierlichem Phasenkontakt (Extraktionszyklen) mit dem Lösungsmittel extrahiert. Abbildung 28 zeigt die Funktionsweise für einen Extraktionszyklus.

Im ersten Abschnitt **a** wird das im unteren Basisgefäß befindliche Lösungsmittel bis zu einer vorher bestimmten Heiztemperatur erhitzt. Bei Überschreitung der Siedetemperatur des Lösungsmittels steigt der Dampf durch den einer Filterstützscheibe und mit Filterpapier abgetrennten Feststoff auf. Im Abschnitt **b** beginnt der Lösungsmitteldampf am Stabkühler und am Extraktionsgut zu kondensieren. Das Kondensat sammelt sich am Extraktionsgut und aufsteigender Lösungsmitteldampf bringt Turbulenzen ein (Wirbelschicht). Ab Abschnitt **c** wird die Temperatur für gewisse Zeit (Siedezeit) konstant gehalten. In diesem Abschnitt findet weitere Extraktion der Wertstoffkomponente statt, es steigt permanent Lösungsmittel auf und durchwirbelt den Feststoff. Nach einigen Minuten Extraktionszeit wird im Abschnitt **d** die Kühlung der Heizplatte aktiviert. Das Lösungsmittel im Basisgefäß kühlt rasch auf eine

gewählte Kühltemperatur ab. Es entsteht Unterdruck, der das aufgestiegene Lösungsmittel rücksaugt. Der Feststoff wird durch den Filter (20 µm Porengröße) zurückgehalten. Während der Filtrationsdauer bleibt die Kühltemperatur konstant, bis sich das Lösungsmittel vollständig im Basisgefäß gesammelt hat. Dieser Extraktionszyklus wird fünfmal wiederholt [44].

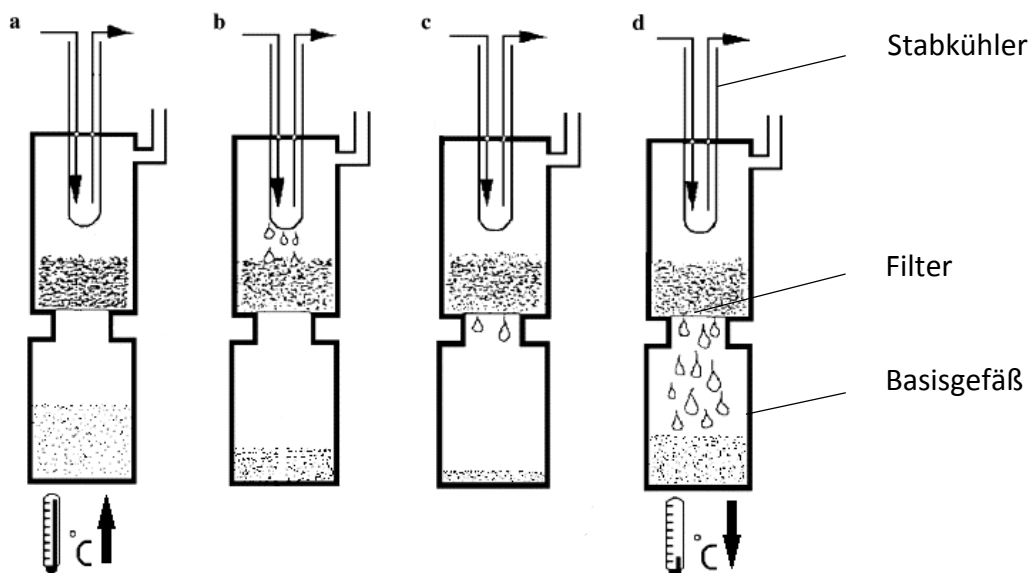


Abbildung 28: Extraktionszyklus fexIKA 200 [45]

6.3.6 GC-MS

Zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen in der flüssigen Produktphase werden Messungen mit dem Gaschromatographen *Shimadzu GC-2010* und einem Massenspektrometer (*GCMS-QP2010 Plus*) als Detektor durchgeführt. Als Ergebnis wird ein Chromatogramm aller enthaltenen Verbindungen mit deren Retentionszeiten erstellt. Die Proben aus den Verflüssigungsversuchen werden mit THF verdünnt.

Durch vorhergehende Kalibration ausgewählter Moleküle können einerseits die in einer Probe enthaltenen Konzentrationen bestimmt werden und andererseits die Moleküle nach deren Retentionszeiten eindeutig identifiziert werden. Eine Kalibration aller in einer Probe enthaltenen Moleküle (etwa 300 Verbindungen) ist nicht möglich, zumal die Trennsäule manche Verbindungen nicht ausreichend auftrennen kann und sich dabei Peaks überlagern.

Fünf mit THF verdünnte Standards aus Phenanthren, Pyren, 2,6-Dimethylphenol und Fluoranthren werden kalibriert (Abbildung 29). Diese vier Verbindungen repräsentieren einen Teil der verflüssigten Pyrolysekohle.

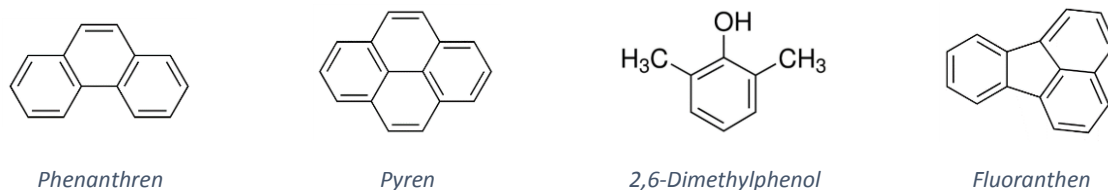


Abbildung 29: Kalibrationsstandard

Der Kalibrationsbereich reicht von 10 ppm bis 5000 ppm [mg/kg] und wird durch quadratische Anpassung in 2 Bereiche bzw. zu 2 quadratischen Funktionen unterteilt (10-675 ppm und 675-5000 ppm). Die Fläche unter einem Peak $f(x)$ wird in Abhängigkeit der kalibrierten Massenanteile w_{ppm} [mg/kg] mit den jeweiligen Koeffizienten a , b , und c ausgedrückt. Die Werte dieser Koeffizienten sind dem Anhang beigefügt. Tabelle 7 zeigt die Retentionszeiten zu den kalibrierten Verbindungen.

$$f(x) = ax^2 + bx + c \quad (32)$$

Molekül	Ret. Zeit [min]
2,6-Dimethylphenol	18,2
Phenanthren	34,8
Fluoranthren	40,9
Pyren	41,9

Tabelle 7: Retentionszeiten Kalibrationsstandard

Bei der Analyse einer Probe aus dem Verflüssigungsversuch wird das Chromatogramm automatisch mit den kalibrierten Verbindungen abgeglichen und die Peakflächen werden berechnet. Die Integrationsgrenzen der Flächen A werden dabei händisch nachkorrigiert, sodass für jeden Peak die gleichen Randbedingungen gelten.

Durch Umformen der Funktion (32) wird der Massenanteil w_{ppm} [g/kg] der nachgewiesenen Verbindungen mit Formel (33) berechnet.

$$w_{ppm} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac + 4aA}}{2a} \quad (33)$$

Unter Berücksichtigung der Verdünnungsmengen an Probe und THF kann auf die Anteile [Gew. %] in einer Probe rückgerechnet werden.

$$w [\text{Gew. \%}] = \frac{w_{ppm}}{1000} * \frac{m_{Probe} + m_{THF}}{m_{Probe}} \quad (34)$$

Für die in den Proben nachgewiesene Verbindung 2,5-Dimethylphenol darf die Kalibrationsfunktion von dem sehr ähnlichen 2,6-Dimethylphenol angewendet werden. Verbindungen gleicher Strukturformel und gleicher funktioneller Gruppen verhalten sich bei der Verdampfung, Auftrennung und Ionisierung ähnlich. Die weiteren zahlreichen Verbindungen sind den kalibrierten Molekülen zu verschieden, um die Kalibrationsfunktionen anwenden zu können.

6.3.7 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie, kurz GPC oder auch *Size Exclusion Chromatography (SEC)*, ist eine Analysemethode, bei der Moleküle aufgrund ihres unterschiedlichen hydrodynamischen Volumens analysiert werden. Als Ergebnis der GPC Messung wird computergestützt ein Chromatogramm erstellt, mit dem Elutionsvolumen auf der X-Achse und dem Detektorsignal auf der Y-Achse. Aus diesem Chromatogramm kann mit einer Standardkalibration die Molmasse bzw. die Molmassenverteilung einer Probe ermittelt werden.

Das Trennprinzip in der Trennsäule beruht darauf, dass Moleküle mit unterschiedlichem hydrodynamischem Volumen unterschiedliche Verweilzeiten bzw. Elutionsvolumina einnehmen. Moleküle mit großem Volumen können nicht in die kleinen Poren der stationären

Phase diffundieren und werden direkt vom Eluenten wieder ausgetragen (kleines Elutionsvolumen). Moleküle mit kleinem hydrodynamischem Volumen vermögen hingegen in viele kleine Poren hinein zu diffundieren und halten sich dadurch länger in der Trennsäule auf, bevor sie vom Eluenten ausgetragen werden (großes Elutionsvolumen).

In der Arbeit von [46] wurde die GPC Messung und Auswertung von verflüssigter Pyrolysekohle genauer untersucht und es wurde gefunden, dass die Analyse dieser Proben Einschränkungen bzw. Nichtidealitäten aufweist. Die Proben aus Verflüssigungsversuche bestehen größtenteils aus polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Moleküle dieser apolarer Stoffgruppe neigen dazu, sich an die apolare stationäre Phase adsorptiv zu binden, anstatt von dem mehr polaren Eluenten THF aufgenommen zu werden. Dadurch ergeben sich willkürliche Verschiebungen zu längeren Elutionszeiten, die es nicht erlauben, auf eine Molmassenverteilung zu schließen.

Die Interpretation der Molmassenverteilung erfolgt dadurch nicht quantitativ sondern erlaubt einen rein qualitativen Vergleich mehrerer vermessenen Proben. Wichtig dabei ist, dass die Proben im gleichen Verdünnungsverhältnis vorbereitet wurden.

6.3.8 GC-FID

Bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle werden aus Tetralin unter anderem Naphthalin und Decalin gebildet. Zur Bestimmung deren Mengenanteil werden Messungen mit dem GC-FID durchgeführt. Aus diesen Mengen kann über die Bilanz des Trägermediums (Kapitel 6.5.3) festgestellt werden, welche Mengen an Tetralin bei den Zyklenversuchen erhalten bleiben, bzw. zu Naphthalin, oder zu Degradierungsprodukten reagiert sind. Als wichtiges Ergebnis zeigt die Bilanz, wieviel des Verflüssigungsproduktes Öl (O) im Laufe der Zyklen gewonnen werden kann.

Kapitel 4.4 beschreibt die Vorgehensweise und die Kalibration zu dieser Analysemethode. Die Messergebnisse und die Kalibrationsgeraden sind dem Anhang beigefügt.

6.4 Auswertung Zyklenversuche

Für die Auswertung der Verflüssigungsversuche wird in erster Linie eine Gesamtmassenbilanz erstellt. Abbildung 30 zeigt alle Größen [g], die in der Gesamtbilanz eines Verflüssigungsexperiments rechnerisch berücksichtigt werden.

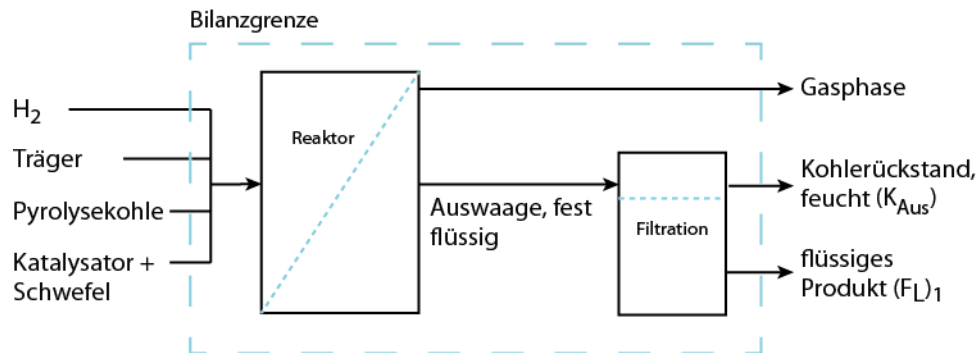


Abbildung 30: Gesamtbilanz

Es interessiert, wieviel Prozent der Pyrolysekohle in dem Trägermedium verflüssigt werden konnten und wieviel Prozent der Pyrolysekohle als gasförmige Produkte den Reaktor verlassen haben. Die Menge an Pyrolysekohle, die verflüssigt werden konnte, ist eine Produktfraktion der flüssigen Produktphase und wird in weiterer Folge als Öl (O) bezeichnet. Ausgehend von den Mengen der drei Hauptprodukte eines Experiments, des festen Kohlerückstands, der flüssigen Produktphase (F_L)₁ und der Gasphase, kann noch keine aussagekräftige Pyrolysekohlebilanz aufgestellt werden. Der bei Versuchsende filtrierte Kohlerückstand (K_{AUS}) enthält noch Restmengen an flüssiger Produktphase (F_L)₂. Es wird angenommen, dass (F_L)₁ und (F_L)₂ die gleiche Zusammensetzung haben und die Gesamtmenge an flüssiger Produktphase (F_L) bilden. Die Auswertung erfolgt weiter über die fest-flüssig Extraktionen.

6.4.1 Fest-flüssig Extraktion

Aus der schrittweisen fest-flüssig Extraktion einer Probe (Kapitel 6.3.5) des feuchten Kohlerückstands (K_{AUS}) folgt die Massenverteilung für Asphaltene (A), Prä-Asphaltene (PA), der Restkohle (R) und in weiterer Folge die Produktmenge Öl (O).

Dabei wird die Massenabnahme von (K_{AUS}) während des jeweiligen Extraktionsschrittes gemessen (Abbildung 27). Der Rückstand des ersten Extraktionsschrittes (Hexan) ist zugleich die Einwaage für den 2. Schritt (Toluol). Der Rückstand nach der Extraktion mit Toluol ergibt die Einwaage für die dritte Extraktion mit THF.

Mit Formel (35) und (36) wird die Berechnung der Produktverteilung für den ersten Extraktionsschritt (Indizes 1) exemplarisch gezeigt. „Hexan_{fl.}“ ist dabei jener Prozentsatz der Extraktionseinwaage, der sich im Lösungsmittel gelöst hat. „Hexan_{fest}“ ist der prozentuelle feste Rückstand nach diesem Extraktionsschritt. Hexan_{fl.} und Hexan_{fest} ergeben addiert 100 %.

$$\frac{Abnahme_1[g]}{Einwaage_1[g]} = Hexan_{fl.} * 100 [\%] \quad (35)$$

$$\frac{Rückstand_1[g]}{Einwaage_1[g]} = Hexan_{fest} * 100 [\%] \quad (36)$$

Die Prozentsätze zu den Extraktionen mit Toluol und THF werden analog berechnet.

Tabelle 8 zeigt die Produktverteilung aus den Extraktionen einer Probe, bezogen auf die jeweilige Einwaage.

Extraktion	Hexan		Toluol		THF	
	fest	fl.	fest	fl.	fest	fl.
I	43,62 %	56,38 %	91,15 %	8,85 %	97,89 %	2,11 %
II	43,76 %	56,24 %	91,49 %	8,51 %	96,74 %	3,26 %
III	52,45 %	47,55 %	89,98 %	10,02 %	98,02 %	1,98 %
IV	53,02 %	46,98 %	83,29 %	16,71 %	93,31 %	6,69 %
V	56,32 %	43,68 %	78,68 %	21,32 %	91,07 %	8,93 %

Tabelle 8: Produktverteilung fest-flüssig Extraktion

Mit dieser Verteilung können die Anteile der adsorbierten flüssigen Produktphase $(F_L)_2$, gelösten Asphaltene (A), Prä-Asphaltene (PA) und der Restkohle (R), bezogen auf die Einwaage des ersten Extraktionsschritts, berechnet werden. Die Formeln (37), (38), (39) zeigen die Berechnung, der Indizes E steht für Extraktion.

$$(F_L)_2 [\%] = Hexan_{fl.} \quad (37)$$

$$(A)_E [\%] = Hexan_{fest} * Toluol_{fl.} \quad (38)$$

$$(PA)_E [\%] = Hexan_{fest} * Toluol_{fest} * THF_{fl.} \quad (39)$$

$$(R)_E [\%] = Hexan_{fest} * Toluol_{fest} * THF_{fest} \quad (40)$$

Tabelle 9 fasst die Prozentsätze aus den fest-flüssig Extraktionen zusammen, mit denen nun die Produktverteilung der Pyrolysekohle während der Verflüssigung berechnet werden kann.

Zyklus	flüssige Produktphase $(F_L)_2$	Asphaltene $(A)_E$	Prä-Asphaltene $(PA)_E$	Restkohle $(R)_E$
I	56,38 %	3,86 %	0,84 %	38,93 %
II	56,24 %	3,72 %	1,30 %	38,73 %
III	47,55 %	5,26 %	0,93 %	46,26 %
IV	46,98 %	8,86 %	2,95 %	41,21 %
V	43,68 %	12,01 %	3,96 %	40,36 %

Tabelle 9: Prozentsätze $(F_L)_2$, (A), (PA), (R) Extraktion[%]

Diese Prozentsätze besitzen ohne den absoluten Massen der feuchten Kohlerückstände (K_{AUS}) keine Aussagekraft und werden zur Berechnung der Produktverteilung der Pyrolysekohle verwendet.

6.4.2 Produktverteilung Pyrolysekohle

Der Gesamtanteil an im Reaktor konvertierter Pyrolysekohle, die Conversion (C), folgt aus dem nicht verflüssig- und extrahierbarem Anteil der Restkohle (R). Der Prozentsatz $(R)_E$ wird mit der Auswaage des festen Kohlerückstands (K_{AUS}), die theoretische Extraktionseinwaage, multipliziert und auf die eingewogene Menge Pyrolysekohle [g] bezogen. Der Aschegehalt [g] und die Feuchte [g] der Pyrolysekohle werden dabei berücksichtigt. Zusätzlich wird die Annahme getroffen, dass bei den Verflüssigungsversuchen der Eisenkatalysator mit elementarem Schwefel zu FeS reagiert ist. Die Katalysatorpartikel werden bis zum letzten Extraktionsschritt nicht abgetrennt und bleiben an der Restkohle haften. Formel (42) zeigt die Berechnung der Produktfraktion Restkohle (R), bezogen auf die trockene, aschefreie Pyrolysekohle (d.a.f.).

$$Kat. [g] = (FeOOH)_{Ein} + \frac{S_{Ein}}{2} \quad (41)$$

$$Restkohle (R) = \frac{(K_{AUS}) * (R)_E - Asche - Kat.}{Pyrolysekohle_{Ein} - Asche - Feuchte} \quad (42)$$

$$Conversion (C) = 100 \% - Restkohle (R) \quad (43)$$

Für die Berechnung der prozentuellen Anteile an Asphaltene (A) und Prä-Asphaltene (PA) im Kohlerückstand (K_{AUS}) wird analog laut Formel (42) vorgegangen.

$$Asphaltene (A) = \frac{(K_{AUS}) * (A)_E}{Pyrolysekohle_{Ein} - Asche - Feuchte} \quad (44)$$

$$Prä - Asphaltene (PA) = \frac{(K_{AUS}) * (PA)_E}{Pyrolysekohle_{Ein} - Asche - Feuchte} \quad (45)$$

Mir der ausgewogenen Gasphase werden durch Analyse (Kapitel 6.3.3) die absoluten Anteile [g] von Methan, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff bestimmt. Aus der Pyrolyse von Tetralin [21] ist die Bildung von Methan und Wasserstoff als gasförmige Produkte bekannt. Daraus folgt, dass Kohlendioxid und Kohlenmonoxid aus der Pyrolysekohle gebildet wurden. Unter Berücksichtigung der Pyrolysekohleeinwaage und deren Asche- und Feuchtegehalt lässt sich die Gasausbeute mit Formel (46) berechnen.

$$\mathbf{Gas (G)} = \frac{(CO_2 + CO)_{Aus} [g]}{Pyrolysekohle_{Ein} - Asche - Feuchte} \quad (46)$$

Die mit Formel (43) berechnete Conversion (C) setzt sich aus den Anteilen (A), (PA), (G) und dem Anteil Öl (O) zusammen. Aus diesem Zusammenhang wird jene Produktmenge Öl (O) berechnet, die durch Verflüssigung der Pyrolysekohle gewonnen wird und als wichtigstes Produkt gilt.

$$\mathbf{Conversion (C)} = (A) + (PA) + (G) + (O) \quad (47)$$

$$\mathbf{\ddot{O}l (O)} = (C) - (A) - (PA) - (G) \quad (48)$$

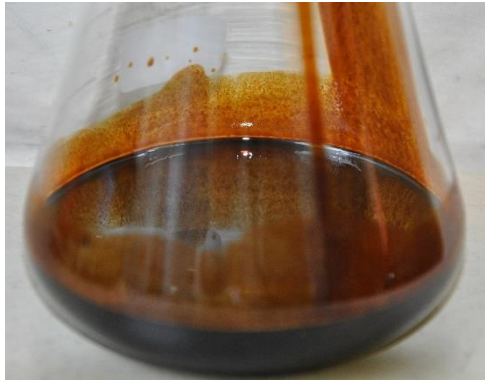
6.5 Ergebnisse Zyklenversuche

Bei der Durchführung der Verflüssigungsversuche nach dem Recycle Verfahrensschema (Abbildung 25) kann Tetralin für den ersten Zyklus bzw. die flüssige Produktphase bei 4 weiteren Zyklen als Trägermedium eingesetzt werden. Durch genaue Einwaagen und konstante Versuchsbedingungen bei 450 °C werden reproduzierbare Versuchsergebnisse erzielt. Abbildung 31 zeigt die Pyrolysekohleeinwaage und die feuchten Kohlerückstände (K_{AUS}) nach der Produktfiltration der 5 Zyklenversuche.



Abbildung 31: feuchter Kohlerückstand (K_{AUS})

Die flüssigen, abfiltrierten Produktphasen des jeweiligen Zyklus sind in Abbildung 32 dargestellt.



Zyklus I



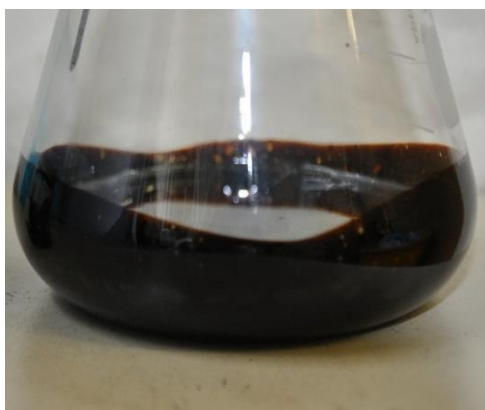
Zyklus II



Zyklus III



Zyklus IV



Zyklus V

Abbildung 32: flüssige Produktphase

6.5.1 Gesamtbilanz

Die Gesamtmassenbilanz wurde jeweils für einen Zyklus aus allen ein- und austretenden Größen um den Reaktor (Abbildung 30) aufgestellt. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Gesamtbilanz. Die Fehlerrechnung ergibt einen tolerierten Massenfehler von höchstens 2 %.

$$Fehler [\%] = \frac{m_{EIN} - m_{AUS}}{m_{EIN}} \quad (49)$$

Zyklus		I	II	III	IV	V
$m_{EIN} [g]$	Pyrolysekohle	30,1	30,0	30,0	30,0	30,7
	Träger	90,1	90,0	89,7	79,2	78,8
	Katalysator + S	4,1	4,1	4,2	4,1	4,2
	H ₂ Ein	1,9	2,0	2,1	2,4	2,4
$m_{AUS} [g]$	Auswaage (fest-flüssig)	118,1	120,1	116,0	103,6	105,8
	Auswaage Gas	5,5	8,2	9,0	11,3	9,4
Filtration [g]	flüssige Produktphase (F _L) ₁	108,6	108,8	104,2	90,7	86,2
	(K _{AUS})	9,6	11,3	11,8	12,9	19,5
	Aschegehalt [g]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Feuchte [g]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Fehler	2%	-2%	1%	1%	1%

Tabelle 10: Gesamtbilanz

Aus der Gegenüberstellung der Massen ist zu erkennen, dass sich die Verflüssigungsprodukte mit der Zykluszahl verändern. Mit steigender Zykluszahl wird mehr Wasserstoff während des Versuchs nachgefördert. Die Filtration der fest-flüssigen Produktauswaage dauert mit zunehmender Versuchsanzahl länger und ergibt feuchtere und mengenmäßig größere Kohlerückstände, wie in Abbildung 31 zu sehen ist. Die absoluten Mengen an festen und flüssigen Produkten nehmen tendenziell mit der Zykluszahl ab, die Produktmenge Gas nimmt dabei zu. In Abbildung 32 ist zu erkennen, wie sich die Farbtöne der flüssigen Produktphase von hell bis dunkel ändern, und somit auch die Zusammensetzung mit der Zykluszahl.

6.5.2 Produktverteilung Pyrolysekohle

Die Verbindung der Gesamtmassenbilanz mit der extraktiven Produktzusammensetzung der Kohlerückstände (K_{Aus}) gibt Aufschluss, welche prozentuellen Anteile der eingesetzten Pyrolysekohle im Reaktor verflüssigt werden bzw. extrahierbar sind. Diagramm 5 zeigt die Produktaufteilung [Gew. %] der Pyrolysekohle (d.a.f.) durch Verflüssigung.

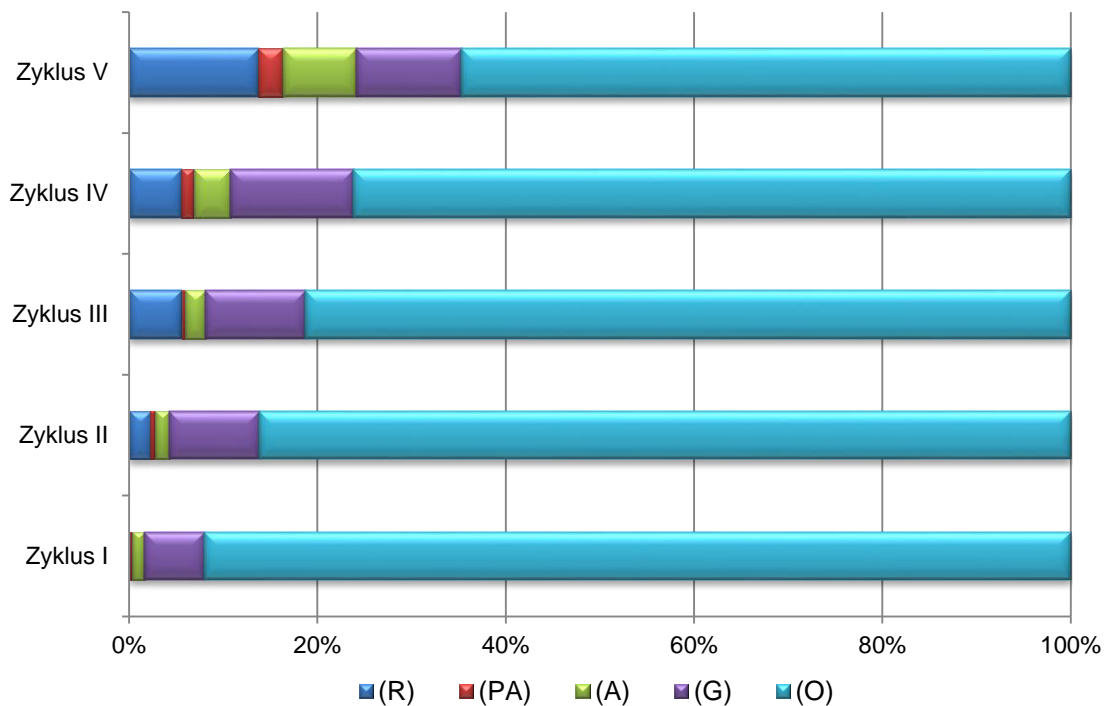


Diagramm 5: Produktverteilung Zyklenversuche

Aus dem Diagramm ist der Einfluss des Trägermediums auf die Verflüssigungsprodukte zu sehen. Mit aufsteigender Zykluszahl ändert sich die Produktverteilung der Pyrolysekohle. Im ersten Verflüssigungszyklus (Tetralin) wird die Pyrolysekohle zu 92 % direkt zu Öl (O) verflüssigt. Dieser Wert nimmt bis zum fünften Zyklus auf 65 % ab. Die gebildeten Gasmengen (CO und CO₂) bleiben ab dem zweiten Zyklus annähernd konstant, etwa 10 %. Die Produktfraktionen Asphaltene (A) und Prä-Asphaltene (PA) nehmen weiter mit der Zykluszahl auf gesamt 10 % im fünften Zyklus zu. Mit nur 1 % Asphaltene (A) und 7 % Gas (G) ergibt sich für den ersten Zyklus die beste Produktverteilung.

Zusammenfassend zeigt Tabelle 11 die mit der Zykluszahl abnehmende Conversion (C), aufsummiert aus den Produkten (A), (PA), (O) und (G). Von den gesamt eingesetzten 147 g Pyrolysekohle (d.a.f.) können 138 g verflüssigt, extrahiert oder zu gasförmigen Produkten umgewandelt werden. Das ergibt eine gesamte Conversion (C) aller Zyklen von 94 %. Etwa 8 g Pyrolysekohle (d.a.f.) verbleiben als Restkohle (R) im System.

Zyklus	Restkohle (R)	Conversion (C)
I	0 %	100 %
II	2 %	98 %
III	6 %	94 %
IV	6 %	94 %
V	14 %	86 %

Tabelle 11: Conversion (C)

6.5.3 Bilanz des Trägermediums

Die Produktverteilung der Pyrolysekohle und die Conversion (C) ändern sich abhängig vom Trägermedium des aktuellen Zyklus. Die Bilanz des Trägermediums gibt Aufschluss, wie sich die Zusammensetzung des Trägermediums mit der Zykluszahl ändert und welche Mengen zwischen den Versuchen als Produktgewinn entnommen werden können. Abbildung 33 zeigt den Bilanzraum für einen Zyklus n.

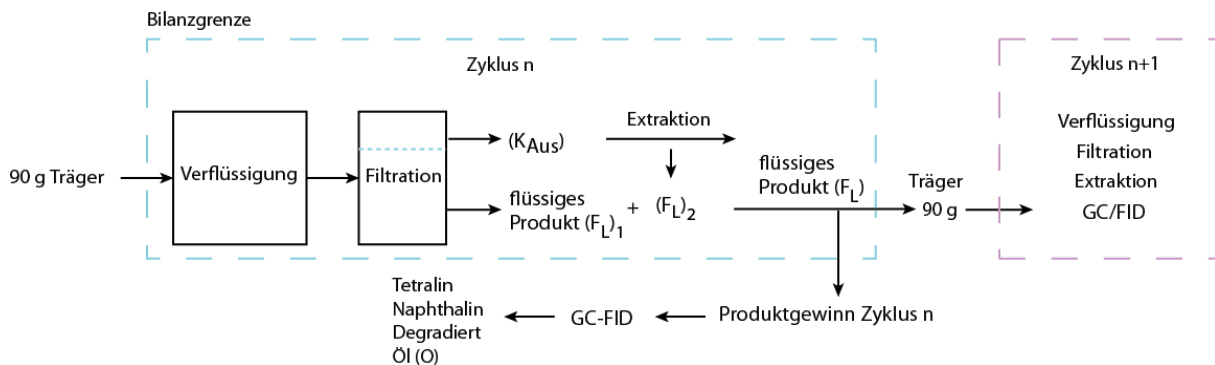


Abbildung 33: Bilanz Trägermedium

Zu der Menge der flüssigen Produktphase $(F_L)_1$ nach Filtration, wird die adsorbierte Menge $(F_L)_2$ aus der Extraktion von (K_{AUS}) addiert. (F_L) wird laut Formel (50) berechnet und stellt die gesamte Ausbeute [g] an flüssigen Produkten eines Zyklus dar.

$$(F_L) = (F_L)_1 + (F_L)_2 * (K_{AUS}) \quad (50)$$

Mit der Gesamtmenge an flüssiger Produktphase (F_L) , deren Tetralin und Naphthalin Konzentration [g/g] und der Trägereinwaage für den nächsten Versuch, wird schrittweise ab dem ersten Zyklus die Zusammensetzung der Produktfraktionen Tetralin, Naphthalin, Degradiert und Öl (O) berechnet. Gasförmige Degradierungsprodukte können vernachlässigt werden. Der Rechenweg und die Zwischenergebnisse zu dieser Produktverteilung sind dem Anhang beigefügt. Tabelle 12 fasst die Ergebnisse zusammen.

Zyklus		Tetralin [g]	Naphthalin [g]	Degradiert [g]	Öl (O) [g]	Summe [g]
I	Träger _{EIN}	90,1	0,0	0,0	0,0	90,1
	$(F_L)_{AUS}$	54,6	20,7	14,8	23,9	114,0
II	Träger _{EIN}	43,1	16,3	11,7	18,9	90,0
	$(F_L)_{AUS}$	28,3	30,1	12,8	44,0	115,2
III	Träger _{EIN}	22,0	23,5	10,0	34,3	89,7
	$(F_L)_{AUS}$	13,3	28,6	13,5	54,4	109,8
IV	Träger _{EIN}	9,6	20,6	9,7	39,2	79,2
	$(F_L)_{AUS}$	9,7	18,3	11,9	56,7	96,7
V	Träger _{EIN}	7,9	14,9	9,7	46,2	78,8
	$(F_L)_{AUS}$	7,3	13,9	11,3	62,2	94,7

Tabelle 12: Produktverteilung [g] flüssige Produktphase [9]

Aus der Differenz von $(F_L)_{AUS, \text{Zyklus } n}$ und $(F_L)_{EIN, \text{Zyklus } n+1}$ wird der Produktgewinn von Zyklus n berechnet. Diese Subtraktion wird für jede Produktfraktion angewendet. Die grafische Darstellung der Bilanz des Trägermediums über alle fünf Zyklenversuche wird im folgenden Diagramm 6 gezeigt.

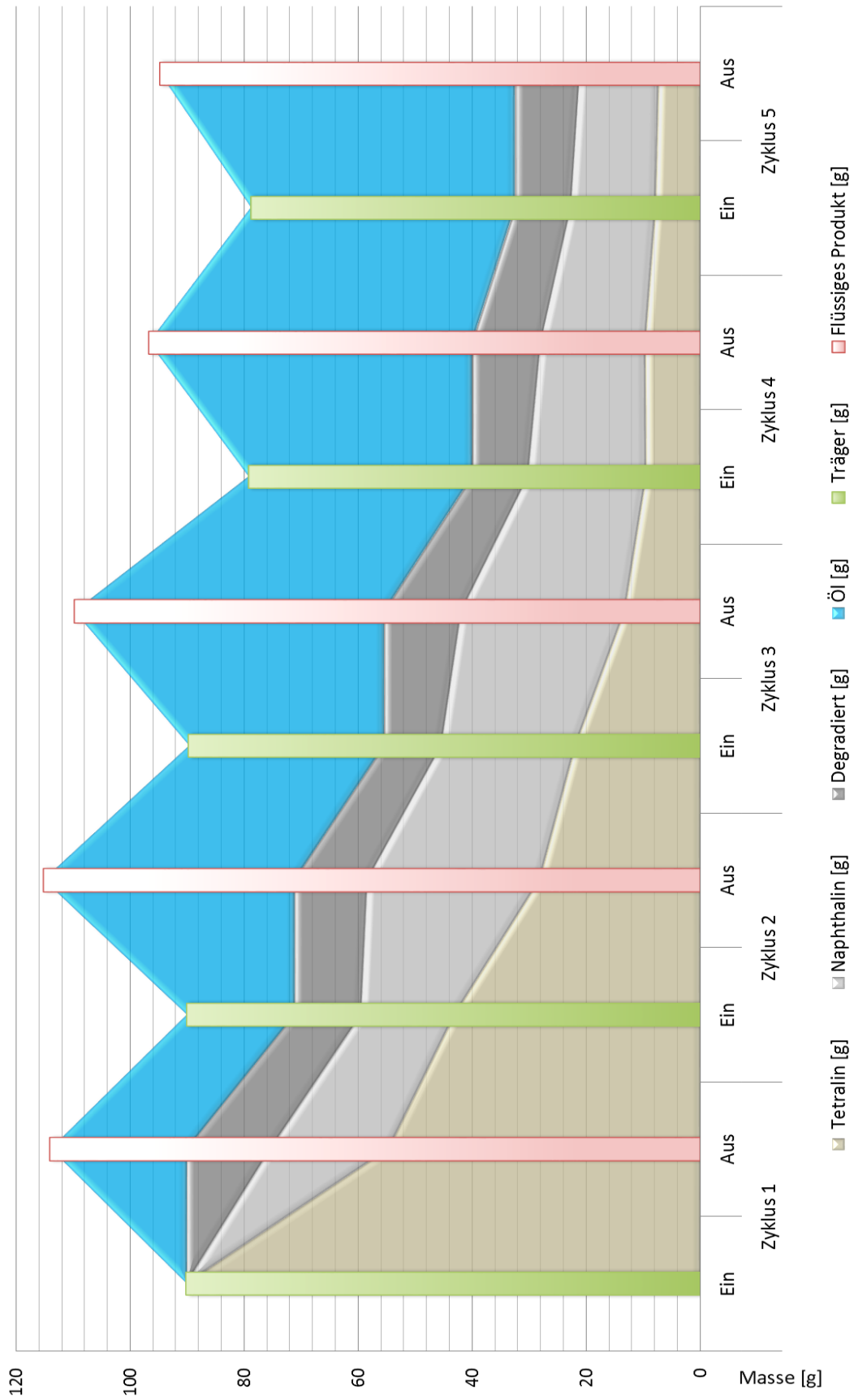


Diagramm 6: Bilanz Trägermedium [9]

Der Verlauf aus Diagramm 6 zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Trägermediums mit zunehmender Zykluszahl ändert. Das Trägermedium wird dabei stetig mit Öl (O) angereichert und diese Fraktion bildet auch nach dem letzten Versuch den größten Anteil im flüssigen Produkt. Im ersten Zyklus wird die Tetralinmenge fast halbiert und reagiert dabei zu den Fraktionen Naphthalin und Degradiert. Vom ersten Zyklus weg nimmt der Anteil an Tetralin bis zum Zyklus V auf unter 10 g ab. In den Zyklen IV und V reagiert Tetralin nur mehr wenig zu Naphthalin und zu Degradiert. Die Menge an Naphthalin wird größtenteils während des ersten Zyklus gebildet und erreicht bis zum Zyklus III ihren maximalen Anteil. Ab Zyklus IV reagiert diese Fraktion abnehmend zu Degradierungsprodukten weiter. Die Menge an Degradierungsprodukten nimmt bei dieser Versuchsreihe den kleinsten Anteil ein und verändert sich dabei mit der Zyklenzahl geringfügig.

Die Aufsummierung des Produktgewinns zwischen den Zyklen ist in Tabelle 13 eingetragen. Die flüssige Produktphase aus Zyklus V wird zur Gänze als Produktgewinn gewertet.

Σ Produktgewinn nach Zyklus	Tetralin [g]	Naphthalin [g]	Degradiert [g]	Öl (O) [g]	Summe [g]
I	11,5	4,3	3,1	5,0	23,9
II	17,7	11,0	5,9	14,8	49,4
III	21,4	19,0	9,7	29,9	80,0
IV	23,2	22,4	11,9	40,4	97,9
V	<u>30,6</u>	<u>36,3</u>	<u>23,2</u>	<u>102,6</u>	<u>192,7</u>

Tabelle 13: Summe Produktgewinn

Tabelle 13 zeigt, dass bei den Zyklenversuchen in Summe 193 g flüssige Produktphase mit einmalig eingesetzten 90 g Tetralin gewonnen werden. Bei den 5 Versuchen werden etwa 147 g Pyrolysekohle (d.a.f.) zu 103 g der Produktfraktion Öl (O) verflüssigt. In Summe reagieren etwa 2/3 des eingesetzten Tetralin zu Naphthalin und Degradierungsprodukten, 1/3 Tetralin bleibt stabil. Anhand eines „Tetralin Vergleichs“ wird die Effektivität der Zyklenversuche illustriert. Wiederholt man einen Verflüssigungsversuch 5-mal mit frischem Tetralin, entfallen auf 450 g Tetralin etwa 120 g Öl (O). Dabei entstehen 0,27 g Öl (O) pro 1 g Tetralin. Bei den Zyklenversuchen werden um 4/5 weniger Tetralin eingesetzt und pro Gramm Tetralin entstehen 1,14 g Öl (O).

6.5.4 Dichte, Viskosität

Die Ergebnisse der Dichte- und Viskositätsmessung sind in Diagramm 7 und Tabelle 14 dargestellt. Vermessen wurde die flüssige Produktphase am Ende eines Zyklus.

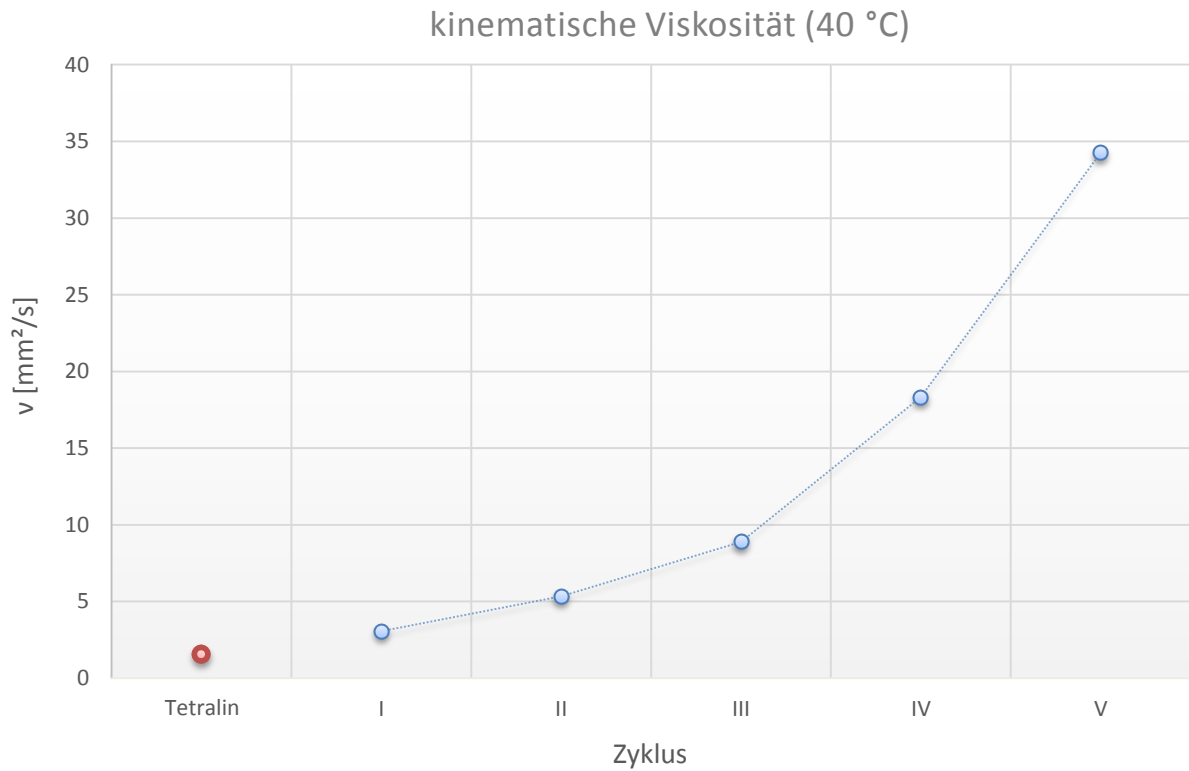


Diagramm 7: kinematische Viskosität flüssige Produktphase

<i>Dichte</i> _(40 °C) [g/cm ³]	
<i>Tetralin</i>	0,958
<i>I</i>	0,988
<i>II</i>	1,015
<i>III</i>	1,031
<i>IV</i>	1,051
<i>V</i>	1,063

Tabelle 14: Dichte flüssige Produktphase

Die kinematische Viskosität und die Dichte der flüssigen Produktphase verändern sich nach jedem Zyklus. Ausgehend von Tetralin steigt die Viskosität durch Anreicherung mit der Produktfraktion Öl (O) von 3 [mm²/s] auf etwa das 11 fache an. Die Dichten steigen mit der Zykluszahl auf über 1 [g/cm³] an.

Zur Orientierung sind die kinematischen Viskositäten von verschiedenen Rohölen (38 °C) in Tabelle 15 eingetragen. Die Daten beziehen sich auf Rohöle verschiedener Herkunftsregionen [47]. Die Dichte von Rohölen wird üblicherweise nach der Norm ASTM D287-12b bei 15 °C bestimmt [48].

Herkunft		Nordafrika	Nordsee	Mittelost	Nordamerika	Südamerika
Dichte 15° C	[g/cm ³]	0,801	0,842	0,869	0,890	1,000
kin. Viskosität 38 °C	[mm ² /s]	1,4	4,5	9,6	13,4	19,4

Tabelle 15: Dichte, kinematische Viskosität Rohöl [47]

6.5.5 GC-MS

Über die Veränderung der flüssigen Produktphase bzw. des Trägermediums auf molekularer Ebene geben die Ergebnisse der GC-MS Messungen einen Einblick. Diagramm 8 zeigt das Chromatogramm der flüssigen Produktphase aus den Zyklen I und V (Verdünnungsfaktor 1:100). In

Tabelle 16 sind die im Diagramm markierten Verbindungen nach deren Retentionszeiten benannt.

Das Chromatogramm zeigt bei hundertfacher Verdünnung im Zyklus I hauptsächlich die Signale von Tetralin, Naphthalin und Degradierungsprodukten, die demzufolge in hohen Konzentrationen vorliegen. Mit zunehmender Zykluszahl verändert sich die Zusammensetzung und es bilden sich aus Tetralin weitere Naphthalin- bzw.

Degradierungsprodukte. Die Anreicherung der flüssigen Produktphase mit stabilisierten Kohleverbindungen lässt sich anhand der Zunahme der Signale nach Zyklus V andeuten. Die Zusammensetzungen der Zyklen II, III und IV liegen innerhalb dieser Zyklen I und V.

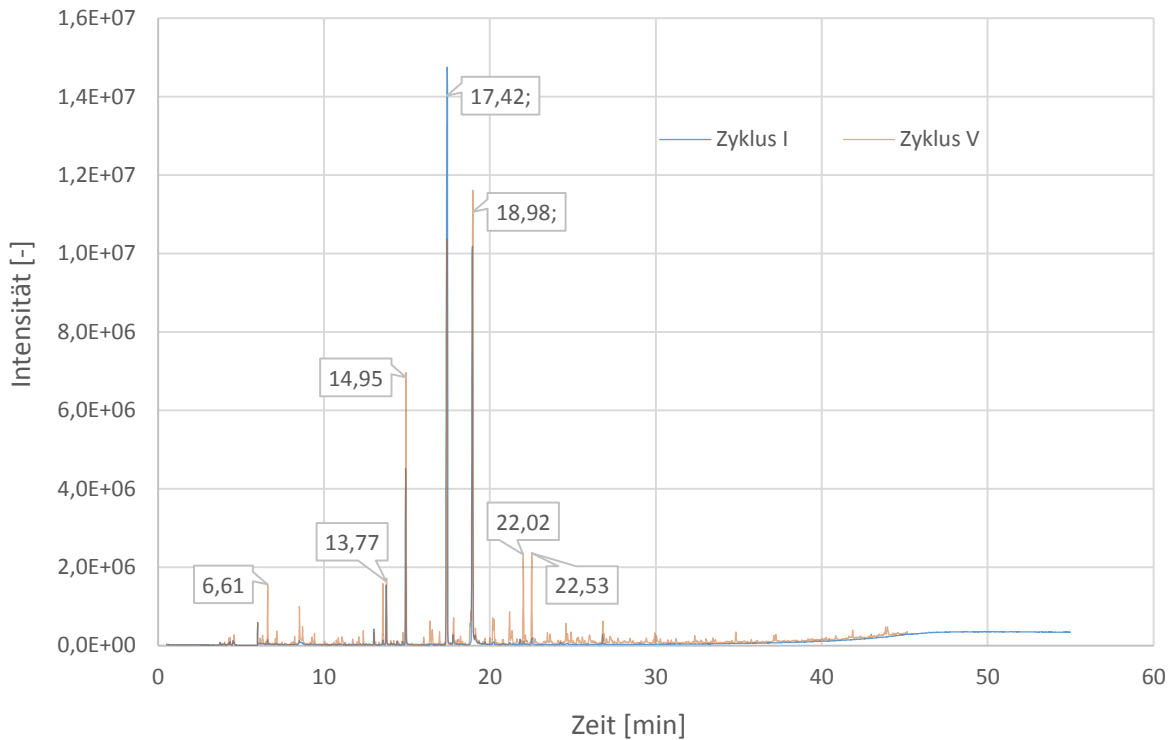


Diagramm 8: GC-MS Zyklen I und V, 1:100

Verbindung	Retentionszeit [min.]
Toluol	6,61
trans-Decalin	13,04
Indan	13,55
Butylbenzen	13,77
cis-Decalin	14,43
2,3-Dihydro-1-Methyl-1 H-Inden-	14,95
Tetralin	17,42
Naphthalin	18,98
2-Methylnaphthalin	22,02
1-Methylnaphthalin	22,53

Tabelle 16: GC-MS Zusammensetzung Zyklen I und V, 1:100

Für eine bessere Auftrennung bzw. Auflösung der Signale werden die Proben im Verhältnis 1:5 vermessen.

Diagramm 9 zeigt die Chromatogramme von Zyklus I und V. Im Zeitbereich hoher Signale aus hundertfacher Verdünnung werden keine Signale detektiert. Die markierten Peaks entsprechen den kalibrierten Verbindungen (Tabelle 7). Die Diagramme zeigen die Anreicherung der flüssigen Produktphase mit zunehmender Zykluszahl. Aufgrund der großen Anzahl und Vielseitigkeit an Verbindungen (etwa 300) ist es schwierig, zwischen Degradierungsprodukten und stabilisierten Kohleverbindungen zu unterscheiden. Die Molekülstrukturen reichen dabei von acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen im vorderen Bereich des Chromatogramms, bis zu Mehrkernaromaten mit längeren Retentionszeiten. Typische Verbindungen sind Benzen, Indan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Naphthalin, Phenol, Phenanthren, Anthrazen und Pyren mit jeweils verzweigten Kohlenwasserstoffresten. Die Verbindungen der Phenole und Mehrkernaromaten werden eindeutig als Verflüssigungsprodukte der Pyrolysekohle interpretiert, wie es die Struktur von Pyrolysekohle erahnen lässt. Diese bilden die Produktfraktion Öl (O).

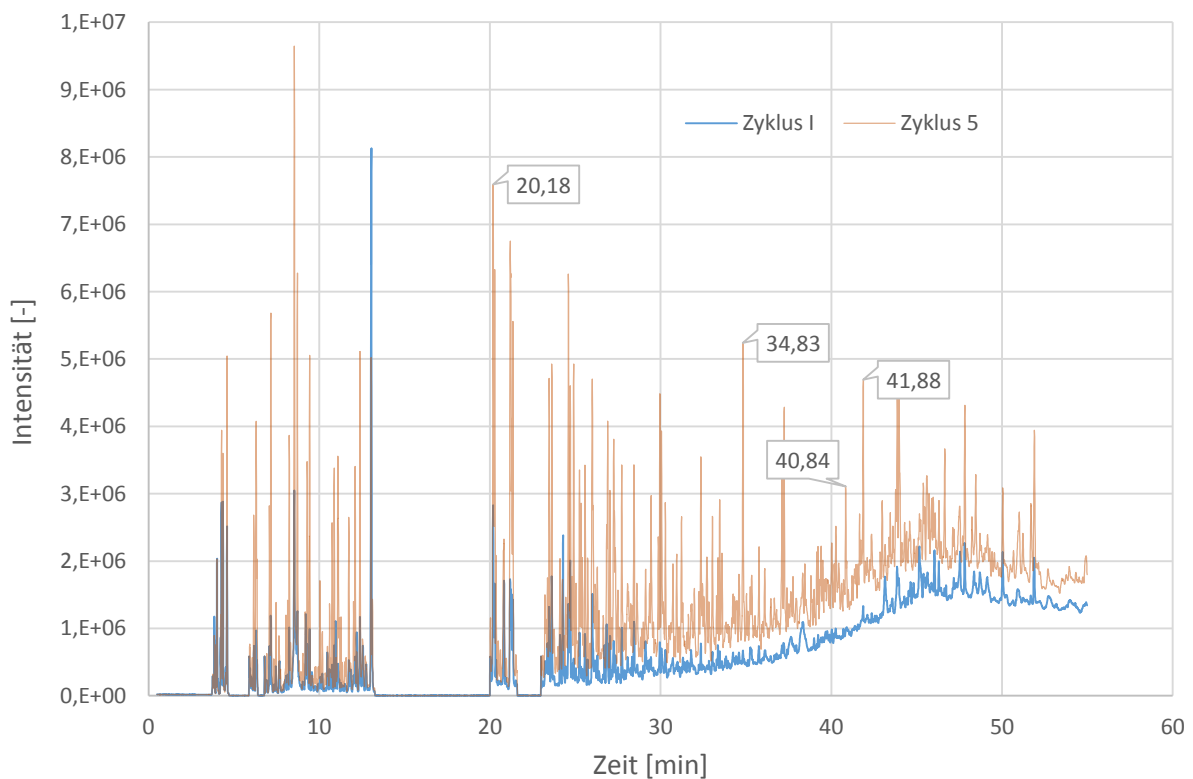


Diagramm 9: GC-MS Zyklen I und V, 1:5

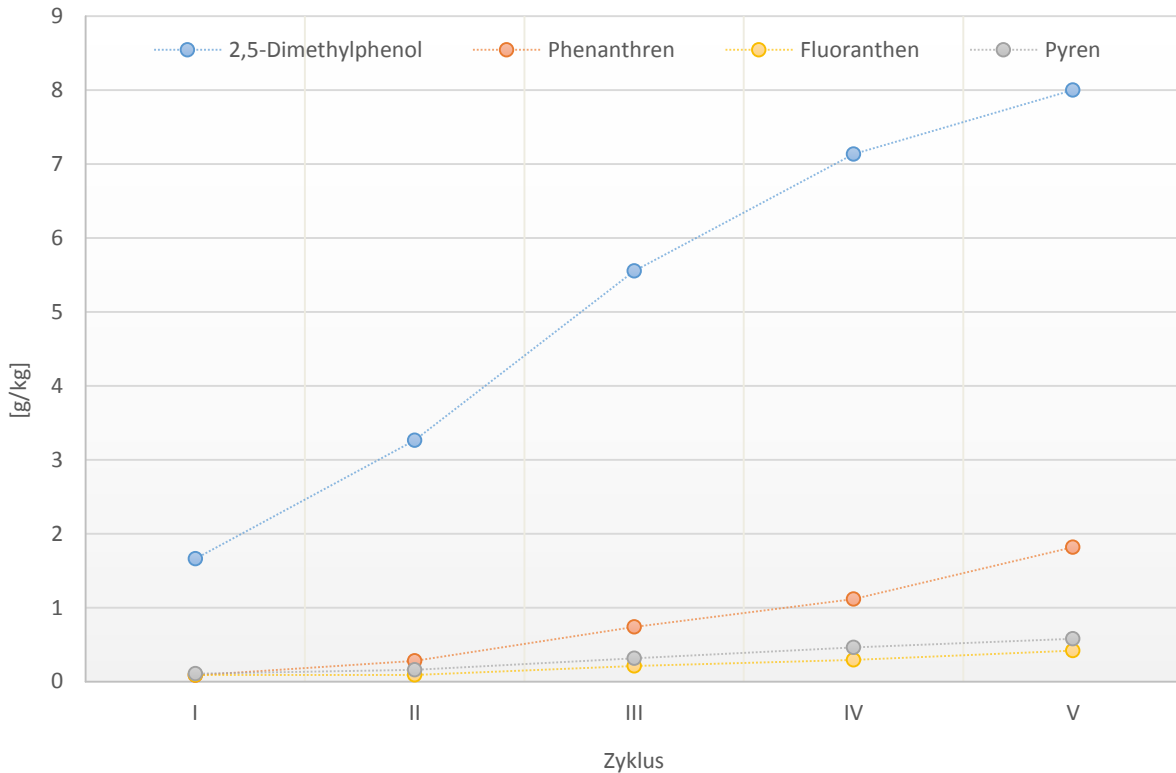


Diagramm 10: Zyklusverlauf Verflüssigungsprodukte

Diagramm 10 zeigt den Verlauf der Verbindungen 2,5-Dimethylphenol, Phenanthren, Fluoranthen und Pyren über der Zykluszahl. Mit zunehmender Zykluszahl steigt deren Massenanteil in der flüssigen Produktphase. Diese Moleküle repräsentieren qualitativ die Zunahme der Produktfraktion Öl (O). Absolut betrachtet nehmen diese vier Verbindungen einen geringen Anteil in der flüssigen Produktphase ein. Die Produktfraktion Öl (O) setzt sich aber aus der Summe und Anzahl der zahlreichen Phenolverbindungen und Mehrkernaromaten zusammen und stellt nach der Bilanz des Trägermediums mengenmäßig die größte Fraktion der flüssigen Produktphase dar.

6.5.6 GPC

Die GPC Messung der flüssigen Produktphasen soll Erkenntnisse über die Veränderung der Molekülgrößen mit der Zykluszahl geben. Eine quantitative Bestimmung der Molmassenverteilung ist nach Kapitel 6.3.7 für diese Produkte nicht möglich. Aus Diagramm 11 kann ein qualitativer Trend der vermessenen Proben erkannt werden. Der Verlauf des ersten Zyklus zeigt ein Maximum bei einem Elutionsvolumen von 25,5 ml (Tetralin) mit einem Buckel auf der Rückseite (Naphthalin) bei etwa 26 ml. Ab Zyklus II ändert sich in diesem Bereich die Signalform und Naphthalin übersteigt dabei Tetralin. Die mit der Zykluszahl kleiner werdenden Flächen unter den Signalkurven implizieren eine Konzentrationsabnahme.

Bei kleineren Elutionsvolumina (21 ml – 24,5 ml) ist hingegen zu erkennen, dass durch die Anreicherung mit Kohlebruchstücken die Flächen mit der Zykluszahl zunehmen. Eine Umlagerung zu kleineren Molekülen ist ab Zyklus III von 23 ml auf 23,8 ml zu erkennen. Gesamt betrachtet nimmt die Menge der Moleküle mit kleinen Molmassen ab, während die Menge der Moleküle mit größeren Molmassen zunimmt.

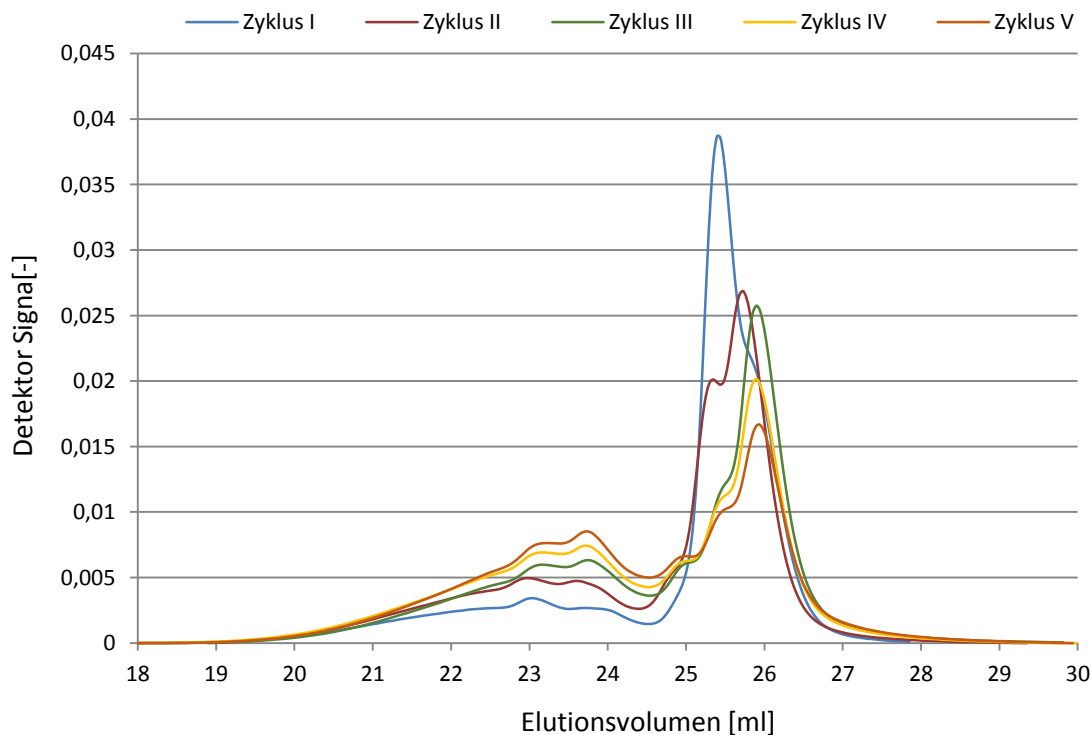


Diagramm 11: GPC Zyklusversuche

7 Zusammenfassung

Mit Hilfe statistischer Versuchsplanung wird die Reaktion von Naphthalin zu Tetralin untersucht. Der Einfluss von Temperatur, Druck und der Katalysatormenge werden nach einem vollfaktoriellen Versuchsplan aus 16 Einzelversuchen ermittelt. Mit dem Statistikprogramm *JMP* werden die Effekte (Einflüsse) dieser Parameter auf die Zielgröße, die Ausbeute an Tetralin, berechnet und an ein mathematisches Modell angepasst. Der untersuchte Parameterraum wird bei 20 und 50 bar Gesamtdruck, bei 150 und 200 °C und einer Reaktionszeit von 5 Minuten festgelegt. Der Gesamtdruck wurde mit Wasserstoff eingestellt. Als Katalysator werden dabei 5 Gew. % bzw. 10 Gew. % aktivierter Raney-Nickel verwendet, der für Hydrieranwendungen gut geeignet ist.

Die Untersuchungen zeigen, dass Druck, Temperatur und die Katalysatormenge einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsprodukte haben. Die Ausbeute [mol/mol] an Tetralin variiert von 30 % bis 95 % und erreicht ihr Maximum bei 10 Gew. % Katalysator, 50 bar und 200 °C. Die lineare Modellgleichung (16) zeigt den Zusammenhang der untersuchten Parameter auf die Tetralin Ausbeute mit einem Fehlerquadrat von $R^2=0,92$ und einem *RMSE* Wert von 9 %.

$$\text{Ausbeute}_{(T)} = 66,9625 + 7,1625 * \left(\frac{\text{Temp.} - 175}{25} \right) + 13,3 * \left(\frac{\text{Druck} - 35}{15} \right) + 16,8 * \left(\frac{\text{Kat.} - 7,5}{2,5} \right)$$

Mit den Erkenntnissen dieser Parameterstudie werden Versuche zur Kinetik der Reaktionen Naphthalin zu Tetralin und weiter Tetralin zu Decalin durchgeführt. Die Versuchsparameter werden dabei zu 20 bar, 5 Gew. % Katalysator und 150 °C bzw. 200 °C gewählt. Die Konzentrationsverläufe zeigen, dass es sich um zwei unabhängig voneinander ablaufende Reaktionen nullter Ordnung handelt. Zuerst werden etwa 96 % des Naphthalins zu Tetralin umgesetzt, erst dann startet die Hydrierung von Tetralin zu Decalin (siehe Diagramm 2 und 3).

$$r'_{(N \rightarrow T)} |_{150^\circ\text{C}} = k' = 1,60 * 10^{-2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (51)$$

$$r'_{(T \rightarrow D)} |_{150^\circ\text{C}} = k' = 1,22 * 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (52)$$

$$r'_{(N \rightarrow T)} |_{200^\circ\text{C}} = k' = 1,97 * 10^{-2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (53)$$

$$r'_{(T \rightarrow D)} |_{200^\circ\text{C}} = k' = 1,10 * 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_K * \text{min}} \right] \quad (54)$$

Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin bei 200 °C schneller abläuft als bei 150 °C. Umgekehrt findet die Hydrierung von Tetralin zu Decalin bei 150 °C schneller statt.

Es wurde gezeigt, dass die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin auf einem Raney-Nickel Katalysator mit hohen Umsätzen und hoher Selektivität bei milden Reaktionsbedingungen stattfindet. Zur Einbindung der Naphthalin Hydrierung in die bestehende Verflüssigung von biogener Pyrolysekohle nach Feiner [9] werden drei Konzepte geprüft.

Als aussichtsreichstes Konzept erweist sich der Trägermedium Recycle, bei dem das angereicherte Trägermedium ohne Zwischenschritte für ein darauf folgendes Verflüssigungsexperiment eingesetzt werden kann. Die Zwischenschritte der separaten Destillation und Naphthalin Hydrierung entfallen dabei gänzlich und stattdessen wird das Trägermedium effektiver genützt. Abbildung 25 zeigt das zugrundeliegende Fließbild zu diesem Konzept.

Gesamt betrachtet können 5 Verflüssigungsversuche (Zyklen) in Serie durchgeführt werden. Dabei werden rund 94 % der eingesetzten 147 g Pyrolysekohle (d.a.f.) zu flüssigen, gasförmigen, oder extrahierbaren Produkten umgesetzt. 103 g werden direkt zu biogenem Öl (O) verflüssigt. Messungen mit den Geräten GC-MS, GC-FID und GPC zeigen, wie die flüssige Produktphase mit Kohlebruchstücken angereichert wird und sich bei den 5 Zyklen verändert. Etwa 2/3 der eingesetzten 90 g Tetralin reagieren dabei zu Naphthalin und Degradierungsprodukten, 1/3 Tetralin bleibt stabil. Die Ergebnisse belegen, dass bei den Zyklenversuchen die flüssige Produktphase als Trägermedium gute Eigenschaften zeigt und das System der Verflüssigung über 5 Zyklen aufrechterhalten kann.

8 Verzeichnis

8.1 Mechanismen

<i>Mechanismus 1: Beispiel 4,5 Dihydropyren [17]</i>	12
<i>Mechanismus 2: „Hydrogen Shutteling“ Beispiel Pyren [17]</i>	13
<i>Mechanismus 3: „Radical Hydrogen Transfer (RHT)“ Beispiel 1-(H) Pyren [17]</i>	13

8.2 Abbildungen

<i>Abbildung 1: „Biomass Pyrolysis Refinery“ [9]</i>	3
<i>Abbildung 2: Einteilung Kohle [1]</i>	5
<i>Abbildung 3: Fließbild indirekte Kohleverflüssigung [13]</i>	6
<i>Abbildung 4: Fließbild direkte Kohleverflüssigung [13]</i>	10
<i>Abbildung 5: direkte Kohleverflüssigung, thermisches Brechen [13]</i>	11
<i>Abbildung 6: Verflüssigungswege [17]</i>	14
<i>Abbildung 7: Elementare Zusammensetzung Biomasse (links), Pyrolysekohle BCH 1 (rechts)</i>	16
<i>Abbildung 8: REM Aufnahme Pyrolysekohle [10]</i>	17
<i>Abbildung 9: Pyrolysekohle gemahlen, 200 µm</i>	17
<i>Abbildung 10: Reaktionsgleichung Naphthalin-Tetralin-Decalin</i>	20
<i>Abbildung 11: Reaktor I (links), Reaktor II (rechts)</i>	24
<i>Abbildung 12: Versuchsumfang [35]</i>	27
<i>Abbildung 13: Ergebnisse Effekt „Screening“</i>	38
<i>Abbildung 14: Ergebnisse Effektttest</i>	38
<i>Abbildung 15: Vorhersage vs. Messwerte</i>	39
<i>Abbildung 16: Signifikanz Modelleffekte</i>	40
<i>Abbildung 17: Effektstärke</i>	40
<i>Abbildung 18: Wirkungsflächendiagramme Katalysator</i>	41
<i>Abbildung 19: Wirkungsflächendiagramm Druck</i>	42
<i>Abbildung 20: Wirkungsflächendiagramm Temperatur</i>	42
<i>Abbildung 21: Konzept Ex-situ-Rehydrierung</i>	51
<i>Abbildung 22: Destillationsapparatur</i>	52
<i>Abbildung 23: Konzept In-situ-Rehydrierung</i>	53
<i>Abbildung 24: Destillation In-situ-Rehydrierung</i>	54
<i>Abbildung 25: Konzept Trägermedium Recycle</i>	55
<i>Abbildung 26: Kohlerückstand (K_{AUS}) (links), flüssige Produktphase (rechts)</i>	56

Abbildung 27: fest-flüssig Extraktionsroute	60
Abbildung 28: Extraktionszyklus fexIKA 200 [45]	61
Abbildung 29: Kalibrationsstandard	62
Abbildung 30: Gesamtbilanz	65
Abbildung 31: feuchter Kohlerückstand (K_{AUS})	70
Abbildung 32: flüssige Produktphase	71
Abbildung 33: Bilanz Trägermedium	74

8.3 Diagramme

Diagramm 1: Tetralin-Naphthalin-Wasserstoff Gleichgewicht [19]	18
Diagramm 2: Konzentrationsverlauf 150 °C.....	47
Diagramm 3: Konzentrationsverlauf 200 °C.....	47
Diagramm 4: Verhältnis trans/cis-Decalin	50
Diagramm 5: Produktverteilung Zyklenversuche	73
Diagramm 6: Bilanz Trägermedium [9].....	76
Diagramm 7: kinematische Viskosität flüssige Produktphase	78
Diagramm 8: GC-MS Zyklen I und V, 1:100	80
Diagramm 9: GC-MS Zyklen I und V, 1:5	81
Diagramm 10: Zyklenverlauf Verflüssigungsprodukte	82
Diagramm 11: GPC Zyklenversuche	83

8.4 Tabellen

Tabelle 1: Übersicht Prozesse, direkte Kohleverflüssigung [13]	9
Tabelle 2: Reaktordaten	24
Tabelle 3: Versuchsplan.....	32
Tabelle 4: Datenfeld JMP	35
Tabelle 5: Versuchsplan Muster	35
Tabelle 6: Ausbeute	49
Tabelle 7: Retentionszeiten Kalibrationsstandard.....	62
Tabelle 8: Produktverteilung fest-flüssig Extraktion	66
Tabelle 9: Prozentsätze (F_L), (A), (PA), (R) Extraktion[%]	67
Tabelle 10: Gesamtbilanz	72
Tabelle 11: Conversion (C).....	74
Tabelle 12: Produktverteilung [g] flüssige Produktphase [9]	75

Tabelle 13: Summe Produktgewinn.....	77
Tabelle 14: Dichte flüssige Produktphase.....	78
Tabelle 15: Dichte, kinematische Viskosität Rohöl [47]	79
Tabelle 16: GC-MS Zusammensetzung Zyklen I und V, 1:100.....	80

8.5 Quellen

- [1] (BGR) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *ENERGIEROHSTOFFE-Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit*. 2009, p. 21.
- [2] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, A. Brandt, and R. Miller, "Global oil depletion: A review of the evidence," *Energy Policy*, vol. 38, no. 9, pp. 5290–5295, Sep. 2010.
- [3] "Bundesgesetzblatt, Republik Österreich," 2012. [Online]. Available: <http://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20008075>. [Accessed: 29-Jan-2013].
- [4] N. Schmitz, J. Henke, and K. G., "Biokraftstoffe eine vergleichende Analyse," *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.(FNR)*, 2009.
- [5] T. Allen and J. Urhausen, "Eurostat Pressemitteilung, Internationales Jahr der Wälder," 2011.
- [6] Presseausendung unter ausschließlicher inhaltlicher Verantwortung des Aussenders, "OMV und BDI machen Diesel aus Holz," 2012. [Online]. Available: http://www.ots.at/presseausendung/OTS_20120702_OTS0110/omv-und-bdi-machen-diesel-aus-holz-bild. [Accessed: 02-Nov-2013].
- [7] R. H. Venderbosch, a. R. Ardiyanti, J. Wildschut, a. Oasmaa, and H. J. Heeres, "Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 85, no. 5, pp. 674–686, May 2010.
- [8] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröttner, and M. Siebenhofer, "Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood," *BioEnergy Research*, vol. 4, no. 4, pp. 294–302, Jun. 2011.
- [9] R. Feiner, "Hydrierende Verflüssigung biogener Einsatzstoffe," Technische Universität Graz, 2013.
- [10] N. Schwaiger, "Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse," Technische Universität Graz, 2011.
- [11] A. Pieber, "Advances on Liquid Phase Pyrolysis," Technische Universität Graz, 2013.

- [12] H. Pucher, "Upgrading von biobasierten flüssigen Energieträgern- Dissertation laufend," Technische Universität Graz, 2013.
- [13] T. Kaneko, F. Derbyshire, M. Eiichiro, D. Gray, and M. Tamura, "Coal Liquefaction," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2005, pp. 2–58.
- [14] R. Haul, "Portrait Friedrich Bergius," in *Chemie in unserer Zeit*, 19th ed., 1985, pp. 59–67.
- [15] "VDI Nachrichten," 2005. [Online]. Available: <http://www.ingenieur.de/Branchen/Energiewirtschaft/Hoher-Oelpreis-belebt-Kohlehydrierung>. [Accessed: 04-Nov-2013].
- [16] J. Winslow and E. Schmetz, "Direct Coal Liquefaction Overview," *NETL*, 2009. [Online]. Available: http://seca.doe.gov/technologies/ccbt/rl/refshelf/presentations/20090409_LTI_DCL_Presentation_-_Comprehensive_Overview.pdf. [Accessed: 23-Feb-2014].
- [17] M. W. Haenel, "Catalysis in Direct Coal Liquefaction," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 3023–3036.
- [18] J. C. W. Kuo, "Gasification and Indirect Liquefaction," in *The Science and Technology of Coal and Coal Utilization*, Plenum Press New York and London, 1984, pp. 163–230.
- [19] D. Duayne Whitehurst, T. O. Mitchell, and M. Farcasiu, *Coal Liquefaction, The Chemistry and Technology of Thermal Processes*. Academic Press, Inc. (London) LTD., 1980.
- [20] B. M. Benjamin, E. W. Hagaman, V. F. Raaen, and C. J. Collins, "Pyrolysis of tetralin," *Fuel*, vol. 58, pp. 386–390, 1979.
- [21] G. Mushrush and W. Stalick, "Pyrolysis of tetralin at 450° C," ... *and applied pyrolysis*, vol. 14, pp. 17–23, 1988.
- [22] J. Ancheyta, F. Trejo, and M. Singh Rana, "Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy oils," CRC Press, 2009, pp. 1–3.
- [23] G. Collin, H. Höke, and H. Greim, "Naphthalene and hydronaphthalenes," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, pp. 661–670.
- [24] W. Rittmeister, "Naphthalinhydroverbindungen," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 3rd ed., 1960, p. 589.
- [25] UNEP Publications, "Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit-SIDS Initial Assessment Report for SIAM 19," 2004.
- [26] H. Metzen, B. Schleppinghoff, and A. Sinhuber, "Patente Verfahren zur Herstellung von Tetralin durch selektive Hydrierung von Naphthalin - EP0087597 A1," 2012.

- [27] M. Siebenhofer, "Skriptum zur Lehrveranstaltung- Reaktionstechnik II- Heterogene Katalyse," Technische Universität Graz, Graz, 2010.
- [28] S. Yang and L. M. Stock, "Molecular Catalytic Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons and the Hydrotreating of Coal Liquids," no. May, pp. 4–6, 1996.
- [29] P. A. Rautanen, M. S. Lylykangas, J. R. Aittamaa, and O. A. I. Krause, "Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al₂O₃: Kinetic modeling," *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 41, pp. 5966–5975, 2002.
- [30] A. Monteirogezork, R. Natividad, and J. Winterbottom, "Hydrogenation of naphthalene on NiMo- Ni- and Ru/Al₂O₃ catalysts: Langmuir–Hinshelwood kinetic modelling," *Catalysis Today*, vol. 130, no. 2–4, pp. 471–485, Jan. 2008.
- [31] T.-C. Huang and B.-C. Kang, "The Hydrogenation of Naphthalene with Platinum/Alumina-Aluminum Phosphate Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, no. 9, pp. 2955–2963, Sep. 1995.
- [32] K. C. Pratt and V. Christoverson, "Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst," *Fuel*, vol. 61, no. May, pp. 460–462, 1982.
- [33] M. Raney, "Patent- Method of producing finely-divided Nickel," 1926.
- [34] H. Ewe, E. Just, and A. Schmitt, "Struktur und Eigenschaften von Raney-Nickel-Katalysatoren mit Zulegerungen für alkalische Brennstoffzellen," Technische Universität Braunschweig, 1974.
- [35] W. Kleppmann, *Taschenbuch der Versuchsplanung*, 4. Auflage. Carl Hanser Verlag München, 2006.
- [36] G. Pox, W. Hunter, and S. Hunter, "The Problem of Experimental Design," in *Statistics for Experiments*, 1978, pp. 299–303.
- [37] SAS, "JMP Homepage." [Online]. Available: <http://www.jmp.com/de/software/jmp/>. [Accessed: 26-Nov-2013].
- [38] W. Chang, "Solubility of Naphthalene in organic solvents." [Online]. Available: <http://lxsrv7.oru.edu/~alang/onsc/solubility/allsolvents.php?solute=naphthalene>. [Accessed: 04-Dec-2013].
- [39] JMP, *Design of Experiments Guide*, 10th ed. 2012, pp. 161–166.
- [40] JMP, *Modeling and Multivariate Methods*, 10th ed. 2012.
- [41] B. Auer, "Wirtschaftslexikon Gabler, Stichwort: Kleinstquadratmethode; gewöhnliche," *Springer Gabler Verlag*. [Online]. Available: <http://wirtschaftslexikon.gabler.de>. [Accessed: 29-Nov-2013].

- [42] B. Auer, "Wirtschaftslexikon Gabler, Stichwort: t- Test," *Springer Gabler Verlag*. [Online]. Available: <http://wirtschaftslexikon.gabler.de/Definition/t-test.html>. [Accessed: 17-Dec-2013].
- [43] M. Siebenhofer, "Skriptum zur Lehrveranstaltung Reaktionstechnik I," Technische Universität Graz, Graz, 2008.
- [44] M. Derntl, "Konstruktionsübung- Spezifizierung von hydrierten Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse," Graz, 2012.
- [45] "Bedienungsanleitung fexIKA 200." [Online]. Available: http://www.ika.de/owa/ika/content.service_manuals#. [Accessed: 15-Feb-2013].
- [46] L. Steiner, "Aging and Storage Stability of Pyrolysis Oils," Technische Universität Graz, 2013.
- [47] F. Rößner, "Chemgapedia, Keyword: Rohöl Klassifizierung." [Online]. Available: www.chemgapedia.de. [Accessed: 14-Jan-2014].
- [48] ASTM International, "Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)." [Online]. Available: <http://www.astm.org/Standards/D287.htm>. [Accessed: 18-Jan-2014].

9 Anhang

9.1 GC-FID

❖ Standard Kalibration

Die folgenden Tabellen zeigen die Zusammensetzung und Einwaagen der vier Standards für die Kalibration des GC-FID.

<i>Standard</i>	<i>cis/trans-Decalin</i>	<i>Naphthalin, Tetralin</i>
	ppm	ppm
1	500	500
2	100	2000
3	1000	4000
4	2000	8000

<i>Standard</i>	<i>Tetralin</i>	<i>Naphthalin</i>	<i>cis-Decalin</i>	<i>trans-Decalin</i>	<i>THF</i>
<i>Einwaage [g]</i>					
1	0,0134	0,0109	0,0101	0,0099	20,3217
2	0,0383	0,0435	0,0022	0,0063	19,5856
3	0,0843	0,0800	0,0208	0,0200	19,6939
4	0,1825	0,1807	0,0477	0,0451	19,9132

❖ Kalibrationsgeraden

Bei jeder GC-FID Messung werden die vier Standards neu mitvermessen und kalibriert. Mit bekannter Standardkonzentration [g/g] und den Peakflächen aus dem Chromatogramm wird für jede Verbindung eine Kalibrationsgerade der Form $y_i = k_i * A_i + d_i$, mit y der Konzentration [g/g] und A der Fläche unter dem Peak, erstellt.

Die folgenden Tabellen zeigen die Steigungen k und die Achsenabschnitte d der Kalibrationsgeraden, die für die Auswertung der jeweiligen Versuche herangezogen wurden.

<i>Design of Experiments</i>	<i>k</i>	<i>d</i>
<i>Tetralin</i>	3,53E-07	-3,53E-05
<i>Naphthalin</i>	3,43E-07	-7,17E-05
<i>cis-Decalin</i>	3,67E-07	-9,54E-06
<i>trans-Decalin</i>	3,76E-07	-1,63E-05

<i>Reaktionskinetik 150 °C</i>	<i>k</i>	<i>d</i>
<i>Tetralin</i>	8,72E-08	-2,37E-05
<i>Naphthalin</i>	8,44E-08	5,54E-05
<i>cis-Decalin</i>	9,35E-08	-1,79E-05
<i>trans-Decalin</i>	9,42E-08	-6,61E-06

<i>Reaktionskinetik 200 °C</i>	<i>k</i>	<i>d</i>
<i>Tetralin</i>	7,35E-08	3,77E-05
<i>Naphthalin</i>	7,17E-08	1,17E-04
<i>cis-Decalin</i>	7,99E-08	-1,47E-05
<i>trans-Decalin</i>	8,06E-08	-3,67E-06

<i>Zyklusversuche</i>	<i>k</i>	<i>d</i>
<i>Tetralin</i>	3,05E-07	1,52E-05
<i>Naphthalin</i>	2,94E-07	-6,91E-06
<i>cis-Decalin</i>	3,12E-07	4,74E-06
<i>trans-Decalin</i>	3,12E-07	1,80E-05

Die folgenden Tabellen zeigen die für die Auswertung herangezogenen Verdünnungsverhältnisse und die Peakflächen.

*Design of
Experiments*

<i>Muster</i>	Probe [g]	THF [g]	Gesamt [g]	Fläche <i>Tetralin</i>
---	0,0245	0,9886	1,0131	5411,15
-+-	0,0258	0,986	1,0118	7492,3
+--	0,0223	0,9814	1,0037	4933,6
---+	0,0167	0,9735	0,9902	2373,15
-+-	0,0193	0,9857	1,005	320,65
+--+	0,0268	0,9805	1,0073	13120,35
+--+	0,0239	0,9813	1,0052	11368,55
++-	0,0321	1,0328	1,0649	14583,6
--+	0,0308	1,0131	1,0439	13094,05
+++	0,0261	1,0066	1,0327	6322,4
-++	0,024	0,9942	1,0182	4682,95
+++	0,0317	1,0113	1,043	7784,75
++-	0,0271	0,9955	1,0226	8230,7
---+	0,0238	0,9928	1,0166	8593,25
+--	0,0281	0,9971	1,0252	4921,15

Reaktionskinetik 150 °C

<i>Zeit</i> [min]	Probe [g]	THF [g]	Gesamt [g]	Fläche <i>Tetralin</i>	Fläche <i>Naphthalin</i>	Fläche <i>cis-Decalin</i>	Fläche <i>Trans-Decalin</i>
1	0,0216	2,0247	2,0463	3382,2	30966,9		
2	0,0182	1,9884	2,0066	7335	27623,4		
3	0,0226	1,9934	2,016	14879,8	31154,9		
4	0,0406	1,988	2,0286	34006	45191,4		
5	0,0407	1,9614	2,0021	42839,2	35560,6		
6	0,0452	1,9918	2,037	58235,2	30863,1		
7	0,042	1,96	2,002	62407,4	20101,5		
8	0,0459	2,0336	2,0795	74527,3	12579,9		
9	0,0449	2,0208	2,0657	80839,4	5567,6	76,1	
10	0,0436	2,0098	2,0534	83355,7	2047,8	344,1	
15	0,0446	2,0252	2,0698	80437,8	796,9	1996,4	155,5
20	0,0442	1,9731	2,0173	79049,1	774,6	3999	770,8
25	0,0443	1,9762	2,0205	75007	933,4	6119,3	1633,6
30	0,0412	1,974	2,0152	67118,3	876,7	7520,5	2606,2
35	0,0427	1,9702	2,0129	66165,8	846,7	9618,6	3302
40	0,0444	1,9662	2,0106	64384,3	904,8	11674,7	2873,6
45	0,0441	1,9692	2,0133	62155,5	830,3	14007,7	5345,8
50	0,0395	1,9604	1,9999	52079,7	866,9	14285,4	6544
55	0,0424	1,9769	2,0193	52621,3	833	17520,7	6796,4
120	0,0409	1,9787	2,0196	48435,1	755,6	18977,5	3922,9

Reaktionskinetik 200 °C

Zeit [min]	Probe [g]	THF [g]	Gesamt [g]	Fläche Tetralin	Fläche Naphthalin	Fläche cis- Decalin	Fläche trans- Decalin
1	0,0177	2,0111	2,0288	3585,5	24189		
2	0,0278	1,9908	2,0186	15526,2	42503,8		
3	0,0261	1,9687	1,9948	21550,9	33837,8		
4	0,0407	2,1789	2,2196	41486,7	38511,2		
5	0,0411	2,0624	2,1035	57094,2	30035,8		
6	0,0391	1,9603	1,9994	69214,5	17784,7		
7	0,0409	1,9714	2,0123	82925,9	9145,9		
8	0,039	1,9674	2,0064	85548,1	3826	151,2	364,5
9	0,0393	2,0054	2,0447	85024,7	2011,9	259,7	697,4
10	0,0408	1,97141	2,01221	97220,3	1725,5	458	1247,9
15	0,0388	1,9728	2,0116	82564	1751,8	8,4	2472
20	0,042	1,9835	2,0255	85023,4	1592,8	1453,2	4568,2
25	0,0393	1,9553	1,9946	76326,4	1557	1689,9	5744,7
30	0,04	1,9734	2,0134	73988,9	1568,6	1982,4	7400,8
35	0,0465	1,9749	2,0214	84810,7	1556,7	2519,4	10231,4
40	0,0409	1,9882	2,0291	73013	1531,2	2448,5	10896,1
45	0,0426	1,9721	2,0147	72136	1481	2652,2	13012,1
50	0,039	1,9737	2,0127	63250,4	1299	2500	13373,9
55	0,0386	1,9679	2,0065	60145,3	1463,4	2526,5	14773,3
120	0,0414	1,9826	2,024	64824,4	1438	3086,4	20400

Zyklusversuche

	Probe [g]	THF [g]	Gesamt [g]	Fläche Tetralin	Fläche Naphthalin
I	0,0263	2,0361	2,062	20785	7995,8
II	0,0235	1,9865	2,010	9405,1	10506,8
III	0,0279	1,9906	2,019	5461,7	12362,2
IV	0,0245	1,9838	2,008	4018	7997
V	0,026	1,9853	2,011	3269,8	6518,6

9.2 Berechnung zur Bilanz des Trägermediums

(T)	Tetralin
(N)	Naphthalin
(De)	Degradiert
(F _L)	flüssige Produktphase [g]
c	Konzentration [g/g] aus GC-FID

Mit Formel (50) werden die Mengen an flüssiger Produktphase (F_L) berechnet.

Zyklus	(F _L) ₁	(F _L) ₂	(F _L)
I	108,56	5,42	114,0
II	108,83	6,43	115,2
III	104,19	5,60	109,8
IV	90,67	6,07	96,7
V	86,22	8,53	94,7

Unter Berücksichtigung der Ein- und Auswaagen und den Ergebnissen der GC-FID Messung eines Zyklus, können die Zusammensetzungen der Produktphase berechnet werden.

Zyklus	Träger [g]	(F _L) [g]	GC-FID	
			w _(T) [g/g]	w _(N) [g/g]
I	Ein	90,1	1	0,000
	Aus		0,479	0,181
II	Ein	90,04		
	Aus		0,245	0,262
III	Ein	89,69		
	Aus		0,121	0,261
IV	Ein	79,24		
	Aus		0,101	0,189
V	Ein	78,79		
	Aus		0,078	0,147

$$(T)_{Aus,I} [g] = (F_L)_{Aus,I} * w_{(T),I}$$

$$(N)_{Aus,I} [g] = (F_L)_{Aus,I} * w_{(N),I}$$

Für den ersten Zyklus muss gelten, dass $(T)_{Aus,I} + (N)_{Aus,I} + (De)_{Aus,I} = 90,1 \text{ g}$ ist. Daraus folgt:

$$(De)_{Aus,I} [g] = 90,1 \text{ g} - (T)_{Aus,I} - (N)_{Aus,I}$$

Für Öl (O) folgt daraus:

$$(O)_{Aus,I} = (F_L)_{Aus,I} - (N)_{Aus,I} - (T)_{Aus,I} - (De)_{Aus,I} = 23,9 \text{ g}$$

Zyklus		Tetralin [g]	Naphthalin [g]	Degradiert [g]	Öl (O) [g]
I	Ein	90,1	0,0	0,0	0,0
	Aus	54,6	20,7	14,8	23,9
II	Ein	43,1	16,3	11,7	18,9
	Aus	28,3	30,1	12,8	44,0

Für den zweiten Zyklus werden gesamt 90,04 g eingesetzt. Die prozentuelle Zusammensetzung der Fraktionen bleibt dabei natürlich gleich und wird am Beispiel Tetralin gezeigt.

$$(T)_{Ein,II} [g] = (Träger)_{Ein,II} * \frac{(T)_{Aus,I}}{(F_L)_{Aus,I}}$$

Für den zweiten Zyklus kann somit die Zusammensetzung der Fraktionen vor Reaktionsstart in Gramm angeschrieben werden. Bei Reaktionsende werden wieder mit der Auswaage an flüssiger Produktphase und dem Ergebnis der GC-FID Messung die Anteile der jeweiligen Fraktionen berechnet.

$$(T)_{Aus,II} [g] = (F_L)_{Aus,II} * c_{(T),II}$$

$$(N)_{Aus,II} [g] = (F_L)_{Aus,II} * c_{(N),II}$$

Die Berechnung des Anteils der Degradierungsprodukte gestaltet sich ab Zyklus II abgeändert und folgt aus:

$$(De)_{Aus,II} [g] = [(T)_{Ein,II} + (N)_{Ein,II}] - [(T)_{Aus,II} + (N)_{Aus,II}] + (De)_{Ein,II}$$

Für den Anteil Öl (O) ergibt sich wieder:

$$(O)_{Aus,II} = (F_L)_{Aus,II} - (N)_{Aus,II} - (T)_{Aus,II} - (De)_{Aus,II} = 44 \text{ g}$$

Die Auswertung der Zusammensetzung der Zyklen III, IV, V erfolgt analog den gezeigten Rechnungen.

Als weitere wichtige Information wird der Produktgewinn pro Zyklus berechnet, exemplarisch für Zyklus I- nicht zu verwechseln mit der Zunahme der flüssigen Produktphase während eines Zyklus. Für jede Fraktion wird ein Gewinn berechnet, vorgezeigt am Beispiel Tetralin.

$$\text{Produktgewinn}_{Ges.} = (F_L)_{Ein,II} - (F_L)_{Aus,I}$$

$$\text{Produktgewinn}_{(T)} = (T)_{Ein,II} - (T)_{Aus,I}$$

Produktgewinn pro Zyklus [g]	(T)	(N)	(De)	(O)	Summe [g]
I	11,47	4,34	3,11	5,02	23,94
II	6,25	6,67	2,83	9,74	25,49
III	3,713	7,96	3,7	15,10	30,55
IV	1,817	3,40	2,2	10,50	17,96
V	7,35	13,91	11,3	62,20	94,75

9.3 GC-MS

Die folgenden Tabellen zeigen die Einwaagen für die Kalibrierung des Multikomponenten Standards (MKSA).

<i>MKSA soll 5000 ppm</i>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>2,6-Dimethylphenol</i>	0,0995	4974
<i>Phenanthren</i>	0,1019	5094
<i>Fluoranthren</i>	0,1	4999
<i>Pyren</i>	0,1021	5104
<i>THF</i>	19,5016	
<i>Summe:</i>	20,0045	

<i>soll 2500 ppm</i>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 5000 ppm</i>	0,5012	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		2485
<i>Phenanthren</i>		2545
<i>Fluoranthren</i>		2498
<i>Pyren</i>		2550
<i>THF</i>	0,5019	
<i>Summe:</i>	1,0031	

<i>soll 1250 ppm</i>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 5000 ppm</i>	0,2593	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		1260
<i>Phenanthren</i>		1291
<i>Fluoranthren</i>		1267
<i>Pyren</i>		1293
<i>THF</i>	0,7603	
<i>Summe:</i>	1,0232	

<u>soll 675 ppm</u>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 5000 ppm</i>	0,1231	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		615
<i>Phenanthren</i>		630
<i>Fluoranthren</i>		618
<i>Pyren</i>		631
<i>THF</i>	0,873	
<i>Summe:</i>	0,9961	

<u>soll 100 ppm</u>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 5000 ppm</i>	0,0264	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		130
<i>Phenanthren</i>		133
<i>Fluoranthren</i>		130
<i>Pyren</i>		133
<i>THF</i>	0,9861	
<i>Summe:</i>	1,0125	

<u>soll 50 ppm</u>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 100 ppm</i>	0,5002	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		65
<i>Phenanthren</i>		66
<i>Fluoranthren</i>		65
<i>Pyren</i>		67
<i>THF</i>	0,5002	
<i>Summe:</i>	1,0004	

<u>soll 10 ppm</u>	<i>ist</i>	
	Einwaage [g]	[ppm]
<i>MKSA 100 ppm</i>	0,101	
<i>2,6-Dimethylphenol</i>		13
<i>Phenanthren</i>		13
<i>Fluoranthren</i>		13
<i>Pyren</i>		13
<i>THF</i>	0,900	
<i>Summe:</i>	1,001	

Die Kalibrationsfunktion sind vom Typ $f(x) = ax^2 + bx + c$. Die Tabellen zeigen die Parameter zu diesen Funktionen, geteilt in 2 Bereiche.

Molekül	10-675 ppm		
	a	b	c
2,6-Dimethylphenol	-4,255	27385,606	-136606,154
Phenanthren	-16,644	45625,107	-206777,804
Fluoranthren	-56,223	74320,074	-420362,222
Pyren	-223,338	114473,237	-851241,89

Molekül	675-5000 ppm		
	a	b	c
2,6-Dimethylphenol	-0,928	14426,479	6997742,134
Phenanthren	-1,260	19398,191	11188357,232
Fluoranthren	-1,225	21228,825	9454743,335
Pyren	1,061	20827,496	10792137,391