



Technische Universität Graz  
in Zusammenarbeit mit  
BDI-BioEnergy International AG



Dipl.-Ing. ROLAND FEINER

# HYDRIERENDE VERFLÜSSIGUNG BIOGENER EINSATZSTOFFE

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

erreicht an der

**Technischen Universität Graz**

Erstbegutachter:

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

Zweitbegutachter:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. KARL GATTERER  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Technische Universität Graz

Graz, Februar 2014



---

# Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	v
Eidesstattliche Erklärung	vii
Veröffentlichungen	xi
Kurzfassung	xv
Abstract	xvii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Einführung	1
1.1.1 Politische Rahmenbedingungen	2
1.1.2 Firma BDI-BioEnergy International AG	4
1.1.3 Flüssigphasenpyrolyse - eine Zusammenfassung	6
1.2 Aufgaben	11
<b>2 Kohleverflüssigung</b>	<b>13</b>
2.1 Rohstoff Fossile Kohle	15
2.1.1 Verfügbarkeit von Kohle	17
2.1.2 Chemische Struktur von Kohle	18
2.2 Charakterisierung von Kohle	19
2.3 Möglichkeiten zur Kohleverflüssigung	21
2.3.1 Kohlepyrolyse	23
2.3.2 Indirekte Kohleverflüssigung (ICL)	24
2.3.3 Direkte Kohleverflüssigung (DCL)	32
2.3.4 Vergleich der Verfahren	35

<b>3</b>	<b>Direkte Kohleverflüssigung (DCL)</b>	<b>41</b>
3.1	Mechanismen der Direkten Kohleverflüssigung . . . . .	43
3.2	Verflüssigungsprodukte . . . . .	46
3.3	Technische Durchführung . . . . .	47
3.4	Einflussgrößen auf die Direkte Kohleverflüssigung . . . . .	47
3.4.1	Art der Kohle . . . . .	47
3.4.2	Trägermedium . . . . .	48
3.4.3	Vorbehandlung . . . . .	52
3.4.4	Katalysatoren . . . . .	55
3.4.5	Temperatur . . . . .	64
3.4.6	Druck und Atmosphäre . . . . .	67
3.5	Historie der Direkten Kohleverflüssigung . . . . .	69
3.6	Technologie zur Direkten Kohleverflüssigung . . . . .	77
3.6.1	Einstufige Technologien (single-Stage) . . . . .	80
3.6.2	Zweistufige Technologien (two-Stage) . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (PCL)</b>	<b>95</b>
4.1	Rohstoff Pyrolysekohle . . . . .	95
4.2	Charakterisierung von Pyrolysekohle . . . . .	101
4.2.1	Elementarzusammensetzung . . . . .	101
4.2.2	Biogener Kohlenstoffanteil ( <sup>14</sup> C-Analyse) . . . . .	102
4.2.3	Restölgehalt . . . . .	104
4.2.4	Energiegehalt . . . . .	106
4.2.5	Anorganische Anteile . . . . .	106
4.2.6	Partikelgrößenverteilung (PSD) . . . . .	107
4.2.7	Infrarotspektroskopie (ATR-IR) . . . . .	109
4.2.8	Partikeloberfläche (BET) . . . . .	111
4.2.9	Dichte (Heliumpyknometrie) . . . . .	114
4.2.10	Porengrößenverteilung (Quecksilberporosimetrie) . . . . .	114
4.3	Versuchsstand zur Direkten Pyrolysekohleverflüssigung (PCL) . . . . .	116
4.3.1	Reaktoren . . . . .	116
4.3.2	Konzept und Ausführung . . . . .	118
4.3.3	Sicherheitskonzept . . . . .	122

4.4	Experimentelle Durchführung . . . . .	123
4.4.1	Edukte . . . . .	123
4.4.2	Versuchsdurchführung . . . . .	125
4.5	Charakterisierung der Produkte . . . . .	126
4.5.1	Sequentielle Extraktion (SE) . . . . .	130
4.5.2	Gel Permeations Chromatographie (GPC) . . . . .	134
4.5.3	Gaschromatographie (GPC) . . . . .	139
4.5.4	Gasanalyse (GA) . . . . .	140
4.5.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	141
4.6	Untersuchung verschiedener Trägermedien . . . . .	141
4.6.1	Kein Trägermedium . . . . .	141
4.6.2	C <sub>23</sub> . . . . .	144
4.6.3	VGO . . . . .	146
4.6.4	GSO . . . . .	147
4.6.5	Naphthalin . . . . .	148
4.6.6	Tetralin . . . . .	152
4.7	Thermische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (TPCL) . . . . .	157
4.7.1	Ergebnisse der Verflüssigung . . . . .	159
4.7.2	Analyse der flüssigen Produkte . . . . .	169
4.7.3	Degradation von Tetralin . . . . .	174
4.7.4	Modellierung . . . . .	182
4.8	Katalytische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (KPCL) . . . . .	193
4.8.1	Untersuchte Katalysatoren . . . . .	193
4.8.2	Ergebnisse der Verflüssigung . . . . .	196
4.8.3	Analyse der flüssigen Produkte . . . . .	200
4.8.4	Degradation von Tetralin . . . . .	201
<b>5</b>	<b>Know-How Pooling</b>	<b>203</b>
5.1	Technologische Umsetzungsmöglichkeiten . . . . .	203
5.1.1	<i>in-situ</i> Verfahren . . . . .	204
5.1.2	<i>ex-situ</i> Verfahren . . . . .	206
5.1.3	<i>laissez-faire</i> Verfahren . . . . .	212
5.2	Mögliches Prozessdesign . . . . .	225

## Inhaltsverzeichnis

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>229</b>
<b>Literatur</b>	<b>237</b>
<b>Indexierung</b>	<b>261</b>
Glossar . . . . .	261
Acronyms . . . . .	265
Symbols . . . . .	270
<b>Appendix</b>	<b>271</b>
1 Details zum Sicherheitskonzept . . . . .	271
2 Datenaufzeichnung (DAQ) . . . . .	274
3 Rohrgewindetypen . . . . .	275
4 Infrarotspektroskopie Peakauflarung . . . . .	276
5 Verwendete Gerate . . . . .	279
5.1 GPC . . . . .	279
5.2 GC-MS . . . . .	281
5.3 GC-FID . . . . .	284
5.4 GA . . . . .	285
5.5 Wirbelschicht-Feststoffextraktor . . . . .	286
5.6 REM . . . . .	289
6 Herleitung der Reaktionsgleichungen fur BCREG . . . . .	290
7 BCREG Sourcecode . . . . .	297
8 Schaltplan Versuchsanlage . . . . .	303
9 Pinbelegung fur die Datenaufzeichnung der Versuchsanlage . . . . .	310

---

# Danksagung

---

Herzlich bedanken möchte ich mich bei:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MATTHÄUS SIEBENHOFER. Die Art, deinen Mitmenschen auf Augenhöhe zu begegnen und Meinungen und Ideen anderer gelten zu lassen, schätze ich sehr.

Dipl.-Ing. Dr.techn. NIKOLAUS THOMAS "SCHNIKI" SCHWAIGER für deine Freundschaft und großartige Zusammenarbeit sowie Spaß in der BtL-Arbeitsgruppe.

Dipl.-Ing. HANNES PUCHER für die Professionalität und die unglaubliche Selbstdisziplin, die mit dir in die BtL-Arbeitsgruppe eingezogen ist.

Dipl.-Ing. Dr.techn. PETER PUCHER (Firma BDI-BioEnergy International AG) für Humor, gute Zusammenarbeit und Unterstützung.

Dipl.-Ing. LISA ELLMAIER (Firma BDI-BioEnergy International AG) für deine sympathische Art und dein analytisches Geschick.

den Masterstudenten MSc. MICHAEL DERNTL, MSc. THOMAS GLATZ, MSc. LISA STEINER und Bachelorstudenten, die mit ihren Master- und Bachelorarbeiten einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, sowie allen Mitarbeitern des Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT).

meinen Eltern MAGRET und ROMAN FEINER für die Liebe und Unterstützung, die sie mir Zeit meines Lebens angedeihen ließen.

meiner Frau Dr.med.univ. ELISABETH FEINER, der Liebe meines Lebens, dafür, mir immer den Rücken gestärkt zu 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.

Graz,

.....

DI Roland Feiner



---

# 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,

.....  
MSc Roland Feiner



---

# Veröffentlichungen

---

## Fachzeitschriften

**2013**

FEINER R.; SCHWAIGER, N.; PUCHER H.; ELLMAIER, L.; PUCHER, P.; SIEBENHOFER, M.:  
*Liquefaction of pyrolysis derived biochar: a new step towards biofuel from renewable resources*

2013, Issue:3, Page:17898-17903

The Royal Society of Chemistry, RSC Advances, (DOI: 10.1039/c3ra43516d)

**2012**

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER, N.; SIEBENHOFER, M.:  
*BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Verflüssigung von Pyrolysekohle*

2012, Issue:84, Page:1305

Wiley, Chemie Ingenieur Technik, (DOI: 10.1002/cite.201250075)

SCHWAIGER, N.; WITEK, V.; FEINER, R.; PUCHER H.; ZAHHEL, K.; PIEBER, A.; PUCHER, P.; AHN, E.; CHERNEV, B. S.; SCHRÖTTNER, H.; WILHELM, P.; SIEBENHOFER, M.:  
*Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis*

2012, Issue:124, Page:90-94

Elsevier, Bioresource Technology, (DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.115.)

## VERÖFFENTLICHUNGEN

**2011**

SCHWAIGER, N.; FEINER, R.; ZAHHEL, K.; PIEBER, A.; WITEK, V.; PUCHER, P.; AHN, E.;  
WILHELM, P.; CHERNEV, B. S.; SCHRÖTTNER, H.; SIEBENHOFER, M.:  
*Liquid and Solid Products of Liquid Phase Pyrolysis*  
2011, Issue:4, Page:294-302  
Springer, BioEnergy Research, (DOI: 10.1007/s12155-011-9132-8)

### **Vorträge bei wissenschaftlichen Veranstaltungen:**

**2013**

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER, N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:  
*Biorefinery: Liquefaction of Pyrolysis Char to Biofuel*  
AIChE Annual Meeting – San Francisco, CA, USA am: 06.11.2013

**2012**

FEINER, R.; SCHWAIGER, N.; PUCHER H.; SIEBENHOFER, M.:  
*Biorefinery: A two step approach for producing liquid energy carriers based on  
lignocellulosic feed*  
ACHEMA – Frankfurt, Deutschland am: 18.06.2012

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER, N.; SIEBENHOFER, M.:  
*Biorefinery: Liquefaction of Pyrolysis Char*  
AIChE Annual Meeting – Pittsburgh, PA, USA am: 28.10.2012

**2011**

FEINER, R.; SCHWAIGER, N.; PUCHER H.; LUX, S.; SIEBENHOFER, M.:  
*Value Added Products From Lignocellulose Based Biochar*  
AIChE Annual Meeting – Minneapolis, MN, USA am: 16.10.2011

## Posterpräsentationen

2013

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

*The Next Step after Biomass Pyrolysis: Liquefaction of Pyrolysis Biochar*

21st European Biomass Conference and Exhibition, Kopenhagen, Dänemark am:

03.06.2013

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER S.; PUCHER P.; HACKER V.; SIEBENHOFER, M.:

*Chemical Hydrogen Storage through Liquefaction of Pyrolysis derived Biochar: A new step towards Biofuel from renewable resource*

Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, 6th International Summer School at Yokohama National University, Tokyo, Japan am: 25.08.2013

2012

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

*BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Hydrierung von Pyrolysekohle*

8. Minisymposium Verfahrenstechnik 2012, Linz, Österreich am: 02.05.2012

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

*Value added products from lignocellulose based biochar*

15th International Congress on Catalysis (ICC), München, Deutschland am:

01.07.2012

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

*Value added products from lignocellulose based biochar*

22nd International Symposium Chemical Reaction Engineering (ISCRE),

Maastricht, Niederlande am: 02.09.2012

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

*Pyrolysis Char-derived liquid products*

ProcessNET-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Karlsruhe, Deutschland am: 10.09.2012

## VERÖFFENTLICHUNGEN

**2011**

FEINER, R.; PUCHER H.; SCHWAIGER, N.; SIEBENHOFER, M.:

*Produkte aus lignocellulosebasierten Einsatzstoffen*

7. Minisymposium Verfahrenstechnik 2011 – Graz, Österreich am: 30.06.2011

FEINER, R.; SCHWAIGER, N.; PUCHER, H.; LUX, S.; SIEBENHOFER, M.:

*Value added products from lignocellulose based biochar*

8th ECCE together with ProcessNET-Annual Meeting – Berlin, Deutschland am:  
25.09.2011

FEINER, R.; SCHWAIGER, N.; PUCHER, H.; LUX, S.; SIEBENHOFER, M.:

*Value added products from lignocellulose based biochar*

17th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications –  
Gatlinburg, TN, USA am: 24.10.2011

---

# Kurzfassung

---

Die Direkte Verflüssigung von fossiler Kohle zu Treibstoffen erreichte während des Zweiten Weltkriegs einen hohen technischen Standard und wurde exzessiv eingesetzt. Die Technologie beschränkte sich hauptsächlich auf die Verflüssigung von Braunkohle und Steinkohle. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurden ob der Verfügbarkeit von billigen, flüssigen Energieträgern die Anlagen schrittweise abgestellt und rückgebaut. Durch die Diskussionen über erneuerbare Energie und den steigenden Ölpreis wird intensiv nach alternativen, flüssigen Energieträgern gesucht. Die Umwandlung von lignocellulöser Biomasse zu flüssigen Energieträgern ist eine Möglichkeit zur Biotreibstoff Erzeugung, bei der Biokohle als Nebenprodukt entsteht. Technologien für die Umwandlung der festen Biokohle zu Biotreibstoffen können zur nachhaltigen Lösung der Energieprobleme beitragen.

Pyrolyse und Hydrothermale Karbonisierung sind zwei Prozesse, bei denen Biokohle in größeren Mengen anfällt. Bei der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) von Lignocellulose etwa 40 wt%, bei hydrothormaler Karbonisierung sogar noch mehr, da dabei die Biokohle das Hauptprodukt darstellt. Die Biokohle, die aus Pyrolyseprozessen stammt, wird als Pyrolysekohle bezeichnet. Die chemische Zusammensetzung der Pyrolysekohle ist der Steinkohle ähnlich, was eine mögliche Verwertung durch Verflüssigung nahe legt. Die Direkte Verflüssigung von Pyrolysekohle zur Produktion von Biotreibstoffen wurde bis jetzt nicht berücksichtigt. Das Ziel dieser PhD Arbeit ist daher die Erforschung und Entwicklung der Technologie zur Pyrolysekohleverflüssigung.

Für die Untersuchung wurde - vom Kooperationspartner im Labor- und Pilotmaßstab produzierte - Pyrolysekohle zur Verfügung gestellt. Die Pyrolysekohle wurde extraktiv von Pyrolyseölrresten befreit, auf 200 µm gemahlen und getrocknet. Die Direkte Verflüssigung von Pyrolysekohle wurde als Sumpffphasenhydrierung (Slurry-Phase Hydrogenation), in einem 450 mL und einem 1100 mL Rührreaktor unter Was-

## KURZFASSUNG

serstoffdruck untersucht. In einem ersten Teil der PhD Arbeit wurden verschiedene alkanische und aromatische Trägermedien wie Tricosan Schmitte, Heavy Cycle Oil (HCO), Vacuum Gas Oil (VGO), Naphthalin und Tetralin auf ihre Eignung zur Slurry-Herstellung und ihr Verhalten bei der Verflüssigung von Pyrolysekohle überprüft. Von den untersuchten Trägermedien wiesen nur die aromatischen genügend Stabilität auf, um Temperaturen bis zu 450 °C und Drücken bis 200 bar zu widerstehen. Tetralin als Repräsentant der partiell hydrierten, polyzyklischen Aromaten wurde als geeignetes Trägermedium identifiziert, welches zusätzlich Wasserstoff-Donor-Fähigkeit aufweist. Die Fähigkeit, Wasserstoff für die Stabilisierung von molekularen Bruchfragmenten aus der Pyrolysekohle zur Verfügung stellen zu können, wurde als vorteilhaft beobachtet.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Direkte Verflüssigung von Pyrolysekohle mit Tetralin als Trägermedium detailliert untersucht. Dazu wurde der Prozess in eine Aufheizphase und eine isotherme Phase unterteilt. Um den Beitrag der Aufheizphase zur Verflüssigung zu klären, wurde der Verflüssigungsfortschritt bei 370, 390, 405, 415 und 425 °C Reaktortemperatur untersucht. Das Erreichen der Zieltemperatur 425 °C markierte den Start der isothermen Phase. Der Verflüssigungsfortschritt in der isothermen Phase wurde nach 5, 10, 20 und 30 Minuten untersucht. Zusätzlich wurde der Verflüssigungsfortschritt bei 375, 400, 425 und 450 °C nach 30 Minuten Reaktionszeit evaluiert. Sämtliche Versuche wurden für zwei Druckmodi untersucht. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde entweder kein weiterer Wasserstoff zugegeben oder der Wasserstoffdruck im Reaktor auf 180 bar erhöht.

Die Versuchsergebnisse bildeten die Grundlage für die Modellierung der Pyrolysekohleverflüssigung. Der Reaktorinhalt wurde erst filtriert und dann der sequentiellen fest-flüssig Extraktion unterworfen, um die Reaktionsprodukte in Intermediate, Produkte und festen Rückstand zu unterteilen. Ein für die Pyrolysekohle angenommenes Reaktionsschema führte zu einem System von Reaktionskinetik Gleichungen. Diese Gleichungen wurden mit Hilfe eines Fortran Algorithmus gelöst, um die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zu ermitteln. Das Modell ist in der Lage, das Verhalten der Pyrolysekohle bei der Direkten Verflüssigung zu beschreiben.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden zur Verbesserung der Reaktionskinetik verschiedene sulfidierte und nicht-sulfidierte Katalysatoren mit herausragenden Resultaten getestet. Nachdem Verflüssigungsraten (Conversions) von nahezu 100 Prozent erreicht wurden, wurden Optionen für die Implementierung der Direkten Pyrolysekohleverflüssigung in einen effizienten industriellen Prozess evaluiert.

---

# Abstract

---

Direct coal liquefaction (DCL) had obtained a very high technical standard during World War II. After WW II coal liquefaction plants were shut down since fossil fuel emerged to become the standard liquid fuel carrier. The coal liquefaction technology was mainly based on processing brown coal and lignite. Since discussion about renewable liquid energy has accelerated due to oil peak boundary, biochar from liquefaction of lignocellulosic biomass has become a high potential carbon source. Technologies for the conversion of biochar to biofuels could contribute to covering the growing demand for fuel.

There are several ways to produce the renewable resource biochar, such as pyrolysis or hydrothermal carbonization. Liquid-phase pyrolysis (LPP) produces about 40 wt% of biochar, hydrothermal carbonization even more since biochar is the core product. The chemical composition of biochar is very similar to lignite, suggesting that biochar may be a suitable feedstock for liquefaction. Direct liquefaction of biochar for producing biofuels has not been considered yet. The objective of this PhD thesis was the development of a biochar liquefaction technology.

Biochar from liquid phase pyrolysis, provided for investigation, was produced in bench scale and pilot scale. Prior to liquefaction residual pyrolysis oil was extracted from biochar. Afterwards the extracted biochar was milled below 200 microns and dried. Direct liquefaction of biochar through slurry-phase hydrogenation was investigated in a 450 mL and in a 1100 mL stirred batch reactor under hydrogen pressure. In a first part of the PhD thesis different alkanous and aromatic carriers such as tricosane blends, heavy cycle oils (HCO), vacuum gas oils (VGO), naphthalene and tetralin were checked for their suitability in terms of slurry-preparation and liquefaction behavior. From the investigated heat carriers aromatic carriers provided the chemical stability to withstand the harsh liquefaction conditions even at temperatures of up to 450 °C and a hydrogen pressures of up to 200 bar. Tetralin as

## ABSTRACT

representative of partly hydrogenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was found to be an appropriate carrier with supplementary hydrogen donor ability. Basically the ability of hydrogen donation by tetralin carrier was found to be beneficial for the stabilization of thermally cleaved fragments of biochar.

In the second part of the PhD thesis the direct liquefaction of biochar with tetralin carrier was examined in detail. The liquefaction of biochar was investigated at temperatures up to 450 °C. The operation temperature was obtained with one steady heat ramp. This heating period already contributes to liquefaction. In order to distinguish between the contribution of different process phases on conversion and product formation the heating stage was investigated separately prior to investigation of the isothermal stage. It was presumed that the starting point of liquefaction of lignite at 370 °C corresponds to the starting point of liquefaction of biochar.

For elucidating the contribution of the heating stage, the conversion of biochar was investigated at reaction temperature levels of 370, 390, 405, 415 and 425 °C. The isothermal stage was investigated at 425 °C for reaction times of 5, 10, 20 and 30 minutes. Additionally the biochar conversion was assessed at isothermal reaction temperatures of 375, 400, 425 and 450 °C after 30 minutes reaction time. All experiments were carried out at basic operation pressure according to the specific operation conditions based on 200 bar cold vessel pressure, and at 180 bar hydrogen pressure after having obtained the target temperature for isothermal operation. The results provided the data for modelling liquefaction of biochar. The reaction products were prepared by filtration followed by solid liquid extraction to obtain intermediates, products and the solid residue. A presumed reaction pathway leads to a set of kinetic equations. These equations were solved simultaneously with a fortran algorithm in order to calculate the rate constants. The model is suitable to describe the liquefaction behavior accurately.

The attracted interest in catalytic enhancement of liquefaction of biochar was accounted for in a next phase. Different sulphidated and non-sulphidated catalysts were tested. Remarkable results were obtained. After achieving biochar conversions of nearly 100%, options for the implementation of biochar liquefaction into a competitive viable industrial process were evaluated.

---

# 1 Einleitung

---

**Verflüssigung von Pyrolysekohle: In dieser Arbeit soll die bioCRACK Technologie der Firma BDI-BioEnergy International AG (BDI) zur Erzeugung von Biotreibstoffen aus Holz und ähnlicher lignocellulöser Biomasse erweitert werden. Die Erweiterung ermöglicht es, den festen Reststoff Pyrolysekohle aus dem Prozess zu verflüssigen und so den Gesamtwirkungsgrad zu verbessern.**

## 1.1 Einführung

Die Menschheit hat sich im 21. Jahrhundert vielen neuen Herausforderungen zu stellen. Eine ist ihr Populationswachstum selbst. Nach [1] beträgt die Weltbevölkerung Mitte 2013 7,2 Milliarden, im Jahr 2025 8,1 Milliarden und im Jahr 2100 10,9 Milliarden. Das Wachstum beschränkt sich hauptsächlich auf Schwellen- und Entwicklungsländer. So wird China 2015 mit 1,4 Milliarden vor Indien mit 1,28 Milliarden, den USA mit 0,35 Milliarden und Indonesien mit 0,26 Milliarden Menschen die Liste der bevölkerungsreichsten Staaten anführen. Zudem wachsen die Wirtschaften der Schwellenländer überdurchschnittlich schnell, wodurch sich eine größer werdende Mittelschicht formiert. Diese Mittelschicht strebt, neben anderen Dingen, auch nach individueller *Mobilität*. So sollen laut Volkswagen die Automobilmärkte von 2010 bis 2018, gemessen an den Verkäufen, in Indien um 9,1 % p.a. und China 5,9 % p.a. steigen, während im Rest der Welt ein Anstieg von 3,6 % p.a. prognostiziert wird [2]. Damit einhergehend wird eine steigende Menge an Treibstoffen benötigt werden. Der Rohstoff Erdöl steht jedoch nur begrenzt zur Verfügung. Das drohende Ende

von Erdöl wird bereits seit Jahrzehnten propagiert. Der Fall trat bis jetzt jedoch *noch* nicht ein, denn immer aufwendigere Methoden zur Exploration, zum Beispiel in der Tiefsee, ermöglichen es, schwer zugängliche Lagerstätten auszubeuten. Ferner können Ressourcen, deren Förderung unwirtschaftlich wäre, durch neue Erschließungsmethoden zu förderbaren Reserven werden. Als Beispiel sei die durch die umstrittene "Fracking" Methode in den USA ausgelöste Shale-Gas-Revolution genannt. Diese Ansätze verlängern die Ära der fossilen Energie nur um eine gewisse Zeit. Deshalb sollten alternative Strategien zur energetischen Versorgung der Bevölkerung basierend auf nachwachsenden Rohstoffen entwickelt werden. Die energetische Versorgung darf jedoch nicht mit der Nahrungsmittelversorgung der Menschen konkurrieren. Biotreibstoffe der 2. Generation nutzen keine Nahrungsmittel und sind deshalb Biotreibstoffen der 1. Generation, die auf Pflanzenölen basieren, vorzuziehen. Es kann davon ausgegangen werden, dass mittel- und langfristig regenerative Biotreibstoffe nötig sein werden, um den Bedarf an individueller Mobilität decken zu können. Für Deutschland sieht Shell bis 2030 ein Biotreibstoffpotential von 20 % des landesweiten Kraftstoffverbrauchs [3].

### 1.1.1 Politische Rahmenbedingungen

Die Europäische Legislative versucht Rahmenbedingungen für die Substitution von konventioneller, fossiler Energie zu schaffen. So wurden in der EU Richtlinie 2009/28/EG "Richtlinie zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen" [4] als Ziel für die gesamte EU festgelegt, dass bis 2020 20% der verbrauchten Energie (bezogen auf das Jahr 2005) aus erneuerbaren Quellen stammen soll. Ferner sollen bis dahin 10% des Treibstoffes durch erneuerbare Biotreibstoffe ersetzt werden. Die verbindlichen Ziele wurden in besagter EU Richtlinie auf die jeweiligen Möglichkeiten der Länder angepasst und festgeschrieben. Gesamt soll Österreich damit die Alternativenenergieanteile des Energiemix von 23,3 % in 2005 auf 34 % bis 2020 ausbauen, wie in [Abbildung 1.1](#) gezeigt wird.

Die in der EU Richtlinie 2009/28/EG festgesetzten Zahlen wurden zum Beispiel in der Kraftstoffverordnung BGBl Nr.398/2012 Teil II [6] in das Österreichische Gesetz aufgenommen. So gilt ab 2020 eine Biokraftstoff Substitutionspflicht von 8,45 % des

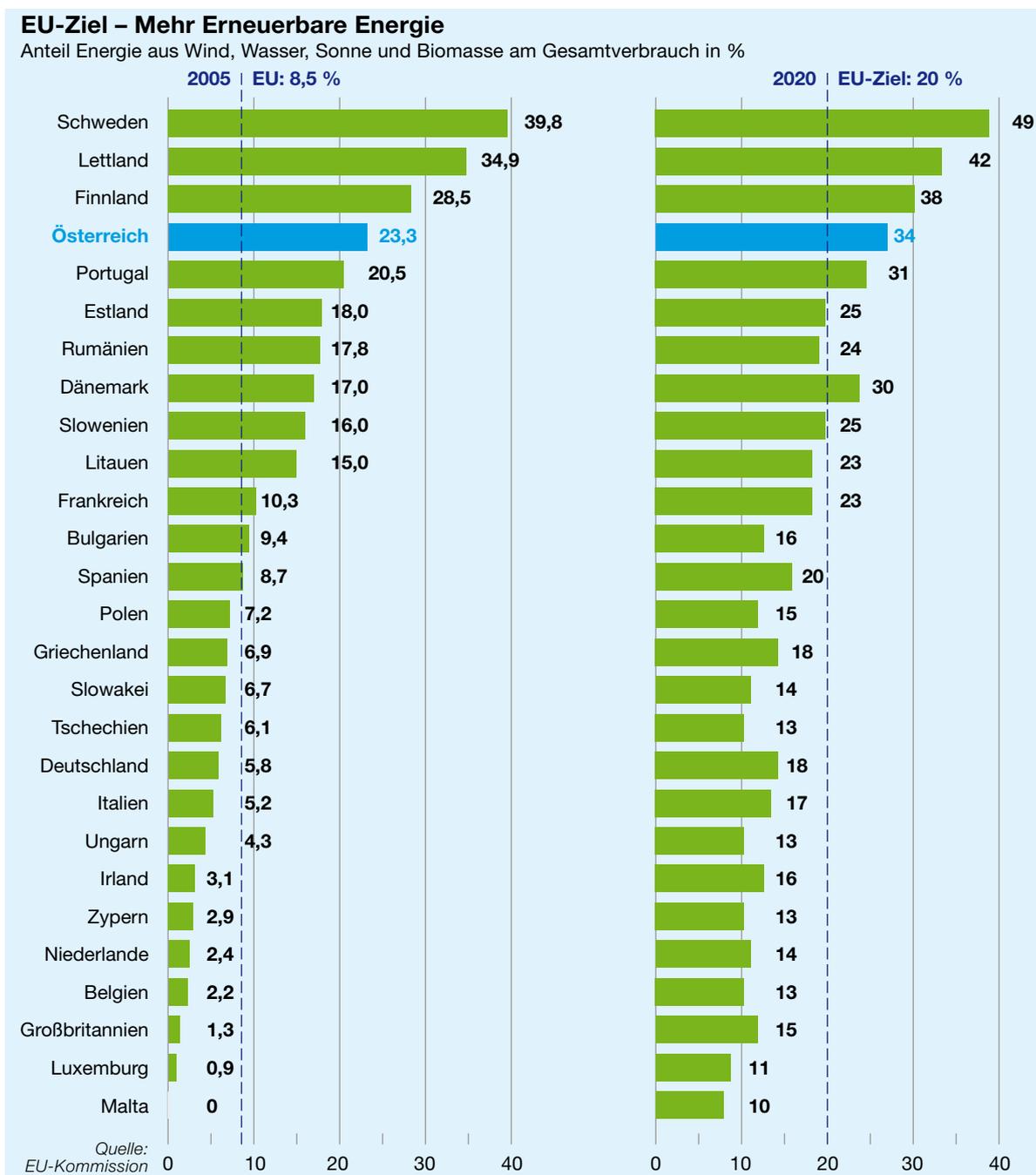


Abbildung 1.1: EU Ziele aus Richtlinie 2009/28/EG [4, 5]

in diesem Jahr in Österreich auf den Markt gekommenen Kraftstoffs, bezogen auf den Energiegehalt. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen neue Wege der Biotreibstoffproduktion erforscht und besritten werden.

### 1.1.2 Firma BDI-BioEnergy International AG

Die Firma BDI-BioEnergy International AG (BDI), mit Sitz in Grambach bei Graz wurde 1996 als Management Buy-Out der Biodiesel Division von Vogel&Noot Industrieanlagenbau gegründet. BDI hat sich als Anlagenbauunternehmen bisher auf die Entwicklung, Projektierung, Konstruktion und Errichtung von Betriebsanlagen und verfahrenstechnischen Ausrüstungen zur Produktion von Biodiesel und Biogas konzentriert. Dabei liegt das Augenmerk auf "Waste-to-Value", bei dem Altspeiseöle, Tierfette, Fettabscheiderfette, Industrielle- und Kommunale Abfälle, aber auch Pflanzenöle zu Produkten umgewandelt werden können. Neben der Planung und Errichtung von Biodieselanlagen beschäftigt sich die Firma BDI allgemein mit der Verwertung nachwachsender Rohstoffe und ist seit vielen Jahren in diesem Gebiet gemeinsam mit Partnern in nationalen oder europäischen Forschungsprojekten aktiv. Schwerpunkte waren bisher die Erschließung neuer Rohstoffquellen für die Biodiesel-Produktion und die Verwertung sämtlicher Nebenprodukte des Herstellungsprozesses. Parallel wird auch an der Entwicklung neuer Märkte und Produkte wie z.B. der Herstellung von Wertstoffen aus Algen, der Herstellung von Nahrungsergänzungsmitteln (Omega-3-Fettsäuren) aus Fischölen und der Verflüssigung fester Biomasse zu flüssigen Energieträgern unter dem Namen bioCRACK gearbeitet.

Zur Verflüssigung fester Biomasse wurde am 2. Juli 2012 von Doris Bures, Bundesministerin für Verkehr, Innovation und Technologie, und Gerhard Roiss, OMV Generaldirektor, die bioCRACK Pilotanlage [Abbildung 1.2](#) in der Raffinerie Schwechat eröffnet. Die Anlage ist die weltweit erste ihrer Art und wandelt feste Biomasse – beispielsweise Hackschnitzel und Stroh – direkt in Dieselkraftstoff um. Die Anlage hat eine Kapazität von  $100 \text{ kg}_{\text{Biomasse}}/\text{h}$ . Vor dem Bau der bioCRACK Anlage wurde die Pyrolyse in zwei Bench Scale Units (BSU) [7, 8] und einer Process Development Unit (PDU) untersucht. Die PDU hat eine Kapazität von  $60 \text{ kg}_{\text{Biomasse}}/\text{d}$  und ist mobil auf einem Autoanhänger aufgebaut. Die PDU ist also um den Faktor 40 kleiner als die bioCRACK Pilot Scale Unit (PSU).



(a) bioCRACK Pilotanlage am OMV Raffineriegelände



(b) Edukte links, Produkte rechts

Abbildung 1.2: bioCRACK Pilotanlage

### 1.1.3 Flüssigphasenpyrolyse - eine Zusammenfassung

Lignocellulose bezeichnet Biomasse bestehend aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Vom Aufbau ist diese Biomasse mit Stahlbeton vergleichbar. Die langen kristallinen Zellulosepolymere stellen die Bewehrung dar, Hemizellulose windet sich um die Zellulosestränge und Lignin ist der Kleber/Beton, der den Verbundstoff stabilisiert. Daher rühren auch die hervorragenden Materialeigenschaften von Holz. Lignocellulose ist der häufigste Erneuerbare Rohstoff, der auf der Erde etwa 95% aller Pflanzen ausmacht [9, 10]. Das macht Lignocellulose zu einem interessanten Ausgangsmaterial, zum Beispiel für die Biotreibstoff Produktion. Trockenholz wird nach [11] chemisch als  $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$  beschrieben. Es handelt sich hierbei um ein äußerst sauerstoffreiches Ausgangsprodukt. Um daraus Biotreibstoffe zu produzieren, muss ein Großteil des Sauerstoffs entfernt werden.

Eine Möglichkeit, um aus lignocellulose basierter Biomasse Biotreibstoffe herzustellen, ist die Flüssigphasenpyrolyse (FPP). Der Erste Schritt zur bioCRACK Pilotanlage wurde mit der erfolgreichen Erforschung der FPP von Biomasse bei Temperaturen bis 390 °C gemacht [7, 8, 12, 13].

Unter Pyrolyse versteht man die "Thermische Behandlung von Stoffen unter Luftabschluss". Es gibt verschiedene Arten der Pyrolyse. Abhängig von Verweilzeit, Temperatur und Aufheizrate entstehen entweder Pyrolysekohle, Flüssigkeiten oder Gase als Hauptprodukt [14]. Das bekannteste Verfahren aus der Pyrolysetechnik ist die "Flash Pyrolyse". Das Ziel der Flash Pyrolyse zur Biotreibstoffherstellung ist, bei Verweilzeiten zwischen 0,1-2,0 s, Temperaturen zwischen 400-650 °C und hohen Aufheizraten eine möglichst hohe Ausbeute an flüssigen Produkten zu erzielen. Die gewonnene Flüssigkeit wird Pyrolyseöl oder "Biooil" genannt und muss weiter zu Biotreibstoffen raffiniert werden. Um die hohen Aufheizraten und Temperaturen zu realisieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten des Pyrolyse-Reaktorbaus. In der Regel werden heiße Oberflächen, inerte Gasströme und feste Partikelströme, wie heißer Sand, zur Wärmeübertragung verwendet [15]. Feststoffe (Pyrolysekohle) werden so weit wie möglich physikalisch mittels Zyklonen und Filtern abgetrennt und die so gereinigten Dämpfe zu Pyrolyseöl kondensiert.

**Die FPP, die von der BDI zur Biotreibstoffherstellung genutzt wird, unterscheidet sich von der Flash Pyrolyse in folgenden Punkten:**

**det sich wesentlich von der Flash-Pyrolyse.** Die FPP wird in einem gerührten, mit Wärmeträgeröl gefüllten Batch Reaktor bei Atmosphärendruck und bis zu 390 °C durchgeführt. Der Reaktor wird von außen beheizt. Das flüssige Wärmeträgermedium dient vor allem dem Wärmetransport. Dem vorgeheizten Wärmeträgeröl wird chargenweise Biomasse zugegeben. Entstehende Dämpfe werden über ein gekühltes Rohr kondensiert und gesammelt. Da die Pyrolyse im flüssigen Trägermedium stattfindet, gelangen Pyrolysekohlepartikel nicht in die flüssigen Produkte. Deshalb sind im Pyrolyseöl aus der FPP, verglichen mit "Flash-Pyrolyse" Öl, nur geringe Anteile an anorganischen Elementen zu finden [7]. Die anorganischen Bestandteile werden für Polymerisation und Lagerinstabilität von Pyrolyseölen verantwortlich gemacht. Ferner hat das Pyrolyseöl aus der FPP verglichen mit "Flash-Pyrolyse" Öl eine geringere Viskosität und einen höheren Wasseranteil [Tabelle 1.1](#).

Tabelle 1.1: "Flash-Pyrolyse-Öl" und "Flüssig-Phasen-Pyrolyse-Öl" im Vergleich

	Flash [16] Pyrolysis Oil	Liquid Phase Pyrolysis Oil (FPP)
Water Content (wt%)	30	50
Viscosity (mPas)	40 @40 °C	<10 @20 °C
pH-Value	2,5	2,5
Lower Calorific Value (kJ/kg)	15030	8670
Density (kg/m <sup>3</sup> )	1200	1070
Elemental analysis on dry basis		
Carbon Content (wt%)	51,1	47,4
Hydrogen Content (wt%)	7,3	7,9
Oxygen Content (wt%)	41,6	44,1
Nitrogen Content (wt%)	<1	<1

Neben den kondensierbaren Dämpfen, die bei der FPP aus der Biomasse entstehen, wird auch Wärmeträgermedium ins Produktöl geschleppt. Das polare Pyrolyseöl der FPP und das unpolare Trägermedium zerfallen jedoch in zwei Phasen. Das geschleppte Wärmeträgeröl kann wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Es

wurde gefunden, dass sich bei der FPP ein biogener, organischer Anteil der Biomasse in der Größenordnung von 5-20% in dem Wärmeträgeröl löst, der direkt als Biotreibstoff nutzbar ist.

Für die FPP in der bioCRACK Pilotanlage wird ein Schwerölstrom der Treibstoffherstellung aus der Erdöl-Raffinerie ausgeschleust und als Wärmeträgermedium verwendet. Darin löst sich der biogene Anteil der Biomasse und der Wärmeträgerstrom kann wieder, mit biogenen Verbindungen beladen, in die Raffinerie zurückgeführt und zu Diesel weiterverarbeitet werden [Abbildung 1.3](#). In [Abbildung 1.4](#) sind typische Raffinerieprodukte abgebildet.

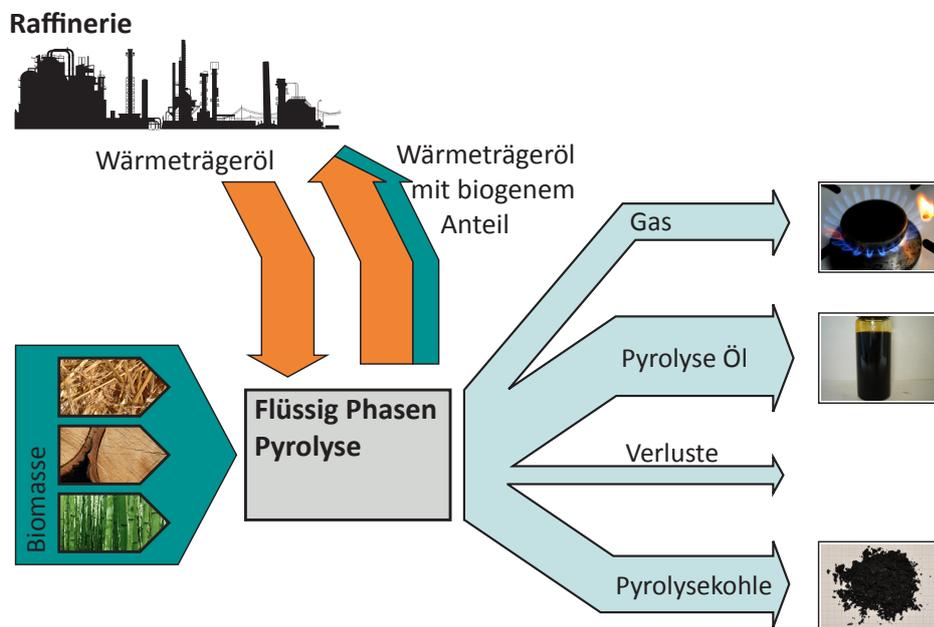


Abbildung 1.3: Schema der bioCRACK Anlage

Der bioCRACK Prozess ist in [Abbildung 1.5](#) mit Augenmerk auf Biomasse und Pyrolysekohle bilanziert. Diese Abbildung soll verdeutlichen, welche Menge an Pyrolysekohle aus der Biomasse in dem Prozess produziert wird.

Die Pyrolysekohle muss aus dem System ausgeschleust werden, ist jedoch mit Wärmeträgeröl getränkt, welches im Prozess verbleiben sollte. Die Abtrennung des Wärmeträgeröls von der Pyrolysekohle ist ein wichtiger Aspekt für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses in der PSU. So wird die Pyrolysekohle mechanisch aufkonzentriert und in einer Zentrifuge so weit wie möglich von Wärmeträgeröl befreit. Nach der

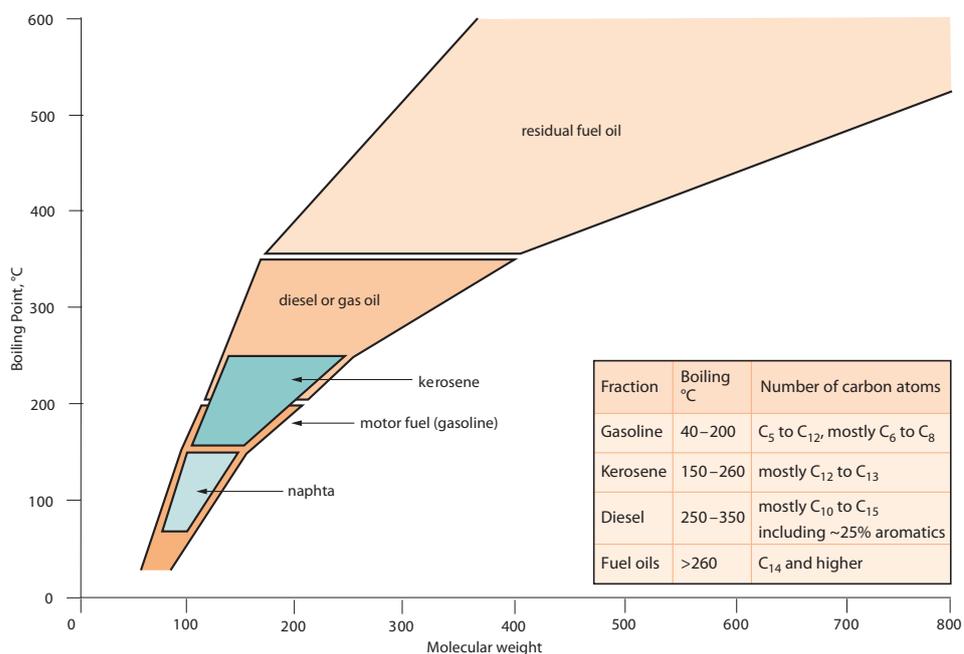


Abbildung 1.4: Raffinerieprodukte und ihre Siedebereiche [17]

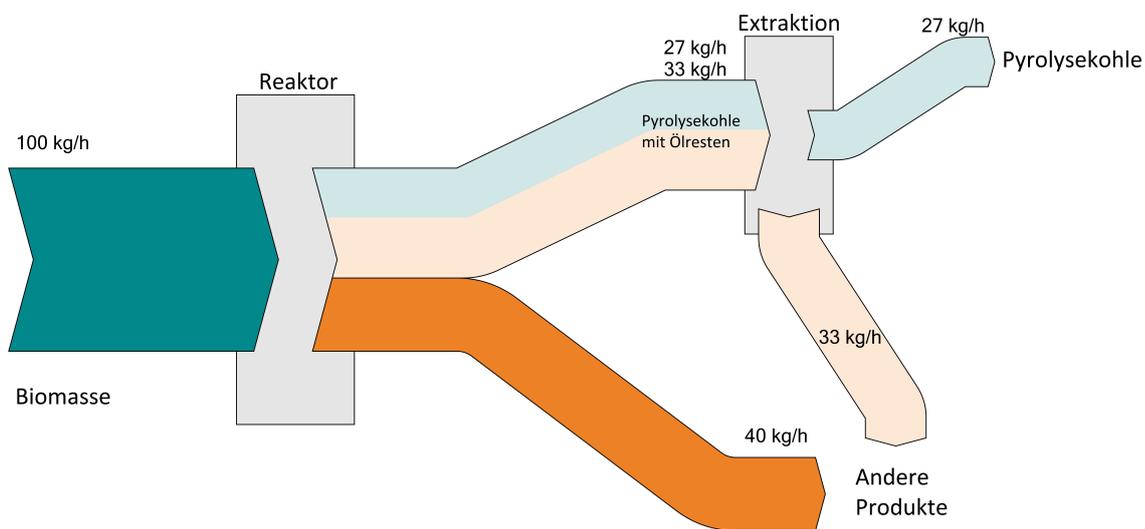


Abbildung 1.5: bioCRACK Massenbilanz bei 375 °C mit Augenmerk auf die Pyrolysekohle

Zentrifuge werden 60 kg/h an feuchter Pyrolysekohle in 1000 kg Bigbags gesammelt. Der Restölanteil der feuchten Pyrolysekohle wurde mit Hexan in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit 54,7%wt bestimmt. Demnach werden 27 kg/h an extrahierter Pyrolysekohle produziert, was bezogen auf den Biomasse Einsatz 27%wt entspricht. Die extrahierte und getrocknete Kohle hat, basierend auf <sup>14</sup>C-Analysen, einen biogenen Kohlenstoffanteil von 84 %wt.

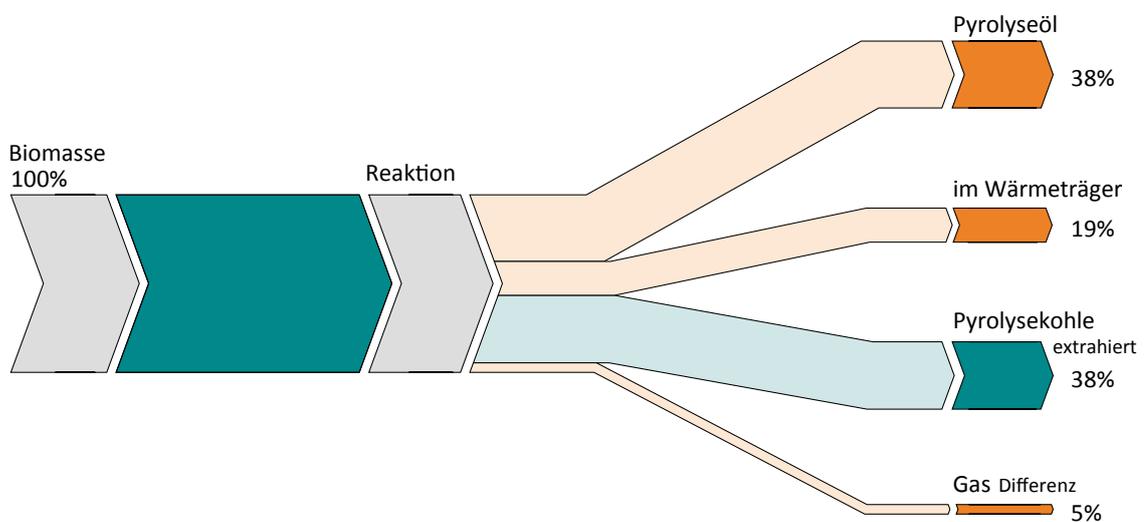


Abbildung 1.6: bioCRACK <sup>14</sup>C-Bilanz des biogenen Kohlenstoffs bei 375 °C

Die Verteilung des organischen Kohlenstoffs aus der Biomasse auf die Produkte wird in [Abbildung 1.6](#) gezeigt. Ersichtlich ist, dass sich, bezogen auf den biogenen Kohlenstoff im Biomasse Einsatz, 38 %wt des organischen Kohlenstoffs in der Pyrolysekohle wiederfinden lässt. Betrachtet man den Pyrolysekohlestrom absolut, besteht sie aus 84 %wt biogenem Kohlenstoff.

Die Menge von 27 kg/h an Pyrolysekohle mit hohem biogenen Kohlenstoffanteil, die in der bioCRACK Anlage produziert wird, führte zur Aufgabenstellung dieser Arbeit.

## 1.2 Aufgaben

Das Ziel dieser Arbeit ist die Verflüssigung der Pyrolysekohle aus der FPP der Firma BDI. Die Pyrolysekohle hat ob ihrer Zusammensetzung (75 wt% C, 5 wt% H, 20 wt% O) ein hohes Weiterverarbeitungspotential. Im Vergleich dazu hat Fichtenholz eine Zusammensetzung von (47 wt% C, 6 wt% H, 46 wt% O). Aus der Pyrolysekohle soll ein flüssiges Produkt mit einem höheren Produktwert als der der Pyrolysekohle selbst erzeugt werden. Man spricht von "Value-Added Product".

Dazu soll die Direkte Verflüssigung von Pyrolysekohle wissenschaftlich untersucht werden. Die Direkte Verflüssigung wird auch als "Sumpf-Phasen Hydrierung" oder "Slurry-Phase Hydrogenation" bezeichnet. Die Direkte Verflüssigung von fossiler Kohle ist bekannt, während die Direkte Verflüssigung eines biogenen Ausgangsstoffs wie Pyrolysekohle erst durch diese Arbeit Eingang in die Literatur fand [18]. Die Direkte Pyrolysekohleverflüssigung Pyrolysis Coal Liquefaction - Pyrolysekohleverflüssigung (PCL) soll im Bench-Scale Batch Reaktor untersucht werden. Infrastruktur, Sicherheitskonzept, Prozessleitsystem und Versuchsanlage sind vollständig auszulegen und aufzubauen.

Die Depolymerisation der Pyrolysekohle und die Stabilisierung der Bruchfragmente zu niedermolekularen Produkten soll untersucht werden. Es sollen die Betriebsbedingungen gefunden werden, die zu einer möglichst vollständigen Verflüssigung der Pyrolysekohle führen. Darunter fallen Temperaturbereich, Wasserstoff-Druckbereich, Trägermedium, Katalysator sowie Verweilzeit als wichtigste Einflussgrößen. Dazu soll untersucht werden, ob Wissen aus der Kohleverflüssigung, auch als Direct Coal Liquefaction (DCL) bekannt, für die Direkte Pyrolysekohleverflüssigung PCL angewandt werden kann.

Die Arbeit ist in zwei große Kapitel unterteilt. Dabei soll das Kapitel "Fossile Kohleverflüssigung" [Kapitel 2](#) als Basis und Wissensgrundlage für das Kapitel "Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (PCL)" [Kapitel 4](#) dienen. Im Kapitel "Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (PCL)" wird auf die "thermische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung" ohne Katalysator und die "katalytische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung" mit Katalysator eingegangen.

Die Indirekte Verflüssigung über die Umwandlung zu Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>), wie in [Unterabschnitt 2.3.2](#) beschrieben, und die weitere Verarbeitung des Synthesegas zu Produkten, wie in [Abbildung 2.10](#) illustriert, wurde von vornherein ausgeschlossen. Grund dafür ist die hohe Komplexität und der hohe Apparateaufwand der Indirekten Verflüssigung bei geringerem Wirkungsgrad, verglichen mit der Direkten Verflüssigung, siehe [Unterabschnitt 2.3.4](#). Ferner wurde die Nutzung der Pyrolysekohle als Feststoff für Aktivkohle oder zur Aufwertung von Ackerboden nach Evaluierung ebenfalls ausgeschlossen und wird in dieser Arbeit nicht behandelt. Gegen die direkte energetische Nutzung spricht der Restölgehalt der Pyrolysekohle. Bei der derzeitigen verwendeten Technologie zur Ausschleusung von Pyrolysekohle aus dem bioCRACK Prozess bleiben zwischen 50-70 wt% des Wärmeträgeröls an der Pyrolysekohle (bezogen auf die restölfeuchte Pyrolysekohle). Da dieses Öl einen Wert von geschätzten 550 €/t besitzt ist, die direkte Verbrennung der restölfeuchten Kohle ausgeschlossen. Eine Thermische Entölung bei Temperaturen größer 500 °C wurde aufgrund von Raffinerie-Sicherheitsbestimmungen ebenfalls ausgeschlossen.

Ziel ist es, den Wirkungsgrad des bioCRACK Prozesses hinsichtlich flüssiger Produkte zu erhöhen. Dabei ist mittelfristig die Aufarbeitung aller Pyrolyseprodukte, auch Pyrolyseöl, zu hochwertigen Produkten geplant. Das Konzept der Flüssigphasenpyrolyse mit Biomasse und der konsequenten Aufarbeitung aller Produkte wurde im Rahmen dieser Arbeit als Forschungsförderungsantrag bei der österreichischen Forschungs Förderungs Gesellschaft (FFG) unter dem Acronym "bioBOOST" erfolgreich eingereicht. Parallel zur Arbeit an der Direkten Pyrolysekohleverflüssigung wird auch die Aufarbeitung des Pyrolyseöls in einer eigenen Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik untersucht.

---

## 2 Kohleverflüssigung

---

Unter Kohleverflüssigung versteht man weitläufig die Umwandlung von verschiedenen festen Kohlearten in flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Kohlen haben sich im Laufe der Erdgeschichte aus höheren Pflanzen gebildet, die auf feuchtem, langsam absinkendem Boden wuchsen und nach dem Absterben rasch vom Luftsauerstoff abgeschlossen wurden [19]. Die Kohle als fester Energieträger wurde erstmals zu Zeiten der Industriellen Revolution um 1840 wichtig. Für die wachsende Stahlindustrie wurden große Mengen an Koks benötigt. Erste "flüssige Kohle" entstand dabei als Nebenprodukt bei der Koksherstellung in Kokereien und wurde als Ausgangsstoff für Chemikalien verwendet. Die gezielte Verflüssigung von Kohle begann mit der Arbeit von BERTHELOT, der 1870 Kohle in hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 270 °C reduzierend verflüssigte [20].

Grundsätzlich unterscheidet man drei Arten der Kohleverflüssigung [21].

1. *Kohle Pyrolyse*: Darunter versteht man die Umwandlung von Kohle in nichtoxidativer Atmosphäre über 400 °C. Produkte sind hauptsächlich Koks, aber auch flüssiger Kohleteer und Gas.
2. *Indirekte Kohleverflüssigung*: Unter hoher Temperatur reagiert Kohle mit Sauerstoff oder Wasserdampf zu einer Mischung aus CO und H<sub>2</sub>, dem so genannten Synthesegas. Dieser Prozessschritt wird Vergasung genannt. Das Synthesegas kann katalytisch zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden (z.B.: Fischer-Tropsch Synthese (FT) oder Methanol to Gasoline (MTG))

3. *Direkte Kohleverflüssigung*: Kohle reagiert unter hoher Temperatur und hohem Druck mit Wasserstoff direkt zu flüssigen Produkten. Der Prozess kann sowohl katalytisch als auch nichtkatalytisch geführt werden.

Als in Pennsylvania um 1900 die Erdölförderung kommerzialisiert wurde, wurde Erdöl schnell zur bevorzugten Energiequelle. Bereits in den frühen 1920er Jahren stieg die Angst um die Ölversorgung, mitunter auch geschürt von den Automobilherstellern, sodass begonnen wurde, an der Kohleverflüssigung zu forschen. Mit Erdölfunden in Texas Mitte der 1920er Jahre verebbten die Forschungsanstrengungen in den USA jedoch wieder [22]. Währenddessen wurde 1910 die Ammoniak Synthese entwickelt, welche den Grundstein für die Hochtemperatur/Hochdruck-Technologie legte. Die Entwicklungen ermöglichten BERGIUS 1913 die Forschungen an der Kohleverflüssigung unter hohen Drücken. Die Qualität der dabei entstandenen Kohlenwasserstoffe war jedoch nicht ausreichend und eine katalytische Aufbereitung, ob fehlender Katalysator-technologie, noch nicht möglich. Ein weiterer Aspekt war die Arbeit um die Methanol Synthese von PIER. Er arbeitete mit oxidischen Katalysatoren, die unempfindlicher auf Schwefelkomponenten sind. Das führte zur Entwicklung von schwefeltoleranten Katalysatoren zur Kohleverflüssigung. Bevorzugt Verwendung fanden dabei Oxide und Sulfide von Molybdän, Wolfram und Eisen. Mit diesen Katalysatoren wurde es möglich, polyzyklische Kohlenwasserstoffe zu hydrieren, C-C Bindungen zu brechen und Heteroatome wie Schwefel zu entfernen. Durch diese Entwicklungen war Deutschland im Zweiten Weltkrieg in der Lage, der Treibstoffknappheit mit 21 Anlagen zur synthetischen Kraftstoffherstellung entgegen zu wirken. Auf diesem Weg wurden 5 Mio. Tonnen pro Jahr (Maximalkapazität), hauptsächlich Flugzeugtreibstoff, gewonnen [20]. Nach Kriegsende konnte die Treibstoffproduktion der USA nicht mit dem steigenden Bedarf mithalten und Kohleverflüssigungstechnologien rückten auch in den USA wieder ins Augenmerk. Demonstrationsanlagen in der Größenordnung von  $300 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  wurden gebaut und blieben mehrere Jahre in Betrieb [22]. Zu dieser Zeit führte die Entdeckung massiver Erdölreserven im Mittleren Osten zu einem Stillstand der Entwicklung von Kohletechnologien, der nur von Unruhen im Mittleren Osten und der ersten Ölkrise 1973 sowie der zweiten Ölkrise 1979 unterbrochen wurde. Außer den USA und Europa fand ab 1955 die Kohleverflüssigungstechnologie in Südafrika Verwendung. Das geschah aufgrund von weitreichenden politischen Sanktionen gegen

das Apartheitsregime. Generell ist zu sagen, dass das Interesse an Kohleverflüssigungstechnologien mit der Verfügbarkeit von Rohöl und somit dem Ölpreis sowie politischen Rahmenbedingungen eng gekoppelt ist.

## 2.1 Rohstoff Fossile Kohle

Kohle hat sich im Laufe der Erdgeschichte aus höheren Pflanzen gebildet. Die Pflanzen, die auf riesigen Sumpfbereichen die Erde bewuchsen, starben ab, versanken und wurden von atmosphärischem Sauerstoff abgeschnitten. Damit begann der sogenannte Inkohlungsprozess, in dem Pflanzenmaterial zu Huminsäuren, Torf über Braunkohle zu Steinkohle und Anthrazit bis zu Graphit umgewandelt wurden. Der Inkohlungsprozess ist in [Abbildung 2.1](#) und [Abbildung 2.2](#) abgebildet. Die Inkohlung teilt sich in zwei Phasen. In der biochemischen Phase erfolgt die Umwandlung der Pflanzen in Torf und Braunkohle durch Mikroorganismen. Wenn neue Schichten abgestorbener Pflanzen den Druck und die Temperatur weiter erhöhen, beginnt, einhergehend mit stetiger Entwässerung, die abiotische, geochemische Phase. Der Grad der Inkohlung ist abhängig von Temperatur, Druck und Verweilzeit [23]. Kohle ist je nach Herkunft und selbst innerhalb einer Abbaustelle großen Schwankungen in ihrer Inkohlung und somit Zusammensetzung unterworfen.

Kohle als "brennender Stein" wurde bereits erstmals etwa 400-300 v.Chr. vom griechischen Gelehrten Theophrastus dokumentiert. In Großbritannien wurde um das Jahr 1000 Kohle als *sea coal* bezeichnet. Grund dafür war, dass an den Steilküsten vom Meer Kohle aus Flözen ausgelaugt und an Strand gespült wurde. Handwerker erkannten, dass der Energieträger Kohle reiner und heißer als Holzkohle brannte. Jedoch erst der enorme Energiebedarf zu Zeiten der Industriellen Revolution um 1840 besiegelte den Siegeszug der Kohle [24]. Die Kohle ist heute neben Erdöl und Erdgas eine wichtige Energiequelle und wird vornehmlich für Elektrizitätserzeugung, Stahlerzeugung und Zementherstellung benötigt. Etwa 40% der gesamten Kohleproduktion wird für die Elektrizitätserzeugung verwendet [24, 25]. Die Energiewende in Deutschland und die damit einhergehende Abschaltung von Kernkraftwerken führt verstärkt zur Produktion von Elektrizität aus Kohle. Aus diesem Grund wird Kohle

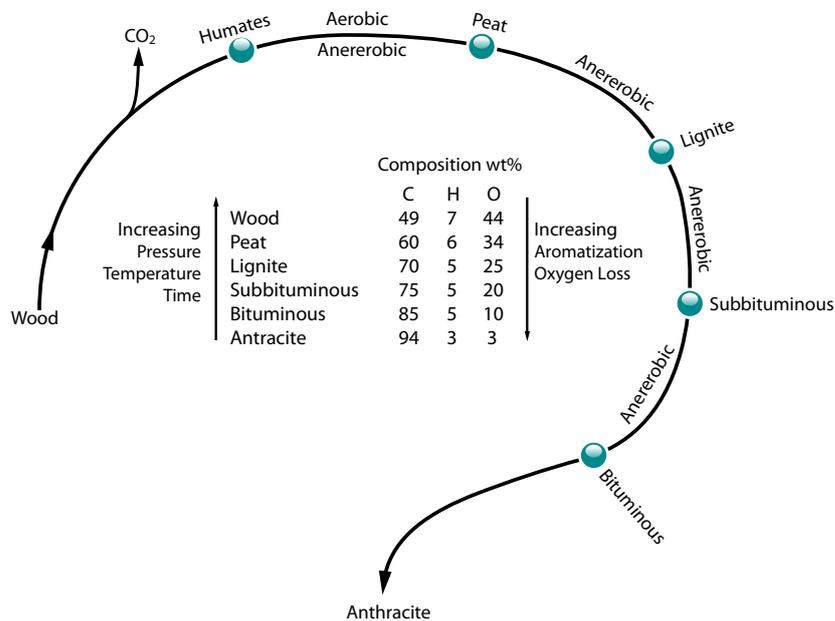


Abbildung 2.1: Inkohlungsprozess [24]

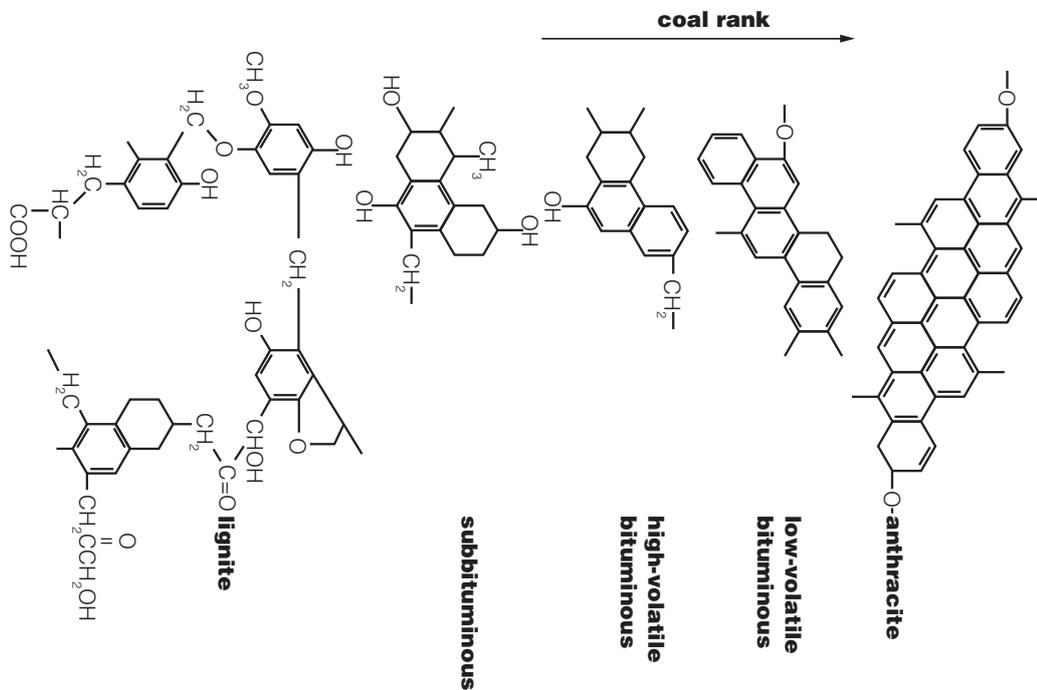


Abbildung 2.2: Inkohlungsgrad mit Änderung chemische Struktur [17]

im Energie Mix von Deutschland, Europa und der Welt weiter eine Schlüsselrolle übernehmen.

### 2.1.1 Verfügbarkeit von Kohle

Während Erdöl begrenzt verfügbar und lokal in gewissen Regionen konzentriert vorkommt, ist Kohle auf größere Teile der Erdkruste in ausreichenden Mengen verteilt - siehe [Abbildung 2.3](#) und [Abbildung 2.4](#). Dabei ist zu erkennen, dass auch Entwicklungsländer wie Indonesien und Indien über beachtenswerte Vorkommen verfügen. Nach Regionen betrachtet sind die größten Kohlevorkommen in Asien & Ozeanien, gefolgt von Osteuropa, Nordamerika, Westeuropa, Afrika, Zentral- & Südamerika sowie kleineren Vorkommen im Mittleren Osten zu finden.

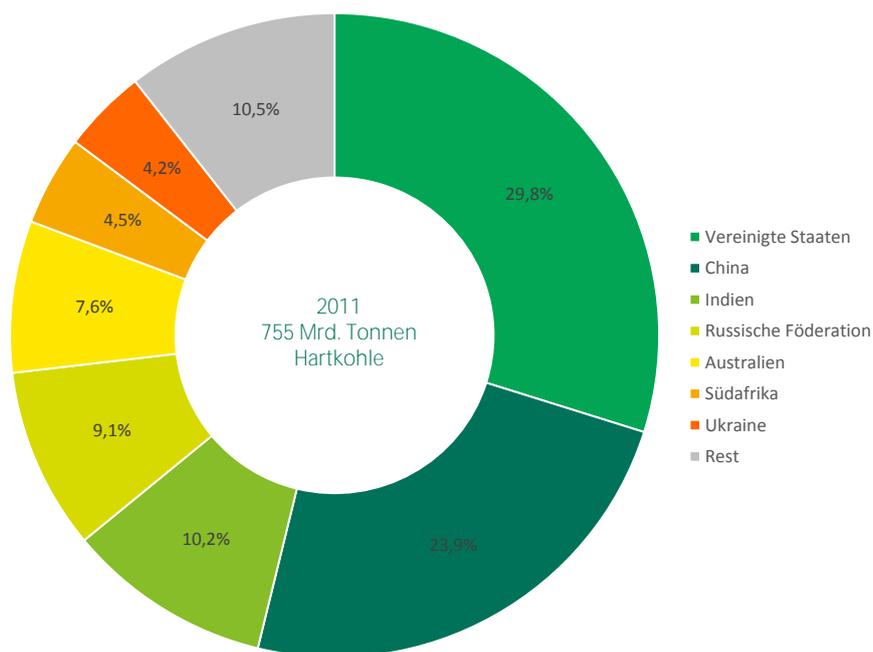


Abbildung 2.3: Welthartkohlereserven 2011, Daten: [26]

Bei der Kohleverfügbarkeit unterscheidet man zwischen *Kohleressourcen* und *Kohlereserven*. Kohleressourcen können mit bekannten Methoden wirtschaftlich abgebaut werden, Kohlereserven nicht. Reserven könnten aber im Laufe der Zeit zu Ressour-

cen werden, sollten neue Schürfmethode entwickelt werden oder sich Weltmarktpreise ändern.

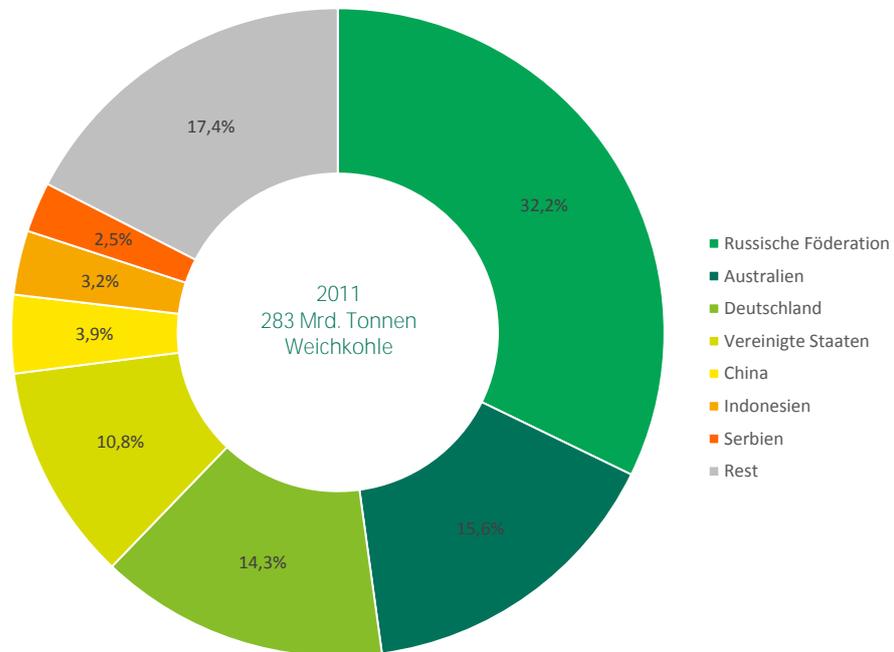


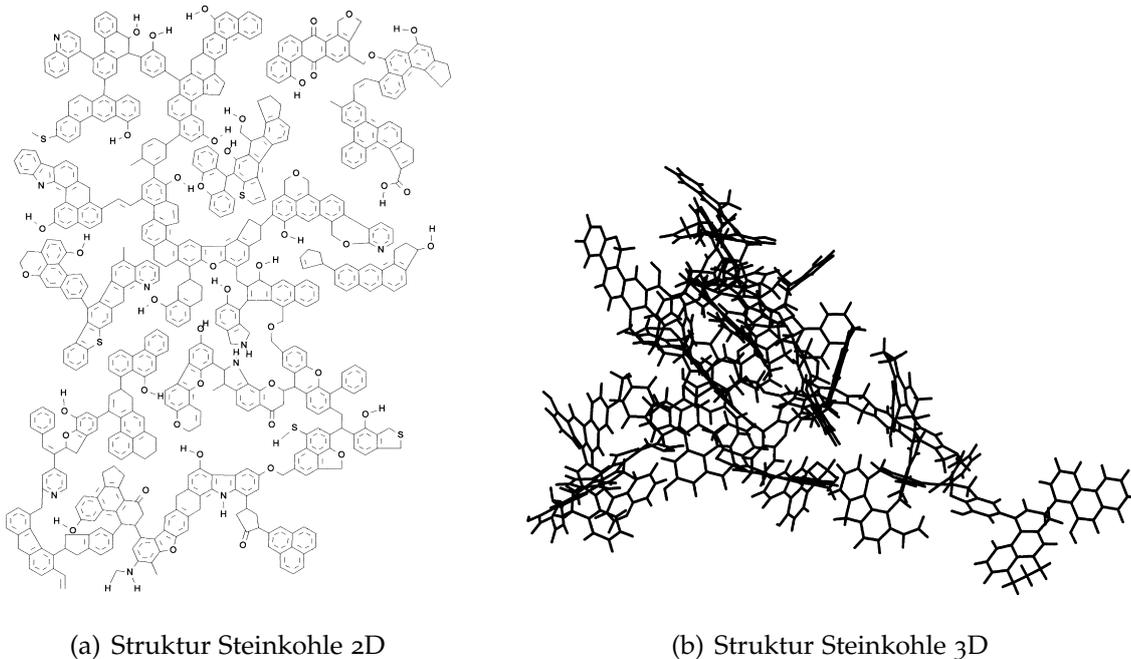
Abbildung 2.4: Weltweichkohlereserven 2011, Daten: [26]

Im Jahr 2011 wurden weltweit 6,64 Mrd. Tonnen Hartkohle und 1,07 Mrd. Tonnen Weichkohle gefördert. [26]

### 2.1.2 Chemische Struktur von Kohle

Die Struktur von Kohle ist extrem komplex und äußerst heterogen. Selbst in einem Abbaugbiet werden oft größere Unterschiede in den Qualitäten und Strukturen der Kohle gefunden. Chemisch betrachtet handelt es sich um polykondensierte, aromatische Systeme, die mit den Heteroatomen Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff durchsetzt sind. Im Zeitraum zwischen 1942 und 2010 wurden mehr als 134 verschiedene molekulare Modelle zur Beschreibung von Kohle dokumentiert [27]. Während früher einfache 2D Modelle vorgeschlagen wurden, geht der Trend zu 3D Modellen, die die räumliche Ausdehnung besser begreifbar machen können. Weitere Gründe

für die steigende Komplexität der Modelle ist die stetige Verbesserung von analytischen Methoden, sowie die Verbesserungen der Software zur Modellierung. Die [Abbildung 2.5](#) zeigt zur besseren Vorstellung (a) ein 2D Modell von Steinkohle aus Pittsburgh und (b) dieselbe Kohle im 3D Modell.



[Abbildung 2.5](#): Kohlestruktur von "Pittsburgh #8" Steinkohle nach [28]

Die Kohlestruktur wurde in den letzten 70 Jahren sehr aktiv erforscht. Nichtsdestotrotz sind nur wenige Strukturen definitiv beschrieben. Der Einfluss der Kohlestruktur auf die Kohleverflüssigung wurde in der Arbeit von [29] dokumentiert. Die Arbeit beschreibt neben der Struktur der Kohle auch das Zerschneiden der Strukturen bei der Kohleverflüssigung, was das Verständnis der Mechanismen des thermisch bedingten Zerfalls der Kohle geprägt hat.

## 2.2 Charakterisierung von Kohle

Kohle ist ein organisches, brennbares, dunkelbraun bis schwarzes Sedimentgestein bestehend aus Kohlenstoff, variablen Anteilen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Mineralien. Kohle wird nach diversen charakteristischen Kenngrößen in ver-

schiedene Klassen eingeteilt. Ziel ist es, für eine bestimmte Anwendung eine Kohleklasse verwenden zu können. Die Klassifizierung von Kohlen variiert von Region zu Region und in verschiedenen Sprachräumen. Ein Vergleich verschiedener Klassifizierungen und Bezeichnungen ist in [Abbildung 2.6](#) ersichtlich.

Kohlearten und Torf			Gesamt Wassergehalt (%)	Energieinhalt af* (kJ/kg)	Flüchtige Bestandteile (%) waf**	Vitrinit-Reflexion in Öl (%)	
UN-ECE	USA (ASTM)	Deutschland (DIN)					
Peat	Peat	Torf					
Ortho-Lignite	Lignite	<b>WEICHBRAUNKOHLE</b>	75	6700			
Meta-Lignite	Sub-bituminous Coal	Mattbraunkohle	35	16 500		0,3	
Subbitum. Coal		Glanzbraunkohle	25	19 000		0,45	
Bituminous Coal	High Volatile Bituminous Coal	Flammkohle	10	25 000	45	0,65	
		Gasflammkohle			40	0,75	
		Gaskohle			35	1,0	
		Fettkohle			36 000	28	1,2
		Eßkohle				19	1,6
		Magerkohle				14	1,9
Anthracite	Semi-Anthracite	Magerkohle					
	Anthracite	Anthrazit	3	36 000	10	2,2	

UN-ECE: Ortho-Lignite bis 15 000 kJ/kg  
 Meta-Lignite bis 20 000 kJ/kg  
 Subbituminous Coal bis 24 000 kJ/kg  
 Bituminous Coal bis zu einer mittleren Vitrinitreflexion von 2 %  
 USA: Lignite bis 19 300 kJ/kg

\* af = aschefrei, waf\*\* = wasser-aschenfrei

Abbildung 2.6: Kohlebezeichnungen nach verschiedenen Systemen [30]

Die wichtigsten charakteristischen Kenngrößen zur Kohleklassifizierung sind [19, 31]:

- **Energiegehalt** z.B.: in [kJ/kg] oft (a.f.)
- **Wassergehalt** in [wt%]
- **Elementaranalyse** in [wt%] C, H, O, S oft (d.a.f. bzw. w.a.f. ), siehe [Tabelle 2.1](#)

Tabelle 2.1: Elementare Zusammensetzung verschiedener Kohlen [19]

Name	Wasser	flüchtig	C	H	O
	%	(d.a.f.) %	(d.a.f.) %	(d.a.f.) %	(d.a.f.) %
Weichbraunkohle	63 - 55	60 - 50	65 - 70	8,0 - 5,5	30 - 18
Mattbraunkohle	40 - 30	50 - 47	70 - 73	8,0 - 5,0	25 - 16
Glanzbraunkohle	10 - 8	47 - 43	72 - 75	7,0 - 5,5	18 - 12
Flammkohle	8 - 4	45 - 40	75 - 81	6,6 - 5,8	> 9,8
Gasflammkohle	4 - 2,5	40 - 35	81 - 85	5,8 - 5,6	9,8 - 7,3
Gaskohle	2,5 - 1,2	35 - 28	85 - 87,5	5,6 - 5,0	7,3 - 4,5
Fettkohle	1,2 - 0,8	28 - 19	87,5 - 89,5	5,0 - 4,5	4,5 - 3,2
Esskohle	<1	19 - 14	89,5 - 90,5	4,5 - 4,0	3,2 - 2,8
Magerkohle	<1	14 - 12	90,5 - 91,5	4,0 - 3,75	2,8 - 2,5
Anthrazit	<1	< 12	> 91,5	< 3,75	< 2,5

- **Thermogravimetrische Analyse** in [wt%] Feuchte (Moisture), flüchtige Stoffe (Volatile Matter), Restkohlenstoff (Fixed Carbon) und Asche (Ash)
- **Mikroskopische Analyse** Anteil an Maceralen: Huminit, Liptinit, Intertinit für Braunkohle bzw. Vitrinit, Exinit, Inertinit bei Steinkohle [32]

Bezüglich der Klassifizierung der Kohle sei an dieser Stelle auf [19, 31] verwiesen.

## 2.3 Möglichkeiten zur Kohleverflüssigung

Fossile Kohle ist ein hocharomatischer Feststoff der, je nach Inkohlungsgrad, reich an Heteroatomen sein kann. Es zeigte sich mit der Entdeckung des Erdöls, dass ein flüssiger Energieträger zahlreiche Vorteile bietet und oft dem festen Rohstoff Kohle vorgezogen wurde. Flüssige Energieträger wie Treibstoffe haben ein charakteristisches, molares H/C-Verhältnis von etwa 2, siehe [Abbildung 2.7](#). Dazu kommt, dass hochwertige Treibstoffe nahezu Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstofffrei sind. Die Kohle siedelt sich, je nach Qualität und Art der Kohle, bei einem H/C-Verhältnis zwischen 0,5 und 1,1 an [22]. Außerdem beinhaltet Kohle oftmals die besagten Heteroatome, die in Treibstoffen unerwünscht sind.

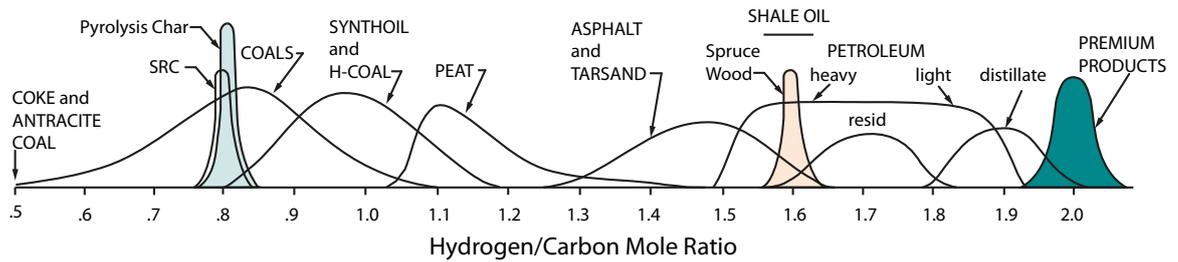


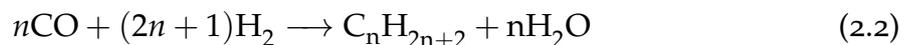
Abbildung 2.7: H/C-Verhältnis verschiedener Kohlenwasserstoffe [22]

Um das H/C-Verhältnis der Kohle zu erhöhen, gibt es drei Möglichkeiten:

Zum einen die Reduktion von Kohlenstoff, ohne dabei Wasserstoff zu verlieren. Man spricht auch von Verkoken oder "Carbon Rejection" siehe Gleichung 4.1.



Die zweite Möglichkeit, und gleichzeitig eine sehr radikale, ist die, Kohle in kleine Bausteine CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O umzuwandeln, ein gewünschtes H/C-Verhältnis einzustellen und aus den Bausteinen flüssige Energieträger zu synthetisieren - siehe Gleichung 2.2.



Zum Dritten besteht die Möglichkeit, durch Hydrierung Wasserstoff zuzuführen und so das H/C-Verhältnis auf bis 2,0 zu bringen - siehe Gleichung 2.3.



Jedes der drei genannten Beispiele spiegelt eine Möglichkeit zur Kohleverflüssigung wider. Während Gleichung 4.1 die Kohlepyrolyse beschreibt, stellt Gleichung 2.2 die

Indirekte Kohleverflüssigung (ICL) und Gleichung 2.3 die Direkte Kohleverflüssigung (DCL) dar. Die wirtschaftlich interessanteren Methoden zur Kohleverflüssigung sind die DCL und die Indirect Coal Liquefaction (ICL). In Abbildung 2.8 sind zum einen die Vergasung in Kombination mit FT Synthese, zum anderen die Vergasung in Kombination mit Methanol-Synthese und MTG Prozess sowie die Direkte Kohleverflüssigung DCL via Hydrierung abgebildet.

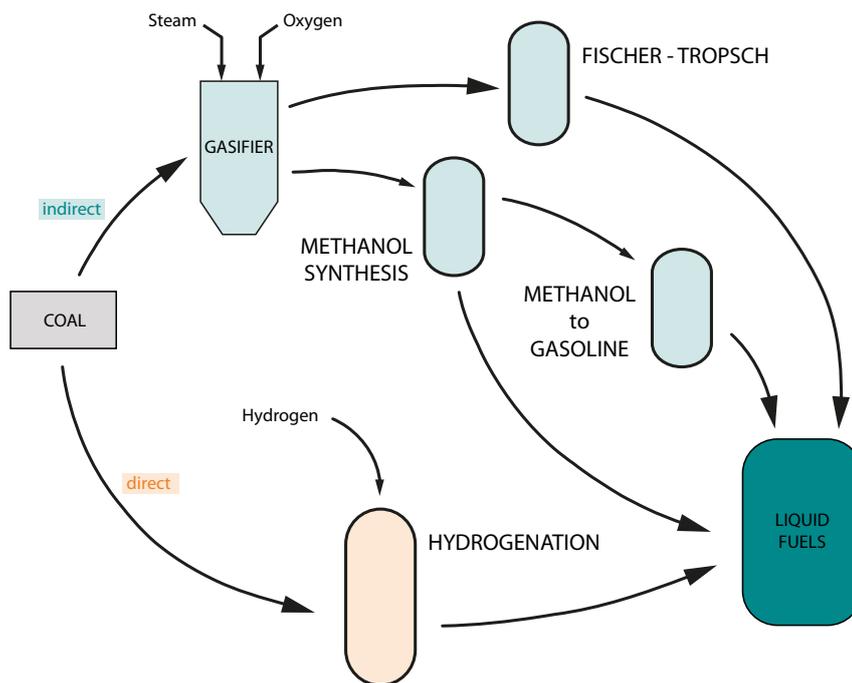


Abbildung 2.8: Möglichkeiten zur Indirekten- und Direkten Kohleverflüssigung [24]

### 2.3.1 Kohlepyrolyse

Die ersten flüssigen Kohleprodukte wurden in Kokereien durch Kohlepyrolyse gewonnen. Die Koksproduktion durch Kohlepyrolyse für die Eisenerzverarbeitung spielt noch immer eine wichtige Rolle [17]. Wichtige Merkmale der Pyrolyse sind der Sauerstoffabschluss des Prozesses und die hohe Temperatur, je nach System und Verweilzeit zwischen 500 und 1000 °C [33]. Das Hauptprodukt bei der Kohlepyrolyse ist Koks, gefolgt von Gas. Flüssige Produkte kommen nur in geringen Mengen als

Nebenprodukte vor. Aus diesem Grund wird die Kohlepyrolyse auch nicht näher behandelt.

### 2.3.2 Indirekte Kohleverflüssigung (ICL)

Die Indirekte Kohleverflüssigung geht auf SABATIER und SENDERENS zurück, die 1902 CO über einen Nickel Katalysator zu Methanol hydrierten. Außerdem dokumentierten FISCHER und TROPSCH 1913 erstmals die katalytische Kohlenwasserstoffherstellung aus CO in einem Patent [21]. Die ICL gilt als elegante, aber aufwendige Methode, flüssige Treibstoffe hoher Qualität herzustellen. Die Indirekte Verflüssigung besteht stets aus mindestens 2 Produktionsstufen, der Vergasung zu Synthesegas und der Weiterverarbeitung des Synthesegases in einem weiteren Prozess [Abbildung 2.9](#).

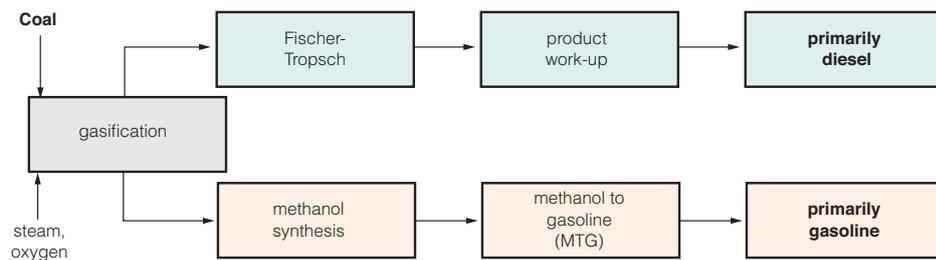


Abbildung 2.9: Möglichkeiten zur Treibstoffherstellung aus Synthesegas [17]

Der Terminus “indirekt” bezieht sich auf den ersten Prozessschritt, der immer eine Vergasung des Ausgangsstoffs bei hoher Temperatur und eventuell auch erhöhtem Druck ist. Die Kohle wird unvollständig mit Sauerstoff oder Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 800-1000 °C oxidiert [17]. Das entstehende Synthesegas ist idealerweise eine Mischung aus CO und H<sub>2</sub>, realerweise werden auch geringere Mengen H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Spuren von Produkten wie NO<sub>x</sub>, COS und H<sub>2</sub>S gebildet [17, 21]. Die Vielseitigkeit von Synthesegas zur weiteren Verarbeitung zu Treibstoffen und Chemikalien ist ein großer Vorteil der Indirekten Verflüssigung und in [Abbildung 2.10](#) dargestellt. Wege zur Herstellung von Treibstoffen wie Methanol-, DME-, FT-Synthese sowie MTG werden im Folgenden näher erläutert.

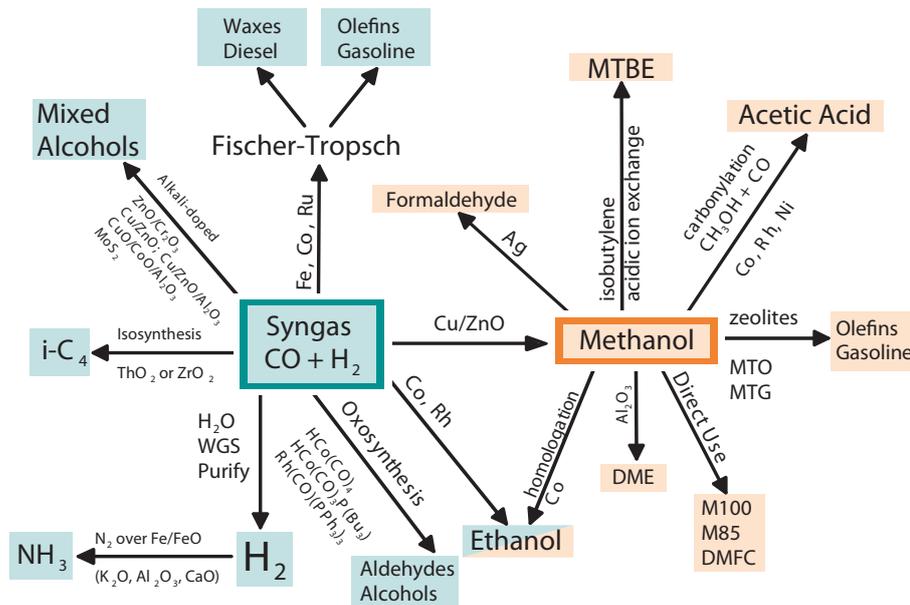
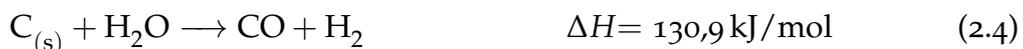


Abbildung 2.10: Möglichkeiten zur Verwertung von Synthesegas [34]

Einfache Vergasungsreaktionen sind in Gleichung 2.4, 2.5, 2.6, 2.7 und 2.8 dargestellt. Es ist notwendig, Verunreinigungen wie Partikel, Teere, Schwefel und Stickstoffkomponenten zu entfernen, da sie in katalytischen Reaktionsschritten irreversible Katalysatordeaktivierung hervorrufen können. Eine aufwendige Gasreinigung ist bei der ICL unabdingbar.



Die Vergasung ist ein gut erforschter Prozess, der weitläufig kommerziell eingesetzt wird. Die Synthesegasherstellung ist jedoch nicht auf die Vergasung fester Ersatzstoffe wie Kohle limitiert. Es wird auch aus flüssigen und gasförmigen Einsatzstoffen

wie Erdgas und Erdöl Synthesegas zur weiteren Verwendung hergestellt. In [Abbildung 2.11](#) ist die weltweite Synthesegasproduktion nach Einsatzstoffen für das Jahr 2010 veranschaulicht [35]. Dabei entspricht 1 MW<sub>th</sub> einem Volumenstrom von 7380 Nm<sup>3</sup>/d Synthesegas mit einem Heizwert von 11,92 MJ/m<sup>3</sup>. Die gesamte Synthesegasproduktion überstieg 2010 die 70.000 MW<sub>th</sub> Marke.

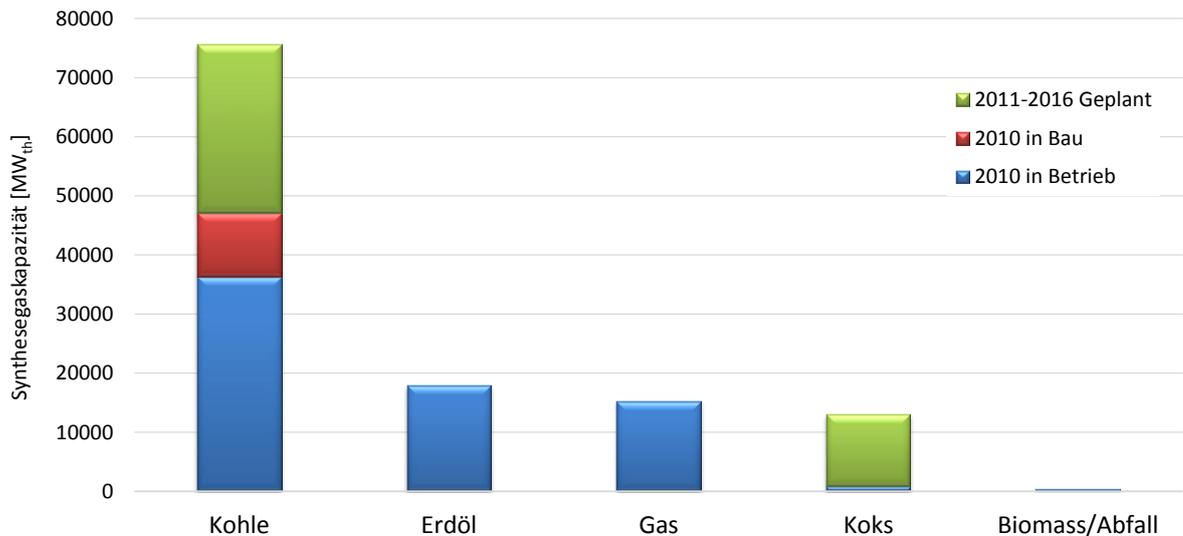


Abbildung 2.11: Synthesegas Produktionskapazitäten nach Einsatzstoffen [35]

Synthesegas wurde im Jahr 2010 zu 45% für Chemikalien, 38% für flüssige Treibstoffe, 11% zur Elektrizitätserzeugung und 6% für gasförmige Treibstoffe verwendet [35].

Je nach Produkt kann das CO zu H<sub>2</sub> Verhältnis über die Wassergas-Shift-Reaktion [Gleichung 2.9](#) eingestellt werden. Dazu wird in der Regel ein eigener Reaktor benötigt.



Um flüssige Energieträger zu gewinnen, kann das Synthesegas über die Methanol-Synthese und MTG zu Benzin oder Dimethylether (DME) umgewandelt werden beziehungsweise über die Fischer-Tropsch-Synthese zur Diesel-Herstellung dienen.

Die Indirekte Kohleverflüssigung hat einige Vorteile gegenüber anderen Methoden [17]:

- Mineralien aus der Kohle gelangen bei der Vergasung nicht ins Synthesegas.
- Es ist einfacher, gezielt Moleküle aus den Grundbausteinen CO und H<sub>2</sub> aufzubauen, als aus der Kohlestruktur zu erzeugen.
- Es ist Synthesegas aus verschiedensten Quellen wie Kohle, Erdgas oder auch Biomasse verwertbar.
- Die Produkte von ICL sind ultrarein und schwefelfrei und zur einfachen Weiterverarbeitung geeignet.

Nachteile der Indirekte Kohleverflüssigung sind:

- Hoher Aufwand für die Gasreinigung, um Schwefel, Partikel, Teere und sonstige Verunreinigungen zu entfernen.
- Es sind kostenintensive Katalysatoren notwendig.
- Großer Apparatenaufwand und Kostenaufwand
- Schlechterer Wirkungsgrad verglichen mit DCL
- Hoher energetischer Aufwand für die Vergasung

### Methanol Synthese

Methanol ist ein einfacher Alkohol, der sowohl als Treibstoff als auch als Ausgangsstoff für die Synthese von Formaldehyd oder Essigsäure dienen kann. Ferner kann Methanol auch zu Olefinen und DME dehydratisiert werden [36]. Methanol ist ein Produkt, das aus Synthesegas nach Gleichung 2.10 und 2.11 hergestellt werden kann.



Optimale Prozessbedingungen sind 220–350 °C und Drücke zwischen 50–350 bar [34]. Hohe Drücke wirken sich positiv auf die Umwandlung zu Methanol aus [19].

### DME Produktion

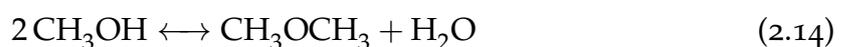
DME ist ein Treibstoff für Dieselmotoren und ist auch für Brennstoffzellen geeignet. Kommerziell wird DME aus Methanol in Anwesenheit eines Aluminium-Katalysators in einem eigenen Prozessschritt nach Gleichung 2.12 gewonnen [36].



Denkbar ist auch die Reaktion nach Gleichung 2.13, bei der in einem Reaktor die Methanolsynthese und die DME Herstellung gleichzeitig stattfinden. Da die Reaktion stark exotherm ist, wird sie in einem Slurry aus flüssigem inerten Träger geführt. In diesem Träger, in den die Reaktanten gasförmig eingebracht werden, ist auch der Katalysator dispergiert. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des inerten Trägers kann die Reaktionswärme rasch vom Katalysator abgeführt werden. Somit können "Hotspots" und Katalysatordeaktivierung entgegengewirkt werden [21, 37].

### Methanol to Gasoline (MTG)

Beim MTG Prozess werden aus Methanol an einem Zeolith Katalysator über das Zwischenprodukt DME Gleichung 2.14 aromatenreiche Kohlenwasserstoffgemische synthetisiert, die in Benzinmotoren eingesetzt werden können. Dabei entstehen aus DME leichte Olefine Gleichung 2.15, die zu schweren Olefinen und in der Folge zu Aromaten, Alkanen und Cycloalkanen weiter reagieren [21].



Der Prozess wird im Festbett oder in der Wirbelschicht bei 360-415 °C geführt. [21, 38].

### Fischer-Tropsch Synthese

Für die Fischer-Tropsch Synthese als auch für die Methanierung ist die Abtrennung aller Unreinheiten besonders wichtig. Spuren von Schwefel können die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren negativ beeinflussen. Die wichtigsten Komponenten, die aus dem Synthesegas entfernt werden müssen, sind CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> und HCN. Die [Tabelle 2.2](#) veranschaulicht maximal tolerierbare Verunreinigungen im Synthesegas. Das stärkste Katalysatorgift ist Schwefel, gefolgt von Halogen- und Stickstoffverbindungen [34].

Tabelle 2.2: Maximale Synthesegas Verunreinigungen nach Quellen [34]

Verunreinigung	Toleranz	Level
Schwefel	0,2	ppm
	1	ppmv
	60	ppb
Halogene	10	ppb
Stickstoff	10	ppmv NH <sub>3</sub>
	0,2	ppmv NO <sub>x</sub>
	10	ppb HCN

Diese Komponenten können durch Gaswäsche mittels Rectisol Prozess (bei South African Synthetic Oil Ltd. (SASOL) eingesetzt) oder Selexol Prozess abgetrennt werden [39]. Die Gasreinigung stellt bei der ICL einen bedeutenden Kostenfaktor dar [17].

Die FT Synthese findet bei hohen Temperaturen und Drücken statt. Die FT Synthese ist nichtselektiv und produziert eine breite Kohlenwasserstoff-Produktverteilung von C<sub>1</sub> bis < C<sub>120</sub> Kohlenstoffkettenlänge. Eine hohe Selektivität kann nur für hochmolekulare Wachse erreicht werden, Zwischenprodukte durchlaufen nur lokale Ma-

xima [17, 21]. Die Kinetik des Kettenwachstums ist auch als Andersen-Schulz-Flory Modell bekannt [Abbildung 2.12](#).

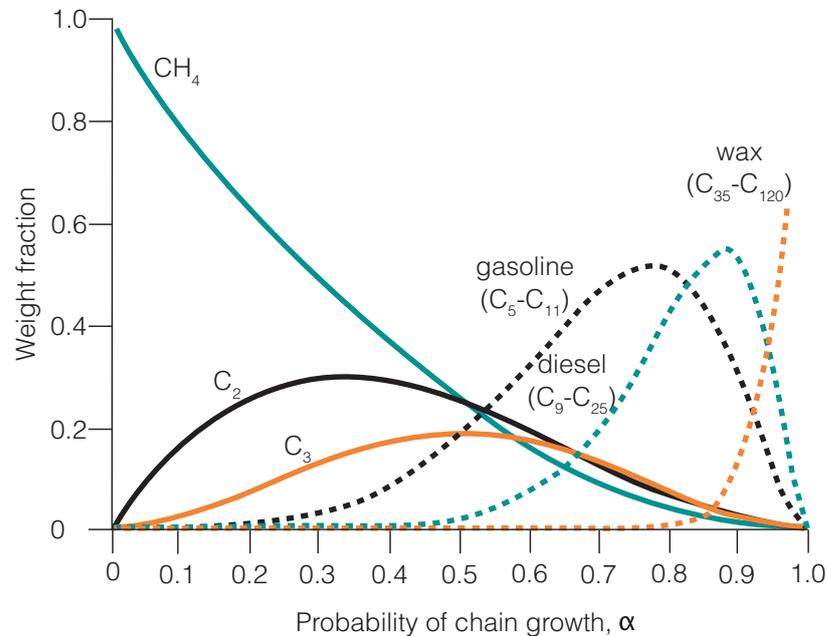
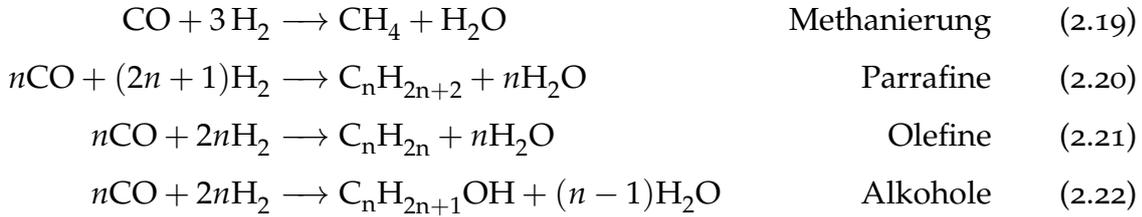


Abbildung 2.12: Anderson-Schulz-Flory Verteilung [17]

Die generelle Reaktionsgleichung 2.16 [36] liefert einzelne  $-CH_2-$  Bausteine, die dann zu größeren Molekülen synthetisiert werden. Die Wassergas-Shift-Reaktion 2.17 findet in Anwesenheit von Eisenkatalysatoren parallel als Sekundärreaktion statt. Somit ergibt sich die Gesamtreaktion in Gleichung 2.18. Die einzelnen Produkte, die bei der FT Synthese entstehen können, sind in Gleichung 2.19, 2.20, 2.21 und 2.22 veranschaulicht [34]. Es wird davon ausgegangen, dass es am Katalysator zu schrittweisem Kettenwachstum durch kinetisch kontrollierte Polymerisationsreaktionen von  $-CH_2-$  Bausteinen kommt [17, 21, 34, 36].



Die einzelnen Produkte der FT-Synthese



Das Verfahren zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen wird als Low Temperature Fischer-Tropsch Synthese (LTFT) und als High Temperature Fischer-Tropsch Synthese (HTFT) Prozess geführt - [Abbildung 2.13](#). Der FT Prozess kann entweder schwere Wachse durch LTFT bei 220-250 °C und 25-45 bar oder leichte Olefine durch HTFT bei 330-350 °C und 25 bar herstellen. Die Umwandlungsrate bezogen auf CO + H<sub>2</sub> beträgt beim LTFT zwischen 60-90% und beim HTFT etwa 85% [[17](#), [21](#), [34](#), [36](#)]

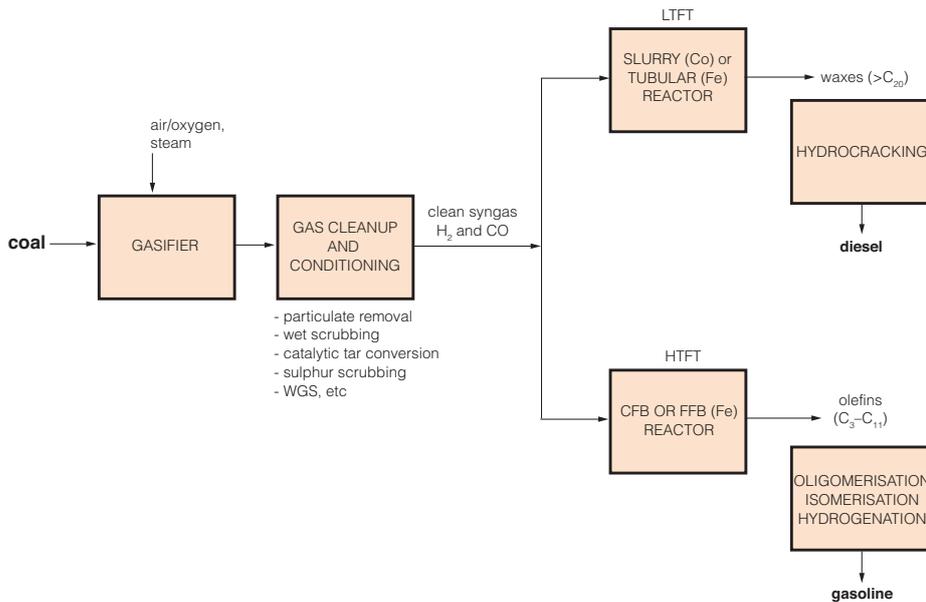


Abbildung 2.13: FT Prozesse [34]

Zur Durchführung der Synthese stehen verschiedene LTFT oder HTFT Reaktoren zur Verfügung. Traditionell wird für LTFT ein Tubular Fixed Bed (TFB) "ARGE" Reaktor und als Weiterentwicklung ein SASOL Slurry Phase Distillate (SPD) Reaktor

verwendet. Für HTFT findet ein Circulation Fluidized Bed (CFB) "Synthol" Reaktor und als Weiterentwicklung ein SASOL Advanced Synthol (SAS) Reaktor, der auch als Fixed Fluidized Bed (FFB) oder Ebullated-Bed Reaktor bekannt ist, Verwendung [17, 21, 34, 36, 40]. Besagte Reaktoren sind in [Abbildung 2.14](#) veranschaulicht.

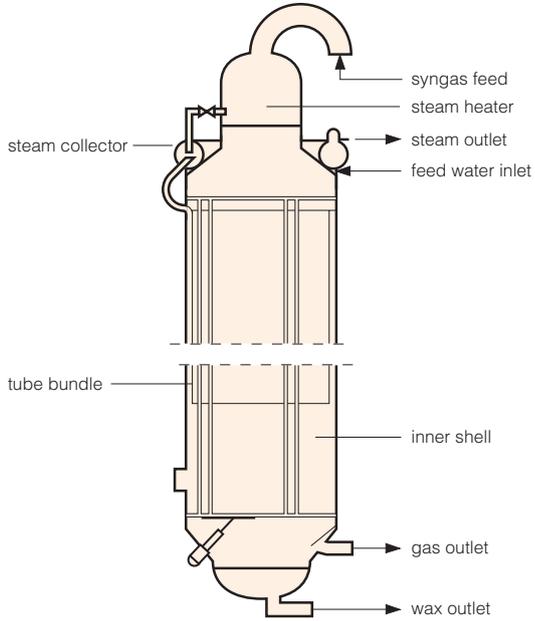
Der LTFT Reaktor in [Abbildung 2.14](#) a) besteht aus mehreren Einzelrohren, die mit Eisen oder Cobalt Katalysator gepackt sind. Der Vorteil dieses Reaktors ist, dass der Katalysator nicht vom Produkt getrennt werden muss. Jedoch ist das Auswechseln von deaktiviertem Katalysator kompliziert. Der Reaktor b) bietet hervorragenden Oberflächenkontakt mit dem Katalysator, was zu höheren Ausbeuten führt. Der Katalysator kann einfach erneuert werden, muss jedoch vom Produktwachs abgetrennt werden. Für den HTFT Prozess, der bis zum Jahr 2000 bei SASOL Anwendung fand, nutzte man den Reaktor c). Der Reaktor d) ist eine Weiterentwicklung von Reaktor c) mit dem Charakter einer fluidisierten Wirbelschicht [17, 21, 34, 36].

Zur Zeit sind mehrere Fischer-Tropsch Anlagen in Betrieb. Eine Gas to Liquid (GTL) Anlage von Shell MDS in Malaysia "Bingulu GTL Plant" mit  $1.032 \text{ MW}_{\text{th}}$  Syngas Kapazität, eine GTL Anlage von Qatar Petroleum in Katar "Pearl GTL" mit  $10.936 \text{ MW}_{\text{th}}$  Syngas Kapazität und eine GTL Anlage der Firma PetroSA (SASOL lizenziert) in Südafrika an der Mossel Bay mit  $1.312 \text{ MW}_{\text{th}}$  Syngas Kapazität. Zwei Coal to Liquid (CTL) Anlagen von SASOL mit gesamt  $14.096 \text{ MW}_{\text{th}}$  Syngas Kapazität sind in Südafrika in Betrieb. Geplant sind vier weitere CTL Anlagen, drei in den USA und eine in der Mongolei mit gesamt  $6.826 \text{ MW}_{\text{th}}$  Syngas Kapazität sowie eine Biomass to Liquid (BTL) FT Anlage mit  $25 \text{ MW}_{\text{th}}$  in Frankreich [35]. Aufgrund der "Shale-Gas Revolution" ist zu erwarten, dass in kurzer Zeit mehrere GTL Anlagen in den USA geplant und gebaut werden.

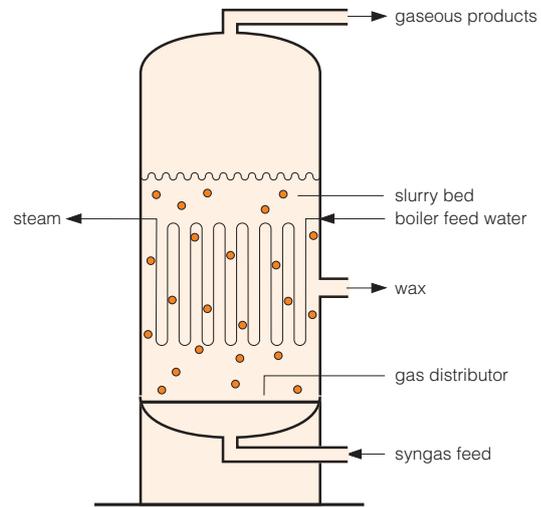
### 2.3.3 Direkte Kohleverflüssigung (DCL)

Die DCL nach [Gleichung 2.3](#) sieht vor, den Ausgangsstoff Kohle mit Wasserstoff anzureichern, um ein H/C-Verhältnis nahe 2,0 zu erreichen. Bei der Indirekten Kohleverflüssigung ICL wird der Einsatzstoff zuerst in die kleinen molekularen Fragmente CO und H<sub>2</sub> zerteilt und dann werden neue größere Molekülen synthetisiert.

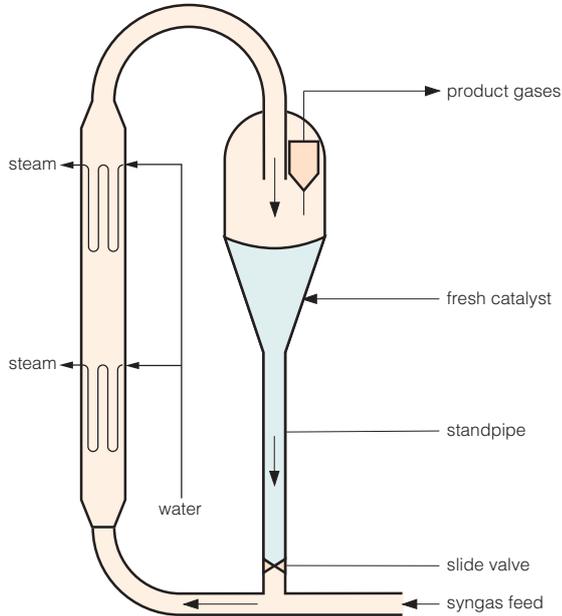
a) Tubular fixed bed (ARGE) reactor for LTFT



b) Slurry phase reactor for LTFT



c) CFB synthol reactor for HTFT



d) SAS reactor for HTFT

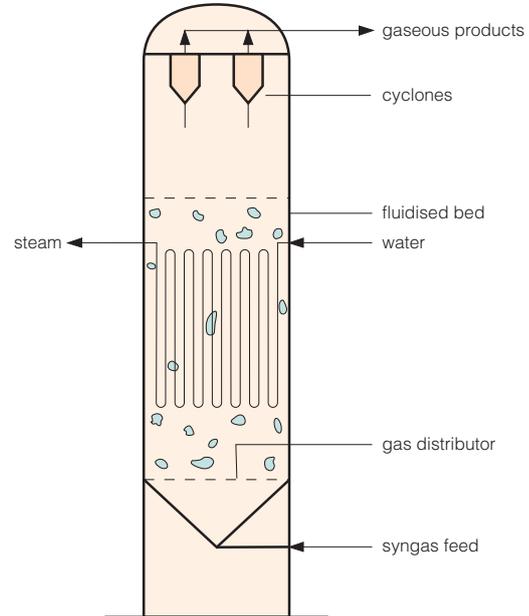


Abbildung 2.14: FT Reaktortypen [36]

Im Gegensatz dazu geht die DCL den umgekehrten Weg. Bei der Direkten Kohleverflüssigung sollen große Molekülstrukturen nur so weit gebrochen werden, bis das Produkt für eine weitere Verwendung geeignet ist. Im Fall der DCL müssen auch Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, je nach Produkthanforderungen, entfernt werden. Die DCL gilt, verglichen mit der ICL, als "brachiale" Methode, um aus festen Rohstoffen flüssige Energieträger zu erzeugen, bei der besonders hohe Wasserstoffdrücke und -Temperaturen zum Einsatz kommen.

Die Direkte Kohleverflüssigung hat einige Vorteile gegenüber anderen Methoden:

- Weniger Prozessschritte im Vergleich zu ICL
- Kostengünstige Katalysatoren
- Besserer Wirkungsgrad wie ICL

Nachteile der Direkten Kohleverflüssigung sind:

- Harsche Bedingungen werden benötigt, vor allem hohe Drücke
- Benötigter Wasserstoff muss produziert werden
- Es ist einfacher, gezielt Moleküle aus den Grundbausteinen CO und H<sub>2</sub> aufzubauen, als diese aus der Kohlestruktur zu erzeugen.
- Die Produkte sind verglichen mit ICL stärker verunreinigt und bedürfen aufwendigerer Aufbereitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Direkten PCL aus der Flüssigphasenpyrolyse. Die Pyrolysekohle stellt einen biogenen Rohstoff dar, der sich in vielen Punkten von der fossilen Kohle unterscheidet. Die Untersuchung der Direkten Verflüssigung von Pyrolysekohle ist ein Novum und wurde bis jetzt nicht in der Literatur berücksichtigt. Deshalb wurden Ergebnisse und Erkenntnisse aus der Literatur der Direkten Verflüssigung von fossiler Kohle auf die Direkte PCL angewendet. Aufgrund der hohen Relevanz der Direkten Kohleverflüssigung DCL für diese Arbeit ist diesem Thema ein eigenes Kapitel, [Kapitel 3](#), gewidmet.

### 2.3.4 Vergleich der Verfahren

Drei Prozesse zur Verflüssigen von fossiler Kohle stehen zur Verfügung: die *Kohlepyrolyse*, die *Indirekte Kohleverflüssigung ICL* und die *Direkte Kohleverflüssigung DCL*. Der Kohlepyrolyse kommt eine untergeordnete Rolle zu, da das Hauptprodukt Koks ist. Es werden je nach Kohle und Pyrolyseart zwischen 0 und 10 wt% flüssige Kohlenwasserstoffe, zwischen 3 und 23 wt% Teer sowie zwischen 40 und 60 wt% Koks und Gas hergestellt [33]. Bezüglich der Kohleverflüssigung kommt der Kohlepyrolyse daher nur historische Bedeutung zu.

ICL und die DCL Verfahren haben eine lange Geschichte, siehe [Tabelle 3.3](#). Das vielfältigere Verfahren bezüglich Rohstoffeinsatz ist ICL, denn von Kohle über Erdöl bis Erdgas und Biomasse kann nahezu jeder Energieträger eingesetzt werden. Der Vergasungsschritt muss zwar auf den Einsatzstoff angepasst werden, ist das Synthesegas produziert, können für alle Prozesse die selben "Downstream- Units" verwendet werden. Von ICL kann dabei nur beim Einsatzstoff Kohle gesprochen werden. Im Gegensatz dazu ist man bei der DCL auf feste Einsatzstoffe limitiert, was von geringerer Vielseitigkeit zeugt, aber keinen Nachteil darstellen muss.

Die ICL gilt verglichen zur DCL als komplexeres Verfahren, da mindestens 2 Prozessstufen benötigt werden. Zum einen muss die Kohle in einem Vergasungsschritt zugeführt werden, zum anderen das Synthesegas beispielsweise durch FT Synthese zu flüssigen Energieträgern umgewandelt werden. Die Komplexität liegt vor allem in den Zwischenschritten zwischen Vergaser und FT Reaktor. Nahezu alle Verunreinigungen müssen aus dem Synthesegas entfernt werden, um die notwendigen, teuren Katalysatoren in nachfolgenden Prozessschritten nicht zu vergiften [Tabelle 2.2](#). Zusätzlich muss auch das  $\text{CO}_2$  entfernt werden, das die Umsätze begrenzt. Die Aufreinigung des Synthesegases kann mittels Partikelfiltern, Teerwäschern und Rectisol Wäsche bewerkstelligt werden. Die Rectisol Wäsche arbeitet mit Methanol bei  $-60^\circ\text{C}$  und 120 bar. Höhere Drücke wirken sich jedoch positiv auf die Reinheiten aus [39]. Ferner muss noch das  $\text{CO}$  zu  $\text{H}_2$  Verhältnis im Wassergas-Shift Reaktor angepasst werden.

Im Vergleich dazu wird für die DCL nur ein Prozessschritt benötigt, um ein synthetisches Rohöl zu gewinnen, siehe [Abbildung 2.15](#). Bei der DCL wird Wasserstoff

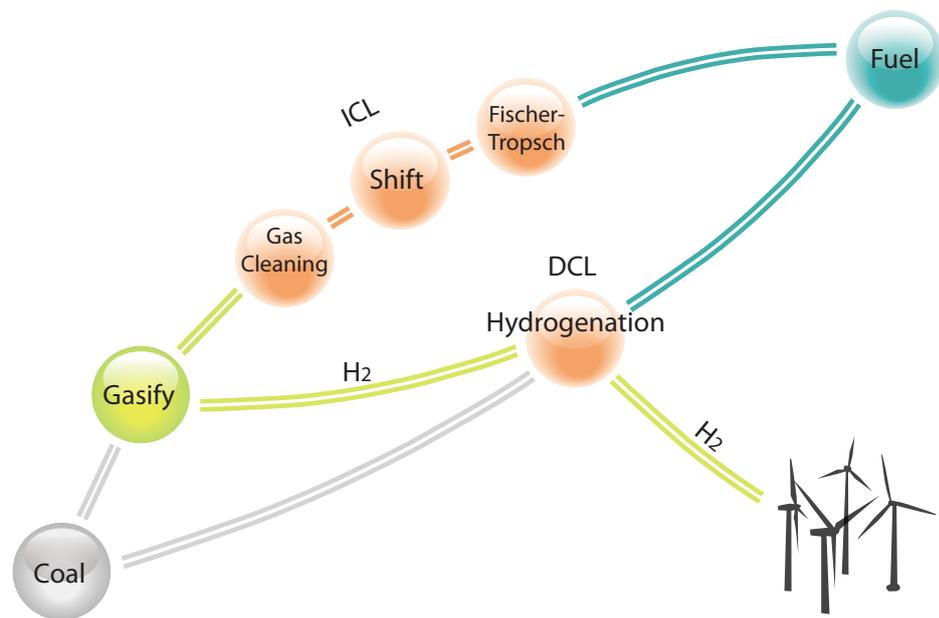


Abbildung 2.15: Vergleich zwischen ICL und DCL bezüglich Komplexität

benötigt, der an anderer Stelle aus Vergasung oder Erdgasreforming gewonnen werden muss. Das synthetische Rohöl aus der DCL muss einem weiteren Hydrotreating Schritt unterzogen werden, um die Produktqualität zu verbessern. Generell sind die Produkte der ICL hochwertiger als die der DCL. So übertrifft FT-Diesel qualitativ selbst Erdölprodukte.

Der Wirkungsgrad der DCL übertrifft den Wirkungsgrad der ICL. Zusätzlich produziert DCL auch weniger CO<sub>2</sub>. Folgende Umsätze einer chinesischen Kohle zu flüssigen Energieträgern sind nach verschiedenen Verfahren in [17] dokumentiert:

- 57,2% für DCL
- 40,4% für HTFT
- 39,3% für LTFT
- 45,5% für die Methanol Produktion
- 42,5% für die DME Produktion

CO<sub>2</sub> Produktion bei der Verflüssigung einer Chinesischen Kohle nach verschiedenen Verfahren [17]:

- 28,8 gC/MJ für DCL
- 39,3 gC/MJ für HTFT
- 40,0 gC/MJ für LTFT
- 33,6 gC/MJ für die Methanol Produktion
- 35,3 gC/MJ für die DME Produktion

In [41] wird ICL und DCL nach verschiedenen Gesichtspunkten, wie bei der Verbrennung entstehende Abgase, Greenhous Gas (GHG) Emissionen, Nachhaltigkeit und Energiezukunft, Technologie und Energieeffizienz, verglichen. Studien beurteilen die Umsätze für DCL von 59,0 bis 75,2% zu flüssigen Energieträgern als fragwürdig. [41] legt nahe, dass die Wirkungsgrade von ICL und DCL in etwa gleich hoch wären.

Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse von [42] gibt die Produktionskosten pro Liter Treibstoff aus CTL mit 0,40 \$ bei einem Kohlepreis von 57 \$/t an. Der 2008 in den USA angenommene Kohlepreis entspricht auch 2013 noch der gegenwärtigen Marktlage. Gleichzeitig gibt [42] die Kosten für einen GTL Treibstoff aus Erdgas mit 0,61 \$/l an. Jedoch ist in der Zwischenzeit der Erdgaspreis um etwa 50 % gefallen. Zum Vergleich: Der Treibstoffpreis lag 2008 an den Tankstellen in den USA bei etwa 0,84 \$/l und liegt 2013 bei 0,95 \$/l. Das heißt, synthetische Treibstoffe produziert aus Kohle und Gas sind heute, bei einem Rohölpreis um 110 \$/bbl, konkurrenzfähiger denn je. Von der bisher einzigen kommerziellen DCL Anlage von Shenhua in China weiß man, dass sie über einen Rohölpreis von 85 \$/bbl wirtschaftlich arbeiten kann [43]. Eine andere Quelle behauptet, die Anlage wäre bereits bei einem Ölpreis von 22-28 \$/bbl wirtschaftlich [44]. Ökonomische Untersuchungen der Firma Bechtel und Amoco Oil 1992-1993 führten zu dem Resultat, dass DCL ab 33 \$/bbl Rohölpreis wirtschaftlich sein kann [21, 45]. Es ist anzumerken, dass sich die Kohlepreise seit 1993 von etwa 30 \$/t je nach Qualität verdoppelt haben. Solche Wirtschaftlichkeitsberechnungen sind also immer im Kontext der, zum Zeitpunkt der Erstellung, herrschenden Preis- und Marktsituation zu beurteilen.

### Kommerzielle Betrachtungen

Die Indirekte- als auch die Direkte Kohleverflüssigung wurden kommerziell genutzt. Nach den wichtigsten Entwicklungen in den 1920er Jahren wurde der originale Bergius Prozess von der I.G. Farbenindustrie AG modifiziert und 1927 in Leuna in Betrieb genommen [46]. Die Indirekte Kohleverflüssigung mittels FT Synthese wurde von der Firma Ruhrchemie 1936 mit einer  $1000 t_{\text{Fuel}}/\text{a}$  Anlage kommerzialisiert. Zur selben Zeit wurde von der Firma Imperial Chemical Industries (ICI) die einzige Kohleverflüssigungsanlage in Großbritannien mit einer Kapazität von  $100.000\text{--}150.000 t_{\text{Fuel}}/\text{a}$  kommissioniert und bis 1958 betrieben [46]. In Deutschland wurden in der Zeit des Zweiten Weltkriegs 12 Anlagen zur Direkten Kohleverflüssigung ( $3,23 \text{ Mio } t_{\text{Fuel}}/\text{a}$ ) und 9 Indirekte Kohleverflüssigungsanlagen ( $0,58 \text{ Mio } t_{\text{Fuel}}/\text{a}$ ) betrieben. Die Maximalkapazität aller Anlagen betrug  $5 \text{ Mio } t_{\text{Fuel}}/\text{a}$  [20, 22, 46, 47]. Nach dem Krieg blieben 3 Anlagen in der ehemaligen DDR bis 1965 in Betrieb. Die Firma SASOL aus Südafrika, das reich an Kohle und arm an Erdöl ist, nahm ab 1955 mehrere Anlagen, SASOL I mit einer Kapazität von  $800 \text{ m}^3_{\text{Fuel}}/\text{d}$  und SASOL II sowie SASOL III mit je  $8000 \text{ m}^3_{\text{Fuel}}/\text{d}$  zur Indirekten Kohleverflüssigung ICL in Betrieb und betreibt sie noch heute. Die Reaktoreinheiten SASOL II und III in Secunda wurden 1998-1999 durch die neueren SAS Reaktoren ersetzt. Das erhöhte die Kapazität um 20% bei gleichzeitiger Betriebskostenreduktion. SASOL begann auch damit, Erdgas anstatt Kohle als Einsatzstoff für die Synthesegasproduktion einzusetzen [21]. Weitere Beispiele für GTL sind die Anlage von Shell MDS in Malaysia mit einer Kapazität von  $2300 \text{ m}^3_{\text{Fuel}}/\text{d}$  und eine GTL Anlage in Katar "Peal GTL" mit einer Kapazität von  $22.000 \text{ m}^3_{\text{Fuel}}/\text{d}$ . In Neuseeland wird seit 1986 eine MTG Anlage betrieben. Diese produzierte 2011  $830.000 \text{ t}$  Methanol aus Erdgas, das teilweise zu Treibstoffen weiterverarbeitet wurde [35]. Im Jahr 1997 gab China, das 1993 zum Ölimporteuer wurde, eine Machbarkeitsstudie zur DCL an das Bundesland Nordrhein-Westfalen, Deutschland, Firma Hydrocarbon Technology Inc., später Headwaters Technology Innovation (HTI), USA und New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan in Auftrag [21]. Das führte zum Bau einer DCL Anlage auf der Basis der HTI Technologie in der Inneren Mongolei mit einer Kapazität von  $2300 \text{ m}^3_{\text{Fuel}}/\text{d}$ , die 2010 in Vollbetrieb ging [43, 48, 49]. Eine weitere Machbarkeitsstudie zur Braunkohle-Verflüssigung wurde 1999 von Indonesien in Auftrag gegeben

[21].

Tabelle 2.3: DCL Machbarkeitsstudien in Asien [21]

Feasibility study	China (1997–2000)				Indonesia (1999–2002)
	Germany NWF state government RUR, RAG	Japan MITI, JICA NEDO, CCUJ	United States DOE HTI	Japan MITI NEDO, PSU	Japan MITI NEDO, Kobe Steel
Coal	Yunnan Xianfeng Coal	Helong Jin Yilan Coal	Shaanxi Shenhua Coal	Shaanxi Shenhua Coal	Sumatra, Banco Coal
Rank	lignite	subbituminous	bituminous	bituminous	lignite
Carbon content	69 %	78–80 %	81 %	81 %	71 %
Plant scale	5000 t/d (2500 t/d × 2 trains)	5000 t/d (2500 t/d × 2 trains)	12 000 t/d (4000 t/d × 3 trains)	5000 t/d (2500 t/d × 2 trains)	30 000 t/d (6000 t/d × 5 trains)
Process	IGOR <sup>+</sup>	NEDOL	HTI-Coal	NEDOL	Improved BCL
First stage	slurry phase				
Catalyst	Fe (red mud)	Fe (pyrite)	Fe (Gelcat)	Fe (pyrite)	Fe (limonite)
Conditions	30 MPa, 475–490 °C	17–19 MPa, 460–470 °C	17 MPa, 400–460 °C	17–19 MPa, 400–470 °C	15 MPa, 450–460 °C
Second stage	in-line	separate	in-line	separate	in-line
Catalyst	fixed-bed Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				

Zusammenfassend ist zu sagen, dass in den letzten Jahrzehnten die ICL und die Firma SASOL als ihr größter Anwender im Fokus kommerzieller Betrachtungen stehen. In [Abbildung 2.11](#) ist ersichtlich, dass im Jahr 2010 etwa doppelt so viel Synthesegas aus Kohle wie aus Erdöl und Gas hergestellt wurde. Das könnte sich auf Grund der “Shale-Gas-Revolution” in den USA mittel- bis langfristig zugunsten von Gas ändern. Die fallenden Preise für Erdgas in den USA könnten in kurzer Zeit für einen GTL “Boom” sorgen. Die DCL beschränkte sich nach 1945 auf Forschungsbetrieb und Demonstration. Mit der ersten kommerziellen DCL Anlage in der Mongolei, betrieben von der Shenhua Group, hat nun auch die DCL in großem Stil die Gegenwart erreicht. Bemühungen zur Kommerzialisierung von CTL und GTL sind in [Abbildung 2.16](#) veranschaulicht.



Abbildung 2.16: CTL Weltkarte aktualisiert von [17]

---

## 3 Direkte Kohleverflüssigung (DCL)

---

Die chemische Struktur hat großen Einfluss auf die Verflüssigbarkeit der Kohle. Manche Kohlen sind besser für die DCL, andere wiederum besser für die ICL geeignet. Kohlen mit höherem Inkohlungsgrad bestehen aus regelmäßigeren aromatischen Strukturen - siehe [Abbildung 2.2](#). Diese regelmäßigen, wasserstoffarmen Strukturen sind um ein Vielfaches schwerer thermisch zu brechen als heterogene Strukturen von Kohlen mit geringerem Inkohlungsgrad - siehe [Abbildung 3.1](#). Anthrazit eignet sich daher nicht zum Einsatz in der DCL. Historisch führte der Einsatz von Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad dazu, dass in den deutschen Hydrierwerken zur Kriegszeit Wasserstoffdrücke von bis zu 700 bar benötigt wurden. Daher sind Braunkohle und leichtflüchtige Steinkohle für DCL stets zu bevorzugen.

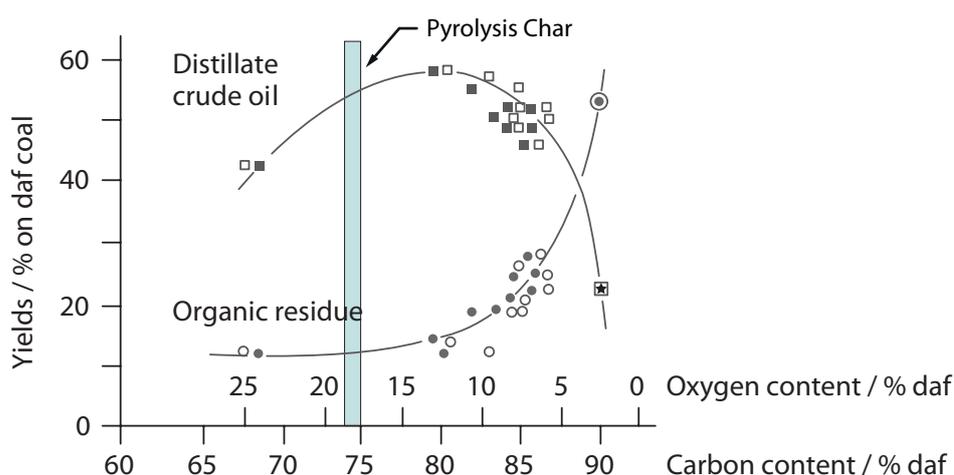


Abbildung 3.1: Einfluss der Einsatzkohle auf die Verflüssigung [20]

Ferner zeigt [Abbildung 3.1](#) die optimale Ölausbeute für Kohlen mit einem Kohlenstoffanteil von 75-85 %. Die Daten für diese Abbildung wurden von der Firma Deutsche Montan Technologie (DMT) in einer 0,15 t<sub>Kohle</sub>/d PDU in Essen gewonnen. Die Betriebsparameter waren 300 bar Wasserstoff, 1,2 % RedMud und 465-470 °C [20].

Bei der DCL werden folgende Ziele verfolgt:

- Das Zerteilen des Kohle-Makromoleküls (<10.000 Da) in kleinere nutzbare Fragmente (5-20 C Atome pro Molekül [Abbildung 3.2](#)). Kleinere Fragmente der Kohle sind bei atmosphärischen Bedingungen dann nicht mehr fest, sondern flüssig oder zumindest löslich. Dazu müssen die Bruchfragmente mit Wasserstoff stabilisiert werden.
- Die Änderung des molaren H/C-Verhältnisses in Richtung 2,0
- Entfernen von Heteroatomen wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff. Dabei werden Komponenten wie H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> gebildet, was einen Wasserstoffverlust darstellt.
- Abscheidung der mineralischen Komponenten, die in flüssigen Energieträgern unerwünscht sind.

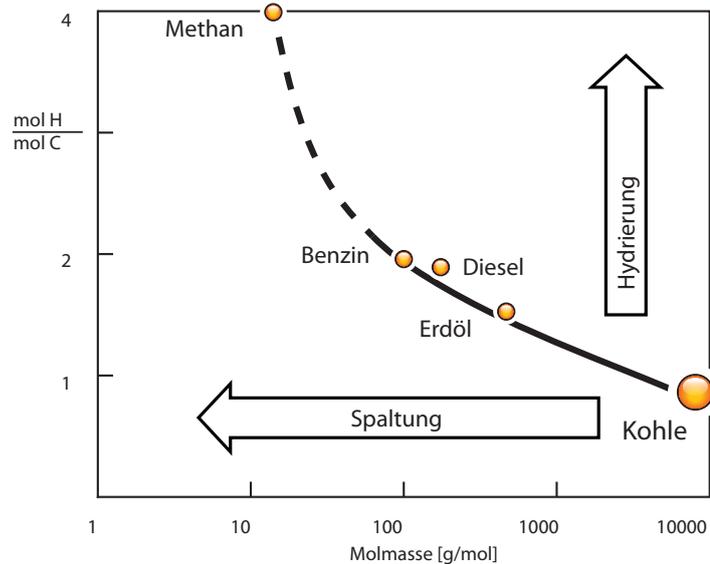


Abbildung 3.2: Spaltung und Hydrierung bei der DCL [50]

### 3.1 Mechanismen der Direkten Kohleverflüssigung

Das Brechen von großen Kohle-Makromolekülen erfolgt über thermische Belastung. Je nach Bindung sind andere Energiemengen nötig, um diese zu brechen. In [Tabelle 3.1](#) ist zu erkennen, dass zum Beispiel die C–S Bindung relativ leicht bricht, während C–O und C–C Bindungen stärker und somit schwerer zu brechen sind. Bei der Depolymerisation von fossiler Kohle brechen Ether Bindungen vor Methylenbrücken. Daneben werden Hydroxyl Gruppen langsamer als Ether Gruppen abgebaut [20, 21].

Tabelle 3.1: Dissoziationsenergie und Bindungslänge [51–53]

mit Wasserstoff			mit Kohlenstoff		
Bindung	$\Delta H$ [KJ/mol]	D [pm]	Bindung	$\Delta H$ [KJ/mol]	D [pm]
H–H	435	74	C–C	349	154
H–C	414	109	C=C	619	135
H–O	464	96	C≡C	812	120
H–N	389	100	C–H	414	109
H–P	318	142	C–O	335	143
H–S	339	134	C=O	707	122
H–F	565	92	C–N	293	147
H–Cl	431	127	C=N	615	130
H–Br	364	141	C≡N	879	120
H–I	297	161	C–P	264	184
			C–S	259	182
			C=S	536	189
			C–F	441	138
			C–Cl	328	177
			C–Br	276	194
			C–I	240	214

Es laufen mehrere Grundreaktionen sowohl parallel als auch als Folgereaktionen ab, was die Beschreibung schwierig macht [50].

- *Spaltung, Polymerisation und Kondensation*: Spaltung und Bildung von C–C Bindungen
- *Hydrierung und Dehydrierung*: Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff

- *Isomerisierung*: Spaltung von C–C Bindungen, bei der kein Wasserstoff aufgenommen und die Molekülgröße nicht verändert wird
- *Raffinierung*: Reaktionen, bei denen Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff Verbindungen abgespalten werden

In [Abbildung 3.3](#) wird der Vorgang des thermischen Brechens illustriert. Die Kohle wird meist in einem flüssigen Trägermedium oder "Carrier" verflüssigt. In der Kohle in [Abbildung 3.3](#) sind Bindungen mit hoher Bruchwahrscheinlichkeit mit Pfeilen hervorgehoben. Nach dem Brechen bleiben an den Bruchstellen Radikale bestehen. Diese Radikale müssen mit Wasserstoff abgesättigt werden. Sollte das nicht möglich sein, kommt es zu Repolymerisations- und Additionsreaktionen und zur Bildung von Teer anstatt flüssiger Produkte. Das zeigt die Wichtigkeit der Wasserstoff Verfügbarkeit. Demnach muss die Geschwindigkeit, mit der Wasserstoff-Atome konsumiert werden können, mit der Geschwindigkeit der freien Radikalbildung mithalten können. Die Geschwindigkeit der Radikalbildung ist stark von der Struktur der Kohle sowie von der Reaktionstemperatur abhängig. Hohe Temperaturen führen zu hoher Geschwindigkeit der Radikalbildung. Der Wasserstoff kann aus dem Trägermedium, der Kohle selbst oder der Gasphase kommen [21].

Die Bildung der Produkte erfolgt nach [20, 21] über mehrere Zwischenstufen ([Abbildung 3.4](#)). Nachdem die Bruchfragmente mit ihren Radikalen im Trägermedium vorliegen, ist es von elementarer Bedeutung, dass Wasserstoff zur Stabilisierung zur Verfügung steht. Da Wasserstoff aus der Gasphase erst an das Radikal antransportiert werden muss, kommt dem Trägermedium eine besonders wichtige Rolle zu. Das Trägermedium sollte den Antransport begünstigen und, wenn möglich, selbst Wasserstoff-Atome zur Verfügung stellen können, um das Radikal schnell zu stabilisieren und eine Repolymerisation zu verhindern. Gelingt dieser Wasserstoff-Transfer, wird das Bruchfragment zu Präasphaltenen stabilisiert.

Im weiteren Reaktionsverlauf können Präasphaltene weiter zu Asphaltene und Öl stabilisiert werden. Präasphaltene und Asphaltene stellen großmolekulare Intermediate vom Weg der Kohle zum Öl dar. Außer diesem Reaktionsweg ist auch der direkte Weg über das primäre Bruchfragment zum Öl möglich, siehe [Abbildung 3.4](#). Die chemische Struktur von Präasphaltenen und Asphaltene hängt dabei von der

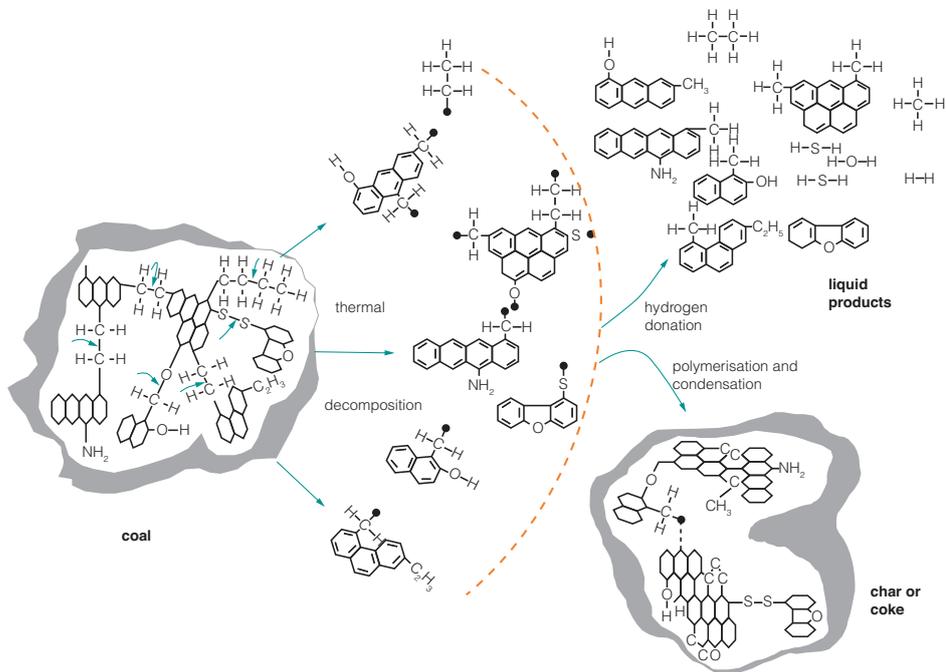


Abbildung 3.3: Produktbildung durch thermisches Brechen [21]

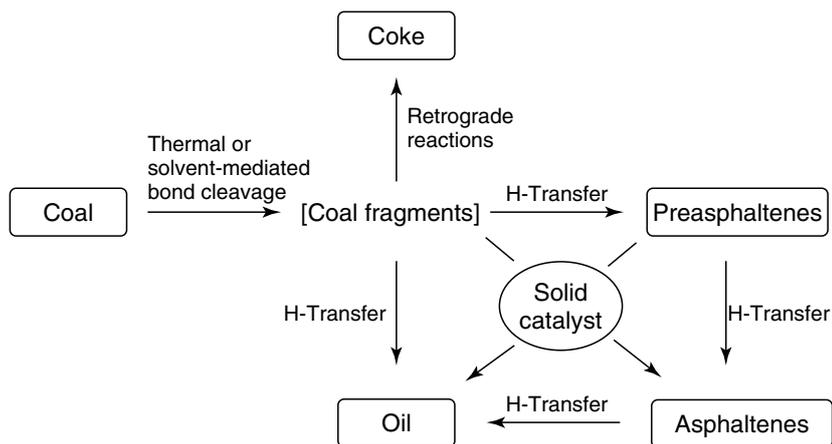


Abbildung 3.4: Produktbildung bei der DCL [20, 21]

Struktur der eingesetzten Kohle ab. In [Abbildung 3.5](#) ist der Mechanismus der Radikalstabilisierung bei der DCL dargestellt.

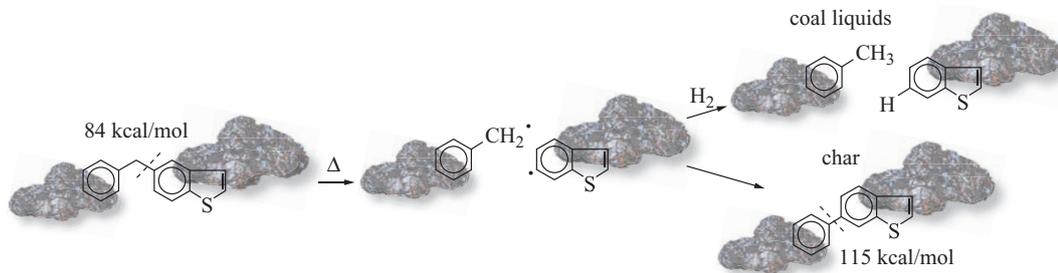


Abbildung 3.5: Vereinfachter Mechanismus der DCL [54]

Ein Überblick über Mechanismen der DCL wird in [Abbildung 3.6](#) gegeben.

## 3.2 Verflüssigungsprodukte

Im ersten Schritt wird die Kohle in eine hochmolekulare Flüssigkeit umgewandelt, die nicht destillierbar ist und bei Raumtemperatur fest vorliegen kann. Eine weitere thermische und/oder katalytische Behandlung dieser "coal liquids" ist notwendig, um destillierbare Produkte zu erhalten [21]. Demnach erfolgt die Kohleverflüssigung in zwei Schritten [54]:

1. *Kohle-Verflüssigung* oder "Coal-Dissolution" ist die Umwandlung von Kohle in eine flüssige Phase, dem so genannten Kohleöl oder "Coal-liquid".
2. *Kohleöl-Aufarbeitung* oder "coal-liquid upgrading" ist die Umwandlung von verflüssigter Kohle zu destillierbaren Produkten.

Unkatalysierte, thermische Reaktionen vermögen lediglich den ersten Schritt der *Kohle-Verflüssigung* zu übernehmen. Um Heteroatome erfolgreich zu entfernen und die Molekülgröße weiter zu verringern, sind katalytische Prozesse notwendig [20].

Nicht destillierbare Produkte werden bei der Kohleverflüssigung durch Extraktion in verschiedene Fraktionen, abhängig von ihrer Löslichkeit, unterteilt. Dabei werden in Pentan oder einem anderen leichten Alkan lösliche Stoffe als Öl, Benzol-lösliche

und Pentan-unlösliche Stoffe als Asphaltene, Benzol-unlösliche und Pyridin-lösliche Stoffe als Präasphaltene und Pyridin-unlösliche Stoffe als Rest oder Residue definiert [21].

### 3.3 Technische Durchführung

Bei der Kohleverflüssigung wird ein Slurry aus gemahlener Kohle und eventuell einem Katalysator und einem Trägermedium (Carrier) hergestellt. Das Zusammenspiel von Kohle, Trägermedium, Wasserstoffverfügbarkeit, Druck, Temperatur und Verweilzeit entscheidet über das Ergebnis der Kohleverflüssigung. Als Trägermedium werden oft Recycle-Öle aus dem Prozess selbst eingesetzt. Die Reaktoren, die in der einfachsten Konfiguration von unten durchströmte Rohrreaktoren sind werden bei Drücken zwischen 150-300 bar und Temperaturen zwischen 400-500 °C betrieben. Das Produkt aus dem Reaktor (gas/flüssig/fest Mischung) wird zum Beispiel in einer Vakuumdestillationskolonne fraktioniert. Schwerere Komponenten werden wieder für die Slurry Herstellung verwendet, während leichte Produktkomponenten in der Gasphase über Festbettreaktoren weiter hydriert werden, um die Produktqualität zu verbessern. Feste Reststoffe werden zur Wasserstoffherstellung durch Vergasung genutzt oder der thermischen Verwertung zugeführt.

### 3.4 Einflussgrößen auf die Direkte Kohleverflüssigung

#### 3.4.1 Art der Kohle

Die Art der Kohle beziehungsweise der Inkohlungsgrad ([Abbildung 2.2](#)) spielt eine wesentliche Rolle bei der DCL. So muss die Reaktionstemperatur auf den Inkohlungsgrad der Kohle angepasst werden, siehe [Unterabschnitt 3.4.5](#). Die chemische Struktur von low-rank coals und high-rank coal legt eine verschiedene Vorgehensweise bei der Verflüssigung nahe. Low-Rank Coal (Braunkohle) zeichnet sich vor

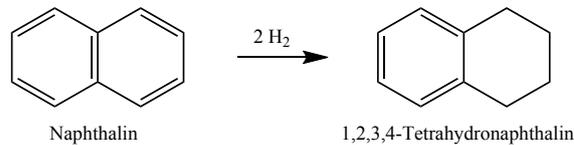
allem durch hohen Wassergehalt, kleine Aromaten Cluster, viele aliphatische Verbindungen, viele funktionelle Gruppen und einen hohen Sauerstoffgehalt aus. Dagegen hat high-rank Coal (Steinkohle) einen geringeren Wassergehalt und größere Aromaten Cluster, weniger funktionelle Gruppen, weniger aliphatische Verbindungen und einen geringeren Sauerstoffanteil. Diese Eigenschaften macht die Struktur der Steinkohle verglichen zur Braunkohle schwerer angreifbar [55]. Die Entstehung der Produkte ist ebenfalls unterschiedlich [56]. Bei der Verflüssigung von Steinkohle werden bis zur maximalen Conversion nur Präasphaltene und Asphaltene gebildet. Erst wenn ein Maximum an Conversion erreicht ist, werden die Intermediate weiter zu Öl umgewandelt. Bei der Verflüssigung von Braunkohle werden Präasphaltene und Asphaltene sowie Öl und Gas gleichzeitig gebildet [57].

### 3.4.2 Trägermedium

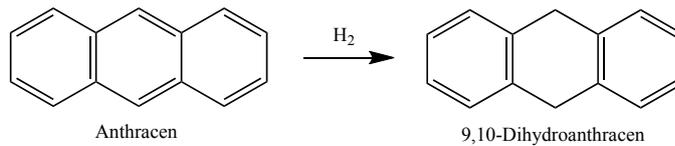
Das Trägermedium wird je nach Literatur auch als Lösungsmittel, Carrier, Solvent oder, sofern es die Fähigkeit besitzt, auch Wasserstoff-Donor bezeichnet. Vermag es ein Trägermedium Wasserstoff von sich aus zur Verfügung zu stellen, spricht man von Wasserstoff-Donor. Das Trägermedium wird mit gemahlener Kohle und eventuell einem Katalysator vermischt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Bei dem Gemisch von Kohle und Trägermedium spricht man von Slurry, der Vorgang der Slurry Herstellung wird als "anmaischen" bezeichnet. Dabei entsteht ein pumpfähiges, pastöses Gemisch, das mit Kolbenpumpen gefördert und auf Reaktionsdruck gebracht wird. Das Trägermedium sorgt auch für die Dispersion und verbessert den Wärmetransport.

Verantwortlich für die positiven Eigenschaften der Trägermedien bei der Kohleverflüssigung sind polyzyklische Aromaten (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)). Dabei sind PAHs selbst nicht in der Lage, Wasserstoff zur Verfügung zu stellen. Erst die partiell hydrierten PAHs entfalten die Donorwirkung [20, 21, 54]. Komplett gesättigte PAHs wie zum Beispiel Decahydronaphthalin sind jedoch als Wasserstoff-Donoren nicht geeignet. Im Vergleich der partiell hydrierten PAHs ist 9,10-Dihydrophenanthren ein aktiverer Wasserstoff-Donor als 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) [21].

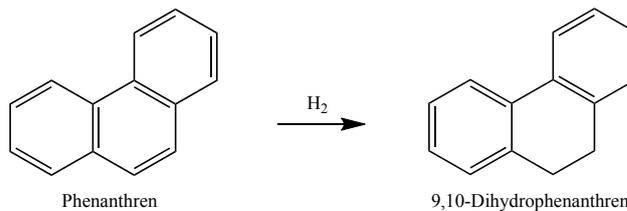
- 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) ist partiell hydriertes Naphthalin



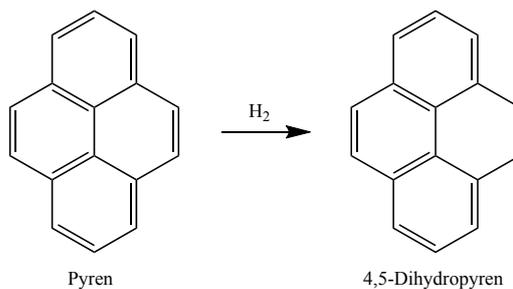
- 9,10-Dihydroanthracen ist partiell hydriertes Anthracen



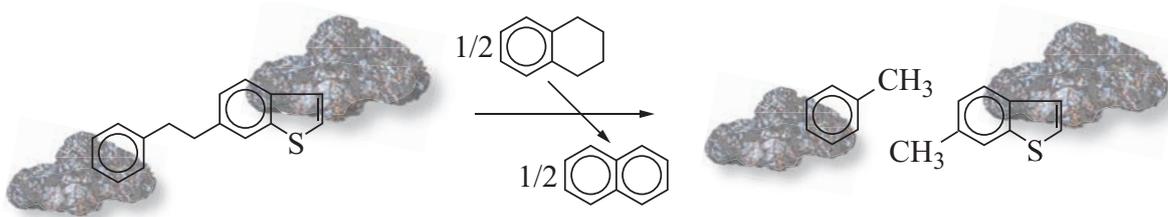
- 9,10-Dihydrophenanthren ist partiell hydriertes Phenanthren



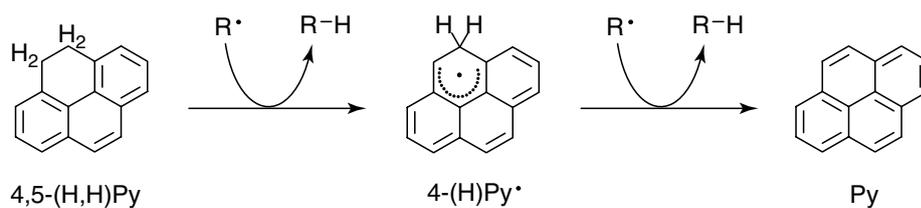
- 4,5-Dihidropyren ist partiell hydriertes Pyren



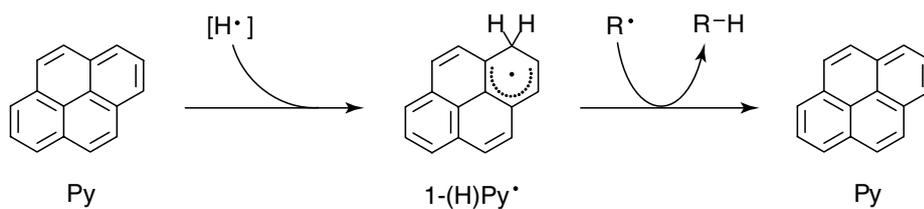
Ferner stellt das Trägermedium ein Lösungsmittel für stabilisierte Bruchfragmente und eine Wasserstoffquelle dar. Ein geeignetes Trägermedium kann Wasserstoff für Reaktion und Stabilisierung zur Verfügung stellen: *“hydrogen donation”*. Es dient auch als Transport Vehicle für Wasserstoff Radikale beziehungsweise Wasserstoff aus der Gasphase: *“hydrogen shuttling”*. Unter Kohleverflüssigungsbedingungen kann das Trägermedium sogar eine aktive Rolle in der Spaltung von starken  $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$



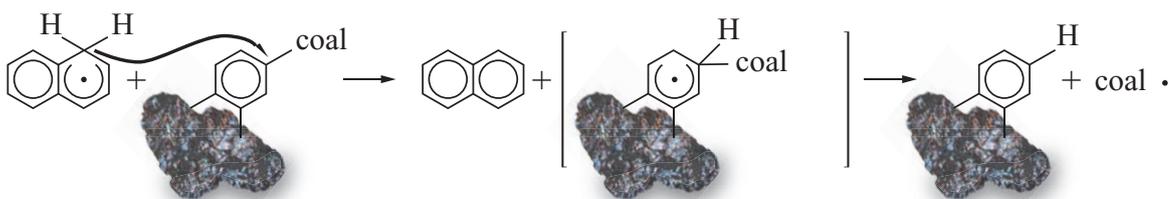
(a) Mechanismus 1: "Hydrogen Donation" anhand von Tetralin [54]



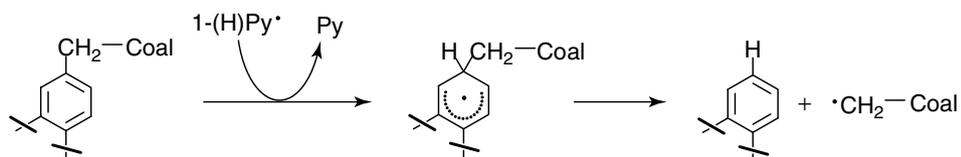
(b) Mechanismus 1: "Hydrogen Donation" anhand von 4,5-Dihydropyren [20]



(c) Mechanismus 2: "Hydrogen Shuttling" anhand von Pyren [20]



(d) Mechanismus 3: "(SMH) bzw. (RHT)" anhand von Tetralin [54]

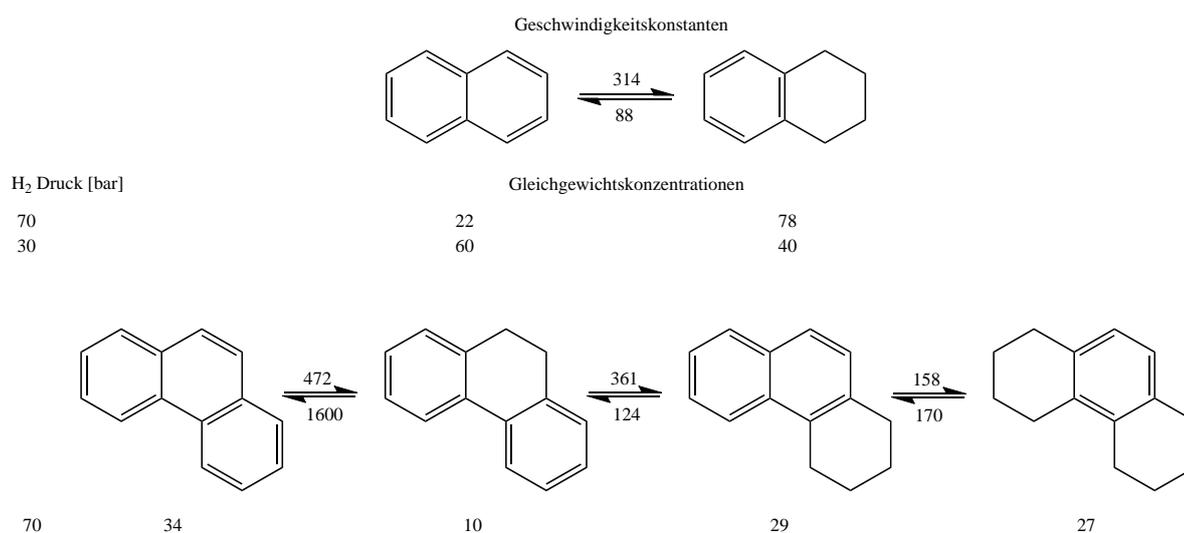


(e) Mechanismus 3: "(SMH) bzw. (RHT)" anhand vom 1-H-Pyrenyl Radikal [20]

Abbildung 3.6: Mechanismen der Direkten Kohleverflüssigung

Bindungen übernehmen: "Solvent Mediated Hydrogenolysis (SMH) oder Radical Hydrogen Transfer (RHT)" [20, 54] siehe [Abbildung 3.6](#).

Dabei ist in [Abbildung 3.6](#) (a,b) *hydrogen donation*, (c) *hydrogen shuttling* und (d, e) *RHT* bzw. *SMH* dargestellt. Bei [Abbildung 3.6 Mechanismus 1](#) (a, b) spendet das Lösungsmittel  $[H \cdot]$  zur Stabilisierung aus seiner chemischen Struktur und wird selbst im Beispiel (a) zu Naphthalin beziehungsweise (b) zu Pyren reduziert. Die Reduktion von Pyren kann laut [21, 22] unkatalysiert *in-situ* stattfinden, ist jedoch katalysiert ausgeprägter. Im Gegensatz dazu kann Naphthalin bei Kohleverflüssigungsbedingungen nicht *in-situ* zu Tetralin umgewandelt werden [21]. In der Arbeit von [22] sind Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichtszusammensetzungen bei der Hydrierung von Pyren und Naphthalin über Co-Mo Katalysatoren dokumentiert und in [Abbildung 3.7](#) abgebildet.



[Abbildung 3.7](#): Hydrierung von PAHs bei 430 °C mit Co-Mo Katalysatoren [22]

In [Abbildung 3.6](#) zeigt **Mechanismus 2** (c), wie PAHs über einen wiederholten Hydrierungs/Dehydrierungs Kreislauf Wasserstoffradikale aus molekularem Wasserstoff aus der Gasphase für die Stabilisierung von Bruchfragmenten einsetzen können (Shuttle-Effekt). Andererseits sind PAHs, die nicht partiell hydriert sind, auch Wasserstoffradikalfänger, was eine direkte Stabilisierung eines  $[H \cdot]$  mit einem  $[R \cdot]$  erschweren kann. Jedoch kann 4,5-Dihydropyren auch nach einem Reversed Radical Disproportion (RRD) Mechanismus, siehe [Abbildung 3.8](#), reagieren [20].

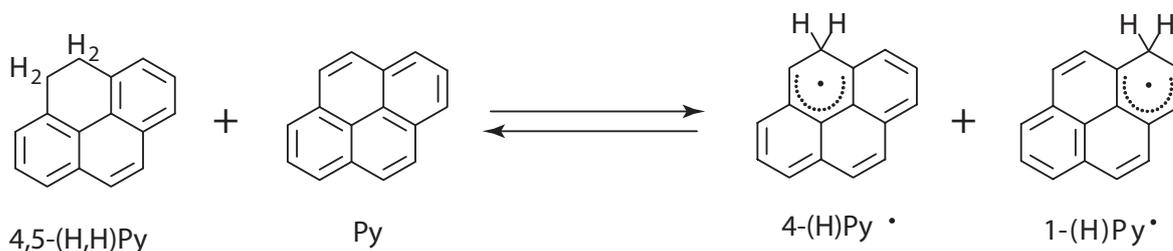


Abbildung 3.8: Mechanismus RRD [20]

Neben dem Trägermedium kann auch die Kohle die Wasserstoffradikale zur Verfügung stellen. Der **Mechanismus 3** aus [Abbildung 3.6](#) (d, e) ermöglicht das Spalten von besonders starken  $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$  Bindungen aus der Kohle [20, 54]. Alle hier beschriebenen Mechanismen zur Kohleverflüssigung bedingen jedoch, dass das Trägermedium auch in die Kohlepartikel diffundieren kann. Demnach kann eine Vorbehandlung der Kohle durch "Swelling", siehe [Unterabschnitt 3.4.3/Vorbehandlung](#), einen positiven Einfluss auf die Verflüssigung haben. Die Diffusion in die Kohleporen ist auch für sehr feine Katalysatorpartikel, die für die erste Stufe der Kohleverflüssigung eingesetzt werden können, nicht möglich. Jedoch können Wasserstoffradikale von Katalysatoroberflächen generiert werden, die zur Kohleverflüssigung beitragen können [20].

Das Trägermedium als solches spielt eine äußerst wichtige Rolle beim Wasserstoff Transfer und bei der Kohleverflüssigung insgesamt. Durch die harschen Reaktionsbedingungen sind jedoch auch sonst sehr stabile PAHs Cracking-, Isomerisierungs- und Polymerisationsreaktionen ausgesetzt.

### 3.4.3 Vorbehandlung

Die Vorbehandlung von Kohle vor der Verflüssigung ist auch als "Pretreatment" bekannt. Man unterscheidet das Schwellen "Swelling" und die Thermische Vorbehandlung. Gewonnene Kohle wird, bevor sie für die Kohleverflüssigung eingesetzt werden kann, in der Regel auf Korngrößen  $<200 \mu\text{m}$  gemahlen. Der Korngröße wird für die Kohleverflüssigung selbst in [22] nur eine sekundäre Rolle bescheinigt. Vielmehr geht es darum, einen gut pumpfähigen Slurry herstellen zu können.

## Thermische Vorbehandlung

Die thermische Vorbehandlung ist die einfachste Möglichkeit, die Verflüssigungseigenschaften einer Kohle zu verbessern. Kohle kann in einem Gasstrom (Trocknung), mit Mikrowellen (Trocknung), Wasser, einem Solvent oder Wasserdampf thermisch vorbehandelt werden.

Die Kohle, vor allem Braunkohle mit hohem Wassergehalt (bis zu 60%), sollte vor der Verarbeitung in der DCL getrocknet werden. Die thermische Vorbehandlung durch Trocknung der Kohle kann die Verflüssigungsraten verbessern. Daneben wurde beobachtet, dass sich thermisches Trocknen von Kohle im oxidativen Gasstrom und Mikrowellentrocknung in oxidierender Atmosphäre negativ auf die Conversion und Ölausbeute auswirken kann [58]. Für manche Kohlen wird mit sinkender Feuchte schlechtere Conversion erzielt. Grund dafür könnte das Zusammenbrechen von Kohleporen und/oder die Erhöhung des Anteils funktioneller Sauerstoffgruppen an der Kohle sein [57]. Weniger Poren erschweren die Zugänglichkeit der Kohle für  $[H \cdot]$  und mehr Sauerstoffgruppen stärken retrogressive Reaktionen. Von [59] wurde die atmosphärische Trocknung und Vakuumtrocknung von Braunkohle zwischen 100-150 °C und deren Auswirkungen auf die Kohleverflüssigung untersucht. Es stellte sich heraus, dass Vakuumtrocknung und Trocknung bei geringerer Temperatur zu bevorzugen ist. Zusammenfassend sollte, wenn möglich, stets bei inerte Atmosphäre beziehungsweise Vakuum und möglichst niedrigen Temperaturen getrocknet werden, um die chemische Struktur sowie die Porenstruktur der Kohle nicht zu schädigen.

Im Gegensatz zur Trocknung in oxidierender Atmosphäre zeigte die Wasserdampf Vorbehandlung positive Effekte [60]. Dazu wurde unterkritischer Dampf bei 385 °C verwendet. Jedoch muss die mit Wasserdampf vorbehandelte Kohle vor der Verflüssigung vor oxidativer Atmosphäre geschützt werden.

Die Vorbehandlung in heißem, verdichteten Wasser bei niedrigen Temperaturen von 150-240 °C wirkte sich laut [61] ebenfalls positiv auf die Verflüssigung aus. Es wurde entdeckt, dass durch die hydrothermale Vorbehandlung Hydroxyl-Gruppen und generell Sauerstoff entfernt und Bindungen im Kohle Netzwerk gebrochen werden konnten. Von [62] wurde gezeigt, dass hydrothermale Vorbehandlung von Kohle bei

150-350 °C unter Stickstoff Atmosphäre positiven Einfluss auf die spätere Verflüssigung mit Tetralin und FeS Katalysator hatte.

### Quellen

Das Quellen der Kohle, auch "Swelling", ist eine weitere Möglichkeit der Kohlevorbehandlung. Unter "Solvent Swelling" versteht man das Vermischen der gemahlener getrockneter Kohle mit einem Lösungsmittel. Dieses Lösungsmittel hat die Aufgabe, in die Kohle und deren Poren einzudringen und diese zu vergrößern. Erreicht ist das Schwellen an einer Volumenvergrößerung der Kohle. Es wird davon eine bessere Zugänglichkeit der Kohle für Wasserstoff-Donor Komponenten erwartet. Ferner soll dadurch die Mobilität kleinerer Moleküle, die in der großen Kohlestruktur gefangen sind [29], sowie die Effektivität von dispergiertem Katalysator erhöht werden. Außerdem sollen Wasserstoffbindungen gebrochen und somit die Wasserstoffradikalbildung aus der Kohle selbst gesteigert werden. Dadurch werden retrogressive Reaktionen unterdrückt, was sich positiv auf die Verflüssigungseigenschaften auswirkt [57]. Swelling soll auch das erosive Zerschneiden der Kohlepartikel erleichtern [57, 63]. Wie stark Kohle schwillt, hängt vom Lösungsmittel und vom Inkohlungsgrad der Kohle ab.

Als "Swelling Solvent" können verschiedenste Lösungsmittel wie Pyridin, Tetrahydrofuran (THF), Methanol, Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH), Tetralin, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Isopropanol oder Toluol eingesetzt werden. Die Verflüssigungsraten (Conversions) sind von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängig [64-72]. Das "Swelling" wurde oftmals auch in Kombination mit der Imprägnation von Kohle mit löslichen Katalysatoren oder Katalysator Precursor (Stoff, der später z.B. durch eine chemische Reaktion zum Katalysator wird) untersucht [66, 67, 70, 71].

Tetralin eignet sich hervorragend zum Schwellen von Shenhua Braunkohle aus China. Es wurde beobachtet, dass Lösungsmittel, das nach dem Schwellen nicht von der Kohle entfernt wird, sich negativ auf die Verflüssigung auswirkt [65]. Ferner wurde die Entwicklung der Swelling-Liquefaction Combining Technology (SLCT) dokumentiert [64]. Dabei wird Kohle für 4 h, idealerweise bei 120 °C unter Anwesenheit

von FeS Katalysator und 40 bar Wasserstoff, direkt im Batch Reaktor, im gleichen Solvent (Tetralin), vor dem Aufheizen auf Reaktionstemperatur, geschwollen.

### 3.4.4 Katalysatoren

Unkatalysierte, thermische Reaktionen sind lediglich zur Verflüssigung von Kohle zu hochmolekularen Produkten geeignet. Zur effizienten Kohleverflüssigung müssen Katalysatoren eingesetzt werden [20, 21, 54, 57, 73]. Mit Katalysatoren können Reaktionen wie Hydrierung, "Hydrocracking" und "Cracking" beschleunigt werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, Katalysatoren bei der DCL einzusetzen. Zum einen als fein dispergierter Katalysator im Kohle-Trägermedium Slurry oder als Katalysator Pellet (katalytisch aktiver Stoff auf inertem feinporigen Support) in einem Festbett- oder Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor (Ebullated-Bed Reactor). Dispergierte Katalysatoren werden für den ersten Kohleverflüssigungsschritt, in dem es darum geht, die festen Kohlepartikel in eine hochmolekulare Flüssigkeit umzuwandeln, verwendet. Katalysator Pellets werden für das "Upgrading" von destillierbaren Produkten aus dem Kohleöl verwendet. Am Beginn der Verflüssigungsreaktion haben feste Katalysatorpartikel geringen Einfluss auf die Verflüssigung. Wenn die Kohlepartikel depolymerisiert werden, müssen die Bruchfragmente und deren Radikale stabilisiert werden. Dabei nimmt die Wichtigkeit des Katalysators zu. Die Hauptaufgabe des dispersen Katalysators ist, molekularen Wasserstoff aus der Gasphase für die Reaktion zu aktivieren und somit Wasserstoff-Transfer zu garantieren [Abbildung 3.4](#) und [3.9](#). Die Wasserstoffradikalkonzentration im Slurry soll zu jedem Zeitpunkt hoch gehalten werden [74].

Daneben kann der Katalysator auch positiven Einfluss auf die Rehydrierung von Wasserstoff-Donor Komponenten (Pyren, Anthracen, Phenanthren etc.) im Trägermedium haben und somit indirekt die Kohleverflüssigung positiv beeinflussen. Extrudierte Katalysatoren bestehen aus einem Träger mit großer Oberfläche, auf dem Metalle aufgebracht sind. Demnach befinden sich auch in den Poren des Katalysators aktive Zentren, die für große Moleküle schwer oder nicht zugänglich sind. Deshalb sind diese Katalysatoren für die Hydrierung und das "Upgrading" von Destillaten des Kohleöls in der Gasphase geeignet.

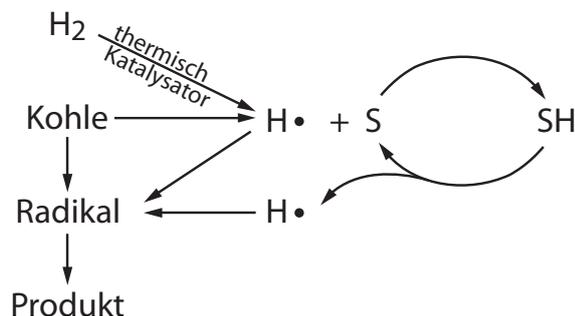


Abbildung 3.9: Aufgaben des Katalysators, S steht für Solvent

### Wegwerf-Katalysatoren für die erste Reaktionsstufe

Wegwerf-Katalysatoren sind auch unter dem Begriff "Disposable Catalyst" oder "Once-through Catalyst" bekannt. Diese Katalysatoren werden in der ersten Reaktorstufe zur Verflüssigung der Kohle eingesetzt. Neben dem Katalysator, der zugegeben wird, können auch Mineralien in der Kohle eine katalytische Wirkung haben. Für das Reaktionsgemisch wird Slurry aus Kohle, Trägermedium und fein dispergiertem Katalysator oder Precursor erzeugt. Nach der Verflüssigung werden die flüssigen und gasförmigen Produkte von den festen Reststoffen getrennt. Die festen Reststoffe bestehen aus Mineralien, unreakierter Kohle und feinen Katalysatorpartikeln. Da die Abtrennung nur unter großem Aufwand zu bewerkstelligen wäre, belässt man den Katalysator einfach im Reststoff. Der Reststoff kann dann noch in einem Vergasungsschritt zur Wasserstoff Herstellung genutzt werden. Übrig bleibt Schlacke, die deponiert werden kann.

Wichtig ist bei der DCL die hohe Aktivität des Katalysators. Edle Metalle wie *Pt*, *Rh*, *Pd* etc. kommen aus Kostengründen nicht in Frage. Kostengünstigere Elemente wie *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mo*, *W*, *Zn*, *Sn* und *Pb* kommen für die Verwendung als Wegwerf-Katalysatoren in Frage. *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mo*, *W*, *Zn*, *Sn* wurden als Oxide oder Sulfide, *Zn*, *Sn*, *Pb* als Halogenide eingesetzt. Letztendlich haben sich aufgrund wirtschaftlicher Betrachtungen nur *Fe*, *Mo* und *Sn* durchgesetzt [20]. Wurden zu Zeiten des Zweiten Weltkriegs für die Kohleverflüssigung in Deutschland Molybdän und Zinn als Katalysatoren verwendet, wurden später bevorzugt Eisenerze eingesetzt. So wurden für die Braunkohleverflüssigung anstatt 0,2 wt% Molybdänkatalysator 2,5 wt% Pyrit

( $\text{FeS}_2$ ) eingesetzt [21]. Wegwerf-Katalysatoren auf Fe-Basis haben heute noch immer die größte Bedeutung für die erste Verflüssigungsstufe.

Die Aktivität von Katalysatoren, die in der ersten Reaktionsstufe eingesetzt werden, ist verglichen mit extrudierten Katalysatoren in der zweiten Stufe gering. Feinverteilte Katalysatoren weisen geringe Porosität auf, die aktiven Zentren befinden sich auf der Oberfläche des Katalysators. Die Verteilung des Katalysators bestimmt in der ersten Reaktionsstufe (Verflüssigung der Kohle) die Effektivität des Katalysators. Ein guter Katalysator für die Verflüssigungsstufe bleibt in Kontakt mit der Kohle, bis sie aufgelöst ist, denn es gibt kein treibendes Gefälle für den Antransport eines Kohlepartikels an den Katalysator. Demnach muss der Katalysator möglichst feinverteilt an den Kohlepartikeln anhaften, denn um den Katalysator ist die Wasserstoffradikalverfügbarkeit sehr hoch. Außerdem sollte ein guter Verflüssigungskatalysator hohe Wasserstoffradikal Transferaktivität und hohe Aktivität für Cracking und Hydrocracking von C–C Bindungen aufweisen und im besten Fall entweder sehr billig oder leicht recyclebar sein [20]. Die Zugabe von Katalysatoren in der Kohleverflüssigung ändert wie erwartet nur die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Kohleverflüssigung und nicht die Reaktionswege, die sich bei Steinkohle und Braunkohle unterschiedlich darstellen [56].

**Eisenkatalysatoren** BERGIUS fügte dem Kohlefeed 4-6 % Rotschlamm, auch als Red-Mud oder Bayermasse bekannt, zu. Rotschlamm besteht aus 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Aluminium,  $\text{TiO}_2$  und sonstigen Reststoffen und stammt aus der Aluminium Produktion [73]. Dieser Rotschlamm sollte entstehendes  $\text{H}_2\text{S}$  an sich binden. Erst später wurde die katalytische Aktivität von Eisenoxiden und ihrem Aktivator Schwefel erkannt. Unter Kohleverflüssigungsbedingungen reagieren Eisen-oxide wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Eisenoxyhydroxide wie  $\text{FeOOH}$  mit Schwefel aus der Kohle oder Schwefel aus gewollter Zugabe, zu Eisensulfiden wie Pyrit  $\text{FeS}_2$ , Troilit  $\text{FeS}$  und Verbindungen wie Pyrrhotin  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  mit ( $x=0-0,2$ ) [20]. Für optimale Aktivität sollte stets ein molares Verhältnis von S/Fe von  $>1$  [21], besser gleich 2, im Reaktionsgemisch vorliegen. Die katalytisch aktive Form ist feinstverteilter Pyrrhotin  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  [21, 73, 75]. Es wird angenommen, dass schwefelarme Zentren, die im Zusammenspiel mit  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen, in der Lage sind, molekularen Wasserstoff zu aktivieren [57]. Verschiedene Eisen-

oxide ( $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH, FeS<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und ihre Transformation zu Fe<sub>1-x</sub>S wurden von [75] untersucht. In [Abbildung 3.10](#) wird die Größe der Fe<sub>1-x</sub>S Kristalle in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Aufheizrate von 100 °C/min und einem molaren S/Fe-Verhältnis von 2,0 ohne Kohle in einem Kohleöl illustriert. Es wurde gezeigt, dass  $\gamma$ -FeOOH die höchsten Verflüssigungsraten bewirkt. Grund dafür ist die besonders geringe Partikelgröße von  $\gamma$ -FeOOH. Grundsätzlich gilt, je kleiner die Katalysatorpartikel, und je besser der Katalysator verteilt ist, desto höher die Katalysatoraktivität. Die  $\gamma$  Kristallkonfiguration ist der  $\alpha$  Kristallkonfiguration überlegen [75]. Ferner wurde von [76] gefunden, dass FeOOH über das Intermediat FeS<sub>2</sub> zu Fe<sub>1-x</sub>S umgewandelt wird. Die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S hat positive Auswirkungen auf die Fe<sub>1-x</sub>S Aktivität. Gasförmiges H<sub>2</sub>S scheint den Katalysator im sulfidierten Zustand zu halten, die Stöchiometrie zu kontrollieren und das Kristallwachstum von Fe<sub>1-x</sub>S zu unterdrücken.

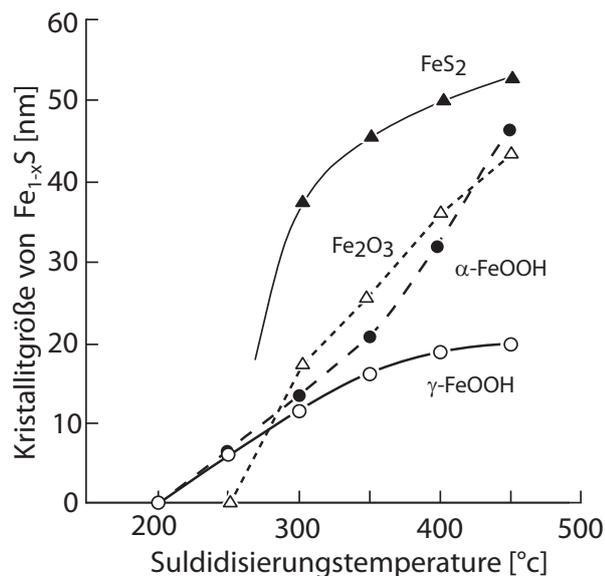


Abbildung 3.10: Fe<sub>1-x</sub>S Herstellung aus Eisenoxiden [75]

Eisen-sulfide sind billig und unbedenklich für die Umwelt und aus diesen Gründen als Wegwerf-Katalysatoren gut geeignet. Um die Effektivität von Fe-Katalysatoren zu verbessern, werden drei Entwicklungsstrategien verfolgt [20, 21, 57]:

1. Verbesserung der Verteilung durch Produktion ultrafeiner Katalysatorpartikel <100 nm

2. *Verbesserung der Aktivität* durch hinzufügen von geringen Mengen anderer Elemente
3. *Verbesserung der Zugabe des Katalysators* beispielsweise durch Impregnation wasserlöslicher "Precursor" direkt auf die Kohle

**Verbesserung der Verteilung** Da kleinere Katalysatorpartikel bessere Aktivität bei der Kohleverflüssigung zeigen, wurden Naturstoffe möglichst fein zu Korngrößen  $<1 \mu\text{m}$  gemahlen. Ferner wurden nanokristalline Eisenpartikel mit Techniken wie der Pyrolyse von volatilen Eisenverbindungen wie  $\text{FeCl}_3$  als Aerosol in einer Wasserstoff-Sauerstoff Flamme (Flammenpyrolyse), Laser Pyrolyse, verschiedenen Zersetzungstechnologien, der Fällung von sulfidierten Eisenoxiden und Oxyhydroxiden und der Fällung von  $\text{FeS}_2$  in inversen Mizellen hergestellt [20, 21, 57]. Die katalytische Aktivität so hergestellter Partikel schwankt jedoch stark. 50 nm Eisenoxid Partikel aus der Flammenpyrolyse haben eine Aktivität ähnlich hoch wie Molybdänoxide. Daneben wurden mit Laser Pyrolyse  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  und  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  sowie  $\alpha$ -Fe Partikel im Größenbereich von 4-20 nm hergestellt, die mäßige Aktivität für die Verflüssigung von Steinkohle zeigten [20].

**Verbesserung der Aktivität** Ein Weg, die Aktivität von Eisenkatalysatoren zu erhöhen ist, kleine Mengen von Molybdän oder Zinn als Promotor zuzugeben. Andere binäre und ternäre Kombinationen von *Fe*, *Mo*, *Sn*, *Ti*, *Zr* und *Mg* wurden von [73] untersucht und positive Synergieeffekte unterstrichen. Eine andere Möglichkeit ist, die Katalysatorpartikeloberfläche von Eisen-, Zinn- oder Molybdänoxiden zu verändern. Dabei wird entweder in Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$  gefällt oder beispielsweise  $\text{FeOOH}$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. Bei der Kalzinierung entstehen sogenannte "superacids" wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ , die gezeigt haben, dass sie ihre Partikelgröße von 20 nm bei der DCL halten und weder sintern noch agglomerieren [57].

**Verbesserung der Zugabe** Durch Nassimprägnation der Kohle mit einem öl- oder wasserlöslichen "Katalysator Precursor" kann die Katalysator Verteilung deutlich verbessert werden. Der Einfluss der Zugabe von verschiedensten Katalysatoren wurde erstmals von Weller et al. [77, 78] untersucht. So kann durch diese Imprägnation

von Kohle mit  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  und Behandlung mit einer  $\text{NH}_4\text{OH}$  Lösung eine sehr feine Fällung von  $\text{FeOOH}$  auf der Kohle erreicht werden. Mit dieser Methode konnte gezeigt werden, dass 2500 ppm Fe aus  $\text{FeOOH}$  die gleiche Wirkung wie 1500 ppm Mo aus Ammonium Heptamolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  auf die Kohleverflüssigung haben [79]. Unter geeigneten Umständen kann  $\text{FeOOH}$  und unter Anwesenheit von S beziehungsweise  $\text{H}_2\text{S}$  *in-situ* zu einer feindispersen Katalysatorphase mit Schwefel aktiviert werden. Imprägnierte Katalysatoren zeigen verglichen mit der Pulverform erhöhte Aktivität. Wird  $\text{FeOOH}$ , als Partikel sulfidisiert führt das zu Oberflächenverlust wegen Agglomeration.

Die Modernen DCL Prozesse arbeiten mit Eisenkatalysatoren in der ersten Verflüssigungsstufe. So wird der deutsche IGOR<sup>+</sup> Prozess mit 4-6 wt% Rotschlamm betrieben. Der NEDO Liquefaction Process (NEDOL) Prozess arbeitet mit 2-3 wt% natürlichem, auf 0,7  $\mu\text{m}$  gemahlener  $\text{FeS}_2$  und synthetisch hergestelltem  $\text{FeS}_2$ . Der Brown Coal Liquefaction Process (BCL) Prozess wird mit Limonit (natürliche Mischung aus  $\alpha\text{-FeOOH}$  und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und synthetischem  $\gamma\text{-FeOOH}$  betrieben. Der HTI Prozess der kommerziellen Shenhua DCL Anlage wird mit GelCat betrieben [21]. Der HTI-GelCat ist ein Wegwerf-Katalysator auf Eisenoxid Basis. Das Eisenoxid (laut [80]  $\gamma\text{-FeOOH}$ ) wird in einem Gel in Konzentrationen bis 5000 ppm dispergiert. Der Gel-Cat kann auch Stoffe wie "Molyvan A", unter Umständen auch "Molyvan L" (siehe [Abbildung 3.11](#)), in der Konzentration von 100-200 ppm oder Cobalt, Nickel, Palladium und Platin in geringen Mengen enthalten, die den Katalysator noch effektiver machen sollen [21, 54].

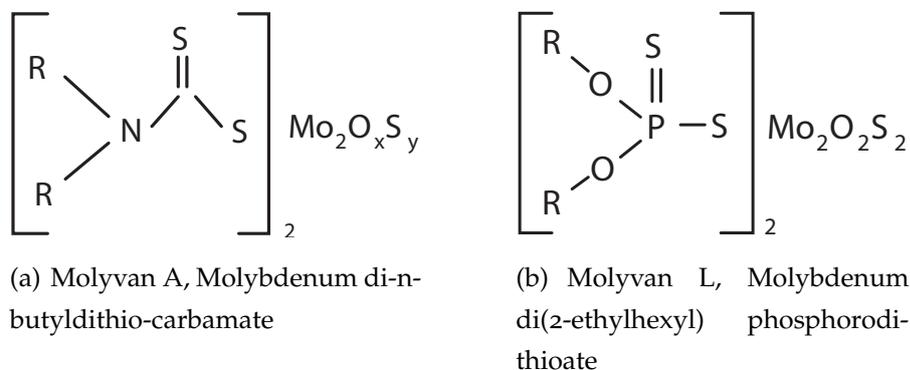


Abbildung 3.11: Öllösliche Molybdänverbindungen

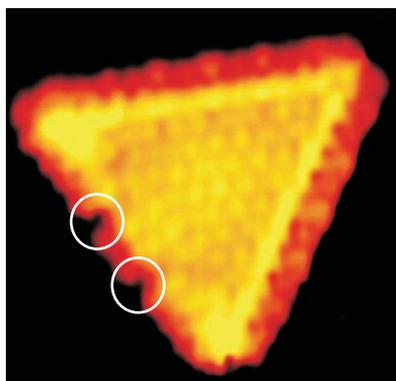
Es wird behauptet, dass Wasser aus dem Gel beim Eintritt in den Reaktor schlagartig verdampft und dadurch eine sehr feine Verteilung und große Oberfläche des Eisenkatalysators erreicht wird. Dadurch sollen nur einige ppm Fe bezogen auf die Kohle benötigt werden, was zu einer Kostenersparnis führt. Bei dem Fe Anteil im GelCat handelt es sich nach [80] um  $\gamma$ -FeOOH in Nadelform (20-30 nm Durchmesser und 100-180 nm Länge). Das Gel dient nach Meinung des Autors der leichteren Dispergierbarkeit des Katalysators und hat nichts mit der Korngröße des Katalysators zu tun, der ohnehin durch die Korngröße des  $\gamma$ -FeOOH definiert ist. Auf edle Metalle wie Cobalt, Nickel, Palladium und Platin sollte bei Wegwerf-Katalysatoren verzichtet werden. In der Regel soll für den Shenhua Prozess etwa 1 wt% Fe (d.a.f. Kohle Basis) Verwendung finden. Außerdem wird ein Solvent-to-Coal Ratio (S/C)-Massenverhältnis von 55/54, zumindest für unterstützende Untersuchungen der Großanlage in kleinerem Maßstab, verwendet [81]. Es wird stets darauf geachtet, dass ein Molares Verhältnis S/Fe von 2 im Slurry eingehalten wird [81–83]. Neben GelCat auf Fe-Basis soll es auch GelCat auf P-Basis geben [54].

**Nichteisenkatalysatoren** Nichteisenkatalysatoren stellen die zweite Gruppe von Wegwerf-Katalysatoren für die erste Reaktionsstufe dar.

**Molybdän** Molybdän und Zinn sind aktive Katalysatoren zur Kohleverflüssigung. Braunkohle, die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbehandelt wurde, benötigt zur effektiven Verflüssigung nur 0,05 wt% Mo, Steinkohle etwas mehr. Die Kohleverflüssigungsanlage in Leuna, Deutschland wurde 1927 mit  $\text{MoO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum Sulfidieren des Katalysators betrieben. Ferner wurde entdeckt, dass Imprägnation von Braunkohle mit Ammonium Molybdat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wässriger Lösung bei Mo Konzentrationen unter 1 wt% aktiv ist. Molybdänkatalysatoren wurden später aus Kostengründen durch Eisen ersetzt [21].

Die katalytisch aktive Komponente ist  $\text{MoS}_2$ . Diese Verbindung ist in der Lage, über schwefelarme Zentren (Abbildung 3.12 (a)), molekularen Wasserstoff in aktiven umzuwandeln [54].

Imprägnation von Ammoniumheptamolybdat (AHM)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  und Ammoniumtetrathiomolybdat (ATTM)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  auf Kohle führt zu katalytisch aktivem



(a) MoS<sub>2</sub> Nanocluster mit Wasserstoff bei 400 °C [54]



(b) MoS<sub>2</sub>, Kristall

Abbildung 3.12: MoS<sub>2</sub> Nanocluster und Kristall

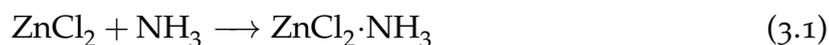
MoS<sub>2</sub>. Ferner wurde auch Mo(CO)<sub>6</sub> als "Precursor" untersucht und festgestellt, dass eine schwefelhaltige Komponente zur Umwandlung zu MoS<sub>2</sub> benötigt wird [57]. Bimetall Mo-Co "thiocuban Precursor" führen zur Bildung von Katalysatoren mit höherer Aktivität als die Einzelkomponenten zeigen [84].

**Saure Katalysatoren** Aktuell wurden neue Katalysatoren wie ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> "superacids" für die milde Hydrierung bei 375-450 °C von Shenhua Kohle erfolgreich untersucht [85–87]. Der ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Katalysator zeigte deutlich bessere Resultate bei der Kohleverflüssigung als FeS und FeS+S [88]. Die Aktivität des Katalysators soll auf der großen Anzahl an Säurezentren beruhen.

Auch flüssige Säuren wie BF<sub>3</sub>, BI<sub>3</sub>, HF-BF<sub>3</sub>, HF-TaF<sub>5</sub> und CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H/I<sub>2</sub> wurden bei Temperaturen von 100 °C bis 350 °C und niedrigen Wasserstoff Drücken untersucht. Die flüssigen Säuren können das Kohlenetzwerk besser penetrieren, jedoch nicht wieder gewonnen werden [57].

Ebenfalls wichtige Katalysatoren sind Metall Halogenide wie ZnCl<sub>2</sub> und SnCl<sub>2</sub>, milde Lewis Säuren in Kombination mit HCl oder zusätzlichem Ni. Die Spaltung von Bindungen soll bei ZnCl<sub>2</sub> und SnCl<sub>2</sub> auf einem ionischen Mechanismus beruhen. Es wird angenommen, dass diese Katalysatoren starke Kohlestrukturen bei mildereren Bedingungen brechen können [57]. Speziell geschmolzenes ZnCl<sub>2</sub> wurde von Consolidation Coal Co. in einem Prozess im Massenverhältnis 1 : 1 mit Kohle vermengt.

Da der Katalysator mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  rasch vergiftet wird, muss er regeneriert werden, siehe Gleichung 3.1 und 3.2.



Dieser Prozess wurde wegen der hohen Katalysatormenge, der notwendigen Katalysatorregenerierung und Korrosionsproblemen keinem weiteren Scale-up unterzogen [21].

Auch Zeolite können in der Kohleverflüssigung wegen ihrer Säureaktivität als Katalysatoren eingesetzt werden [21].

### Katalysatoren für die zweite Reaktionsstufe

Das hochmolekulare Kohleöl muss im zweiten Reaktionsschritt in der Molekülgröße weiter verkleinert werden und Heteroatome müssen entfernt werden. Dazu wird in einem Dreiphasen- Wirbelschichtreaktor (Ebullated-Bed Reactor) oder einem Festbettreaktor mit Katalysatorpellets weiter hydriert und "gecrackt". Standardmäßig werden für diese Anwendung  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Diese Katalysatoren sind nur in sulfidierter Form aktiv [57]. Es wird angenommen, dass  $\text{MoS}_2$  Cluster die aktiven Zonen sind und Ni sowie Co als Promotoratome die Aktivität nur erhöhen. Ni soll das Hydriervermögen verbessern. Die wichtigsten Faktoren sind aktive Elemente, Promotoratome, Porenstruktur, Oberfläche und Typ des Katalysatorsupports. Da die aktiven Metalle meist mit einer Nassimpregnationsmethode aufgebracht und dann kalziniert werden, ist die Porenoberfläche auch katalytisch aktiv. Die Porenoberfläche trägt stark zur Gesamtoberfläche bei. Die Porenstruktur und Porengröße bestimmen, ob große Moleküle, wie sie in Kohleölen vorkommen, zu den aktiven Zentren in den Poren vordringen können. Deshalb macht es auch keinen Sinn, Katalysatorpellets im ersten Verflüssigungsschritt einzusetzen, denn Kohlepartikel können keinesfalls in die Poren eindringen. Nichtsdestotrotz werden für den H-Coal Prozess im ersten Verflüssigungsschritt auch Katalysatorpellets verwendet. Generell werden für das "Upgrading" von Kohleölen größere

Katalysatorporen wie für das "Petroleumupgrading" benötigt. Bimodale Porenstrukturen von Mesoporen mit 12 nm Porendurchmesser und substanzielle Anteile von Makroporen <100 nm werden für polykondensierte Aromatensysteme benötigt. Der Einfluss der Porengröße von Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren beim Hydrocracking von Präasphaltenen und Asphaltenen wurde von [89, 90] untersucht. Resultate weisen darauf hin, dass weniger Säurezentren und größere Poren die Umwandlung von Präasphaltenen begünstigen, aber die effiziente Umwandlung von Asphaltenen zu Öl von einem Katalysator mit relativ enger Porengrößenverteilung verbessert wird. Heteroatome wie Sauerstoff können am besten mit Katalysatoren, die Porengrößen von 12-29 nm aufweisen, abgetrennt werden. Man spricht von Hydrodeoxygenation (HDO) [90].

Ferner wurden auch verschiedene andere Support Materialien wie TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getestet, um Koksablagerungen und die damit einhergehende Deaktivierung des Katalysators zu verringern. Die Dotierung mit Ca oder Mg verändert die Säureeigenschaften des Katalysators, um Ablagerungen zu unterdrücken [21]. Generell gilt, je mehr Säurezentren, desto mehr Kohlenstoffablagerungen am Katalysator [20, 21]. Versuche mit Ni–Mo/Hydrous Titanium Oxide (HTO) mit einem Zehntel des aktiven Materials von herkömmlichen Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überstiegen die Aktivität des herkömmlichen Katalysators [21].

Hohe Umwandlungsraten wurden auch mit Ni-Mo auf Kohlenstoffnanopartikel Support (Ketjen Black, KB, 30 nm) erreicht. Die Kohlenstoffnanopartikel haben eine hohle, sphärische Struktur und eine geringe Dichte. Katalysatoren in Festbettreaktoren sind in ihrer Größe mit 1,5-3,0 cm durch den Druckverlust begrenzt, während signifikant kleinere Partikel in Ebullated-Bed Reaktoren eingesetzt werden können. Die Rückgewinnung der Partikel wird jedoch eine technische Herausforderung bleiben [20, 21]. Die Katalysatoren, die in verschiedenen Prozessen Verwendung finden, sind in [Tabelle 3.2](#) illustriert.

### 3.4.5 Temperatur

Die Temperatur ist eine einflussreiche Stellgröße bei der Kohleverflüssigung. Bindungen in low-rank coals werden verglichen mit high-rank coals bei niedrigeren

Tabelle 3.2: In verschiedenen Prozessen eingesetzte Katalysatoren [63]

Country	Process	Reactor	Catalyst	Capacity (t/d)	Time
USA	SRC-I	Coal slurry dissolver	—	6	1974
	SRC-II	Coal slurry dissolver	—	50/25	1974-1981
	EDS	Entrained bed	Ni/Mo <sup>c</sup>	250	1979-1983
	H-Coal	Fluidized bed	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	1979-1982
	CTSL	Fluidized bed	Ni/Mo	2	1985-1992
	HTI	Suspended bed	GelCat <sup>TM</sup>	3	1990s
Germany	IGOR	Fixed bed	Red- mud <sup>a</sup> , Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	200	1981-1987
	PYROSOL	Counter-current	—	6	1977-1988
Japan	BCL	Fixed bed <sup>b</sup>	Fe-based <sup>a</sup> , Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	50	1986-1990
	NEDOL	Fluidized bed	Nature pyrite	150	1996-1998
UK	LSE	Stirred tank-type <sup>a</sup> , fluidized bed <sup>b</sup>	—	2.5	1983-1995
USSR	CT-5	—	Mo	7	1986-1990
China	Shenhua I	Suspended bed	Fe-based	6	2002-
	Shenhua II	Suspended bed	Fe-based	3,000	2004-

<sup>a</sup> First-stage; <sup>b</sup> Second-stage; <sup>c</sup> Recycled solvent catalytic hydrogenation

Temperaturen gebrochen [55]. Beim Brechen der Molekülstrukturen entstehen Radikale, die mit Wasserstoff stabilisiert werden müssen, um ein niedermolekulares Ölprodukt zu erhalten. Wenn die Bereitstellung von Wasserstoffradikalen mit Radikalbildung durch Brechen der Strukturen nicht schritthalten kann, kommt es zu retrogressiven Reaktionen wie Polymerisation und Teerbildung. In der Regel werden zur Kohleverflüssigung Temperaturen um 450 °C eingesetzt [63]. Verschiedene Bindungen brechen bei verschiedenen Temperaturen. Generell spricht man davon, dass die Kohleverflüssigung ab 350-370 °C [81, 91] beginnt. Bei Braunkohle beginnt das Brechen der Bindungen bei niedrigen Temperaturen und geht über einen großen Temperaturbereich. Wenn man die Verflüssigungsreaktion in diesem Fall bei 450 °C führen möchte, kann es vorkommen, dass beim Aufheizvorgang schnell eine große Menge an Bruchfragmenten entsteht, die nicht ausreichend schnell mit Wasserstoffradikalen stabilisiert werden können. Es gibt zwei Möglichkeiten, dieser Problematik entgegen zu wirken. Zum einem, indem man die Bildungsrate von Wasserstoffradikalen adäquat vergrößert, beispielsweise durch Verwendung eines besseren Wasserstoff-Donor Solvents oder Katalysators. Zum anderen, indem man

die Bildung von Bruchradikalen einschränkt. Das kann mit Variation von Aufheizraten und Haltezeiten bei gewissen Temperaturen bewerkstelligt werden. Man unterscheidet drei verschiedene Möglichkeiten der Reaktionsführung, "Single-Staged Liquefaction (SSL)", "Temperature-Staged Liquefaction (TSL)" und "Temperature-Programmed Liquefaction (TPL)" [55].

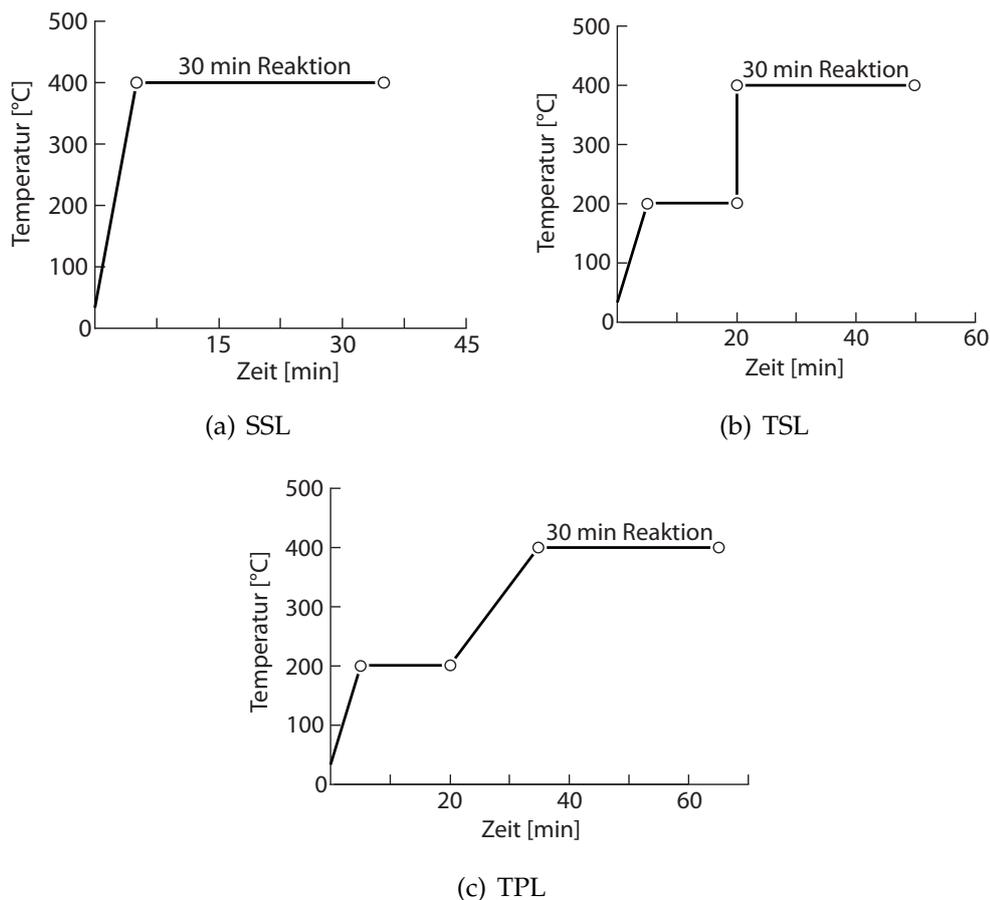


Abbildung 3.13: Möglichkeiten der Temperaturführung

Bei der SSL wird nur eine Reaktionstemperatur genutzt. Bezüglich der Aufheizrate kann in "slow heat-up" SSL und "fast heat-up" SSL weiter klassifiziert werden. Dabei kann bei fast heat-up SSL mitunter die Reaktionstemperatur in 5 min erreicht werden. In [Abbildung 3.13](#) (a) erfolgt das Aufheizen in 5 min auf 400 °C Reaktionstemperatur und wird für 30 min Reaktionszeit gehalten. Bei TSL [Abbildung 3.13](#) (b) werden zwei Temperaturniveaus genutzt: das erste Temperaturniveau zur Vorbehandlung und um leicht brechenden Bindungen vorab stabilisieren zu können

und eine *in-situ* Umsetzung von Katalysatorprecursor zu Katalysator bei 200-350 °C zu begünstigen - sowie das Reaktionstemperaturniveau zwischen 400-500 °C. In Abbildung (b) wird in 5 min auf das erste Temperaturniveau 200 °C geheizt und für 15 min Vorbehandlung gehalten und dann rasch auf 400 °C Reaktionstemperatur aufgeheizt. Für die TPL werden auch zwei Temperaturniveaus genutzt. Der Unterschied zu TSL ist, dass nach der Vorbehandlungstemperaturstufe langsam auf Reaktionstemperatur geheizt wird. Damit kann die Bildung von Bruchradikalen noch besser kontrolliert werden. In Abbildung 3.13(c) wird in 5 min auf das erste Temperaturniveau 200 °C geheizt und die Temperatur für 15 min Vorbehandlung gehalten. Dann wird langsam in 15 min auf 400 °C Reaktionstemperatur aufgeheizt. Es wurde beobachtet, dass die Verflüssigungsraten sowie die Produktqualität in folgender Reihenfolge zunimmt: SSL < TSL < TPL [55, 92]. Für größere Anlagen werden die Temperaturniveaus oftmals auf einzelne Reaktoren aufgeteilt. Das heißt, es gilt  $T_{\text{Reaktor}}(n) < T_{\text{Reaktor}}(n + 1)$ . Man spricht dann von "Catalytic Multi Stage Liquefaction (CMSL)" oder "Catalytic Two Stage Liquefaction (CTSL)".

### 3.4.6 Druck und Atmosphäre

Bei der DCL ist hoher Druck von Vorteil, weil er das Solvent und entstandene Produkte in der Flüssigphase hält, retrogressive Reaktionen und dadurch Koksbildung an Reaktor und Katalysator hemmt und die Hydrierung durch hohen Wasserstoff Partialdruck unterstützt. In den frühen deutschen Hydrieranlagen um 1943 wurden noch bis zu 700 bar Druck eingesetzt. Durch Verbesserung der Katalysatoren und des Trägermediums konnte der Druck auf etwa 200 bar verringert werden [93, 94]. Es konnte sogar gezeigt werden, dass mit dem richtigen Trägermedium unter Atmosphärendruck verflüssigt werden kann [63]. Obwohl dabei die Produkte nur aus 10 % hochmolekularem Öl bestanden. Höhere Drücke begünstigen in der Regel die Conversion, ist jedoch ein gewisser Umsatz erreicht, bewirkt weitere Drucksteigerung keine Verbesserung der Resultate [95]. Ferner wurde gefunden, dass Druckerhöhungen bei der Braunkohleverflüssigung von 147 auf 186 bar [96] und von 100 auf 150 bar [97] keine signifikante Verbesserung der Verflüssigung bewirkt. Selbst unter Stickstoff Atmosphäre konnten mit guten Donor-Solvents hohe Verflüssigungsraten erzielt werden [95]. Die DCL Prozesse werden in der Regel unter Wasserstoff

Atmosphäre geführt. Wasserstoff ist ein Kostenfaktor in der DCL, der 30 % der Produktionskosten ausmachen kann [98]. Daher besteht auch verstärkt Interesse daran, alternative Gase wie CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO-H<sub>2</sub> Mischungen, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mischungen oder Synthesegas-H<sub>2</sub>O Mischungen zu verwenden. Es wurde gezeigt, dass mit "low-rank coals" und einer CO-H<sub>2</sub> Mischung sowie einem Katalysator gute Verflüssigungsergebnisse erzielt werden konnten [99].

Zur Zeit steigt auch das Interesse an H<sub>2</sub>O in der DCL. Wasser soll in Kombination mit CO Atmosphäre bessere Verflüssigungsergebnisse als Stickstoff oder Wasserstoff Atmosphäre liefern [100]. Die Kombination aus Wasserstoff Atmosphäre und Tetralin lieferte jedoch bessere Ergebnisse. Es wurde von [101] beschrieben, dass, sofern man Wasser als Lösungsmittel verwendet, die besten Ergebnisse bei einem Kohle/Wasser Gewichtsverhältnis von 2,5 : 1 und einem Volumenverhältnis CO/H<sub>2</sub> von 1 : 2 in der Gasphase erzielt werden können. Ferner konnten bei der "Rapid Liquefaction" von Weichbraunkohle bei einer Verweilzeit von 4,5-11,2 Sekunden, einem Druck von 100-150 bar und einer Temperatur zwischen 400 und 800 °C ohne Katalysator mit einer CH<sub>4</sub> Atmosphäre positive Ergebnisse erzielt werden [97]. Verbessert wurden die Verflüssigung jedoch mit einer Mischung aus CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> [102].

Wenn sulfidische Katalysatoren oder oxidische Precursor verwendet werden, muss H<sub>2</sub>S in der Gasphase vorhanden sein. Grund dafür ist, dass zum einen die *in-situ* Umwandlung von Precursor zu Katalysator Schwefelverbindungen benötigt. Zum anderen kann der sulfidierte Status des Katalysators nur in Anwesenheit von H<sub>2</sub>S gehalten werden.

## 3.5 Historie der Direkten Kohleverflüssigung

In diesem Unterabschnitt ist die Geschichte der Direkten Kohleverflüssigung chronologisch zusammengefasst. Die Direkte Kohleverflüssigung nahm 1869 ihren Anfang und wurde vor allem in Deutschland, aber auch in Großbritannien und den USA voran getrieben. So ist in den Jahren von 1869-1963 die gemeinsame DCL Geschichte aller Nationen dokumentiert. Die weiteren Entwicklungen und Entdeckungen der verschiedenen Länder nach 1973 wurde getrennt beschrieben [21].

- 
- 1869 BERTHELOT entdeckte, dass Kohle unter Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure bei 270 °C reduzierend zu Öl verflüssigt werden kann [22, 46].
- 1913 BERGIUS demonstrierte die nichtkatalytische Umwandlung von Kohle zu Schweröl mittels eines Solvents bei 300-350 °C und Wasserstoffdruck [20, 22, 103].
- 1925 I.G. Farben demonstrierte als erste Firma die katalytische Hydrierung von Kohle im großen Rahmen mit Molybdänoxiden bei 400-450 °C und Wasserstoffüberschuss [46].
- 1926 I.G. Farben modifizierte den Prozess hin zu einem zweistufigen Reaktorsystem [46].
- 1927 I.G. Farben nimmt kommerzielle Kohleverflüssigung in Leuna, Deutschland auf. Zuerst wurden Molybdänoxide, dann eisenbasierte Katalysatoren verwendet [20, 46, 47].
- POTT und BROCHE produzierten hochmolekulare Kohleextrakte mit Wasserstoff-Donor Solvents unter milden Bedingungen. Eine Anlage mit 26.000 t<sub>Fuel</sub>/a wurde 1937 in Wellheim, Deutschland gestartet und produzierte zwischen 1938 und 1944 [46, 47].
- 1935 Firma ICI kommissionierte eine Kohleverflüssigungsanlage in Billingham, England mit einer Kapazität von bis zu 152.000 t<sub>Fuel</sub>/a. Die Anlage wurde 1958 geschlossen [46].
- Eine semikommerzielle Verflüssigungsanlage wurde mit einer Kapazität von 15.000 t<sub>Kohle</sub>/a in Lievin, Frankreich errichtet und bis 1964 betrieben [46].
- Zwei semikommerzielle Kohleteer Hydrieranlagen mit einer Gesamtkapazität 24.000 t<sub>Fuel</sub>/a wurden in Italien in Betrieb genommen.

- 1939 Eine semikommerzielle Kohleverflüssigungsanlage wurde in Korea mit Unterstützung von Japan errichtet. Es wurden nur überschaubare Erfolge erzielt [46].
- 1943 Zwölf deutsche Kohleverflüssigungsanlagen wurden erfolgreich betrieben (9 in Deutschland, 2 in Polen und 1 in der ehemaligen Tschechoslowakei) [20, 46, 47].
- 1949 Das U.S. Bureau of Mines nahm eine semikommerzielle Anlage mit 16-24  $t_{\text{Fuel}}/\text{d}$ , was 50  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  entspricht, in Louisiana, MO, USA basierend auf deutscher Technologie (Bergius), in Betrieb. Die Anlage wurde 1954 wieder geschlossen [46].
- 1952 Union Carbide Co. entwickelte eine Kohleverflüssigungsanlage für 300  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  in West Virginia, USA zur Chemikalienproduktion. Die Anlage wurde 1956 außer Dienst gestellt [46].
- 1963 Consolidation Coal Co., heute Consol, entwickelte den Consol Synthetic Fuels (CSF) Prozess. Die zugehörige 20  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage operierte in Cresap, WV, USA zwischen 1966 und 1970 [45, 104, 105].  
Die Firma Consolidation Coal Co. oder Consol (1966 von Conoco gekauft), forschte an der Kohleverflüssigung mittels Salzschnmelzen (Zinkchlorid) in der Größe von 1  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$ . Technische Probleme zwangen 1975 zur Aufgabe [45, 104].

### Entwicklungen in den USA

---

- 1973 Die Firma DOW Chemical entwickelte einen einstufigen Prozess mit Molybdänkatalysatoren zur einmaligen Verwendung und einer Kapazität von 90  $kg_{\text{Kohle}}/\text{d}$  [106].
- 1974 Die Firma Chevron entwickelte einen zweistufigen Prozess mit einer thermischen Verflüssigungsstufe und einer katalytischen "Hydroprocessing" Stufe mit einer Kapazität von erst 22,5  $kg_{\text{Kohle}}/\text{d}$  und dann 6  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  [107]. Das Pittsburgh Energy Research Center entwickelte einen Prozess, in dem Kohle/Öl Slurry über einen Festbett Katalysator verflüssigt wird, in den Größen 22  $kg_{\text{Kohle}}/\text{d}$  und 180  $kg_{\text{Kohle}}/\text{d}$ . Eine geplante 8  $t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage wurde nicht gebaut [104].

Die Firma Gulf Oil betrieb bis 1981 eine Solvent Refined Coal (SRC) Anlage  $50 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  in Washington, USA. Dabei wurde in einem einstufigen Prozess mittels Solvent und Wasserstoffdruck ohne Katalysator ein Kohleextrakt gewonnen. Diese Technologie wurde später zu SRC-II weiterentwickelt, um die Ausbeute zu maximieren [104, 108].

Die Firma Southern Company betrieb eine  $6 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  SRC Anlage zur Kohleverflüssigung in Wilsonville, AB, USA. Die Anlage wurde als SRC-I Prozess entwickelt und 1981 in einen zweistufigen Prozess (zusätzlicher "Hydrotreater") umgewandelt [45, 104, 108].

1980 Die Firma C-E Lummus Co. begann mit dem Betrieb einer  $15\text{-}250 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  PDU zur Untersuchung der zweistufigen Verflüssigung von Kohle. In der ersten Stufe wurde mit kurzer Verweilzeit thermisch verflüssigt, Feststoffreste mit einem leichten Lösungsmittel extrahiert und in der zweiten Stufe entstandene schwere Öle in einem "Ebullated-Bed Hydrotreater" aufgearbeitet. Die Anlage blieb bis 1984 in Betrieb [45, 108].

Die Firma Hydrocarbon Research Inc. (HRI) später HTI baute erst eine  $10 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Bench Scale Unit (BSU) und eine  $3 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  PDU in Trenton, NJ, USA und schließlich eine  $200\text{-}600 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Catlettsburg, KY, USA mit HTI Coal Prozess (H-Coal) Technologie. Die Anlage wurde von Mai bis August 1982 betrieben. Es wurde ein einstufiger "Ebullated-Bed" Reaktor eingesetzt [45, 104, 108].

Exxon startete den Betrieb einer  $250 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Baytown, TX, USA mit Exxon Donor Solvent (EDS) Technologie und schließt die Anlage 1982 wieder. Der Prozess wurde einstufig geführt und verbrauchter Wasserstoff-Donor wurde in einem separaten Reaktor wieder hydriert [45, 108].

1982 Das U.S. Department of Energy (DOE) und Electric Power Research begannen mit der Entwicklung eines zweistufigen Kohleverflüssigungsprozess für  $6 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  in Wilsonville, AL, USA. Dabei wurde ein "closed-coupled catalytic" Setup gewählt [109].

HRI entwickelten gleichzeitig ein ähnliches Konzept im BSU von  $25 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  [108, 109].

- 1983 Ab diesem Jahr war die PDU in Wilsonville, AL, USA die einzige Möglichkeit, Kohleverflüssigung im "Proof-of-Concept" Maßstab zu untersuchen. Wilsonville wurde 1992 geschlossen. HRI betrieb später eine  $3 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Trenton (Lawrenceville), NJ, USA, um Versuche in diesem Maßstab selbst durchführen zu können [109].
- 1992 Die Firma Bechtel und Amoco Oil erarbeiteten eine Wirtschaftlichkeitsstudie basierend auf Daten aus Wilsonville. Ergebnis war, dass ein durch Kohleverflüssigung gewonnenes Rohöl 31 bis 33 \$/bbl kosten könnte [45, 109].
- 1997 Die Firma HTI unterzeichnete mit der Firma Shenhua Clean Coal Technology Development (SCCT), China und dem China Coal Research Institute (CCRI) einen Vertrag für eine Machbarkeitsstudie einer Kohleverflüssigungsanlage in den Provinzen Shaanxi und der Innere Mongolei mit einer Kapazität von  $12.000 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  direkt auf dem Gebiet der Shenhua Kohlefelder. Der HTI Prozess besteht aus zwei "Backmixing Reactor Stages". Es wird ein fein verteilter Eisenkatalysator (GelCat) und ein Festbett Hydrotreater verwendet. Der Prozess arbeitet bei  $400\text{--}460^\circ\text{C}$  und 170 bar Wasserstoff Druck. Phase I der Studie waren Versuche im BSU Maßstab in Kooperation mit der Firma HTI ( $30\text{--}50 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{h}$ ) und eine Wirtschaftlichkeitsstudie basierend auf diesen Daten. Phase II beschäftigte sich mit Versuchen im PSU [93].

### Entwicklungen in Deutschland

---

- 1973 Die Bergbau Forschung GmbH, eine Vorgängerorganisation der heutigen DMT betrieb eine  $0,5 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  und eine  $0,2 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage zur Kohleverflüssigung in Essen. Der Prozess wurde einstufig mit Eisenkatalysator zur Einmalverwendung ausgeführt [108, 110, 111].  
Die Saarbergwerke betrieben eine  $0,5 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Reden und ab 1980 eine  $6 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Völklingen. Der Prozess gleicht dem der Bergbau Forschung GmbH. [110].
- 1978 Die Rheinischen Braunkohlewerke betrieben eine  $0,25 t_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Wesseling zur Braunkohleverflüssigung. Der Prozess gleicht dem der Bergbau Forschung GmbH. [110].

- 1981 Die Firmen Ruhrkohle AG (RAG) und Vereinigte Elektrizitäts und Bergwerks AG (VEBA) kommissionierten eine  $200 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Kohleöl Anlage Bottrop (KAB) als Scale-up der Bergbau Forschung GmbH. Anlage in Essen [110, 111].
- 1984 Ein integriertes Raffineriekonzept, Integrated Gross Oil Refining (IGOR) [112], entwickelt von DMT, wurde auf die Anlage in Bottrop angewendet und erfolgreich für 5000 Betriebsstunden getestet. Testende war Mai 1987. Der Deutsche Technologie (DT) Prozess wurde um das IGOR Konzept erweitert [108, 111].
- 1987 RAG und VEBA beendeten erfolgreich die Versuchsphase der Kohleverflüssigung in Bottrop an der  $200 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage [108, 111]. Die Anlage wurde für 22.000 h betrieben und lieferte aus  $170.000 \text{ t}_{\text{Kohle}}$  etwa  $85.000 \text{ t}_{\text{Fuel}}$  [17].  
Gleichzeitig wurde die Anlage zur Aufarbeitung von Rückständen der Vakuum-Destillation von Rohöl umgerüstet. Die Technologie ist als VEBA Combi Cracker (VCC) Technologie bekannt und wird aktuell von der Firma British Petrol Ltd. (BP) und der Firma KBR Inc. vertrieben. Seit 1988 wurde ein immer größerer Anteil von Vakuum Rückstand durch Chlor-reiche Abfallprodukte wie polychlorierte Biphenyle (PCB) ersetzt [113, 114].
- 1992 Man begann damit, den Prozess mit einer Depolymerisationseinheit auf  $10 \text{ t}/\text{h}$  Kunststoffabfälle zu adaptieren. Eingesetzt wurden gemischte Kunststoffabfälle, wie sie von der Duales System Deutschland GmbH. (DSD) gesammelt wurden. Im Jahr 1998 wurden  $87.000 \text{ t}$  Altkunststoffe zu synthetischen Treibstoffen verarbeitet. 1999 einigten sich DSD und VEBA, den Betrieb wegen Unwirtschaftlichkeit einzustellen [113, 114].
- 1995 Versuche mit Kohle wurden von RAG und DMT in einer PDU ( $200 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{d}$ ) zur Prozessoptimierung der  $200 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Bottrop durchgeführt. Diese letzte Pilotanlage ( $200 \text{ kg}_{\text{Kohle}}/\text{d}$ ) zur Kohleverflüssigung in Bottrop wurde im Jahr 2004 abgebaut und nach China verkauft [115].

- 1997 Das CCRI unterzeichnete einen Zweijahresvertrag mit dem Bundesland Nordrhein-Westfalen, Deutschland für die Durchführung einer Machbarkeitsstudie einer 5000 t<sub>Kohle</sub>/d Process Development Unit (DSU). Die Eignung des Standorts in der Yunnan Provinz (Xianfeng Kohle) sowie das Marktpotential der Produkte wurden untersucht. Das Projekt ging nicht über die Machbarkeitsstudie hinaus [108].
- 2009 HTI and Firma Axens (Ebullated-Bed Reactors) starteten eine Kooperation "Alliance DCL", um als einzelner Anbieter Gesamtlösungen für DCL Anwendungen anbieten zu können.

### Entwicklungen in Japan

---

- 1974 NEDO startete das "Project Sunshine" als Antwort auf die Ölkrise 1973. Im Rahmen des Projekts wurden drei Möglichkeiten zur Kohleverflüssigung im PDU Maßstab erforscht. Der (1) Solvent Extraction Process, der (2) Direct Hydrogenation Process und der (3) Solvolysis Process [108, 116].
- 1981 In einem Kooperationsprojekt zwischen Japan und Australien entschied sich NEDO für die Konstruktion einer 50 t<sub>Kohle</sub>/d Braunkohleverflüssigungsanlage, BCL, im Latrobe Valley, Australien. Die Anlage wurde als zweistufiger Prozess, mit Eisenkatalysator zur Einmalverwendung in der ersten Stufe und Festbettreaktor in der zweiten Stufe, geplant. Als Basis diente eine Laboranlage (0,1 t<sub>Kohle</sub>/d) von Kobe Steel. Die Projekte um die Braunkohleverflüssigung BCL endeten mit 2002 [108, 111, 116].
- 1983 Drei PDU Pilotanlagen zur Kohleverflüssigung wurden zu einem Entwicklungsprojekt zusammengefasst, um den NEDOL Prozess zu entwickeln [108, 116].
- 1984 Die Konzeptstudie für eine 250 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage begann. Jedoch wurde 1988 die geplante Kapazität auf 150 t<sub>Kohle</sub>/d reduziert [116].
- 1985 Die Pilotanlage 1 t<sub>Kohle</sub>/d wurde von Nippon Steel, Mitsui SRC Development und Nippon Coal Oil (NCOL) zur Unterstützung der Designstudie in Kimitu, Präfektur Chiba, Japan in Betrieb genommen und zwischen 1989 und 1998 betrieben [116].

- Die 50 t<sub>Kohle</sub>/d Braunkohleverflüssigungsanlage wurde in Morwell (Latrobe Valley), Victoria, Australien von Nippon Brown Coal Liquefaction Co. (NBCL) zwischen 1985 und 1990 erfolgreich umgesetzt [17, 111, 117].
- 1991 Die NCOL 150 t/d Kohleverflüssigungsanlage basierend auf dem NEDOL Prozess wurde bis 1996 in Kashima, Präfektur Ibaraki, Japan gebaut [17, 111, 116].
- 1997 Die 150 t<sub>Kohle</sub>/d Anlage von NEDO wurde bis 1998 betrieben. Totalbetriebszeit 6062 h, längster Run 1921 h am Stück. Die Anlage wurde im Jahr 2000 abgebaut [111, 116].
- 1999 Eine Machbarkeitsstudie zur Kohleverflüssigung in China wurde von der Firma SCCT bei NEDO in Auftrag gegeben [21, 108, 111].  
Eine Machbarkeitsstudie zur Indonesischen Braunkohleverflüssigung wurde von der Indonesischen Regierung in Auftrag gegeben [21, 108, 111, 116].

### Entwicklungen in Großbritannien

---

- 1935 Firma ICI kommissionierte eine Kohleverflüssigungsanlage in Billingham, UK mit einer Kapazität von 150.000 t<sub>Kohle</sub>/a. Die Anlage wurde 1958 geschlossen. Der Prozess war dem der Firma I.G. Farben in Deutschland ähnlich [46, 111].
- 1976 Das National Coal Board of Great Britain (NCB) untersuchte zwei Verflüssigungsprozesse in Stoke Orchard, Gloucester, UK. Dabei wurde Kohle entweder in einem schweren Solvent ohne Wasserstoff oder Katalysator verflüssigt, "Liquid Solvent Extraction (LSE)", oder im anderen Prozess in einem aromatischen Solvent unter superkritischen Bedingungen, "Supercritical Gas Extraction (SGE)", extrahiert. Das gewonnene Extrakt wurde einem Hydrocracking Schritt zugeführt. Die Kapazität beider PDU Anlagen betrug 50 kg<sub>Kohle</sub>/d. Zwei PSU Anlagen mit einer Kapazität von je 24 t<sub>Kohle</sub>/d und eine DSU Anlage mit 2,5 t<sub>Kohle</sub>/d sollten geplant werden [21, 111, 118, 119].
- 1985 Eine 2,5 t<sub>Kohle</sub>/d LSE Pilotanlage wurde von NCB ab 1985 mit Beteiligung von DOE, RAG und Amoco Oil geplant [21].
- 1992 Die 2,5 t<sub>Kohle</sub>/d Verflüssigungsanlage wurde in Betrieb genommen und bis 1995 in Point of Ayr, Nord Wales, UK betrieben [111].

### Entwicklungen in China

- 
- 1980 China startete mit Experimenten zur DCL, geführt durch das CCRI. Es wurden zwei BSU für  $0,1 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  basierend auf den IGOR und NEDOL Prozess gebaut, mit denen hunderte chinesische Kohlen auf ihre Verwendbarkeit für DCL untersucht wurden [17, 43, 48].
- 1998 Die Regierung genehmigte 1,3 Milliarden US Dollar aus dem "Coal Replacing Oil Fund" für den Bau der ersten, industriellen, direkten Kohleverflüssigungsanlage nach dem Zweiten Weltkrieg durch die Firma Shenhua in der Nähe von Ordos, Innere Mongolei, China [43, 48].  
Gleichzeitig startete China verschiedenste Technologieprogramme zur Unterstützung der Kohleverflüssigung [43].
- 1999 Aufträge für Machbarkeitsstudien zur Kohleverflüssigung in verschiedenen Regionen des Landes wurden an Deutschland, die USA und Japan erteilt [21].
- 2000 Seit 2000 entwickelte die Shenhua Group die zweistufige Kohleverflüssigung und dazu nötige Katalysatoren. Der Prozess wurde in einer  $0,1 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Laboranlage und einer  $6 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  PDU überprüft [17, 48, 108].
- 2004 Der Bau der Shenhua Kohleverflüssigungsanlage ( $1 \text{ Mt}_{\text{Fuel}}/\text{a}$  -  $778.600 \text{ t}/\text{a}$  Diesel,  $229.800 \text{ t}/\text{a}$  Naphtha und  $101.800 \text{ t}/\text{a}$  Liquefied Petroleum Gas (LPG)) startete mit der Option auf eine  $5 \text{ Mt}_{\text{Fuel}}/\text{a}$  Erweiterung [43, 48, 49].
- 2006 Seit 2006 verfolgt die Regierung in China eine Strategie der Zurückhaltung gegenüber CTL. Das heißt, kleinere Projekte wurden abgestellt und nur noch das große DCL Projekt von Shenhua Coal und zwei ICL Projekte wurden genehmigt. Ein Grund ist hoher Wasserbedarf in Regionen von Wasserknappheit und Rohstoffbedenken [43, 108].
- 2008 Die ersten Versuchsläufe der Shenhua Anlage wurden gestartet [43, 120].
- 2010 Die Shenhua DCL Anlage in der Inneren Mongolei nahm den Vollbetrieb auf und produzierte  $450.000 \text{ t}$  raffinierte Ölprodukte in  $5000 \text{ h}$  Betriebszeit [43].  
Gleichzeitig offenbarte Shenhua Coal den Plan, eine Anlage in Xinjiang für DCL und ICL mit einer Kapazität von  $3 \text{ Mt}_{\text{Fuel}}/\text{a}$  zu bauen [43].
-

In Indien wurde von HTI, in Indonesien von NEDO und den Philippinen von HTI DCL Machbarkeitsstudien durchgeführt [Tabelle 2.3](#). Derzeit werden verschiedene Kohlen auf ihre Eignung für DCL getestet. Die Bemühungen besagter Länder reichten bis jetzt jedoch nicht über den Pilot-Status hinaus [17].

## 3.6 Technologie zur Direkten Kohleverflüssigung

Einen Überblick über die Technologien zur Direkten Kohleverflüssigung wird in [Tabelle 3.4](#) und [3.5](#) gegeben. Die Technologien werden grundsätzlich in zwei Gruppen gegliedert. Zum einen in die einstufigen "single-stage" oder "one-stage" Technologien und zum anderen in die zweistufigen "two-stage" Technologien. Die einstufigen Technologien produzieren destillierbare Produkte in nur einem Hauptreaktor. Zusätzlich kann ein Hydrotreating Reaktor angeschlossen sein, der aber die Effizienz der Kohleumwandlung (Conversion) nicht beeinträchtigt. Demnach sind nach dieser Definition Restkohle und Asche vor dem Hydrotreating Reaktor bereits abgetrennt. Im Gegensatz dazu die zweistufigen Technologien, die über zwei oder mehr Reaktoren in Serie verfügen. Die Aufgabe des ersten Reaktors ist meist das Auflösen der Kohle, welches mit oder ohne Katalysator erfolgen kann. Der zweite Reaktor übernimmt "Hydrotreating" Aufgaben wobei der zweite Reaktor zur Effektivität der Kohleverflüssigung beiträgt. Die zweite Reaktorstufe wird meist mit hoch-aktiven Katalysatoren betrieben. Ferner werden die Technologien je nach Eigenschaften in verschiedene Generationen eingeteilt. Dabei sind Generation (I) "Urprozesse" zur Kohleverflüssigung, die bei sehr harschen Bedingungen, Drücken von 300-700 bar und hohen Temperaturen bis 550 °C betrieben wurden. Die Technologien dieser Generation werden in diesem Teil der Arbeit nicht mehr diskutiert, sind aber in [Tabelle 3.3](#) dokumentiert. Die Prozesse der Generation (II) zeichnen sich durch geringere Drücke und Temperaturen bis 250 bar und 460 °C aus und sind als einstufige Technologie geführt. Als Generation (III) werden zweistufige Technologien wie Integrated Two Stage Liquefaction (ITSL), die von den Bedingungen im Reaktor 1 höhere Temperaturen als in Reaktor 2 einsetzt, definiert. Die hohe Temperatur in Reaktor 1 verursacht sehr schnelle Depolymerisation der Kohle, wobei die Bruchfragmente oft nicht schnell genug mit Wasserstoff stabilisiert werden kön-

nen und dadurch mehr hochmolekulare Produkte entstehen. Als Generation (IV) werden die aktuellsten Technologien wie CTSL oder CMSL, die zum einen zwei- oder mehrstufig und zum anderen temperaturangepasst "temperature-staged" sind, definiert. Das heißt, dass im Reaktor 1 niedrigere Reaktionstemperaturen als in Reaktor 2 eingesetzt werden. Dadurch ist die Depolymerisation der Kohle langsamer und entstehende Produkte können leichter stabilisiert werden. Bei dieser Generation kann es mehrere Reaktoren zur Depolymerisation der Kohle geben, wobei stets gilt,  $T_{\text{Reaktor}(n)} < T_{\text{Reaktor}(n+1)}$ . Ein detaillierter Vergleich der aktuellsten Prozesse ist in [Tabelle 3.6](#) abgebildet.

Tabelle 3.4: Überblick über DCL Technologien [108]

Single-Stage Prozesse			
Technologie	Entwickler	Land	Generation
DT, IGOR <sup>+</sup> (Kohleöl)	Ruhrkohle AG und VEBA AG	Deutschland	II
NEDOL	NEDO	Japan	II
H-Coal	HRI jetzt HTI	USA	II
SRC-I	Gulf Oil	USA	II
SRC-II	Gulf Oil	USA	II
EDS	Exxon	USA	II
Conoco Zinc Chloride	Conoco	USA	II
Multi-Stage Prozesse			
CMSL	U.S. DOE und HTI	USA	IV
CTSL	U.S. DOE und HRI jetzt HTI	USA	IV
LSE	British Coal Corporation	UK	III
BCL	NEDO	Japan	III
CSF	Consolidation Coal Co.	USA	III
ITSL	Lummus	USA	III
CCLP	Chevron	USA	III
ITSL	Kerr-McGee	USA	III
Mitsubishi Solvolysis	Mitsubishi Heavy Industries	Japan	III
CC-TSL	Amoco Oil	USA	III
Pyrosol	Saarbergwerke	Deutschland	III
SGE	British Coal Corporation	UK	III
Shenhua Process (HTI-Coal)	Shenhua Group	China	IV

Tabelle 3-5: DCL Technologien im Detail

Technologie	Entwickler	Land	Bedeutung	Unit	Feed	Task	Typ	Katalysator	Bedingungen	Bemerkung	Zitat
DT, IGOR+ (Kohleol)	Ruhrkohle AG und VEBA AG	Deutschland	hoch	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Fe (Red Mud), dispers	300 bar, 470°C	aktuell	[21, 112]
				2	Liquids	Solvent-Rehydr.	Festbett	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	300bar, 350-420°C		
				3	Product	Hydrotreating	Festbett	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	300bar, 350-420°C		
NEDOL	NEDO	Japan	hoch	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Fe (Pyrit), dispers	170bar, 450°C	aktuell	[116]
				2	Solvent	Solvent-Rehydr.	Festbett	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	110bar, 320°C		
H-Coal	HRI/letz HTI	USA	mittel	1	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	200bar, 425-450°C	veraltet	[54]
SRC-I	Gulf Oil	USA	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Nein	70bar, 440°C	uninteressant	[54]
SRC-II	Gulf Oil	USA	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Nein	100-170bar, 440-465°C	veraltet	[121]
EDS	Exxon	USA	mittel	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Nein	175bar, 425-450°C	wie CSF	[21]
				2	Solvent	Solvent-Rehydr.	Festbett	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	110bar, 370°C		
Conoco Zinc Chloride	Conoco	USA	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	ZnCl <sub>2</sub> Schmelze	100-300bar, 350-440°C	uninteressant	[121]
				Multi-Stage Prozesse							
CTSL	U.S. DOE und HRI jetzt HTI	USA	mittel	1	Slurry	Solvent-Rehydr.	Ebullated	Fe, dispers/extrudiert	170bar, 400-410°C	basiert auf H-Coal	[111]
				2	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	170bar, 430-440°C		
CMSL	U.S. DOE und HTI	USA	hoch	1	Slurry	Solvent-Rehydr.	Ebullated	Fe, dispers/ Ni-Mo, extrudiert	170bar, 400°C	aktuell	[45, 54]
				2	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Fe, dispers/ Ni-Mo, extrudiert	170bar, z.B.: 420°C		
				3	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Fe, dispers/ Ni-Mo, extrudiert	170bar, 435-440°C		
LSE	British Coal Corporation	UK	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Rührreaktor	Nein	10-20bar, 410-440°C	aktuell	[21, 111]
				2	Slurry	Liquefaction	Rührreaktor	Nein	10-20bar, 410-440°C		
				3	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Ja, extrudiert	200bar, 400-440°C		
				4	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Ja, extrudiert	200bar, 400-440°C		
BCL	NEDO	Japan	hoch	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Fe (Limonit), dispers	150bar, 430-460°C	aktuell	[21]
				2	Liquids	Hydrocracking	Festbett	Ja, extrudiert			
CSF	Consolidation Coal Co	USA	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Nein	10-35bar, 405°C	veraltet	[21, 105]
				2	Solvent	Solvent-Rehydr.	Festbett	Ja, extrudiert			
ITSL	Lummus	USA	niedrig	1	Slurry	Dissolution	Tubular	Nein	90-150bar, 430-450°C	veraltet	[54]
				2	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	390-400°C		
CCLP	Chevron	USA	niedrig	1	Slurry	Dissolution	Ebullated	Nein	100-170bar, 425-455°C	veraltet	[122, 123]
				2	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	100-170bar, 340-400°C		
ITSL	Kerr-McGee	USA	niedrig							veraltet	[122]
Mitsubishi Solvolysis	Mitsubishi Heavy Industries	Japan	niedrig	1	Slurry	Dissolution	Tubular	Nein	15bar, 430-440°C	veraltet	[122]
				2	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Ja, extrudiert	150bar, 360-430°C		
CC-TSL	Amoco Oil	USA	niedrig							wie Lummus	[122]
Pyrosol	Saarbergwerke	Deutschland	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Tubular	Fe (Red Mud), dispers	200bar, 440°C	veraltet	[50, 122]
				2	Slurry	Liquefaction	Tubular	Fe (Red Mud), dispers	200bar, 440°C		
SGE	British Coal Corporation	UK	niedrig	1	Slurry	Liquefaction	Hydrococker	Fe (Red Mud), dispers	1,5bar, 450°C	veraltet	[118, 122]
				2	Liquids	Hydrocracking	Ebullated	Nein	150-200bar, 425-450°C		
Shenhua Process (HTI Coal)	Shenhua Group	China	sehr hoch	1	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Fe(GelCat), dispers	170bar, 400-420°C	top aktuell	[21, 44, 54, 57, 93]
				2	Slurry	Liquefaction	Ebullated	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert	170bar, 420-460°C		
				3	Liquids	Hydrotreating	Festbett	Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , extrudiert			

Tabelle 3.6: Betriebsbedingung der aktuellsten Prozesse im Überblick

Process		HTI	IGOR <sup>+</sup>	NEDOL	Shenhua
Coal		Shenhua	Xianfeng lignite	Shenhua	Shenhua
Temperature	[°C]	440-450	470	465	455
Pressure	[MPa]	17	30	18	19
Space Velocity	[t/(m <sup>3</sup> h)]	0,24	0,6	0,36	0,7
Conversion	[% d.a.f.]	93,5	97,5	89,7	91,7
C <sub>4</sub> +oils	[% d.a.f.]	67,2	58,6	52,8	61,4
Residues <sup>a</sup>	[% d.a.f.]	13,4	11,7	28,1	14,7
Hydrogen Consumption	[% d.a.f.]	8,7	11,2	6,1	5,5

<sup>a</sup> Including ash, spent catalyst and un-converted coal

### 3.6.1 Einstufige Technologien (single-Stage)

#### DT, IGOR, IGOR<sup>+</sup> (Kohleöl)

Dabei handelt es sich um eine Weiterentwicklung des I.G. Farben Prozesses. Dieser sogenannte DT Prozess wurde zu DT mit "Integrated Gross Oil Refining (IGOR)" bis zu DT mit "Integrated Gross Oil Refining mit einer Vor- und Feinraffination (IGOR<sup>+</sup>)" weiterentwickelt.

Beim DT Prozess reagiert auf 420 °C vorgeheizter Kohle-Slurry mit RedMud und Wasserstoff im Rohrreaktor bei 475 °C und 300 bar. Recycle-Öl aus der Anlage dient zur Slurry Herstellung. Danach folgt die Produktauftrennung noch bei Prozessdruck in mehreren Gas/Flüssig Abscheidern. Die gewonnenen Produkte benötigen aufwendige Aufbereitung, da sie noch Sauerstoff- und Stickstoffhaltig sind.

Der DT Prozess mit "Integrated Gross Oil Refining (IGOR)" schließt direkt ein Katalysatorbett (Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudiert) an den Kohleverflüssigungsreaktor an, in dem die noch nicht kondensierten Produkte bei 350-420 °C und 300bar direkt hydriert werden. Es stellte sich heraus, dass diese Variante einer externen Hydrierung vorzuziehen ist. Dadurch wurde die Conversion von Kohle zu Öl, jedoch zu Ungunsten der Produktqualität, stark erhöht. Um dieses Problem zu lösen, wurde der große Festbettreaktor in zwei kleinere Hydriereinheiten umgewandelt. Die erste Hydriereinheit dient zur Hydrierung des Slurry Öls, das zur Slurry Herstellung wieder rückgeführt wird. Die Gasphase nach dem ersten Festbettreaktor wird in einem weiteren Schritt zum Produkt (Kohleöl) hydriert. Damit konnten die Qualitätsprobleme

des Kohleöls gelöst werden und der adaptierte Prozess wurde als (IGOR<sup>+</sup>) bekannt [50, 112].

Der IGOR<sup>+</sup> Prozess [Abbildung 3.14](#) ist ein aktueller Prozess mit hoher Relevanz. Mit diesem Prozess wurde die 200 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Bottrop, Deutschland betrieben. So wurde 1997 von China eine Machbarkeitsstudie zur Verflüssigung von Yunnan Xianfeng Kohle an das Bundesland NRW auf Basis dieses Prozesses in Auftrag gegeben. Die Zusammenarbeit ging bis jetzt nicht über die Machbarkeitsstudie hinaus [21].

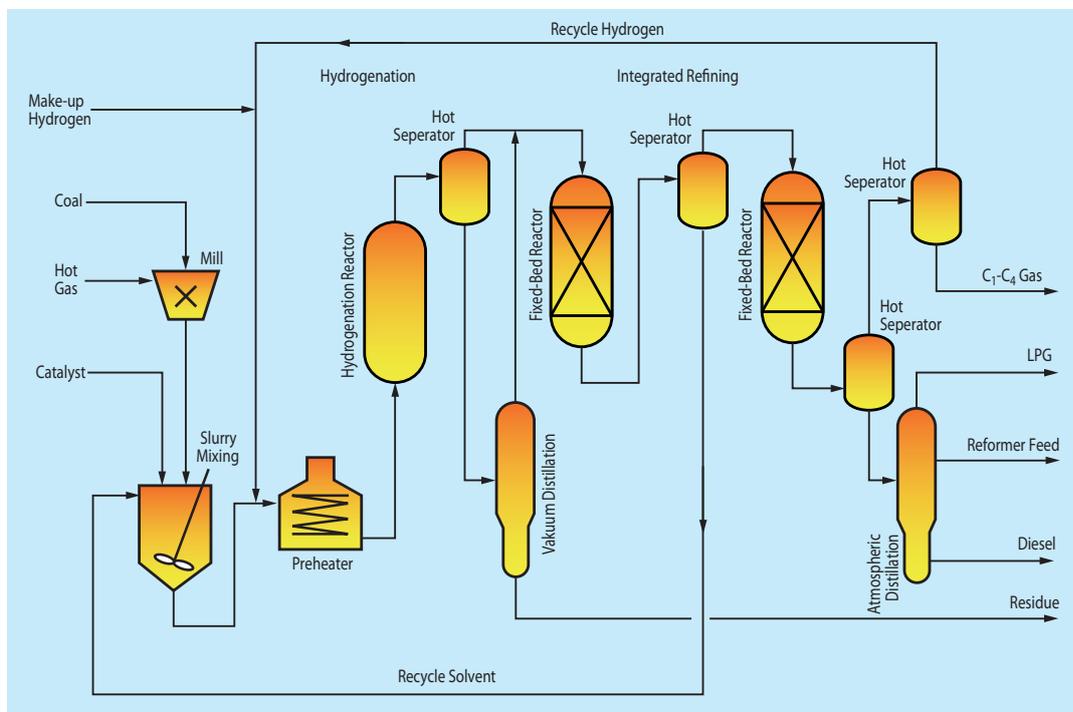


Abbildung 3.14: Schema IGOR<sup>+</sup> Prozess [21]

## NEDOL

Der NEDOL Prozess stammt aus Japan und stellt ebenfalls einen aktuellen und relevanten Prozess dar. Mit diesem Prozess wurde die 150 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Kashima, Japan betrieben. 1999 wurde von China eine Machbarkeitsstudie zur Verflüssigung von Helong Jin Yilan Kohle und Shaanxi Shenhua Kohle an NE-

DO auf Basis dieses Prozesses in Auftrag gegeben. Die Zusammenarbeit ging bis jetzt nicht über die Machbarkeitsstudie hinaus [21].

Beim NEDOL Prozess [Abbildung 3.15](#) reagiert vorgeheizter Kohle-Slurry mit 3 wt% Fe (Pyrit) und Wasserstoff im Rohrreaktor bei 450 °C und 170 bar für 60 min. Recycle-Öl dient als Wasserstoff-Donor Solvent zur Slurry Herstellung. Das Wasserstoff-Donor Solvent wird bei 320 °C und 110 bar über einen Festbettreaktor (Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudiert) rehydriert und wieder zur Slurry Herstellung eingesetzt [116].

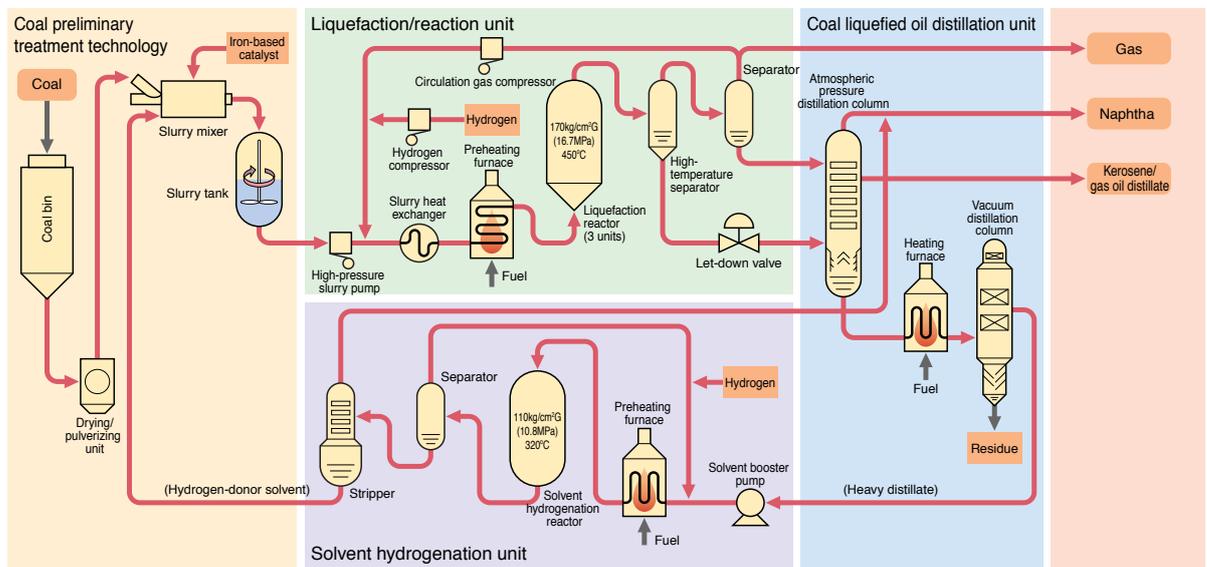


Abbildung 3.15: Schema NEDOL Prozess [116]

### H-Coal

Der H-Coal Prozess wurde von HTI, ehemals HRI, entwickelt. Mit diesem Prozess wurde die 200-600 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Catlettsburg, KY, USA betrieben. Dieser Prozess gilt als Basis für die Entwicklung des CTSL Prozesses.

Beim H-Coal Prozess [Abbildung 3.16](#) reagiert auf 350 °C vorgeheizter Kohle-Slurry mit extrudiertem Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Wasserstoff im Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor (Ebullated-Bed Reactor) bei 425-450 °C und 200 bar. Diese Reaktortechnologie macht den Katalysator austausch während des Betriebs möglich. Recycle-Öl dient als Wasserstoff-Donor Solvent zur Slurry Herstellung [54, 121].

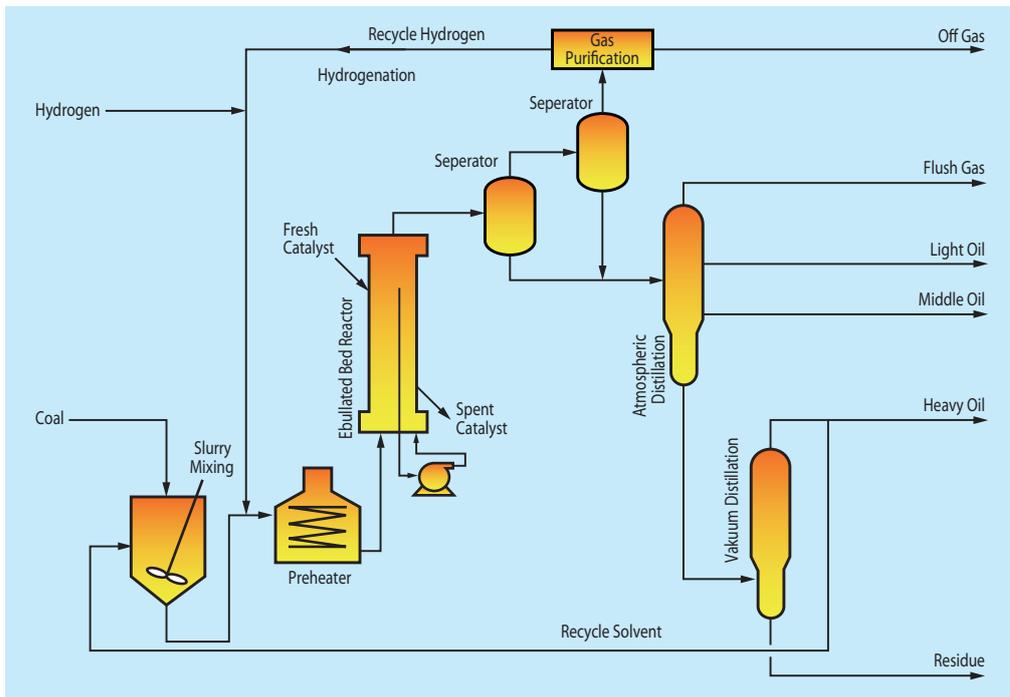


Abbildung 3.16: Schema vom H-Coal Prozess [21]

### SRC-I (Solvent Refined Coal)

Der Solvent Refined Coal I (SRC-I) Prozess wurde von Gulf Oil entwickelt und bildet die Grundlage für den Solvent Refined Coal II (SRC-II). Der SRC-I Prozess per se ist für die DCL uninteressant, da das Prozessziel eine schwefel- und mineralienfreie Kohle für Heizzwecke war. Mit diesem Prozess wurde eine  $6 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  und eine  $50 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Anlage in Wilsonville und Fort Lewis, AB, USA betrieben. Das Interesse an flüssigen Produkten aus Kohle führte zur Weiterentwicklung zum SRC-II Prozess.

Beim SRC-I Prozess reagiert Kohle mit aromatischen Trägermedien und Wasserstoff ohne Katalysator bei  $440^\circ\text{C}$  und 70 bar für 30-60 min. Flüssige Produkte wurden destillativ in Produkt-Öl und Recycle-Öl getrennt und das Recycle-Öl ohne Rehydrierung wieder eingesetzt. Die Mineralien und aschefreie Kohle ist das gewünschte Produkt [54].

### SRC-II (Solvent Refined Coal)

Der SRC-II Prozess [Abbildung 3.17](#) wurde von Gulf Oil entwickelt und ist die Weiterentwicklung vom SRC-I Prozess. Der SRC-II war im Gegensatz zum SRC-I Prozess auf die Flüssigkeitsausbeute optimiert. Mit diesem Prozess wurde eine 6 t<sub>Kohle</sub>/d und eine 50 t<sub>Kohle</sub>/d Anlage in Wilsonville und Fort Lewis, AB, USA betrieben.

Beim SRC-II Prozess reagiert auf 370-400 °C vorgeheizter Kohle-Slurry und Wasserstoff ohne Katalysator bei 440-465 °C und 100-170 bar. Flüssige Produkte wurden destillativ in Produkt-Öl und Recycle-Öl getrennt und das Recycle-Öl ohne Rehydrierung wieder eingesetzt. [121].

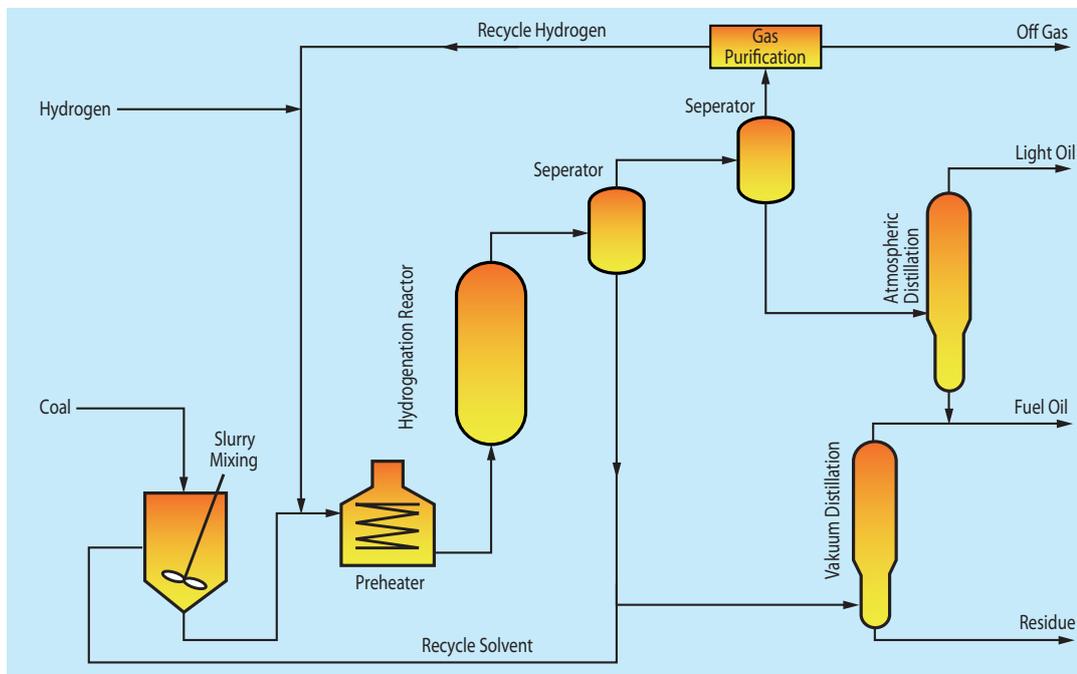


Abbildung 3.17: Schema SRC-II Prozess [21]

### EDS (Exxon Donor Solvent)

Der EDS Prozess wurde in den USA von Exxon entwickelt. Mit diesem Prozess wurde die 250 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Baytown, TX, USA betrieben. Der Prozess ist mit dem CSF Prozess vergleichbar.

Beim EDS Prozess [Abbildung 3.18](#) reagiert auf 200-425 °C vorgeheizter Kohle-Slurry ohne Katalysator mit Wasserstoff im Rohrreaktor bei 425-450 °C und 100-170 bar. Es wird Wasserstoff-Donor Solvent zur Slurry Herstellung verwendet. Nach dem Prozess werden die Produkte aufgetrennt, das Wasserstoff-Donor Solvent bei 370 °C und 110 bar über einen Festbettreaktor (Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudiert) rehydriert und wieder zur Slurry Herstellung eingesetzt [21].

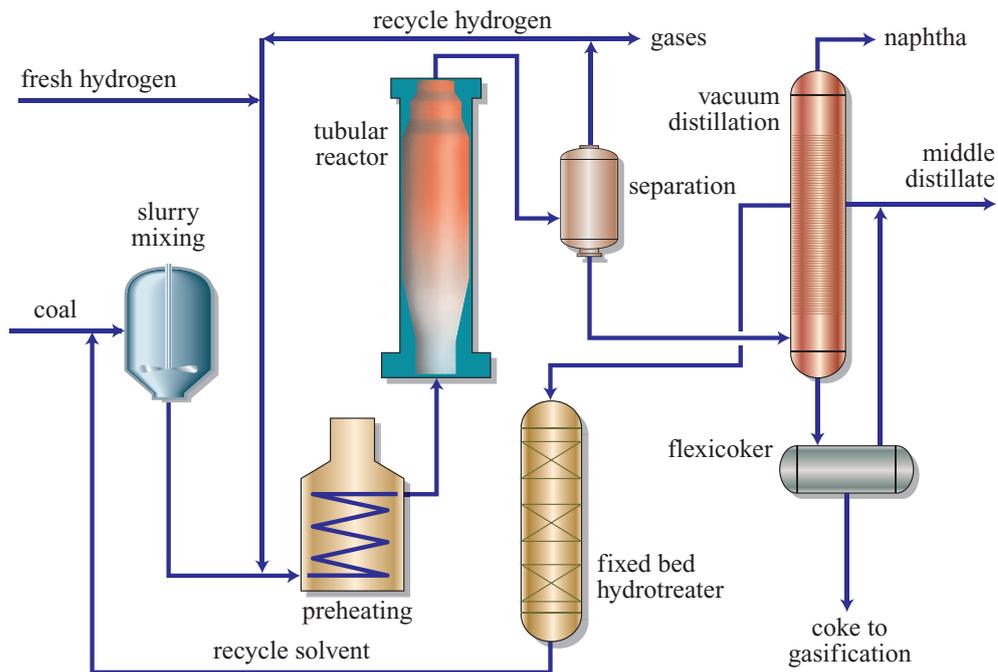


Abbildung 3.18: Schema EDS Prozess [54]

### Conoco Zinc Chloride Process

Der Conoco Zinc Chloride Prozess wurde in den USA von Conoco entwickelt. Dieser Prozess unterscheidet sich grundsätzlich von den anderen DCL Prozessen, weil als Katalysator große Mengen ZnCl<sub>2</sub> Schmelze verwendet wird. Dieser Katalysator muss mit HCl regeneriert werden.

Beim Conoco Zinc Chloride Prozess reagiert vorgeheizter Kohle-Slurry mit ZnCl<sub>2</sub> Schmelze als Katalysator und Wasserstoff im Rohrreaktor bei 350-440 °C und 100-

300 bar. Es wird Recycle-Öl als Wasserstoff-Donor Solvent zur Slurry Herstellung verwendet. Nach dem Prozess werden die Produkte aufgetrennt. Der Prozess wurde wegen der aufwendigen Katalysatorregenerierung und Korrosionsproblemen nicht über den  $1 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Maßstab verfolgt [121].

### 3.6.2 Zweistufige Technologien (two-Stage)

#### CTSL (Catalytic Two-Stage Liquefaction)

Der CTSL Prozess wurde in den USA von DOE und HRI, jetzt HTI, basierend auf den H-Coal Prozess entwickelt und stellt einen sehr aktuellen und relevanten Prozess dar. Mit diesem Prozess wurde die  $6 \text{ t}_{\text{Kohle}}/\text{d}$  Kohleverflüssigungsanlage in Wilsonville, AL, USA betrieben. Der CTSL Prozess ist vor dem Close Coupled Integrated Two Stage Liquefaction (CC-ITSL) der am weitesten entwickelte ITSL Prozess. Beim ITSL und CC-ITSL wird die Kohle im ersten Reaktor ohne Katalysator bei hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit aufgelöst und im zweiten Reaktor folgt ein katalytischer Schritt. Beim CTSL Prozess dagegen sind beide Reaktoren mit Katalysator versehen. In der Regel werden zwei Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren (Ebullated-Bed Reactor) eingesetzt. Im CTSL Prozess ist die Temperatur in Reaktor 1 niedriger als in Reaktor 2. Beim ITSL Prozess ist das umgekehrt. Durch die niedrigere Temperatur in der ersten Reaktorstufe ist die Depolymerisation der Kohle langsamer und entstehende Produkte können leichter stabilisiert werden. Wird zu schnell depolymerisiert (hohe Temperatur), kann die große Menge an entstehenden Radikalen nicht mit Wasserstoff stabilisiert werden, und es kann zu Repolymerisation und zur Bildung schwerer Produkte und Teere kommen.

Beim CTSL Prozess [Abbildung 3.19](#) reagiert im ersten Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor (Ebullated-Bed Reactor) vorgeheizter Kohle-Slurry mit Fe oder Mo Katalysator (dispers oder extrudiert) und Wasserstoff bei  $400\text{-}410^\circ\text{C}$  und 170 bar.

Im zweiten Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor befindet sich extrudierter Katalysator bei  $430\text{-}440^\circ\text{C}$  und 170 bar. Restliche Feststoffe werden nach dem zweiten Reaktor abgetrennt und Recycle-Öl zur Slurry Herstellung rückgeführt. Eine Möglichkeit zur

Abtrennung des restlichen Feststoffs ist der Kerr-McGee Critical Solvent De-ashing (CSD) Prozess der auch als ROSE Prozess bekannt ist.

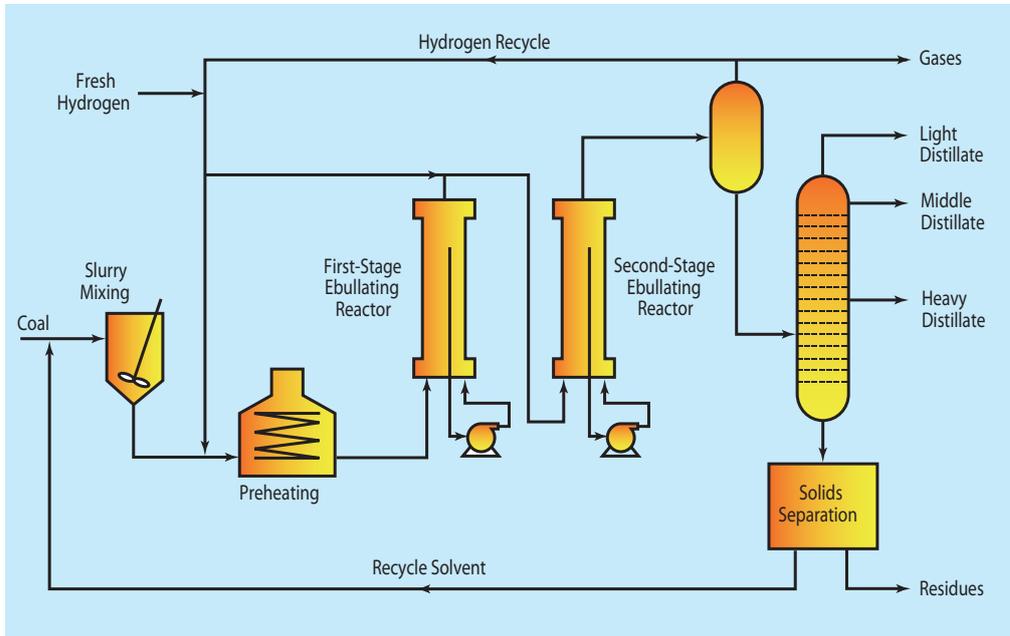


Abbildung 3.19: Schema CTSL Prozess [111]

### CMSL (Catalytic Multi-Stage Liquefaction)

Der CTSL Prozess wurde in den USA von DOE und HRI, jetzt HTI, basierend auf den H-Coal Prozess entwickelt und stellt einen der am weitesten entwickelten Prozesse dar. Der CMSL Prozess entspricht dem CTSL Prozess mit dem Unterschied, dass die Kohle Depolymerisation nicht im ersten Reaktor, sondern in mehreren Reaktoren in Serie stattfindet. Über verschiedene Temperaturstufen in den einzelnen Reaktoren kann der Depolymerisationsschritt besser kontrolliert werden. Es gilt jedoch stets  $T_{\text{Reaktor}}(n) < T_{\text{Reaktor}}(n + 1)$  [45, 54].

### LSE (Liquid Solvent Extraction)

Der LSE Prozess wurde von der British Coal Corporation, UK entwickelt. Mit diesem Prozess wurde eine 2,5 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Point of Ayr, Nord Wales, UK von 1973 bis 1995 betrieben.

Beim LSE Prozess [Abbildung 3.20](#) reagiert vorgeheizter Kohle-Slurry ohne Katalysator in zwei oder mehreren Continuous Stirred Tank Reactors (CSTR) oder Rührreaktoren in Serie zur Depolymerisation der Kohle bei 410-440 °C und 10-20 bar für 50 min. Im Depolymerisationsschritt kommt sämtlicher Wasserstoff aus einem Wasserstoff-Donor Solvent. Es wird kein zusätzlicher Wasserstoff zugesetzt. Das dabei entstehende Produkt wird gekühlt und im Plattenfilter gefiltert, wobei der entstehende Filterkuchen mit leichten Ölen gewaschen und vakuumgetrocknet wird.

Das flüssige Produkt wird destillativ in leichte und schwere Produktteile getrennt. Die schweren Produktteile werden zwei Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren zugeführt und bei 400-440 °C und bis zu 200 bar in Anwesenheit eines Katalysators aufgearbeitet [[21](#), [54](#), [108](#), [111](#)].

### BCL (Brown Coal Liquefaction)

Der BCL Prozess stammt aus Japan von NEDO und stellt ebenfalls einen aktuellen und relevanten Prozess dar. Mit diesem Prozess wurde die 50 t<sub>Kohle</sub>/d Braunkohleverflüssigungsanlage in Australien betrieben. 1999 wurde von Indonesien eine Machbarkeitsstudie zur Verflüssigung von Sumatra, Banco Kohle an NEDO auf Basis des BCL Prozesses in Auftrag gegeben. Die Zusammenarbeit ging bis jetzt nicht über die Machbarkeitsstudie hinaus [[21](#)].

Beim BCL Prozess [Abbildung 3.21](#) reagiert vorgeheizter Kohle-Slurry mit Fe (Limonit) und Wasserstoff im Rohrreaktor bei 430-460 °C und 150 bar. Der hohe Wassergehalt der Braunkohle, in diesem Fall bis zu 60%, wird thermisch ausgetrieben. Recycle-Öl dient als Träger Solvent zur Slurry Herstellung. Das flüssige Produkt wird destillativ aufgetrennt; das Sumpfprodukt wird entascht und in einem zweiten Reaktor weiter hydriert [[21](#)].

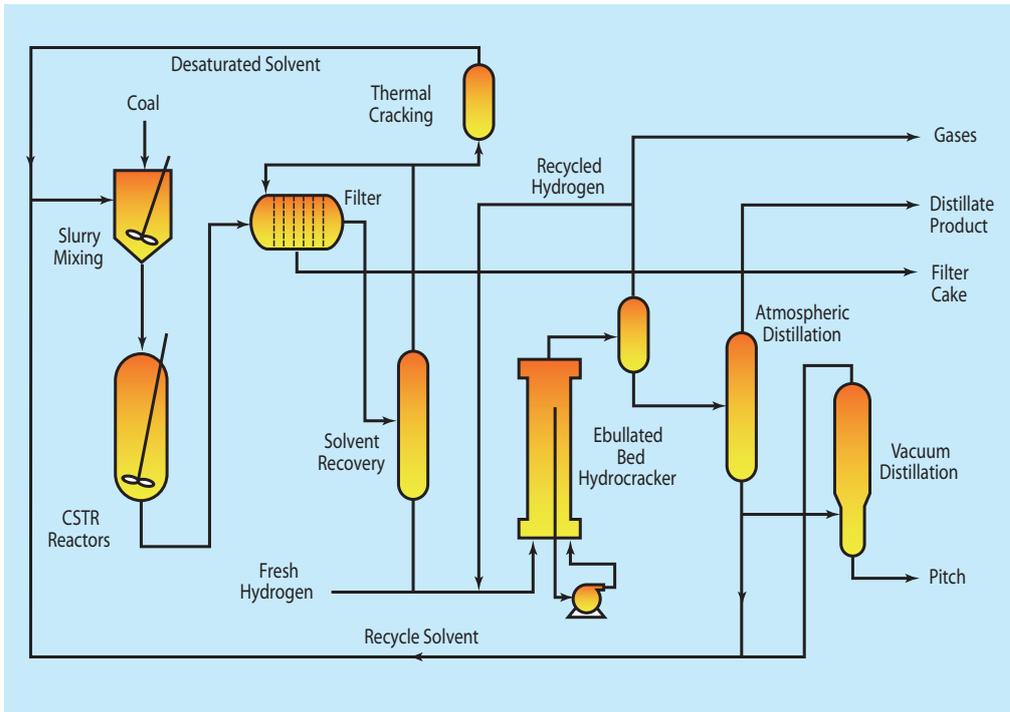


Abbildung 3.20: Schema LSE Prozess [111]

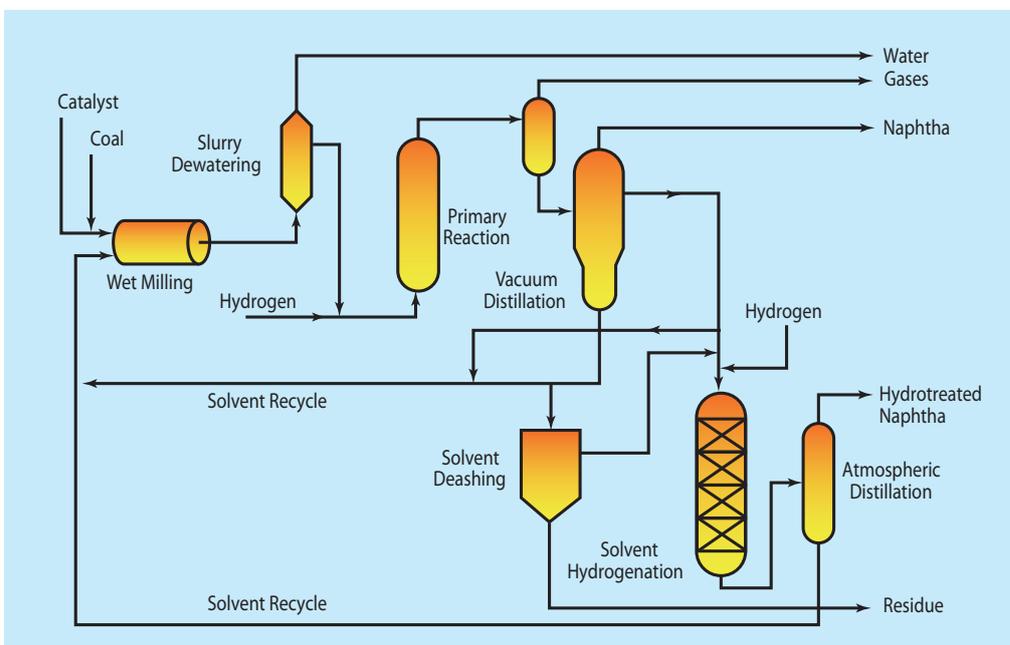


Abbildung 3.21: Schema BCL Prozess [111]

### CSF (Consol Synthetic Fuel)

Der CSF Prozess wurde in den USA entwickelt. Mit diesem Prozess wurde die 20 t<sub>Kohle</sub>/d Kohleverflüssigungsanlage in Cresap, WV, USA betrieben.

Beim CSF Prozess reagiert auf 370 °C vorgeheizter Kohle-Slurry ohne Katalysator mit Wasserstoff im Rotating Disc Contactor (RDC) bei 405 °C und 10-35 bar. Es wird Wasserstoff-Donor Solvent zur Slurry Herstellung verwendet. Nach dem ersten Reaktor wird die noch heiße und unter Druck stehende Flüssigkeit einem Settler zugeführt, um unreaktierte Reste zu entfernen. Das flüssige Kohleextrakt wird in einem weiteren Reaktor katalytisch hydriert und so Produkt und Wasserstoff-Donor Solvent gewonnen [24, 105, 121].

### ITSL Lummus (Integrated Catalytic Two-Stage Liquefaction)

Der ITSL Prozess wurde in den USA von Lummus entwickelt. Der ITSL Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass der Depolymerisationsschritt und der Upgrading Schritt getrennt voneinander geführt werden. Im ersten Schritt konnte so die Verweilzeit auf einige Minuten verringert werden. Restkohle wird nach dem ersten Schritt abgetrennt und das Produkt dann in einem zweiten Schritt hydriert und "upgegradet". Der ITSL Prozess der Firma Lummus war einer der ersten Prozesse, gefolgt von vielen anderen wie CCLP von Chevron, ITSL von Kerr-McGee oder CC-TSL von Amoco Oil. Der Unterschied zum technisch weiter entwickelten CTSL Prozess ist, dass bei ITSL die Temperatur im ersten Reaktor höher als im zweiten Reaktor ist. Durch die hohe Temperatur bei der Depolymerisation erfolgen sehr schnelle "Cracking" Reaktionen, die oft nicht schnell genug stabilisiert werden können und so zu schwereren Produkten führen. Ein weiterer Unterschied zwischen CTSL und ITSL ist, dass bei CTSL beide Reaktoren mit Katalysator betrieben werden.

Beim ITSL Prozess reagiert im Depolymerisationsschritt vorgeheizter Kohle-Slurry mit Wasserstoff bei 430-450 °C und 90-150 bar für nur wenige Minuten im Rohrreaktor. Reststoffe werden nach dem ersten Reaktor abgetrennt.

Im zweiten Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor wird bei 390-400 °C und 170 bar mit extrudiertem Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator schweres Produkt weiter aufgearbeitet [54, 121].

### CCLP (Chevron Coal Liquefaction)

Der Chevron Coal Liquefaction (CCLP) Prozess wurde in den USA entwickelt. Es handelt sich dabei um einen CC-ITSL Prozess, der eine Weiterentwicklung des ITSL Prozesses ist. Die Weiterentwicklung ist, dass der Schritt der Entaschung erst nach den beiden Reaktoren stattfindet. Die Reaktoren sind sozusagen "Close-Coupled" [122], siehe [Abbildung 3.22](#).

Beim CCLP Prozess reagiert im Depolymerisationsschritt auf 320 °C vorgeheizter Kohle-Slurry mit Wasserstoff bei 425-455 °C und 100-170 bar ohne Katalysator für 15-60 min im Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor.

Im zweiten Reaktor, einem Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor oder Festbettreaktor, befindet sich extrudierter Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator bei 340-400 °C und 100-170 bar. Feststoffreste werden, wie für CC-ITSL Prozesse üblich, erst nach diesem Reaktor entfernt [122, 123].

### ITSL Kerr-McGee (Integrated Catalytic Two-Stage Liquefaction)

Der ITSL Kerr-McGee Prozess wurde in den USA von der Firma Kerr-McGee entwickelt. Dieselbe Firma hat den CSD Prozess zur Abscheidung von Asche und Restkohle in der Kohleverflüssigungsanlage in Wilsonville, AB, USA implementiert. Es handelt sich dabei um einen ITSL Prozess, der erst in einer PDU und dann mit der Anlage in Wilsonville getestet wurde [122].

### Mitsubishi Solvolysis

Der Mitsubishi Solvolysis Prozess wurde in Japan entwickelt. Es handelt sich um einen ITSL Prozess mit einem Depolymerisationsreaktor und einem Hydrierreaktor.

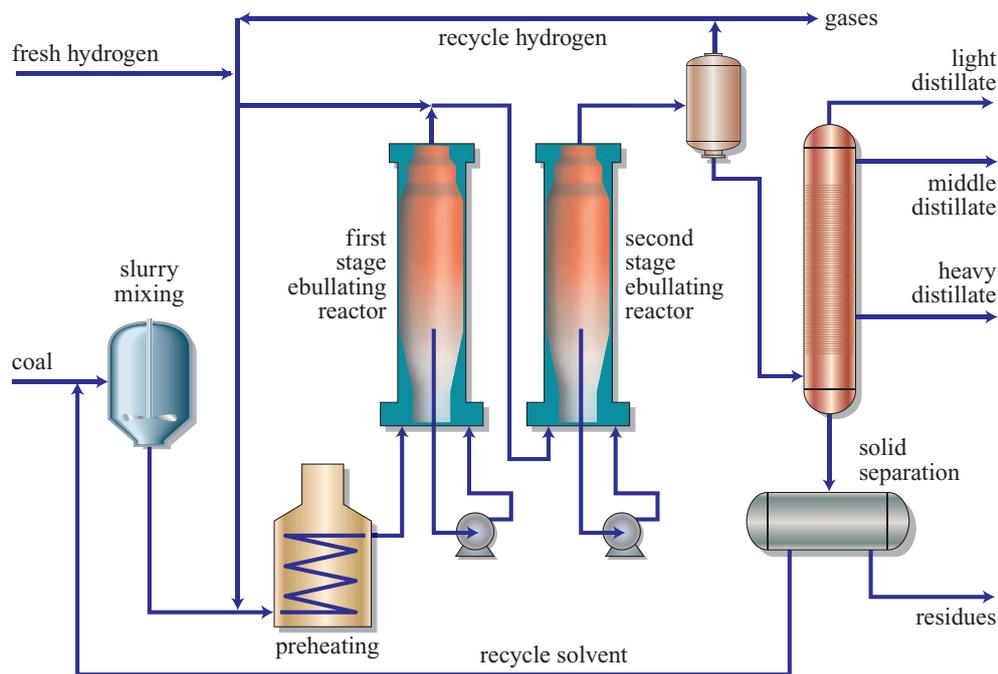


Abbildung 3.22: Schema Close-Coupled ITSL Prozess [54]

Bei diesem Prozess reagiert im Depolymerisationsschritt auf 320 °C vorgeheizter Kohle-Slurry bei 430-440 °C und 15 bar ohne Wasserstoff und Katalysator für 5-10 min. Danach werden Feststoffe und Asche abgeschieden, was ein Kennzeichen von ITSL Prozessen ist und sie von CC-ITSL Prozessen unterscheidet. Für die Feststoffabscheidung wird CSD Technologie verwendet.

Im zweiten Reaktor, einem Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor, befindet sich extrudierter Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator bei 360-430 °C und 150 bar [122].

### CC-TSL Amoco (Close-Coupled Two-Stage Liquefaction)

Der CCLP Prozess wurde in den USA von Amoco Oil entwickelt. Es handelt sich um einen CC-ITSL Prozess mit einem Depolymerisationsreaktor und einem Hydrierreaktor. Der Prozess ist mit dem Lummus ITSL Prozess vergleichbar. Jedoch führte Amoco keine Feststoffabscheidung durch. Das Interesse von Amoco beschränkte sich lediglich auf Katalysatorentwicklung und Katalysator aging [122].

## Pyrosol

Der Pyrosol Prozess wurde in Deutschland von den Saarbergwerken ab 1974 entwickelt. Es handelte sich erst um einen einstufigen Prozess der dann zweistufig geführt wurde. Die Besonderheit dieses Prozesses ist der "Hydrocoker", der den zweiten Reaktionsschritt darstellt. Bei diesem Prozess reagiert im Depolymerisationsschritt vorgeheizter Kohle-Slurry in zwei in Serie geschalteten Reaktoren bei 440 °C und 200 bar mit Wasserstoff und Fe (RedMud) Wegwerf-Katalysator. Eine Besonderheit dieses Prozesses ist, dass fester Rückstand nach dem Reaktor einem Hydrocoker zugeführt wird, um weiteres Anmaischöl zu erzeugen. [50, 122].

## SGE (Supercritical Gas Extraction)

Der SGE Prozess wurde im UK von der British Coal Corporation entwickelt. Bei diesem Prozess wird Kohle mit verschiedenen überkritischen, aus dem Prozess generierten, Fluiden bei 425-450 °C und 150-200 bar extrahiert. Die Produkte wurden durch Entspannen des überkritischen Fluids gewonnen [50, 118, 122].

## Shenhua Process

Die einzige kommerzielle Anlage zur DCL mit einer Kapazität von 1 Mt/d flüssige Produkte in Majiata, Ordos City, Innere Mongolei, China arbeitet mit diesem Prozess. 1997 gab China an HTI eine Machbarkeitsstudie für die Verflüssigung von Shaanxi Shenhua Kohle mit dem HTI-Coal Prozess in Auftrag [21, 93]. Der HTI-Coal Prozess wurde auf Basis des H-Coal Prozesses und den Erfahrungen der Firma Axens mit diesem Prozess entwickelt. Resultierend auf der Machbarkeitsstudie wurde die Technologie von HTI für die Shenhua Group lizenziert. Die Technologie wurde in China leicht modifiziert. Die Firma Axens stellt die Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren und andere Prozess Units zur Verfügung [17].

Der Shenhua Prozess ist ein CTSL Prozess - siehe [Abbildung 3.23](#) - mit zwei Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren und einem Festbett In-line Hydrotreater. Im ersten Reaktor reagiert vorgeheizter Kohle-Slurry mit Fe (GelCat) und Wasserstoff im Rohrreaktor bei 400-420 °C und 170 bar. Für die Slurry Herstellung wird ein Recycle-Öl aus dem

Prozess verwendet. Durch die niedrige Temperatur im Reaktor ist der Depolymerisationsschritt besser zu kontrollieren und Bruchfragmente können besser stabilisiert werden. Optional kann nach dem ersten Reaktor Feststoff und Flüssigkeit voneinander getrennt werden.

Der zweite Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor ist mit extrudiertem Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator gefüllt und wird bei 420-460 °C und 170 bar betrieben. Produkte können einem weiteren Hydrotreater mit Festbett zugeführt werden [21, 44, 54, 57, 93]

Informationen zum HTI-GelCat sind kaum vorhanden. Zusammengetragene Informationen wurden in [Unterabschnitt 3.4.4/Eisenkatalysatoren](#) dokumentiert.

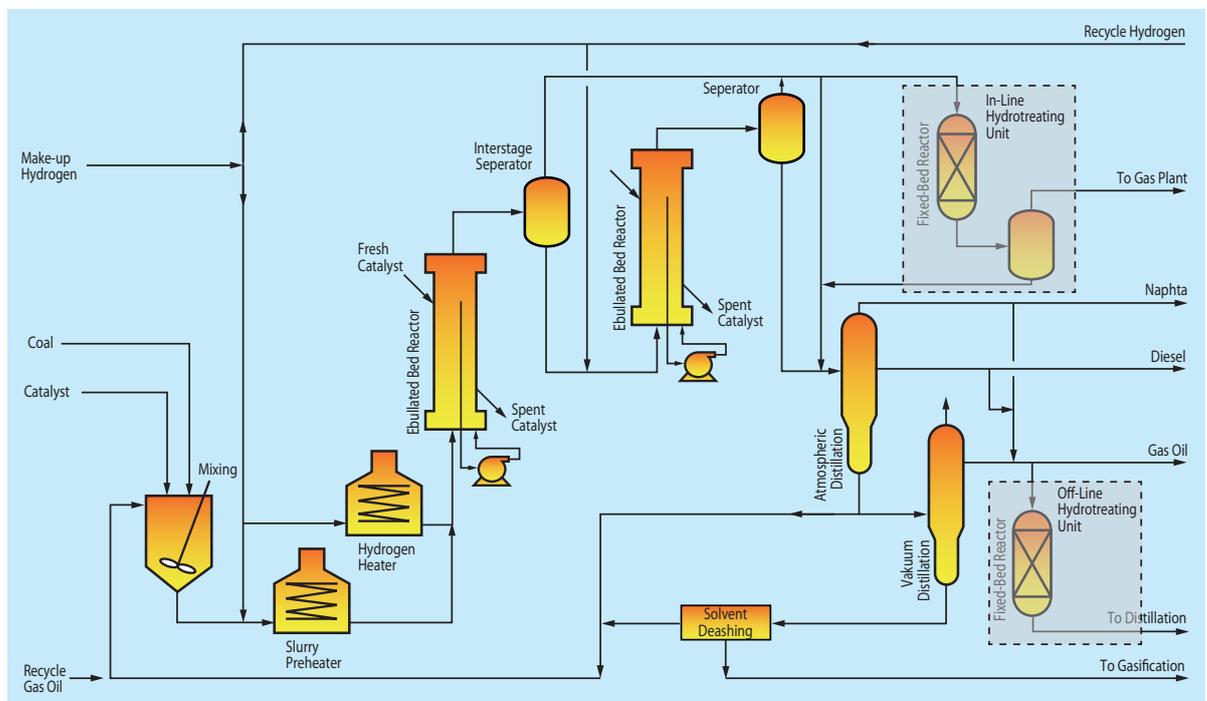


Abbildung 3.23: Schema HTI-Coal Prozess [44]

---

## 4 Direkte

# Pyrolysekohleverflüssigung (PCL)

---

In dieser PhD Arbeit wird eine Möglichkeit zur Verflüssigung von Pyrolysekohle gesucht. Nach Erarbeitung der Grundlagen folgt hier die Untersuchung der Verflüssigung von Pyrolysekohle. Für die wissenschaftliche Untersuchung der direkten PCL wurden Pyrolysekohle aus zwei verschiedenen Anlagen verwendet. Zum einen wurde eine Pyrolysekohle-Mischprobe aus Batch Experimenten der PDU in Grambach, Graz und zum anderen Pyrolysekohle "BCH1" vom 20.02.2013 aus der bioCRACK Pilotanlage, Schwechat, Wien untersucht.

Sämtliche Pyrolysekohle, die für die PCL Verwendung findet, wird vorher mit Hexan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, um die Restölfeuchte zu entfernen. Etwas Hexan Rückstände werden im Trockenschrank unter Vakuum entfernt. Es sollen ausschließlich Feststoffe eingesetzt werden, sodass Fehler bezüglich Pyrolysekohleverflüssigungsgrad (Conversion) ausgeschlossen werden können.

### 4.1 Rohstoff Pyrolysekohle

Die Pyrolysekohle entsteht durch komplexe Reaktionen bei der FPP von Biomasse wie Fichtenholz bei Temperaturen bis 390 °C in einem Wärmeträgeröl. Bei der Produktion von Biotreibstoffen durch Pyrolyse ist Pyrolysekohle ein unerwünschtes Nebenprodukt, das die Ausbeute an flüssigen Produkten vermindert. Abhängig von

den Bedingungen fallen der FPP, bezogen auf die eingesetzte Biomasse, 20-60 wt% feste Pyrolysekohle, an.

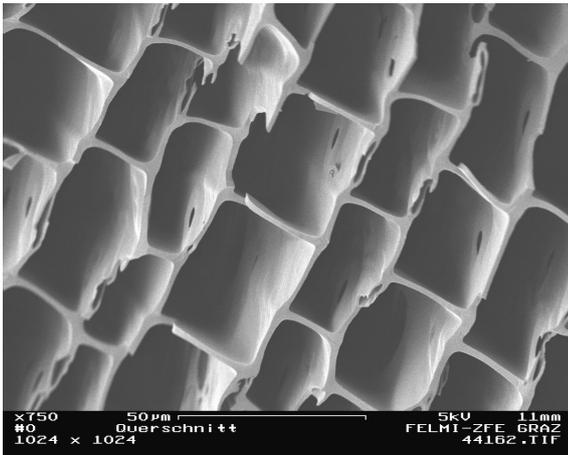


Abbildung 4.1: Extrahierte Pyrolysekohle

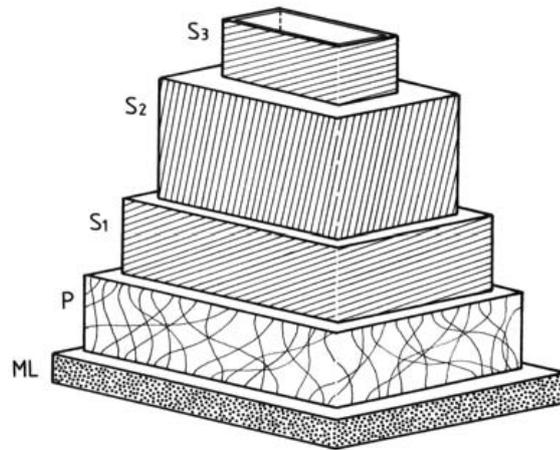
Generell ist von Wechselwirkungen zwischen Wärmeträgeröl und der Biomasse auszugehen. Demnach spielt das Wärmeträgermedium für die Pyrolyse eine wichtige Rolle. Einsetzbar sind n-Alkane, Aliphaten bis hin zu Aromaten. Je nach eingesetztem Wärmeträgermedium kann auch fossiler Kohlenstoff an den Grenzflächen der biogenen Pyrolysekohle abgeschieden werden. Dieses sogenannte Verkohlen des Wärmeträgermediums ist unerwünscht, da es einerseits einen Verlust von Wärmeträgeröl darstellt und andererseits die biogene Pyrolysekohle mit fossilen Komponenten anreichert.

In der Arbeit von [7] wurden Fichtenholzwürfel mit 10 mm Seitenlänge pyrolysiert und im Raster Elektronen Mikroskopie (REM) untersucht, siehe [Abbildung 4.2 \(a\)](#). Ferner ist in (b) der Schematische Aufbau einer Holzzelle illustriert.

In der Abbildung (b) steht; (ML) für Middle Lamella (Mittellamelle), welche als Gerüst der Zellen fungiert, (P) für Primary Wall (Primärwand) bestehend aus Zellu-



(a) REM Bild eines Pyrolysekohlewürfels [7]



(b) Schematischer Aufbau einer Holzzelle [10]

Abbildung 4.2: Holzzellen als REM Aufnahme von Pyrolysekohle und in schematischer Darstellung

lose Fibrillen und der (S) Secondary Wall (Sekundärwand) aus drei Unterschichten, hauptsächlich bestehend aus Hemizellulose und Zellulose. Die Verteilung von Lignin, Zellulose und Hemizellulose variiert stark zwischen den verschiedenen Schichten und ist auch vom sogenannten frühen Holz und späten Holz (Jahresringe) abhängig. Laut [10] sind im Nahbereich der (ML) 50-60 % und in den Ecken der (ML) gar 85-100 % Lignin zu finden, während (S) nur zu 22 % aus Lignin besteht.

Vergleicht man [Abbildung 4.2](#) (a) mit dem Holzzellenaufbau (b), ist zu erkennen, dass die Zellen nach der Pyrolyse hohl sind und nur noch aus (ML) bestehen. Da die (ML) ein Zellteil ist, in dem Lignin angereichert vorkommt, ist davon auszugehen, dass die Pyrolysekohle zu großen Teilen aus Lignin besteht. Durch die thermische Belastung bei der FPP und Wechselwirkungen zwischen Trägermedium und Biomasse liegt das Lignin in der Pyrolysekohle in einer modifizierten Form und nicht in seiner Urform vor [7].

Lignin sorgt für die Verbindung von Hemizellulose und Zellulose und somit für Stabilität in der Holzstruktur. Die häufigsten Bausteine des Lignins, welches ein Biopolymer ist, sind Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol [Abbildung 4.3](#). Die Struktur und die Zusammensetzung hängen dabei von der Art des Holzes ab.

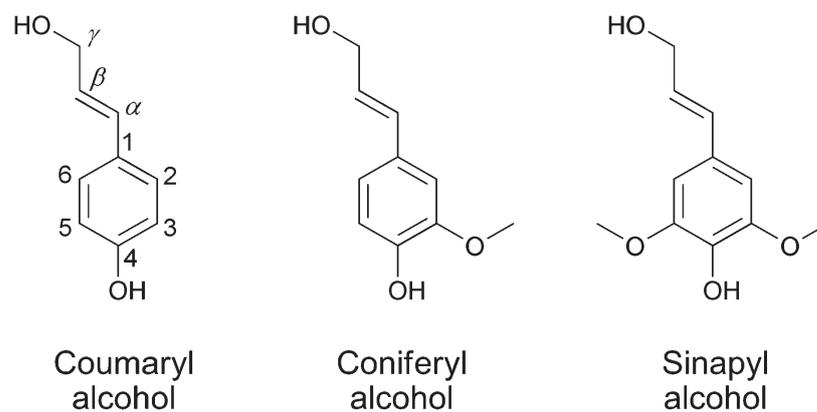


Abbildung 4.3: Die häufigsten Ligninbausteine [9, 124]

Gebildet wird Lignin durch die radikalische Polymerisation der einzelnen Bausteine. Dabei werden diese zu einem ungeordneten, nichtlinearen Polymer mit vielen Seitengruppen vernetzt [10]. Fichtenholz Lignin weist nach [124] die chemische Formel  $\text{CH}_{1,18}\text{O}_{0,42}$  auf.

Abbildung 4.4 zeigt eine Beispielstruktur für Lignin und häufige Bindungen, die die Monomere vernetzen. Etwa 80 % der primären Vernetzungen basieren auf Ether Bindungen. Die häufigsten Ether Bindungen sind die  $\beta - O - 4$  Bindung (Weichholz: 39 % bis 48 %, Hartholz: 32 % bis 37 %) gefolgt von der  $\alpha - O - 4$  Bindung (Weichholz: 11 % bis 16 %, Hartholz: 28 % bis 32 %) [9]. Die Stärke der Bindungen nimmt in folgender Reihenfolge zu:  $\alpha - O - 4 < \beta - O - 4 < 4 - O - 5$ . Die stärkste Ether Bindung ist somit die  $4 - O - 5$  Bindung (Weichholz: 7 %, Hartholz: 2 %). Die C-C Bindung wie  $\alpha - 1$  oder  $5' - 5$  haben verglichen zur  $\beta - O - 4$  Bindung eine um etwa 100 und 200 kJ/mol höhere Bindungsdissoziationsenergie. Demnach ist die Spaltung von  $\alpha - O - 4$  und  $\beta - O - 4$  Bindungen energetisch zu bevorzugen [125]. Deshalb depolymerisiert die Ligninstruktur an besagten Bindungen zuerst. Bruchstücke können weiter "upgegradet" werden.

Ein Überblick über mögliche "Upgrading" Reaktionen wird in [Abbildung 4.83](#) gegeben.

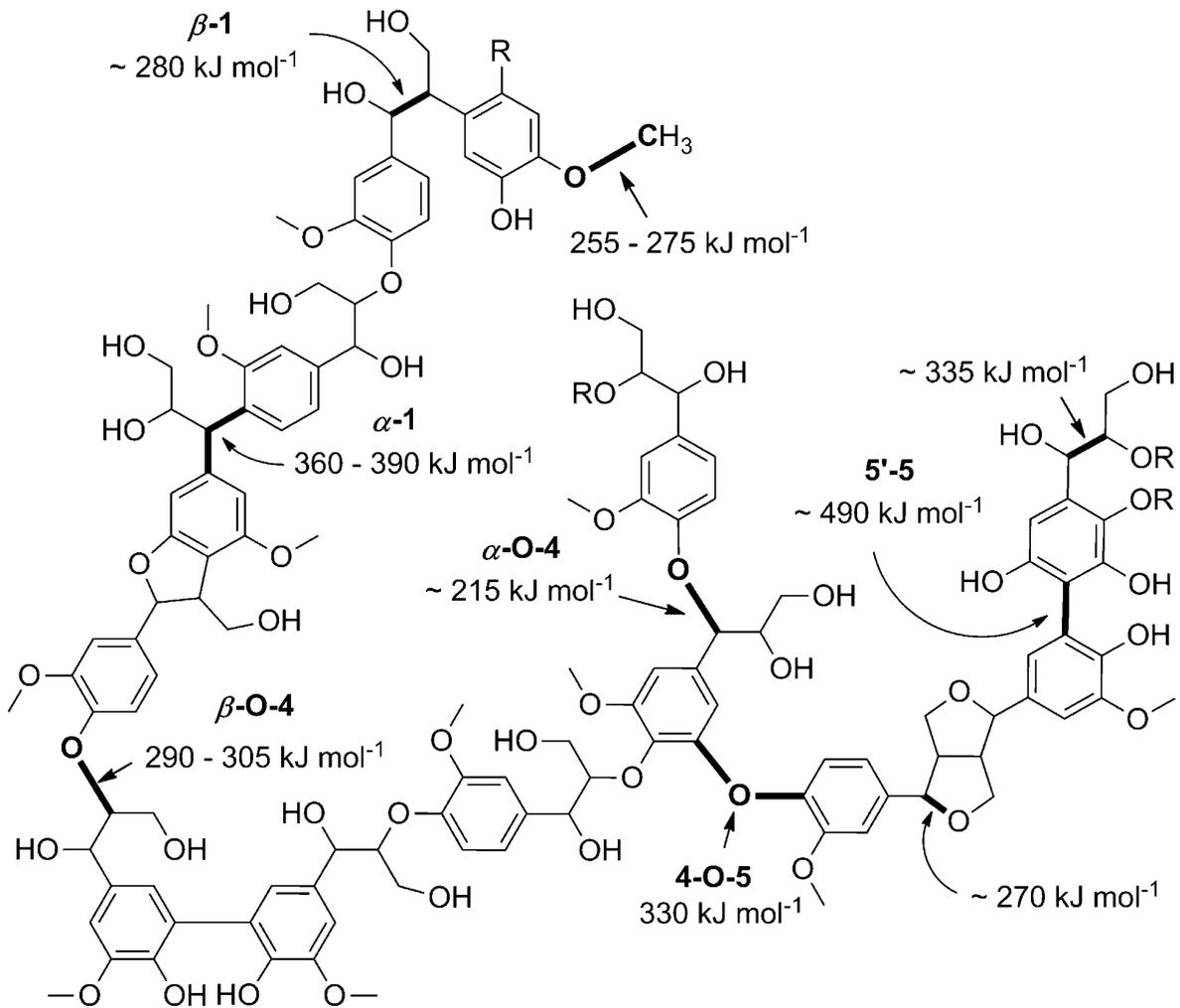
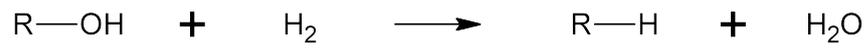


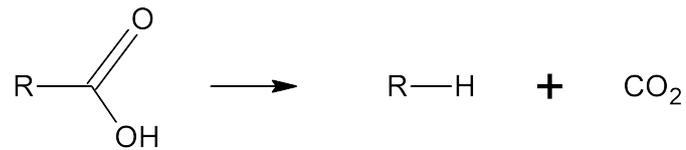
Abbildung 4.4: Ligninstruktur und die häufigsten Bindungen und ihre Dissoziationsenergie [125]



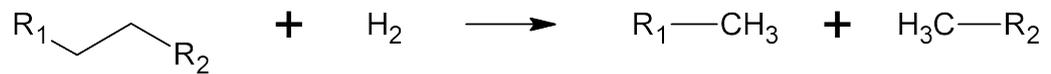
(a) Hydrodeoxygenierung



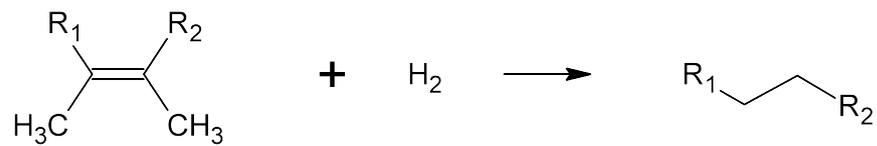
(b) Decarbonylierung



(c) Decarboxylierung



(d) Hydrocracking



(e) Hydrierung

Abbildung 4.5: Überblick über Upgradingreaktionen [126]

## 4.2 Charakterisierung von Pyrolysekohle

### 4.2.1 Elementarzusammensetzung

**Tabelle 4.1** zeigt einen Vergleich der Elementarzusammensetzung von Fichtenholz-lignin, Fichtenholz und Pyrolysekohle. Es ist zu erkennen, dass Pyrolysekohle den höchsten Kohlenstoffanteil, gefolgt von Fichtenholzlignin, besitzt. Der Sauerstoffanteil nimmt in der Reihenfolge Fichtenholz > Fichtenholzlignin > Pyrolysekohle ab. Der Zellkern ist der Ort in der Holzzelle, in der Zellulose und Hemizellulose und deshalb auch der Sauerstoff verstärkt vorkommen. Durch die FPP kann ein großer Teil des Sauerstoffs aus dem Holz entfernt werden. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit **Abbildung 4.2** (a), die Zellen der Pyrolysekohle ohne Zellkern zeigt. Der Sauerstoffgehalt der Pyrolysekohle ist kleiner als der im Lignin, das bedeutet, dass die FPP für den Sauerstoffabtrag im Lignin verantwortlich ist.

**Tabelle 4.1:** Elementarzusammensetzungen in %wt

Element	Fichtenholzlignin [124]	Fichtenholz	Pyrolysekohle 350 °C
C	62,3	46,8	74,5
H	5,7	6,6	5,2
O	32,0	46,5	20,1
N		0,1	0,2

Betrachtet man die elementare Zusammensetzung für verschiedene Pyrolysetemperaturen, lässt sich ein Bereich für C, H, N, und O festlegen, siehe **Tabelle 4.4**. Während Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen um bis zu 11 % variieren, bleibt der Wasserstoffanteil nahezu konstant.

**Tabelle 4.2:** Elementarzusammensetzungsbereich von Pyrolysekohle

Element	C	H	O	N
%wt	70-80	4,5-5,4	14-25	0,1-0,3

Vergleicht man verschiedene Brennstoffe bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung "Ultimate Analysis" und der thermogravimetrischen Analyse (TGA) "Proximate Analysis" in [Tabelle 4.3](#), ist ersichtlich, dass Pyrolysekohle Ähnlichkeit mit Lignit, also Braunkohle, hat. Bei der Thermogravimetrische Analyse (TGA) steht (M) für Moisture (Feuchte), (d.b.) für dry-basis (auf trockener Basis), (V) für Volatiles (flüchtige Stoffe) und ( $C_{\text{fix}}$ ) für Fixed-Carbon (Restkohlenstoff). Die Werte für Volatiles und Fixed-Carbon sowie C und H sind nahezu ident. Nur der Aschegehalt, O und S Anteil sind verschieden. Demnach lässt sich die Pyrolysekohle mit getrockneter Braunkohle vergleichen.

Tabelle 4.3: Elementarzusammensetzung verschiedener Energieträger

	Proximate analysis (wt%) [127]				Ultimate analysis (wt%) [21]					H:C
	M	Ash <sub>d.b.</sub>	V <sub>d.b.</sub>	$C_{\text{fix}}$ d.b.	C	H	O	S	N	
<b>Anthracite</b> [21, 127]	0,2	8,5	2,7	88,8	93,0	3,1	2,4	0,7	0,8	0,4
<b>Lignite</b> [21, 127]	7,6	8,5	39,8	51,6	78,1	5,5	10,0	5,3	1,2	0,8
<b>Pyrolysis Char</b>	0,5	1,7	40,7	57,6	74,5	5,2	20,1	0,0	0,2	0,8
<b>Biomass Spruce</b>	0,4	0,7	72,2	27,1	47,0	6,4	46,5	0,0	0,1	1,6
<b>Crude oil</b> [21]					86,0	11,2	0,6	1,6	0,5	1,6
<b>Gasoline</b> [21]					85,0	14,9	0,0	0,1	0,0	2,1

#### 4.2.2 Biogener Kohlenstoffanteil ( $^{14}\text{C}$ -Analyse)

Über eine  $^{14}\text{C}$ -Methode wurde der biogene Kohlenstoffanteil in der Pyrolysekohle mit dem gesamten Kohlenstoffanteil in [Abbildung 4.6](#) korreliert. Dazu wurden Daten der Pyrolysekohle aus der BSU, PDU und der PSU herangezogen. Auf der Ordinate ist der gesamte elementare Kohlenstoffgehalt der Pyrolysekohlen und auf der Abszisse der, über  $^{14}\text{C}$  bestimmte, biogene Kohlenstoffanteil der Pyrolysekohlen aufgetragen. Jede Pyrolysekohle entspricht so einem Punkt im Diagramm. Den Punkten wurde, je nach Versuchstemperatur, eine Farbe zugewiesen. Blau für die Pyrolyse bei geringer Temperatur (350 °C), rot für Pyrolyse bei hoher Temperatur (400 °C).

Es ist zu erkennen, dass, je höher der gesamte Kohlenstoffgehalt (biogen und fossil) einer Pyrolysekohleprobe ist, desto geringer der biogene Kohlenstoffanteil dieser

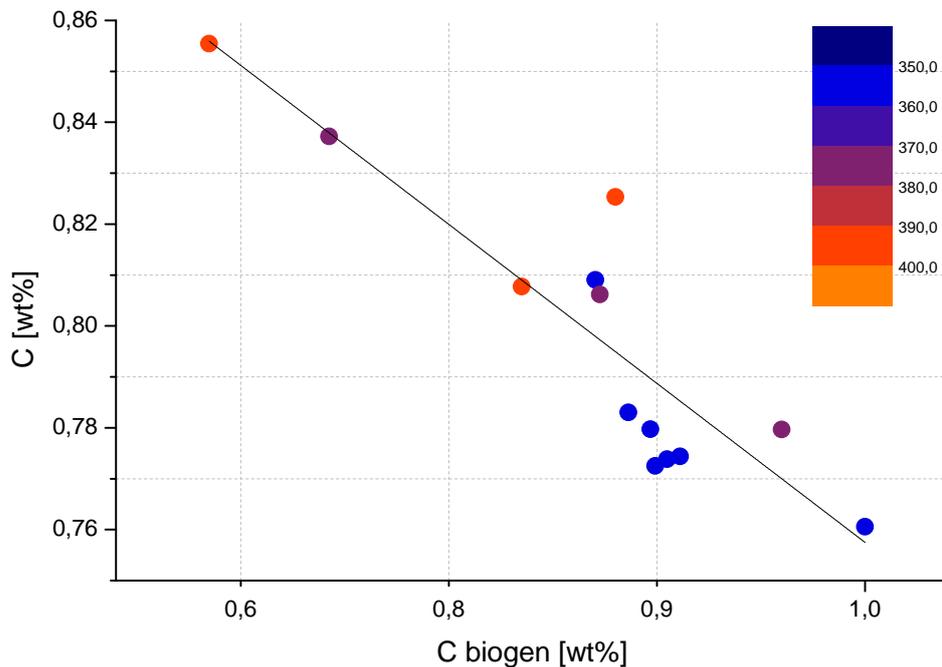


Abbildung 4.6: Biogener Kohlenstoffanteil der Pyrolysekohle

Probe ist. Das lässt sich durch eine lineare Regression mit einer Standardabweichung von <4 % darstellen, siehe Gleichung 4.1. Somit kann über eine Elementaranalyse der gesamte Kohlenstoffgehalt bestimmt und der biogene Kohlenstoffgehalt über Gleichung 4.1 berechnet werden.

$$C[\text{wt}\%] = -0,25 * C_{\text{biogen}}[\text{wt}\%] + 1,00 \quad (4.1)$$

Ein weiterer Aspekt ist die FPP Temperatur. Es ist in Abbildung 4.6 zu erkennen, dass bei niedrigeren Temperaturen tendenziell Pyrolysekohle mit höherem biogenem Anteil produziert wird als bei hohen Temperaturen. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Temperaturen Teile des Wärmeträgeröls an den Grenzflächen der biogenen Pyrolysekohle verkohlen. Somit verringert sich der biogene Kohlenstoff-Anteil der Pyrolysekohle.

### 4.2.3 Restölgehalt

In der bioCRACK PSU liegt die Pyrolysekohle fein dispergiert im Wärmeträgermedium vor. Die Pyrolysekohle wird durch Sedimentation in Prozessstrom aufkonzentriert und in einer Vollmantel-Schneckenzentrifuge dekantiert. Dabei entsteht restölfeuchte Pyrolysekohle mit 40-60 wt% Ölanteil. Die Pyrolysekohle wird mit einer 1 Liter Soxhlet- Extraktionsapparat [Abbildung 4.7](#)<sup>1,2</sup> mit Hexan extrahiert.

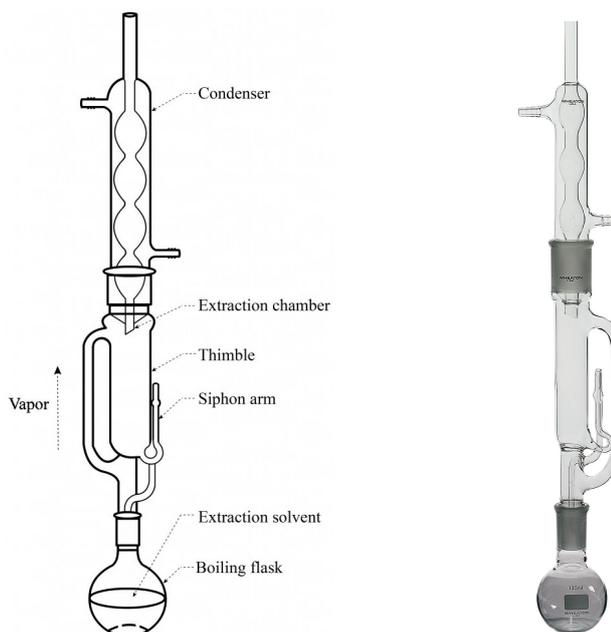


Abbildung 4.7: Soxhlet-Apparatur zur Feststoffextraktion

Die restölfeuchte Pyrolysekohle wird in eine Extraktionshülse aus Zellstoff (Thimble) geladen und eingewogen. Die Hülse wird in die Extraktionskammer eingesetzt, der Rundkolben mit Hexan gefüllt und die Apparatur beheizt. Aufsteigender Hexandampf wird kondensiert und tropft auf das Extraktionsgut, bis der Füllstand über die Siphonhöhe reicht und sämtliches beladenes Extraktionsmittel in den Rundkolben rückgesaugt wird. Dieser Zyklus wiederholt sich, solange die Apparatur beheizt wird. Ist das Extraktionsmittel, das sich in der Extraktionskammer sammelt, klar, ist die Extraktion beendet. Die Extraktionshülse mit dem Extraktionsgut wird getrocknet und ausgewogen und so der Ölgehalt bestimmt.

<sup>1</sup>Bildquelle: <http://technologylodging.com>

<sup>2</sup>Bildquelle: <http://static.coleparmer.com>

Der 1 Liter Maßstab der Extraktionsapparatur und der parallele Betrieb mehrerer Extraktoren ermöglichen es, genügend Pyrolysekohle für die direkte PCL zur Verfügung zu stellen. Die Rückgewinnung des Wärmeträgeröls, das auf der Pyrolysekohle haftet, ist für den bioCRACK Prozess von elementarer Bedeutung, da es einen Produktwert darstellt, der im Prozess nicht verloren gehen darf. Die großtechnische Extraktion einer solchen Pyrolysekohle stellt eine Herausforderung dar. Zur Zeit werden verschiedene Möglichkeiten zur Pyrolysekohleextraktion im Labor der BDI untersucht.

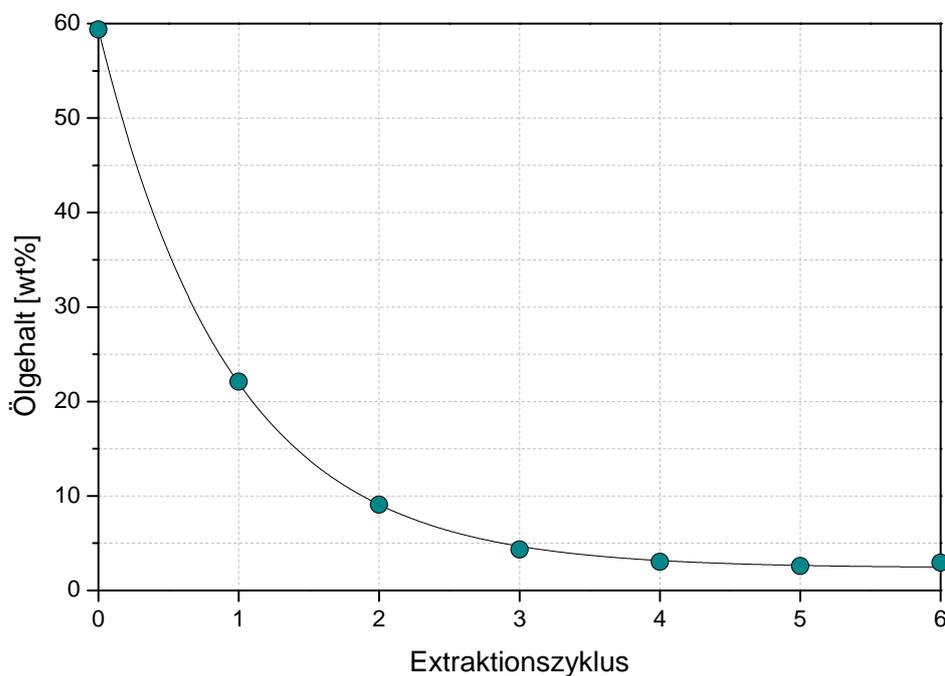


Abbildung 4.8: Mixer-Settler Extraktion von restölfeuchter Pyrolysekohle

Die stufenweise Extraktion im Mixer-Settler Prinzip wurde mit 10 wt% Kohle (ölfrei gerechnet) und 90 wt% Hexan in Labor untersucht. Ein Zyklus besteht dabei aus 30 min rühren und 60 min setteln. Danach wurde das Lösungsmittel abgesaugt, aber nicht filtriert. Der Verlauf des Ölgehalts der Kohle nach dem jeweiligen Extraktionszyklus wurde in [Abbildung 4.8](#) dargestellt. Nach 3 Zyklen konnte die Restölfeuchte von 59 wt% ( $143,3 \text{ g}_{\text{Oil}}/100 \text{ g}_{\text{Kohle}}$ ) um 97% auf  $4,3 \text{ g}_{\text{Oil}}/100 \text{ g}_{\text{Kohle}}$  reduziert werden.

Ein mögliches Konzept für die großtechnische Extraktion auf Basis der Mixer-Settler

Laborversuche ist in [Abbildung 4.9](#) illustriert. Das Konzept sieht 3-4 Extraktionsstufen vor und besticht durch geringen Lösungsmittelverbrauch ob des Gegenstromprinzips. Außerdem sollen wartungsarme statische Settler wie Lamellenabscheider anstatt Filter eingesetzt werden. Die Restlösungsmittelentfernung wird mit Dekanter und Trocknung erfolgen.

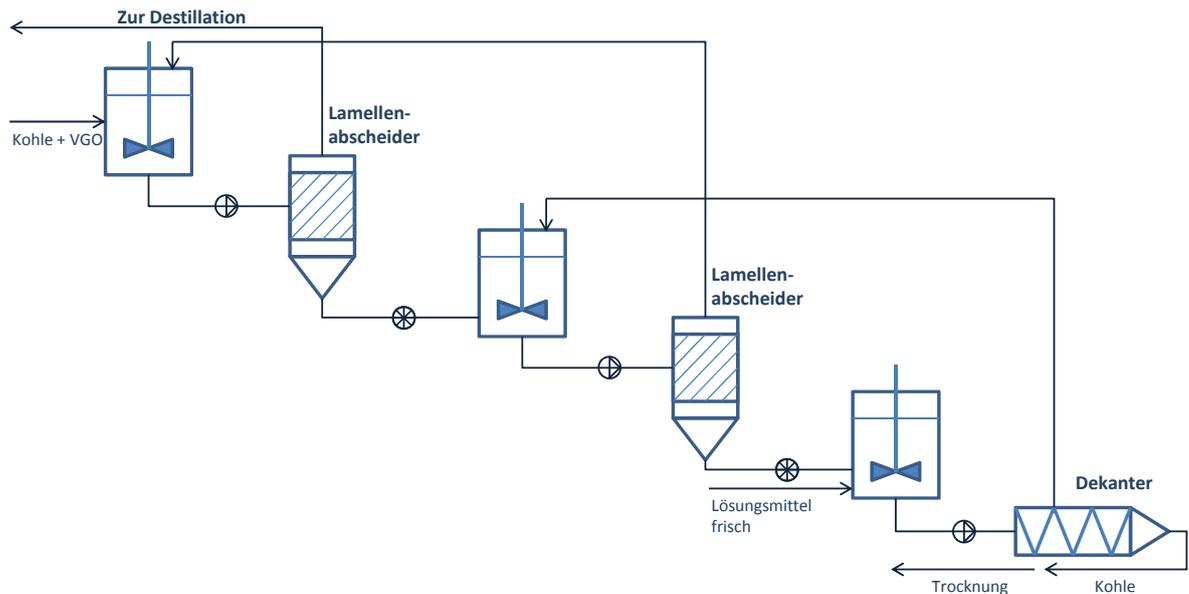


Abbildung 4.9: Konzept zur Pyrolysekohleextraktion der BDI

#### 4.2.4 Energiegehalt

Der Energiegehalt der Edukte und FPP Produkte wurde gemessen [7] und in [Tabelle 4.4](#) zusammengefasst. Tendenziell ist der Brennwert des Pyrolyseöls der FPP, verglichen zu "Flash-Pyrolyse" Öl, ob des hohen Wassergehalts kleiner. Der Brennwert der Pyrolysekohle liegt zwischen Braun- und Steinkohle.

#### 4.2.5 Anorganische Anteile

Der anorganische Anteil der Edukte und FPP Produkte wurde in der Arbeit von [7] mittels Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES)

Tabelle 4.4: Brennwert von Edukten und Produkten der FPP in kJ/kg [7]

	Fichtenholz	Pyrolysekohle	Pyrolyseöl
<b>Brennwert gemessen</b>	18.895	27.329	11.665

gemessen und ist in [Tabelle 4.5](#) zusammengefasst. Das Pyrolyseöl der FPP zeichnet sich besonders durch den niedrigen Gehalt an anorganischen Elementen aus. Es wird vermutet, dass sie für die schlechte Lagerungsstabilität und Polymerisation von Pyrolyseölen verantwortlich sind. Da die Pyrolyse in flüssigem Wärmeträgermedium stattfindet und die flüssigen Pyrolyseprodukte dampfförmig ausgetrieben werden, bleiben anorganische Anteile in der Pyrolysekohle gefangen - siehe [Tabelle 4.5](#). Die direkte PCL ist gegen diese anorganischen Anteile unempfindlich, vielmehr können sie sich sogar positiv auf die Verflüssigung auswirken.

Tabelle 4.5: Anorganische Stoffe in Edukten und Produkten der FPP in mg/g [7]

Element	Fichtenholz	Pyrolysekohle	Pyrolyseöl
<b>Ca</b>	0,27	0,81	0,11
<b>K</b>	0,33	1,04	0,054
<b>Na</b>	0,01	0,058	0,042
<b>S</b>	0,08	0,18	0,11

#### 4.2.6 Partikelgrößenverteilung (PSD)

Die Biomasse die zur Verarbeitung in der FPP eingesetzt wird, verändert ihre Korngröße im Laufe des Prozesses. In der BSU wurden Holzwürfel mit 10 mm Seitenlänge, 5 mm Seitenlänge, 1-2 mm große Holzspäne sowie Holzspäne <630 µm eingesetzt. Für die PSU werden Holzpellets eingesetzt, die vorher in einer Mühle grob zermahlen werden. Die Korngrößenverteilung des entstehenden Pyrolysekohleprodukts variiert stark mit der Korngröße der eingesetzten Biomasse. Außerdem hat der Prozess selbst Einfluss auf die Korngröße der Pyrolysekohle. Durch Rühren

und Pumpen der Prozessströme werden die Partikel zermahlen. Die Korngrößenverteilung der Pyrolysekohle ist somit von der Anlage (BSU, PDU, PSU), von der Korngröße der eingesetzten Biomasse (5 mm oder  $<630\ \mu\text{m}$ ), der Form der Biomasse (Holzwürfel oder Pellet) sowie von der Art Biomasse (Stroh oder Holz) abhängig.

Es wird angenommen, dass bei der PCL die Korngröße der Pyrolysekohle wie bei der DCL die Korngröße der fossilen Kohle eine untergeordnete Rolle spielt [22]. Nichtsdestotrotz muss die Kohle gemahlen werden, um die Herstellung eines homogenen Slurry zu ermöglichen, der für spätere Anwendungen auch pumpbar sein muss.

In [Abbildung 4.10](#)<sup>3/4</sup> ist die Zentrifugalmühle "Pulverisette 14" der Firma Fritsch abgebildet. Das zu mahlende Gut wird bei geschlossenem Deckel durch den Trichter in der Mitte entweder chargenweise oder kontinuierlich aufgegeben. Das Gut fällt auf den Rotor, der bei Umdrehungen von bis zu 20.000 1/min rotiert. Das Gut durchwandert den Siebring, der die Korngröße bestimmt und wird in der Schale abgelagert.



Abbildung 4.10: Zentrifugalmühle

<sup>3</sup>Bildquelle: <http://www.labmate-online.com>

<sup>4</sup>Bildquelle: <http://www.labmate-online.com>

In [Abbildung 4.11](#) sind Korngrößenverteilungen gemahlener und ungemahlener, Hexan extrahierter Pyrolysekohlen aus der PDU und PSU abgebildet. In der PDU wurden Holzspäne verwendet, während in der PSU Holzpellets eingesetzt wurden. Es ist in [Abbildung 4.11](#) zu erkennen, dass die ungemahlene Pyrolysekohle aus der PDU und PSU eine sehr ähnliche Korngrößenverteilung aufweisen. Nach dem Mahlen mit der Zentrifugalmühle wurden die Pyrolysekohlen bezüglich der Korngrößenverteilung weiter nivelliert. Gemahlene und ungemahlene Pyrolysekohle aus der PDU ist in [Abbildung 4.11](#) abgebildet. Aus den REM Bildern (c, d) sind Reste der Zellstrukturen von Holz zu erkennen.

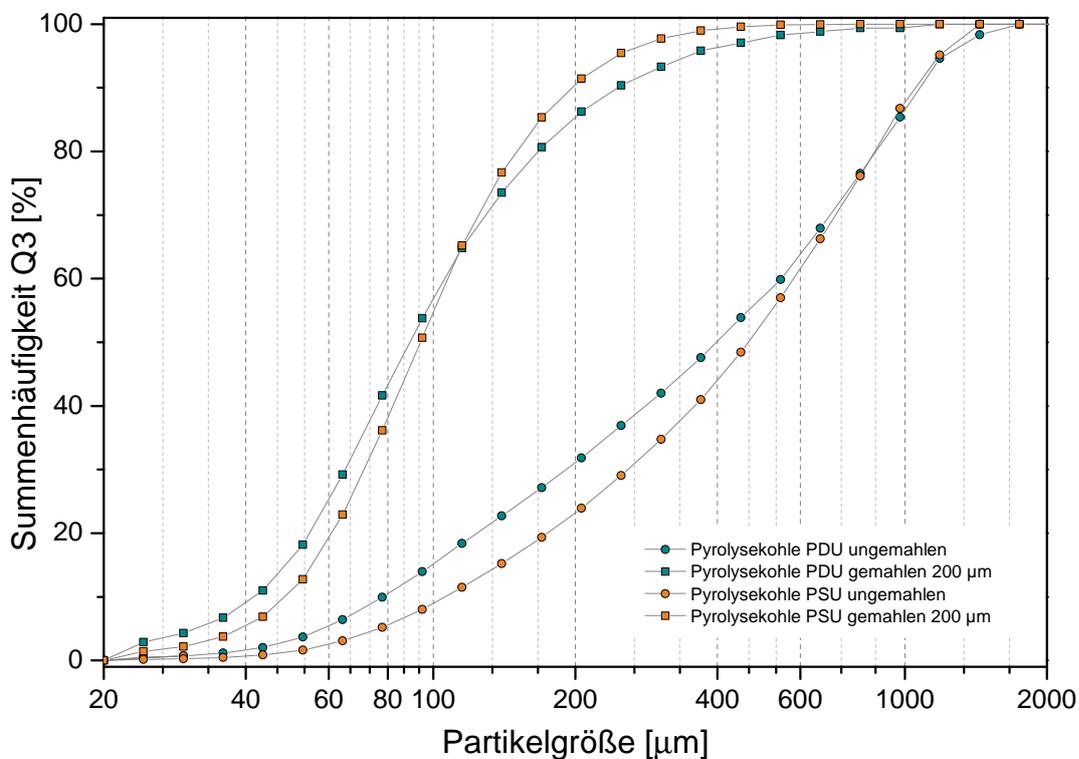


Abbildung 4.11: PSD verschiedener Pyrolysekohlen

#### 4.2.7 Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

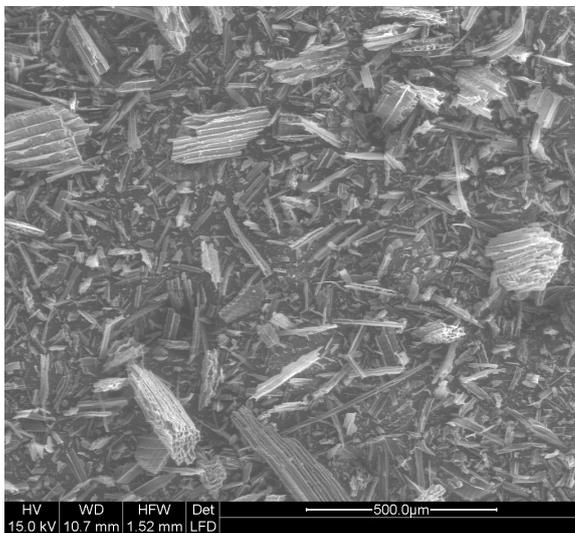
Die Bildung flüssiger Produkte bei der FPP bei 350 °C ist laut [13] nach 800 s beendet. In [Abbildung 4.13](#) sind Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR-IR) Ergebnisse der Pyrolysekohle abgebildet. Nach verschiedenen Zeitschritten wurde



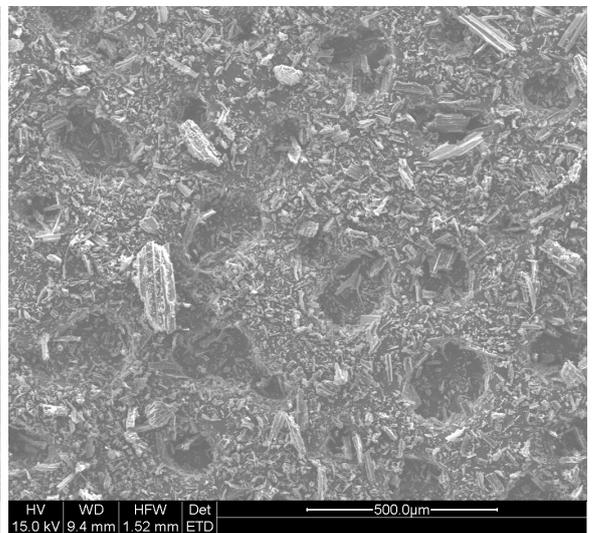
(a) Pyrolysekohle extrahiert



(b) Pyrolysekohle auf  $<200\ \mu\text{m}</math> gemahlen$



(c) REM Pyrolysekohle extrahiert



(d) REM Pyrolysekohle auf  $<200\ \mu\text{m}</math> gemahlen$

Abbildung 4.12: Pyrolysekohle aus der PDU

die FPP abrupt abgebrochen, gekühlt und die Pyrolysekohle mittels ATR-IR untersucht. Obwohl nach 800 s FPP die flüssige Produktbildung beendet ist, verändert sich die Pyrolysekohle bis 1800 s noch weiter. Die Aufklärung der einzelnen Peaks sind dem Anhang ?? zu entnehmen. In [Abbildung 4.13](#) ist zu erkennen, dass im Laufe der Pyrolyse der breite O–H Peak bei Wellenzahl 3300 schrumpft, während sich der C–H Peak bei Wellenzahl 2900 stärker ausbildet. Grund dafür ist Wasserabspaltung von Kohlehydraten. Am Ausgeprägtesten ist das vollständige Verschwinden des C–O Peaks bei Wellenzahl 1100 durch den Verlust von Kohlehydraten.

In [Abbildung 4.14](#) wird Pyrolysekohle mit anderen Kohlemischproben verglichen. Anorganische S–H Anteile bei Wellenzahl 3700 sowie Si–O Anteile sind in Steinkohle und Braunkohle zu finden. In Anthrazit und Pyrolysekohle sind solche Verbindungen nicht zu finden. Anthrazit, mit seinem sehr reinen aromatischen Kohlenwasserstoffgitter, besitzt wie Holz wenig Schwefel und anorganische Stoffe. Der C–H Anteile bei Wellenzahl 2900 ist, abhängig vom Inkohlungsgrad, unterschiedlich stark ausgeprägt. Große Unterschiede zwischen den Kohlen können bei den C–C-Deformationsschwingungen zwischen Wellenzahl 1200 und 1500 ausgemacht werden. Anthrazit unterscheidet sich wesentlich von den anderen Proben durch den hohen Grad an Vernetzung des aromatischen Kohlenstoffgitters.

In [Abbildung 4.15](#) wurde das Spectrum von "Lignite Tar-Pitch", was "Braunkohle-terpech" entspricht, von (Hummel/Scholl: Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives 1969) mit sehr guter Übereinstimmung mit Pyrolysekohle verglichen [7].

#### 4.2.8 Partikeloberfläche (BET)

Die Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) führt bei gemahlener Pyrolysekohle aus der PSU zu  $1,60 \text{ m}^2/\text{g}$  und bei Pyrolysekohle der PDU zu  $2,41 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Ergebnisse sind verglichen mit der spezifischen Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $160\text{-}250 \text{ m}^2/\text{g}$  und Aktivkohle mit  $600\text{-}1800 \text{ m}^2/\text{g}$  gering.

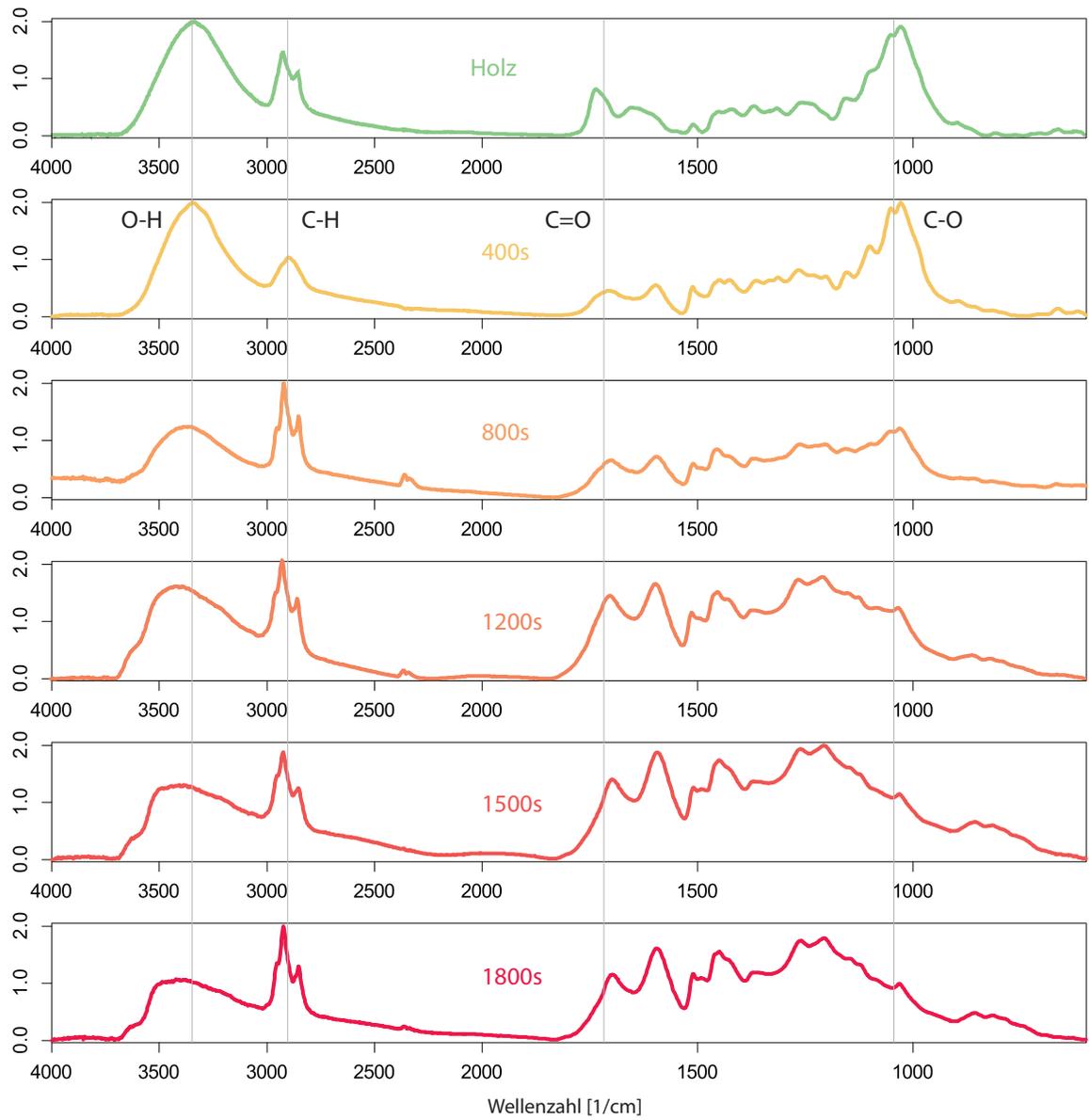


Abbildung 4.13: ATR-IR von Pyrolysekohle nach verschiedenen Pyrolysezeiten [7]

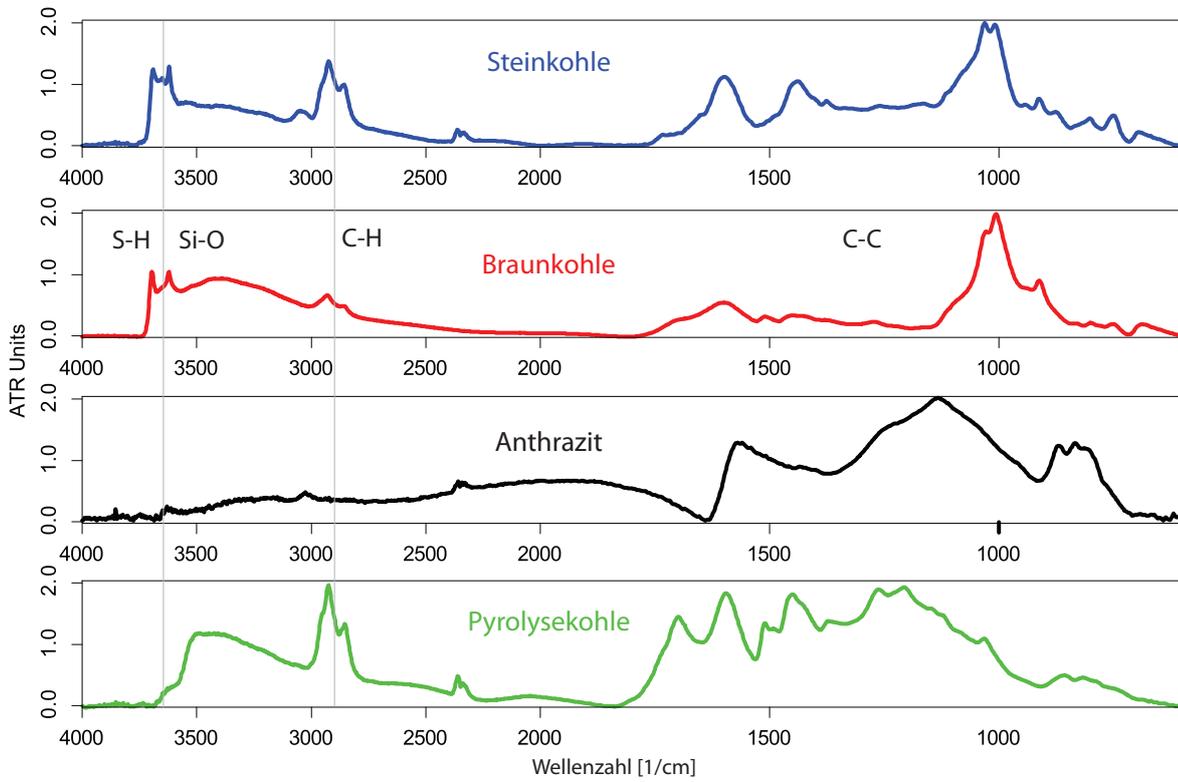


Abbildung 4.14: ATR-IR von verschiedenen Kohlen im Vergleich [7]

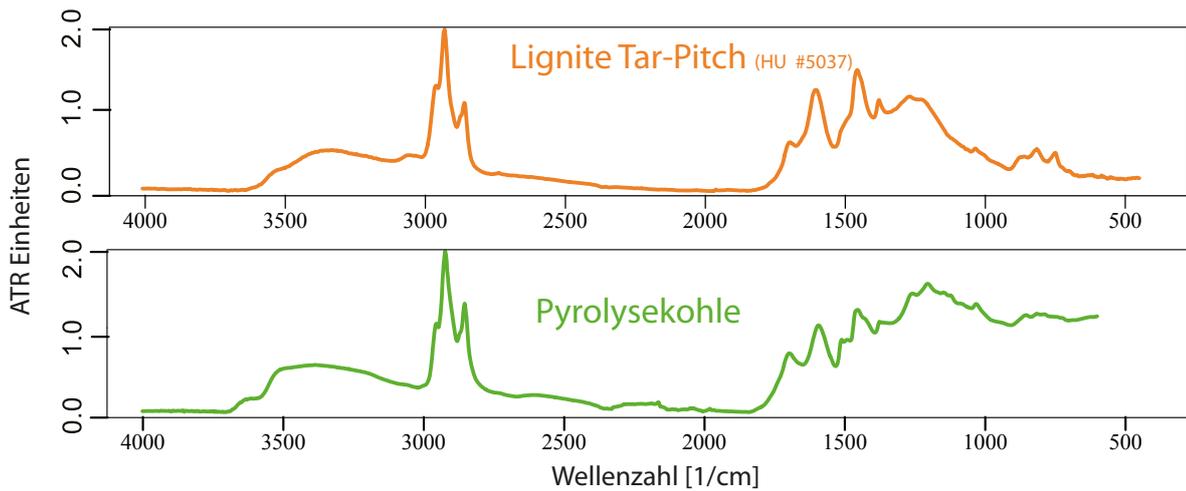


Abbildung 4.15: ATR-IR von "Braunkohleterpich" und Pyrolysekohle [7]

### 4.2.9 Dichte (Heliumpyknometrie)

Die Dichte der Pyrolysekohle (wahre Dichte porenfrei) wurde mittels Heliumpyknometrie gemessen. Die Dichte von extrahierter Pyrolysekohle aus der PSU und der PDU wurde mit  $1,31 \text{ kg/dm}^3$  bestimmt. Im Vergleich dazu beträgt die Dichte von Steinkohle  $1,35 \text{ kg/dm}^3$  und von Graphit  $2,25 \text{ kg/dm}^3$ .

### 4.2.10 Porengrößenverteilung (Quecksilberporosimetrie)

Die Porengrößenverteilung in [Abbildung 4.16](#) wurde mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Bemerkenswert ist das große Porenvolumen von  $2633 \text{ mm}^3/\text{g}$ , das hauptsächlich von Poren zwischen  $5\text{-}20 \mu\text{m}$  geformt wird. Verglichen dazu sind die Poren von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer mittleren Porengröße von  $2\text{-}4 \text{ nm}$  und Aktivkohle mit  $1\text{-}2 \text{ nm}$  signifikant kleiner. Kleine Poren führen zu einer großen spezifischen Oberfläche, aber zu geringem Porenvolumen. Somit liefert  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $160\text{-}250 \text{ m}^2/\text{g}$  spezifische Oberfläche bei einem Porenvolumen von  $450\text{-}680 \text{ mm}^3/\text{g}$  und Aktivkohle zwischen  $600\text{-}1800 \text{ m}^2/\text{g}$  spezifische Oberfläche bei einem Porenvolumen von nur  $200 \text{ mm}^3/\text{g}$  [[128](#)]. Somit kann für die Pyrolysekohle aus der PDU festgehalten werden, dass sie ein großes Porenvolumen ob ihrer großen Poren besitzt. Das ist im Einklang mit den REM Bildern in [Abbildung 4.2](#). Die großen Poren sind naturgegeben und auf die Holz Zellstruktur zurückzuführen. Durch die große Porengröße und das hohe Porenvolumen würde man auf eine geringe BET-Oberfläche schließen, was sich in [Unterabschnitt 4.2.8](#) bestätigt.

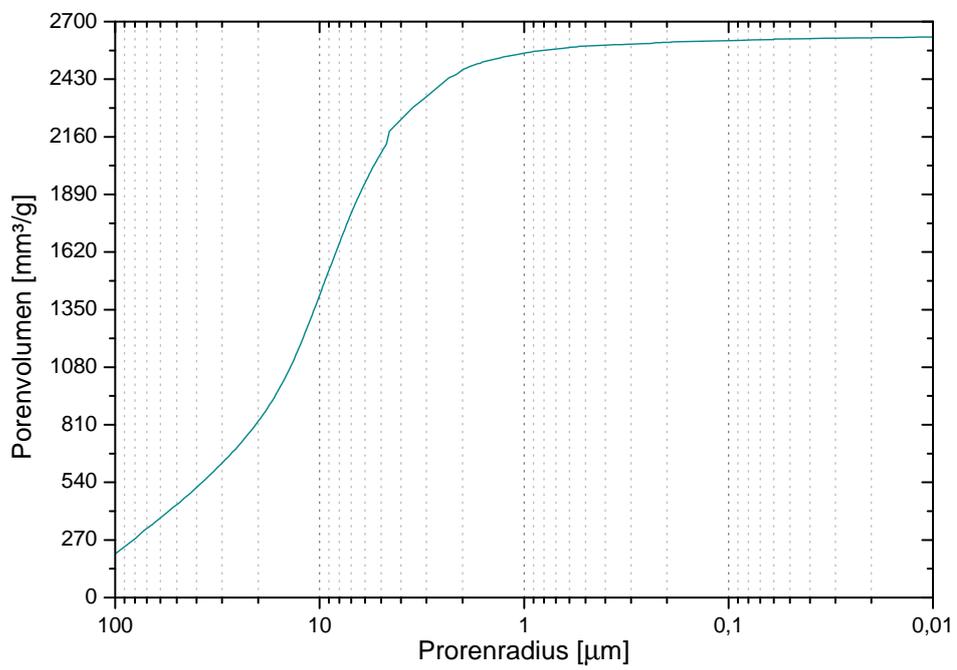


Abbildung 4.16: Porengrößenverteilung von Pyrolysekohle aus der PDU

## 4.3 Versuchsstand zur Direkten Pyrolysekohleverflüssigung (PCL)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuchsstand zur direkten PCL und zur Aufarbeitung von Pyrolyseöl aus der FPP am ICVT geplant und gebaut.

### 4.3.1 Reaktoren

Zwei Hochdruck/Hochtemperatur Batch Reaktoren wurden von der Firma Büchi Glas Uster, Schweiz, zugekauft.

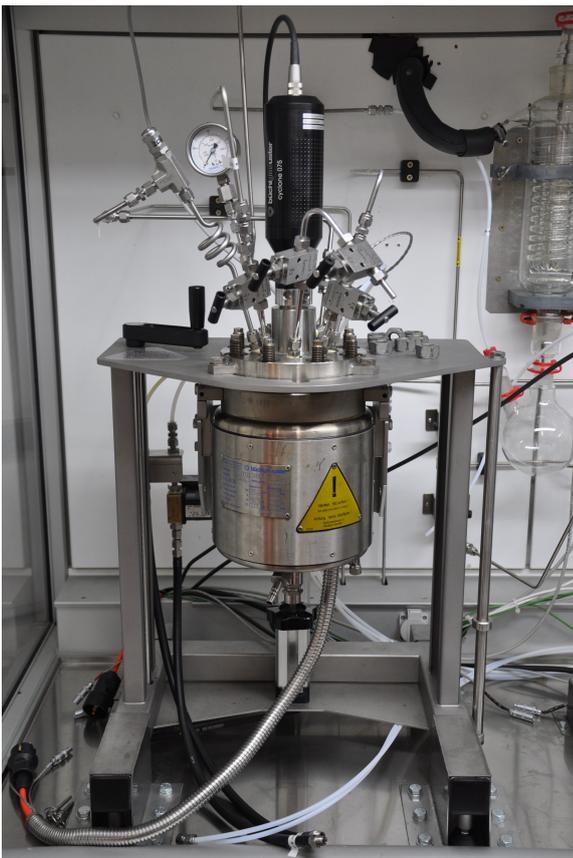
- Reaktor I - "midiclave"
- Reaktor II - "limbo"

Die Reaktoren können Drücken von bis zu 350bar und Temperaturen bis 500 °C standhalten. Die Kenndaten der Reaktoren sind in [Tabelle 4.6](#) zusammengefasst. In [Abbildung 4.17](#) sind die Reaktoren abgebildet.

Tabelle 4.6: Reaktordaten

Reaktor I	Büchi Glas Uster AG	Reaktor II
"midiclave"	Bezeichnung	"limbo"
Labor Rührautoklav 3E	Typ	Hochdruckautoklav
1.4571	Stahl (Gefäß)	1.4980
1.4435	Stahl (weniger beanspruchte Teile)	1.4435
1100 mL	Volumen	450 mL
400 °C	max. Betriebstemperatur	500 °C
200 bar	max. Betriebsdruck	350 bar
ja	Probenahme während Versuch	nein
elektrische Heizung, Leistung: 2000 W		
magnetventilgesteuerte Druckluftkühlung		
Magnetrührantrieb "cyclone 075"		
ICC selbstoptimierender Temperaturregler Typ "btc"		

In [Abbildung 4.18](#) ist eine technische Zeichnung vom Reaktor "limbo" dargestellt. Bis auf wenige kleine Unterschiede, wie der Art der Dichtung zwischen Deckel und



(a) Reaktor I - "midiclave"



(b) Reaktor II - "limbo"

Abbildung 4.17: Reaktoren

Platte (bei "midiclave" eine C-Dichtung) und der Art der Deckelanschlüsse (bei "midiclave" geschraubt) sind beide Reaktoren gleich aufgebaut.

Der Reaktor besteht aus zwei Teilen, dem Gefäß und dem Deckel, an dem sich die Anschlüsse für Ventile, Druck- und Temperaturmessung befinden. Dem Deckel ist ein Spaltrohr aufgeschweißt, in dem sich der magnetische Rotor befindet. Der Rotor ist mit Gleitlagern gelagert. Am Spaltrohr befindet sich ein Anschluss für die Gleitlagerkühlung. Der Motor wird auf das Spaltrohr aufgeschraubt. Magnete am Motor nehmen den magnetischen Rotor des Rührers im Inneren des Spaltrohrs mit und sorgen so für die Rührung. Als Rührerblatt wurde ein Begasungsrührer gewählt, der eine gute Durchmischung von Gas- und Flüssigphase gewährleistet.

Deckel und Gefäß werden mit mehreren Innensechskant-Schrauben verbunden. Zwischen Deckel und Gefäß befindet sich eine Metalldichtung. Die doppelte Trapezdichtung, wie sie im Reaktor "limbo" verbaut ist, ist bezüglich Dichtigkeit, Haltbarkeit und Kaufpreis der C-Dichtung (Silberlegierung), die im Reaktor "midiclave" verbaut ist, überlegen. Im Versuchsbetrieb stellte sich heraus, dass eingeschweißte Deckelverschraubungen (Befestigung der Rohre im Reaktordeckel) den eingeschraubten National Pipe Thread (NPT) Verschraubungen und G Verschraubungen (siehe [Abschnitt 3](#)) ob Dichtigkeit vorzuziehen sind. Die großen Temperaturschwankungen in Kombination mit dem Polytetrafluorethylen (PTFE) Dichtband führte immer wieder zu Undichtigkeiten. Für die milderen Betriebsbedingungen des Reaktors "midiclave" sind die C-Dichtung und die mit PTFE Dichtband eingeschraubten Deckelanschlüsse ausreichend.

### 4.3.2 Konzept und Ausführung

Das Konzept für die PCL Versuchsanlage ist in [Abbildung 4.19](#) und das Rohrleitungs- und Instrumentierungs Fließbild (R+I) in [Abbildung 4.20](#) illustriert.

Sämtliche Druckrohrleitungen wurden als Edelstahlleitungen mit 6 mm oder 1/4 Zoll Außendurchmesser ausgeführt. Als Leitungsverbinder wurden doppelt-wirkende Klemmringverschraubungen der Firma Swagelok, DK-Lok oder Parker verwendet. Für den Versuchsbetrieb stehen Wasserstoffdruckflaschen mit 300 bar und eine kleine Stickstoff Spülgasflasche mit 200 bar zur Verfügung. Der Reaktor wird zuerst mit

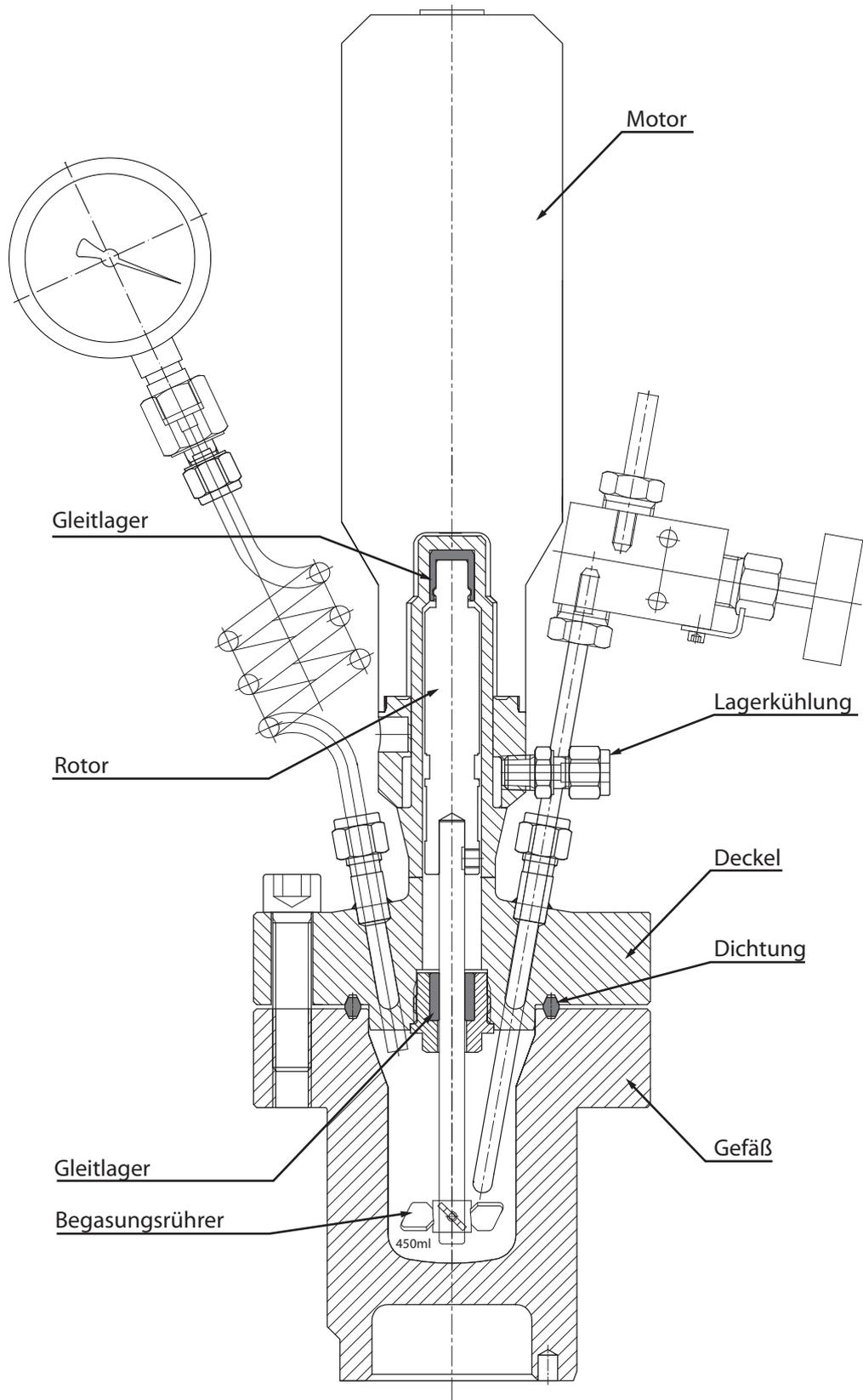


Abbildung 4.18: Zeichnung des Reaktors "limbo"

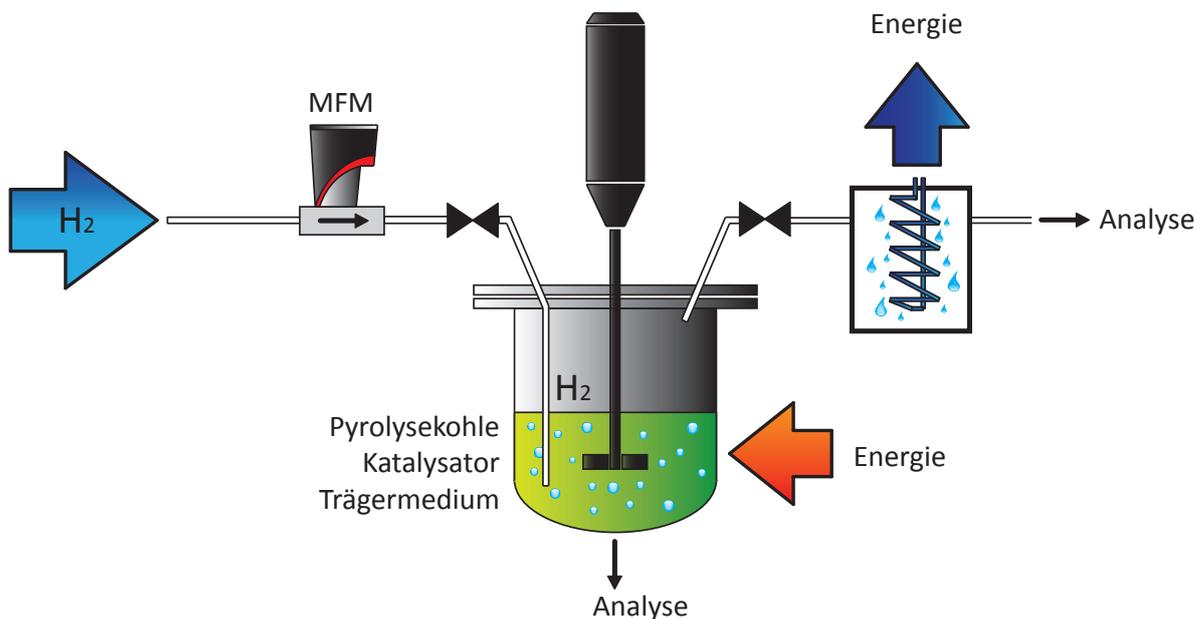


Abbildung 4.19: Konzept zur Kohleverflüssigung im Batch Reaktor

den Edukten (Pyrolysekohle, Trägermedium, Katalysator) beladen und verschlossen. Sauerstoff aus dem Reaktorraum kann mit Stickstoff als Spülgas oder Wasserstoff aus dem Reaktor verdrängt werden. Der gewünschte Wasserstoff Reaktionsdruck kann manuell an einem Flaschendruckminderer eingestellt werden. Während des Versuchs sind die Wasserstoffflasche und der Reaktor über eine Rohrleitung verbunden. Wird durch Hydrierreaktionen im Reaktor Wasserstoff verbraucht, sinkt der Druck im Reaktor und es fließt Wasserstoff aus der Wasserstoff Druckflasche in den Reaktor, denn der Flaschendruckminderer hält das System auf dem eingestellten Druck. Der Wasserstofffluss kann mit zwei Mass Flow Meter (MFM), mit verschiedenen Messbereichen, zwischen 0 und 100 g/h gemessen werden. Die Software am Messrechner integriert den Wasserstofffluss über die Zeit, um eine absolute Wasserstoffmasse, die in den Reaktor gefördert wurde, zu erhalten. Steigt der Reaktordruck über den am Flaschendruckminderer eingestellten Leitungsdruck, sorgen Rückflussverhinderer dafür, dass keine Flüssigkeiten und Gase aus dem Reaktor in die Leitungen zurückgedrückt werden können. Die Gase aus dem Reaktorraum können entspannt, analysiert und über Dach abgeleitet werden. Ein Foto des Versuchsstands ist in [Abbildung 4.21](#) abgebildet.

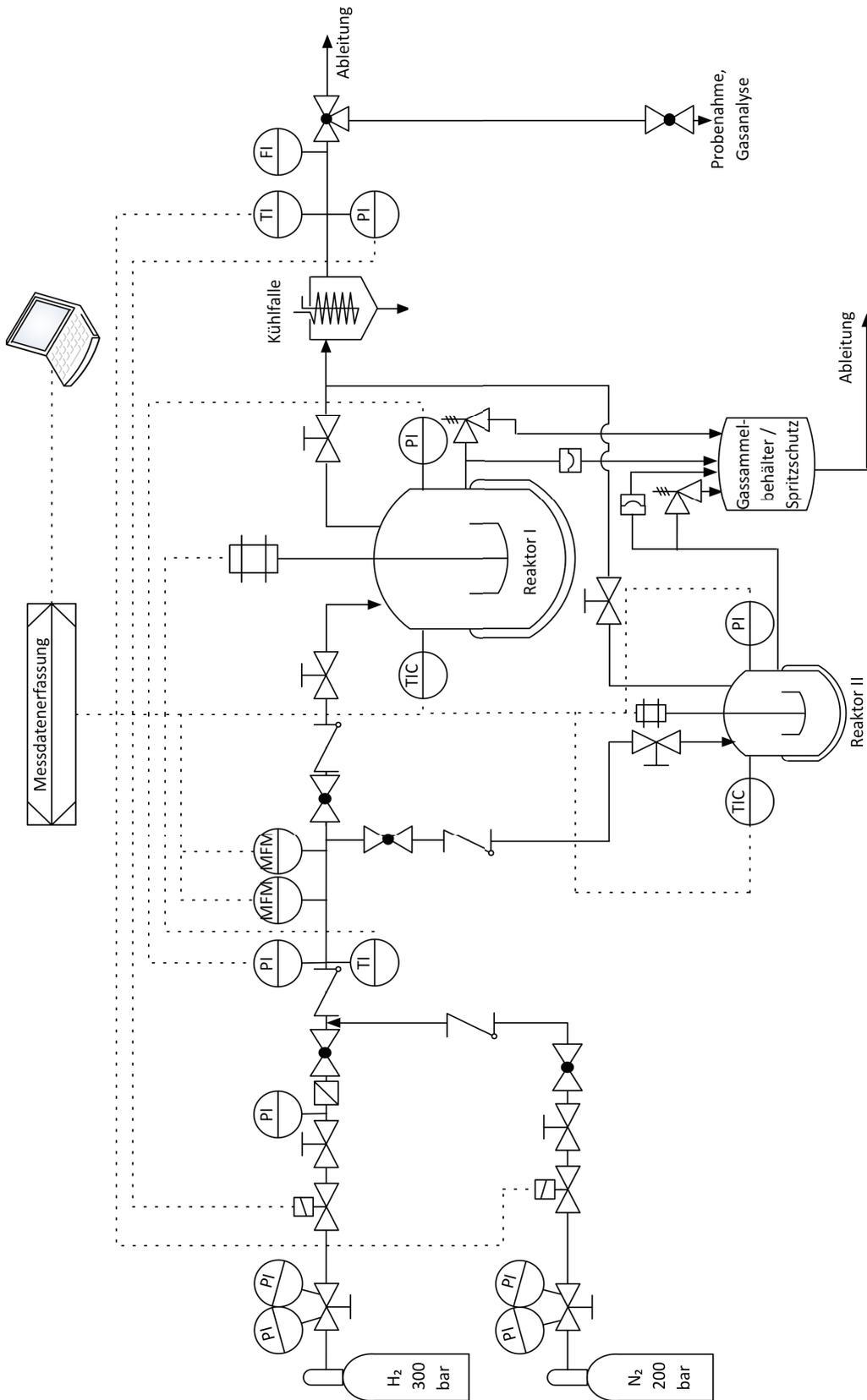


Abbildung 4.20: R+I des Versuchsstands [129]



Abbildung 4.21: Versuchsstand zur direkten PCL

### 4.3.3 Sicherheitskonzept

Die Infrastruktur rund um die Reaktoren wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Das Raum- und Sicherheitskonzept, das im Versuchscontainer realisiert wurde, ist in [Abbildung 4.22](#) abgebildet. Explosionsgefährdete Zonen wurden nach ATEX Richtlinien definiert. Für den Reaktorinnenraum, das Innere von Leitungen und das Innere der Kühlfalle wurde ATEX Zone 1 definiert. Für den Nahbereich um den Reaktor, sprich das Digestorium und das Innere des Gasschranks, wurde ATEX Zone 2 definiert. Dem umliegenden Bereich wurde keine Zone zugewiesen.

Details zum Sicherheitssystem sind [Abschnitt 1](#) zu entnehmen.

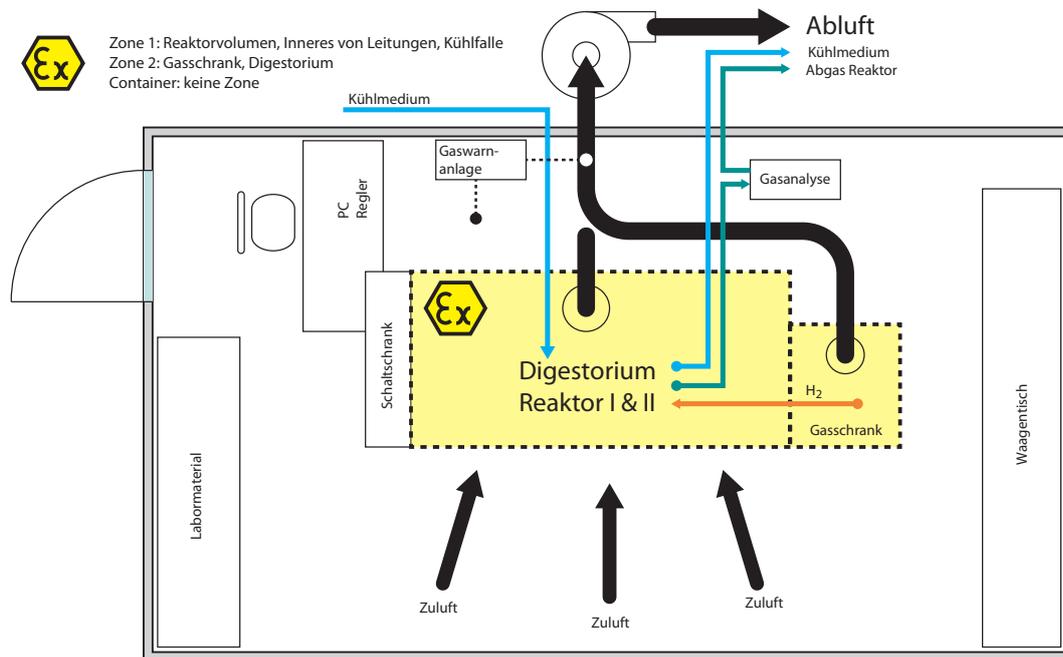


Abbildung 4.22: Raum- und Sicherheitskonzept des Wasserstofflabors

## 4.4 Experimentelle Durchführung

### 4.4.1 Edukte

Mit Hexan extrahierte und getrocknete Pyrolysekohle wurde in 25 l Fässern von der BDI luftdicht an das ICVT angeliefert. Die luftdichte Lagerung soll eine mögliche Oxidation der Pyrolysekohle verhindern. **Es konnte beim Öffnen der Fässer beobachtet werden, dass sich im Inneren ein Unterdruck bildete.** Die Vermutung liegt also nahe, dass die Pyrolysekohle an der Atmosphäre altert.

Die so vorbehandelte Kohle wurde in der Zentrifugalmühle, siehe [Unterabschnitt 4.2.6](#), auf  $<200\ \mu\text{m}$  gemahlen. Die pulverisierte Pyrolysekohle wurde danach in einem Vakuumtrockenschrank bei  $105\ ^\circ\text{C}$  und  $100\ \text{mbar}$  für mindestens 24 h getrocknet. Nachdem die Restfeuchte mit einer Trockenwaage bestimmt wurde, wurde die Pyrolysekohle zur weiteren Verwendung in PE-Weithalsflaschen abgefüllt und luftdicht verschlossen.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden für die Experimente 30 g mit Hexan extrahierte, <200 µm gemahlene, getrocknete Pyrolysekohle eingesetzt. Als Trägermedien wurden ein Öl aus langkettigen Alkanen, Vakuum Gas Öl (VGO), Geklärtetes Sumpfoil (GSO) das im Englischen Sprachraum als Heavy Cycle Oil (HCO) bekannt ist, Tetralin und Naphthalin untersucht.

VGO, GSO/HCO und C<sub>23</sub> Öl sind Zwischenprodukte und Produkte aus der klassischen Raffination von Erdöl (Abbildung 4.23) mit verschiedenen hohen Aromatenanteilen. Tetralin und Naphthalin sind Bulk Chemikalien.

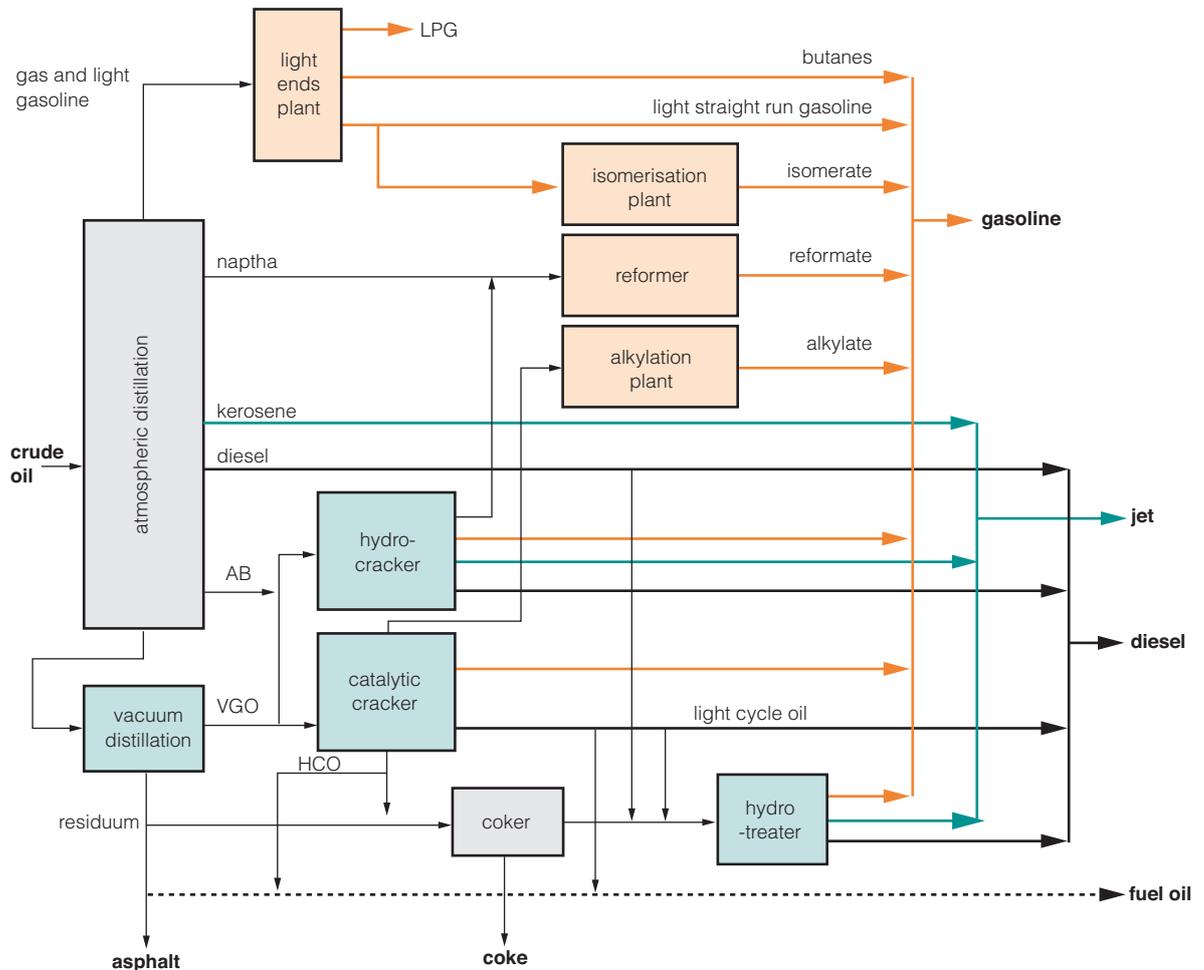


Abbildung 4.23: Raffination von Rohöl [17]

### 4.4.2 Versuchsdurchführung

Für die PCL Versuche wird der Reaktor "limbo" (450 mL) verwendet, da harsche Bedingungen für die Kohleverflüssigung benötigt werden. Das Reaktorgefäß mit der Dichtung sowie der Reaktoroberteil (Reaktordeckel mit Rührerwelle ohne Rührerantrieb) werden gewogen. Wenn nicht anders beschrieben, wird für die Experimente 30 g Pyrolysekohle in das Reaktorgefäß eingewogen. Als Trägermedium wird, wenn nicht anders beschrieben, 90 g in das Reaktorgefäß zugegeben. Das entspricht einem S/C-Verhältnis von 3,0. Wenn Katalysatoren verwendet werden, sind diese entweder auf der Kohle imprägniert oder werden zugegeben. Danach wird der Reaktor dicht verschlossen und das Gesamtgewicht (ohne Rührerantrieb) bestimmt. Der Reaktor wird in den Heizmantel eingeführt und an die Infrastruktur (Wasserstoffversorgung, Berstscheibe, Sicherheitsventil) angeschlossen. Danach wird der Reaktor mit 50 bar Wasserstoff beaufschlagt, um Polymerisationsreaktionen während des Aufheizvorgangs zu unterdrücken. Der Reaktor wird nochmals gewogen, um die Masse des zugegebenen Wasserstoffs zu bestimmen beziehungsweise die MFM auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Danach wird der Reaktor wieder an die Infrastruktur im Digestorium angeschlossen und der Aufheizvorgang auf eine bestimmte Zieltemperatur unter Rühren bei 500 1/min gestartet. Kurz vor Erreichen der Zieltemperatur wird der Reaktor mit dem Wasserstoffzieldruck beaufschlagt, um den isothermen Betrieb bei Wasserstoff Zieldruck zu gewährleisten. Wenn Wasserstoff während der Reaktion verbraucht wird, wird dieser aus den Wasserstoffdruckflaschen nachgeliefert. Der Verbrauch wird von den MFM detektiert und vom Prozessleitsystem aufgezeichnet. Nach der Reaktionszeit wird der Reaktor (heiß und unter weiterem Rühren) von der Infrastruktur abgeschlossen und in einer selbst konstruierten Druckluft Kühlmanschette (unter Rühren) in maximal 5 min unter 200 °C Reaktortemperatur gekühlt.

Nach weiterem Kühlen und Erreichen einer Reaktortemperatur von 50 °C wird erst das Gesamtgewicht des Reaktors (ohne Rührermotor) bestimmt und dann der Überdruck im Reaktor entspannt. Das Gas aus dem Reaktor wird über ein Leitungssystem in einen Gas Analysator (GA) geleitet und auf CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (über die Differenz auf 100 %) analysiert. Vor dem GA wird das Gasvolumen, die Gastemperatur und der Gasdruck bestimmt. Nachdem der Reaktor entspannt ist, wird der Reaktor nochmals gewogen, um die Gasmasse zu bestimmen. Das Reaktoroberteil sowie

das Reaktorunterteil werden getrennt voneinander gewogen, um die Gesamtmasse der flüssigen und festen Produkte zu bestimmen. Dieses Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit wurde der Produktcharakterisierung zugeführt.

## 4.5 Charakterisierung der Produkte

Aus der fossilen DCL sind zwei Optionen zur Produktcharakterisierung bekannt. Zum einen die Charakterisierung über die Siedekurven und zum anderen die Charakterisierung über zusammengefasste Produktklassen, in der englischen Literatur oft als "lumped parameters" bezeichnet [130]. Für die PCL in dieser Arbeit wurde die Produktcharakterisierung nach "lumped parameters" genutzt. Die Unterteilung nach unterschiedlicher Löslichkeit der Produktklassen in verschiedenen Lösungsmitteln basiert auf den Arbeiten von [131–133]. Als Produktklassen wurden Gas (G), Oil (O), Asphaltene (A), Pre-Asphaltene (PA) und Residue (R) definiert. Bei Pre-Asphaltene (PA) handelt es sich um große Moleküle, die Bruchfragmente aus der Pyrolysekohle darstellen. Substanzen einer solchen Molekülgröße können nicht mit herkömmlichen Mitteln analysiert werden. Die Molekülgröße von Asphaltene (A) ist bereits um eine Größenordnung kleiner. Die Arbeit von [134] gibt einen guten Überblick über die Chemie der Asphaltene aus Schwerölen.

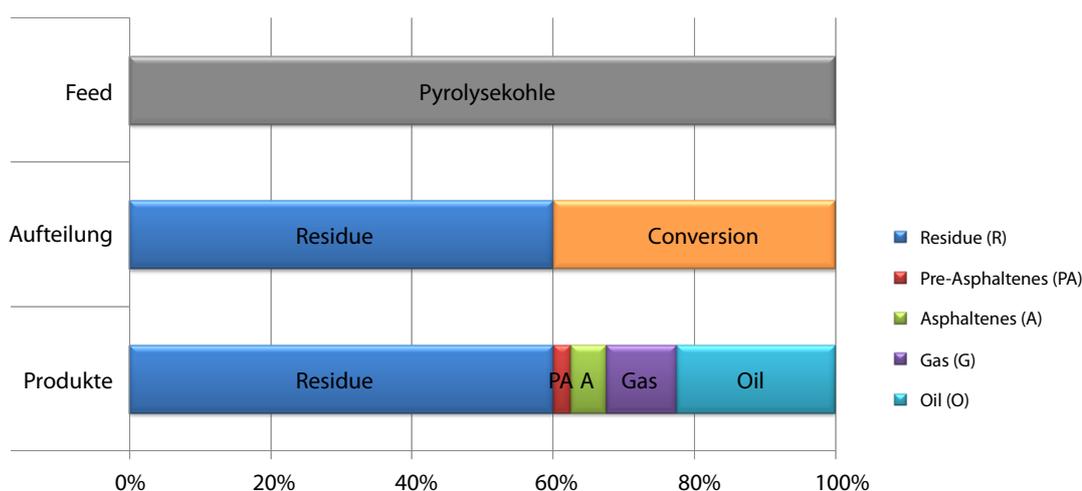


Abbildung 4.24: Definition der Produktklassen bei der PCL

Die verschiedenen Produktklassen sind in [Abbildung 4.24](#) illustriert. Nach der Verflüssigung liegt ein Teil der Pyrolysekohle nicht mehr als Feststoff vor. Dieser Teil (in wt%) wird als Conversion (C) bezeichnet. Der Teil der Pyrolysekohle, der nach dem Versuch noch als Feststoff vorliegt, wird als Residue (R) bezeichnet. Der Teil der Pyrolysekohle, der umgewandelt wurde, Conversion (C), kann in die Produkte, Oil (O) und Gas (G), sowie die Intermediate auf dem Weg von Pyrolysekohle zu Produkten, Pre-Asphaltenes (PA) und Asphaltenes (A), unterteilt werden [18].

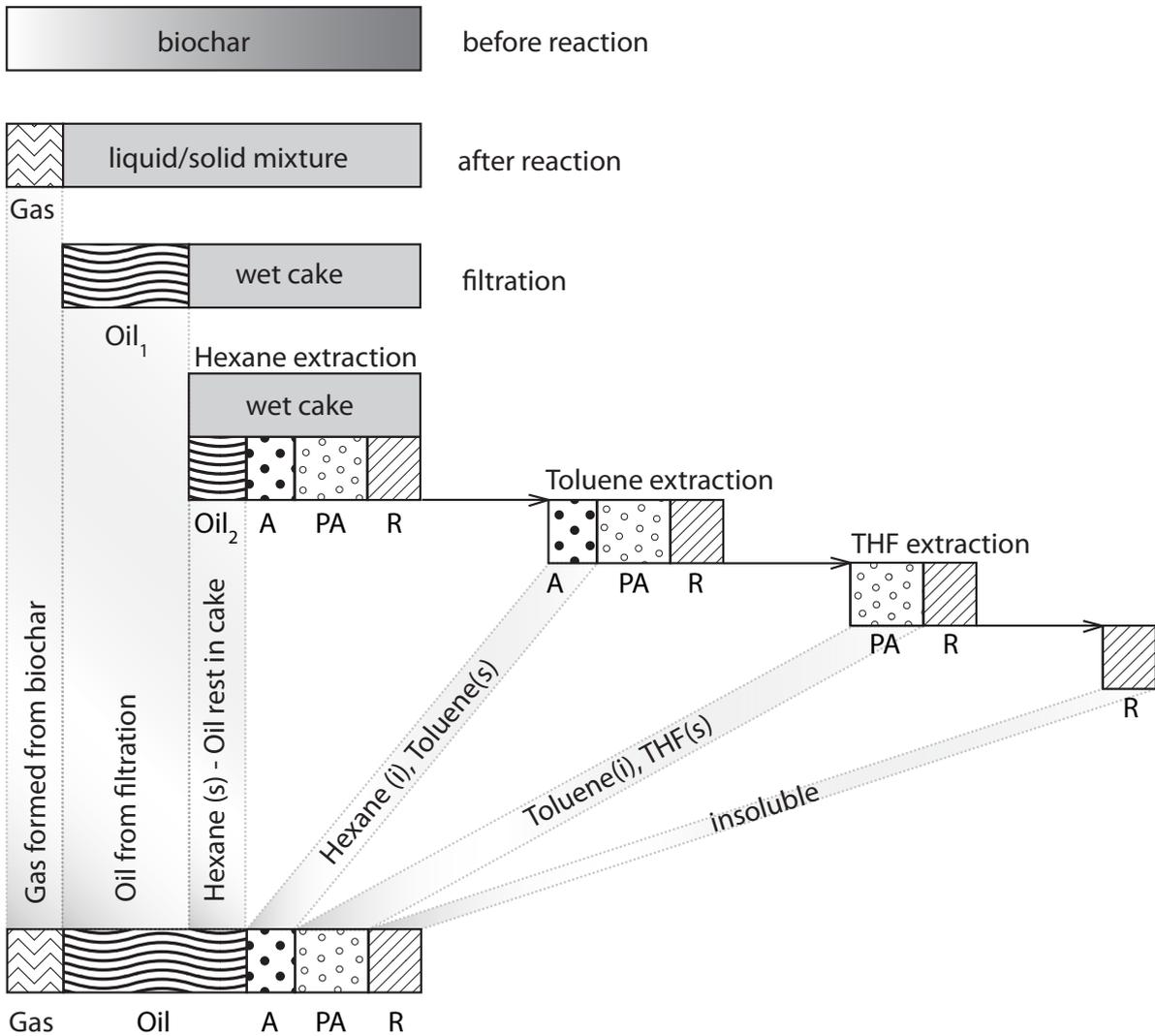


Abbildung 4.25: Aufteilung der Produkte in die Produktklassen

Die Vorgehensweise bei der Charakterisierung des Gemischs aus Feststoff und Flüssigkeit kann in [Abbildung 4.25](#) nachvollzogen werden. Eine Filternutsche und eine Saugflasche werden erst getrennt gewogen. Das fest/flüssig Gemisch wird dann in eine Filternutsche überführt. Es wird darauf geachtet, dass die überführte Mischung, für die Gesamtheit möglichst repräsentativ ist. Die Mischung wird unter Vakuum filtriert - siehe [Abbildung 4.25](#) "filtration". Es entstehen ein feuchter Filterkuchen und ein Öl, deren Menge gravimetrisch festgestellt wird. Dieses Öl besteht aus dem Trägermedium und dem Anteil aus der verflüssigten Pyrolysekohle ( $Oil_1$ ). Das Trägermedium ist vorerst als inert anzusehen und wird in einem späteren Kapitel genauer betrachtet. Im feuchten Filterkuchen befindet sich ein Öl-Rest mit der Zusammensetzung des Filtrats. Der Anteil aus der verflüssigten Pyrolysekohle im Öl-Rest wird als  $Oil_2$  bezeichnet. Da der Anteil an Öl-Rest bei jedem Filtrationsvorgang variiert, wurde eine sequentielle Extraktionsroute festgelegt. Es werden zu diesem Zwecke verschieden polare Lösungsmittel der elutropen Reihe herangezogen. Dabei stellt n-Hexan (Elutionskraft  $E_T^N=0,01$ ) verglichen mit Toluol ( $E_T^N=0,10$ ) und THF ( $E_T^N=0,21$ ) [135] nach Reichardt das unpolare Lösungsmittel dar. Ein guter Überblick über verschiedene Lösungsmittleigenschaften sowie deren Kennzahlen werden in [125] und [135] gegeben. Für die Sequenzielle Extraktion (SE) wird ein Teil des feuchten Filterkuchens zuerst mit n-Hexan extrahiert, um den Anteil an Öl-Rest, siehe [Abbildung 4.25](#), zu bestimmen. Der n-Hexan unlösliche Feststoff wird dann im zweiten Schritt mit Toluol extrahiert, um Asphaltene ( $A$ ) zu lösen. Der Toluol unlösliche Rest wird dann noch mit THF extrahiert, um Pre-Asphaltene ( $PA$ ) zu lösen. Der nach diesem Extraktionsschritt übrig gebliebene Feststoff wurde als Residue ( $R$ ) ausgewiesen. Die Anteile der einzelnen Produktklassen werden nach jedem Extraktionsschritt gravimetrisch ermittelt und sind nach den Formeln [Gleichung 4.2](#) bis [4.7](#) zu berechnen.

$$\text{Gas}(G) = \frac{m_{\text{Gas}}}{m_{\text{Biochar}_{d.a.f}}} \quad (4.2)$$

$$\text{Asphaltenes}(A) = \frac{m_{\text{Hexane}(i)} - m_{\text{Toluene}(s)}}{m_{\text{Biochar}_{d.a.f}}} \quad (4.3)$$

$$\text{Pre-Asphaltenes}(PA) = \frac{m_{\text{Toluene}(i)} - m_{\text{THF}(s)}}{m_{\text{Biochar}_{d.a.f}}} \quad (4.4)$$

$$\text{Residue}(R) = \frac{m_{\text{THF}(i)}}{m_{\text{Biochar}_{d.a.f}}} \quad (4.5)$$

$$\text{Conversion}(C) = 1 - R \quad (4.6)$$

$$\text{Oil}(O) = C - G - A - PA \quad (4.7)$$

Die Bedeutungen der Symbole  $m$ , (i), (s) und d.a.f. sind dem Symbolverzeichnis zu entnehmen.

Die Masse des Gases wird nach dem Versuch gravimetrisch durch Wiegen des gesamten Reaktors vor und nach dem Ablassen des Gases ermittelt. Ferner wird die Gasmasse auch über die Ideale-Gasgleichung aus dem Gasvolumen (Gasuhr), der Gastemperatur und dem Druck errechnet.

**Definition 1 (Gas)** Die Gase CO und CO<sub>2</sub> stammen gänzlich aus der Pyrolysekohle. Andere Kohlenwasserstoffe wie CH<sub>4</sub> stammen aus dem Trägermedium

Da die Gaszusammensetzung mit einem tragbarem GA ([Unterabschnitt 5.4](#)) bestimmt wird, können die Massen an CO und CO<sub>2</sub> errechnet werden. Die Summe der Gasmasse CO und CO<sub>2</sub> entspricht der Produktklasse Gas (G) siehe [Gleichung 4.2](#). Die Massen  $m_{\text{Hexane}(i)}$ ,  $m_{\text{Toluene}(i)}$ ,  $m_{\text{Toluene}(s)}$ ,  $m_{\text{THF}(i)}$  und  $m_{\text{THF}(s)}$  für die Berechnung von [Gleichung 4.3](#) bis [4.5](#) werden aus der SE gewonnen.

### 4.5.1 Sequentielle Extraktion (SE)

Die Sequentielle Extraktion ist die wichtigste Methode, um den Erfolg der PCL zu bewerten. Die SE wurde nicht in einer Soxhlet Extraktions Apparatur, sondern im Wirbelschicht-Feststoffextraktor "fexIKA 200" (siehe [Unterabschnitt 5.5](#)) durchgeführt. Grund sind kürzere Extraktionszeiten wegen der besseren Durchmischung des zu extrahierenden Gutes mit dem Solvent. Ferner können mit dem Wirbelschicht-Feststoffextraktor vier Extraktionen gleichzeitig durchgeführt werden. Die Funktionsweise der Wirbelschicht-Feststoffextraktion ist in [Abbildung 4.26](#) illustriert.

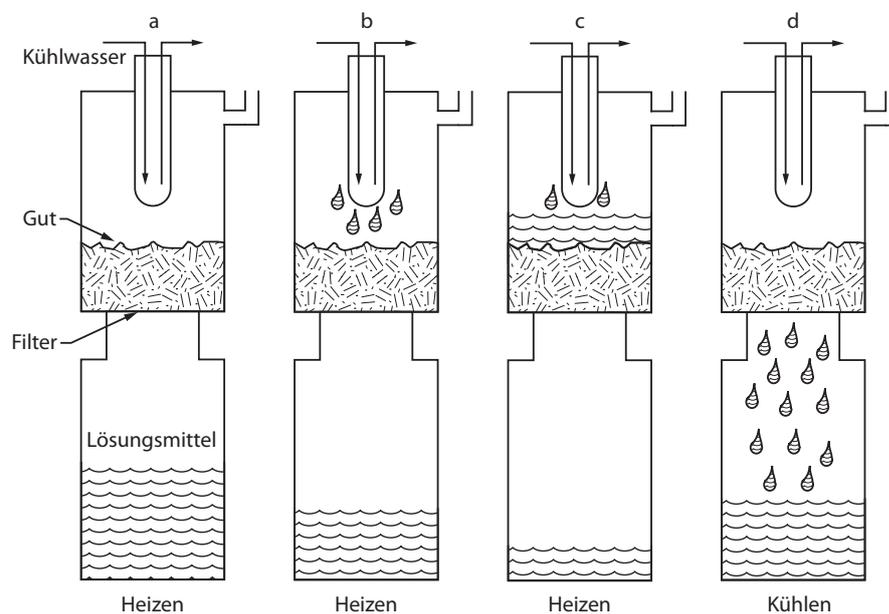


Abbildung 4.26: Funktionsweise der Wirbelschicht-Feststoffextraktion

Der Feststoff wird bei Atmosphärendruck und diskontinuierlichem Phasenkontakt (Extraktionszyklen) mit dem Lösungsmittel extrahiert. Im [Abbildung 4.26](#) Abschnitt (a) wird Lösungsmittel im Basisgefäß erhitzt. Bei Erreichen der Siedetemperatur des Lösungsmittels steigt der Lösungsmitteldampf durch den - mit der Filterstützscheibe und dem Filterpapier gehaltenen - Feststoff auf. Im Abschnitt (b) beginnt der Lösungsmitteldampf am Stabkühler und am Extraktionsgut zu kondensieren. Das Kondensat sammelt sich am Extraktionsgut und der aufsteigende Lösungsmitteldampf verursacht Turbulenzen (Wirbelschicht). Ab Abschnitt (c) überschichtet kondensiertes Lösungsmittel im Extraktionsteil das Extraktionsgut. In diesem Abschnitt findet

weitere Extraktion der Wertstoffkomponenten statt. Es steigt permanent Lösungsmitteldampf auf und durchwirbelt das Feststoff/Lösungsmittel/Wertstoff Gemisch. Nach einigen Minuten Extraktionszeit wird in Abschnitt (d) die Kühlung aktiviert. Das Lösungsmittel im Basisgefäß kühlt rasch ab. Es entsteht ein Unterdruck, der das aufgestiegene und kondensierte Lösungsmittel aus dem Extraktionsteil in das Basisgefäß zurücksaugt. Der Feststoff wird durch den Filter zurückgehalten. Dieser Zyklus wird beliebig oft wiederholt.

Die Temperatureinstellungen für die Lösungsmittel Hexan, Toluol und THF sowie die Haltezeiten der Heiz- und Kühlphase wurden bestimmt. Ferner wurde die optimale Anzahl der Extraktionszyklen und die Zeit für die Trocknung des Feststoffs nach der Extraktion ermittelt. Die Trocknung ist notwendig, um Restlösungsmittel zu entfernen [136].

### Optimierte Geräteeinstellungen

Optimale Einstellungen für den "fexIKA 200" Wirbelschicht-Feststoffextraktor sind in [Tabelle 4.7](#) zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Optimierte Einstellungen für den fexIKA200 Feststoffextraktor [136]

		Hexan	Toluol	THF
Solltemperatur Heizung	[°C]	95	140	95
Haltezeit Heizung	[min]	2	3	3
Solltemperatur Kühlung	[°C]	60	80	50
Filtrationsdauer	[min]	2	2	2

### Optimierte Anzahl der Extraktionszyklen "n"

Die SE soll in möglichst kurzer Zeit, mit möglichst wenigen Extraktionszyklen, durchgeführt werden. Um den Einfluss der Extraktionszyklen auf die Massenabnahme des Extraktionsguts zu bestimmen, wurden Extraktionen mit verschiedener Zyklenzahl "n" durchgeführt. Dafür wurde auf restölfeuchte Pyrolysekohle aus der

bioCRACK Anlage zurückgegriffen, da große Mengen gleicher Qualität benötigt wurden. Angewandt werden die Extraktionen jedoch auf den feuchten Filterkuchen der direkten PCL. Für die Untersuchung der optimalen Zyklenzahl wurden 5-10 g restölfeuchte Pyrolysekohle eingesetzt.

Die SE wird wie folgt durchgeführt:

- **n [-] Zyklen:** Extraktion mit **Hexan**
- **i [h] Trocknung:** Entfernen von Hexan Resten
- **n [-] Zyklen:** Extraktion **Toluol**
- **i [h] Trocknung:** Entfernen von Toluol Resten
- **n [-] Zyklen:** Extraktion **THF**
- **i [h] Trocknung:** Entfernen von THF Resten

**Definition 2 (Extraktion)** *Nach "n" Extraktionszyklen sind sämtliche lösbaren Stoffe vom Feststoff gelöst und nach "i" Stunden Trocknungszeit sind sämtliche Lösungsmittelreste entfernt.*

Aus [Abbildung 5.7](#) ist die optimale Zyklenzahl "n" interpretierbar. Der gelöste Wertstoffanteil nach 1, 5, 10 und 15 Extraktionszyklen ist für die verschiedenen Lösungsmittel aufgetragen. Aus der Hexan Extraktion ist zu erkennen, dass nach einem Zyklus 48 % der eingesetzten Masse gelöst wurden. Dieser Wert erhöht sich bei 5 Zyklen auf 56 %. Bei 10 und 15 Extraktionszyklen erhöht sich der gelöste Wertstoffanteil nicht mehr. Aus diesem Grund ist die optimale Zyklenzahl "n" für Hexan gleich 5. Bei der Toluol Extraktion bleibt der gelöste Wertstoffanteil schon nach dem ersten Zyklus konstant bei 13 %. Die optimale Zyklenzahl "n" für Toluol wäre demnach 1. Für die Extraktion mit THF schwankt die gelöste Wertstoffmenge zwischen 5 % nach einem Zyklus, 3 % nach 5 Zyklen und 6 % nach 15 Zyklen. In dieser Schwankungsbreite kann, mit hinreichender Genauigkeit, die optimale Zyklenzahl "n" für THF mit 1 festgesetzt werden.

Zur Vereinfachung und Fehlerminimierung wurde die Zyklenzahl für alle drei Lösungsmittel mit 5 festgesetzt [136].

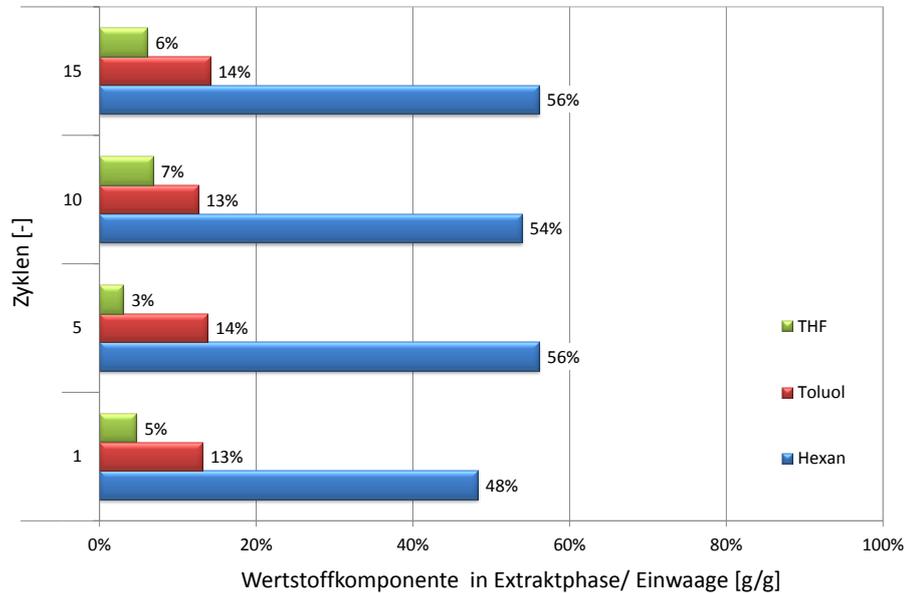


Abbildung 4.27: Ermittlung der optimalen Anzahl an Extraktionszyklen [136]

### Optimierte Trocknungszeit “i”

Ein weiterer Aspekt, der die SE einer Probe stark beeinflusst, ist die Trocknungszeit “i”. Diese Zeit wird benötigt, um nach der Extraktion Restlösungsmittel aus dem Feststoff zu entfernen. So wird die reale Feststoffmasse für die Berechnung der Produktklassen (siehe Gleichung 4.2 bis 4.5) bestimmt. In der Arbeit von [136] wurde die Trocknung von restlösungsmittelfeuchtem Feststoff bei 110 °C und Atmosphärendruck sowie 100 mbar Unterdruck untersucht.

Aus Abbildung 4.28 ist die Massenabnahme während der Trocknung als Funktion der Zeit und des Drucks illustriert. Bei 100 mbar wurde erwartungsgemäß eine größere Entfeuchtung als bei 1 atm erreicht. In den feinen Poren der Pyrolysekohle bleibt durch Oberflächenkräfte bei 1 atm mehr Lösungsmittel gefangen. Die Rate, mit der Lösungsmittel verdunstet, ist zu Beginn der Trocknung hoch und nimmt etwa ab 0,5 h ab. Die optimale Trocknungszeit wurde bei 110 °C und 100 mbar mit “i” gleich 2,5 h festgelegt [136].

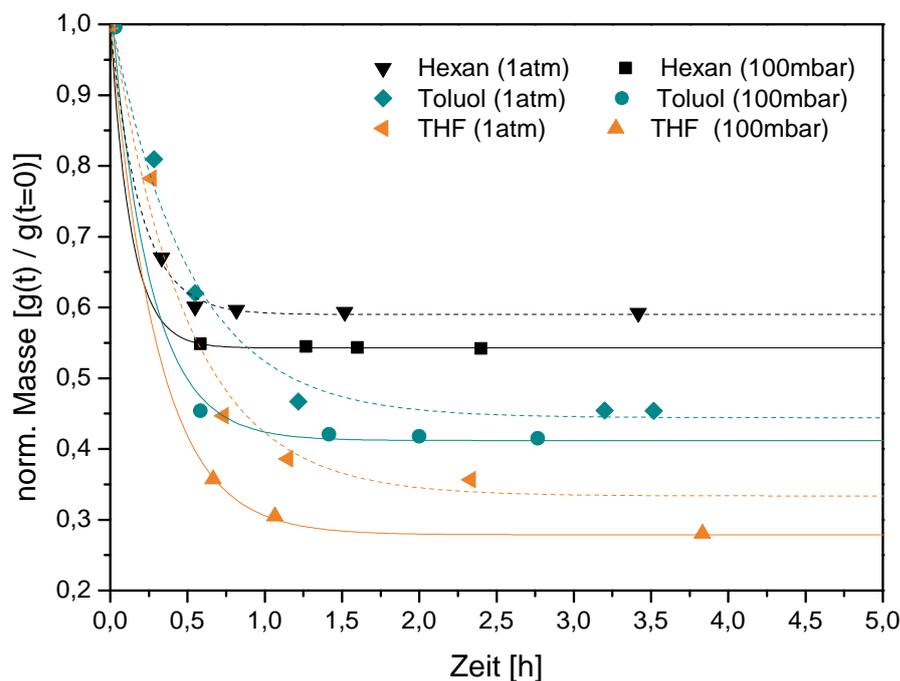


Abbildung 4.28: Trocknung von restlösungsmittelfeuchtem Feststoff [136]

### 4.5.2 Gel Permeations Chromatographie (GPC)

Die Gel Permeations Chromatographie (GPC) oder auch Size Exclusion Chromatography (SEC) ist für die Bewertung der PCL von elementarer Bedeutung, weil sie Aufschluss über die Molekülgrößenverteilung einer Substanz geben kann. Die Bruchfragmente der Pyrolysekohle, die bei der PCL mit Wasserstoff stabilisiert werden, sind oft zu groß für die Messung am Gas Chromatograph - Massen Spektrometer (GC-MS). Ziel ist es, die Molekülgröße der flüssigen PCL Produkte in einen gewissen Zielbereich zu senken. Deshalb gibt GPC wertvolle Informationen für die Prozessentwicklung.

Abhängig von der Molekülgröße, oder genauer gesagt vom hydrodynamischen Volumen der Komponenten, werden diese in einer Kolonne aufgetrennt. Dabei weisen Stoffe kleiner Molekülgröße größere Retentionszeiten als große Moleküle auf. Die Retentionszeit hängt aber auch von Form, Polarität und den funktionellen Gruppen ab. Idealerweise spielen diese Wechselwirkung jedoch keine Rolle.

Es bestehen zwei extreme Möglichkeiten, wie Moleküle mit den gepackten Säulen

interagieren können:

- Moleküle, die zu groß sind, um in Poren der gepackten Säule zu diffundieren, verlassen die Säule sofort.
- Moleküle, die sehr klein sind, in die Poren der gepackten Säule diffundieren und diese nie wieder verlassen.

Moleküle mittlerer Größe diffundieren teilweise in die Poren und werden teilweise gebunden und verlassen die Säule zwischen den großen und den kleinen Molekülen. Der Säule ist ein Detektor nachgeschaltet. Es entsteht ein Chromatogramm mit einem Retentionsvolumen in ml auf der x-Achse und einem Detektor Signal auf der y-Achse. Um genaue Aussage über die Molekülgröße geben zu können, muss mit Substanzen definierter Molekülgröße kalibriert werden [126]. Details zum GPC sind [Unterabschnitt 5.1](#) zu entnehmen.

### Nichtidealität der (PCL) Produkte

Die in [Gleichung 1](#), im Anhang, abgebildete Kalibrationskurve zeigt den Zusammenhang zwischen Molgewicht und Retentionsvolumen bezogen auf Polystyrol. Das hydrodynamische Volumen unterliegt jedoch einigen Nichtidealitäten. So kann es abhängig von Bindungsklassen und funktionellen Gruppen zu Abweichungen von der Kalibrationskurve kommen. Besagte Nichtidealität wurde in der Arbeit von [126] untersucht. In [Abbildung 4.29](#) sind Verbindungen abgebildet, die untersucht wurden [126]. Decalin ist ein Vertreter der zyklischen Alkane, wie sie bei der PCL vorkommen können. Eicosan ist ein Vertreter der geradkettigen Alkane.

In [Abbildung 4.30](#) sind gemessene und nach Kalibrationskurve errechnete Elutionsvolumen abgebildet. Auf der x-Achse ist das Elutionsvolumen aufgetragen. Da der Eluent Volumenstrom mit 1 mL/min festgesetzt wurde, entsprechen die Werte der x-Achse auch der Retentionszeit in min. Ferner kann die x-Achse auch mittels der Kalibrationskurve in Molgewicht mit der Einheit g/mol umgerechnet werden [Abbildung 4.31](#).

Aus der [Abbildung 4.30](#) geht hervor, dass für Decalin die errechnete Retentionszeit (die ein Polystyrol Molekül gleichen Molekulargewichts wie Decalin hätte) von, am

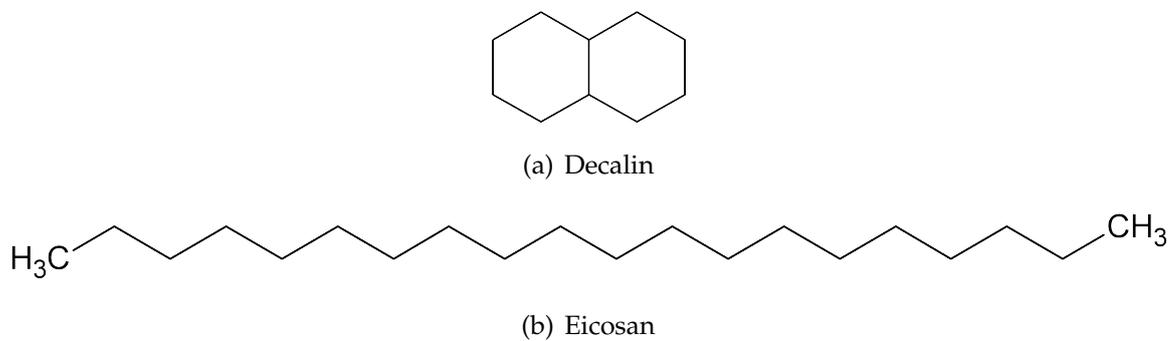


Abbildung 4.29: Struktur der untersuchten Stoffe [126]

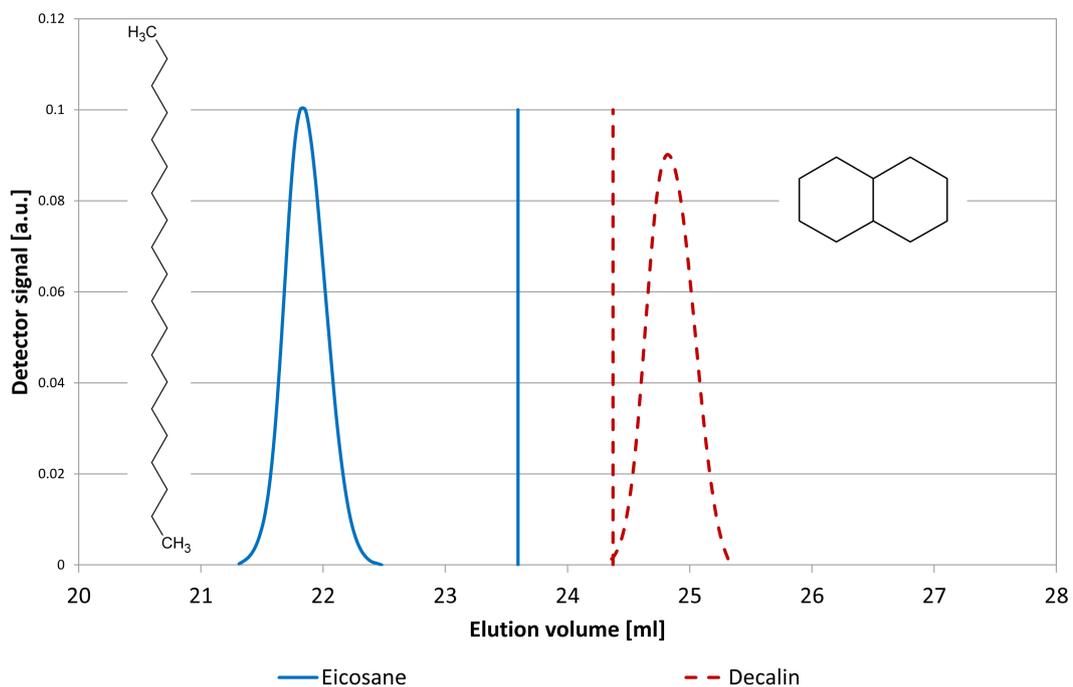


Abbildung 4.30: Vergleich geradkettiger und zyklischer Alkane bezüglich Elutionsvolumen [126]

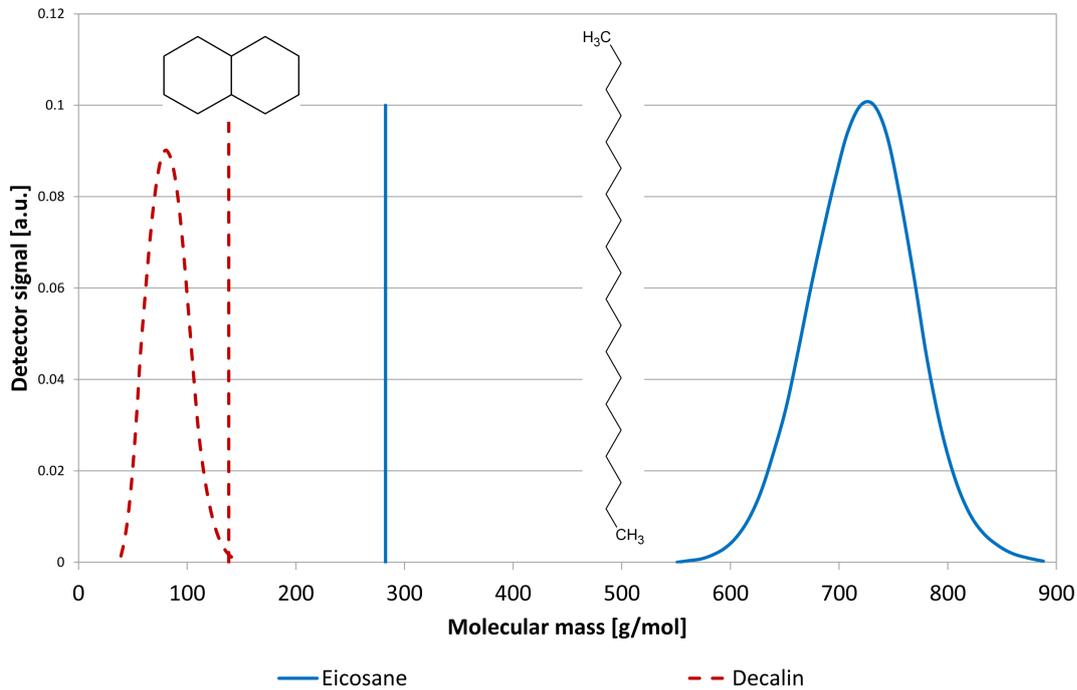


Abbildung 4.31: Vergleich geradkettiger und zyklischer Alkane bezüglich Molmasse [126]

GPC gemessenen Wert, abweicht. Auch die errechnete Retentionszeit von Eicosan weicht stark von der gemessenen ab. Grund dafür ist das unterschiedliche hydrodynamische Volumen. Verglichen mit dem Polystyrol, das zur Kalibration eingesetzt wird, hat Decalin ein kleineres und Eicosan ein größeres Verhältnis von hydrodynamischem Volumen zu Molekulargewicht. Deshalb passiert Eicosan als Molekül mit "großem" hydrodynamischem Volumen schneller und Decalin mit "kleinem" hydrodynamischem Volumen die Säule langsamer als Polystyrol. Decalin wird mit GPC deshalb zu klein gemessen und Eicosan zu groß.

Weiteren Einfluss hat die Steifigkeit des Systems und die Wechselwirkung von Verbindungen mit der Säulenpackung. Zyklische Kohlenwasserstoffe und aromatische Strukturen sind verwindungssteif. Im Gegensatz dazu sind lange unvernetzte Alkane von der Struktur her weniger steif. Flexible Moleküle können sich zu einem Knäuel verwinden. Dadurch ist das Molekül kleiner und kann schneller durch die Säulen getragen werden. Außerdem können Verbindungen mit funktionellen Gruppen mit der Säulenpackung interagieren, was Einfluss auf die Messergebnisse hat.

Da die Produkte der PCL in der Regel hoch aromatisch sind, wurden auch PAHs in der Arbeit von [126] untersucht. GPC Messungen von Anthracen, Decalin, Fluoranthene, Naphthalin, Phenanthren, Perylen, Pyren und Tetralin sind in [Abbildung 4.32](#) und [4.33](#) abgebildet. Es ist erkennbar, dass die PAHs verschiedener Größe bei der Messung, von der Molekülgröße her, kleiner eingeschätzt werden. Die Problematik liegt darin, dass es sich dabei um keinen systematischen Fehler handelt. Die Verbindungen werden nicht um einen einheitlichen Faktor zu klein gemessen. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung der verflüssigten PCL Produkte auf der x-Achse nie das Molgewicht (MG) aufgetragen.

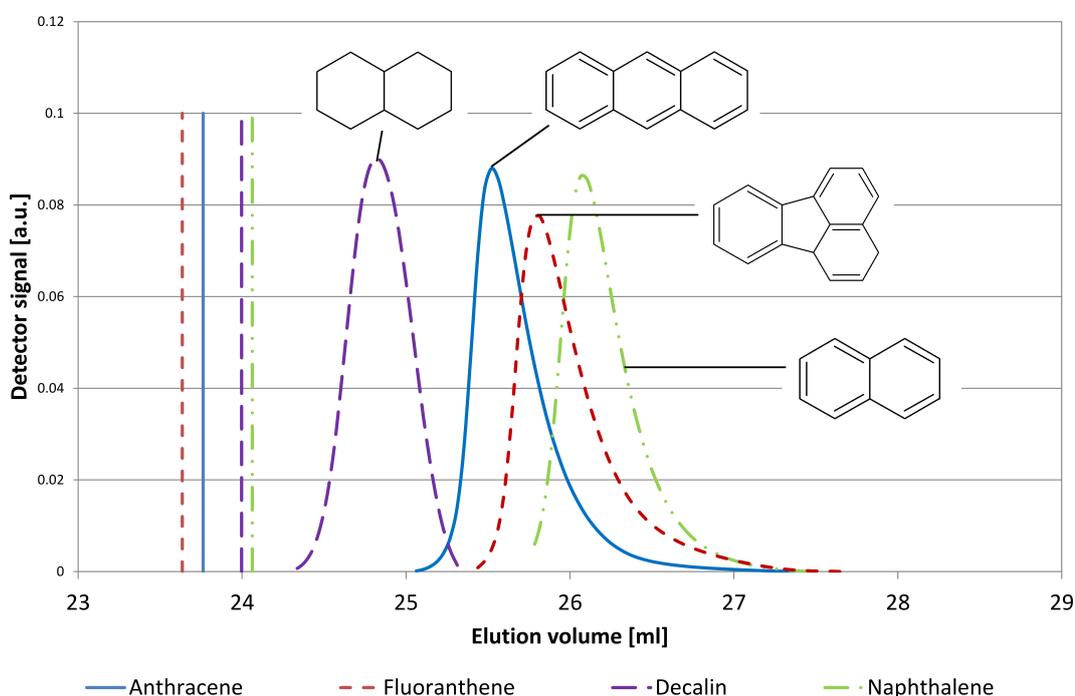


Abbildung 4.32: Vergleich gemessener und errechneter Elutionsvolumen von PAHs [126]

Das gemessene und echte MG von am GPC untersuchten Verbindungen, sind in [Tabelle 4.8](#) abgebildet.

Diese Erkenntnisse zur Charakterisierung von verflüssigten PCL Produkten führte dazu, dass nur vergleichende GPC Messungen der verschiedenen Proben durchgeführt wurden. Daraus können trotzdem wichtige Aussagen innerhalb von Versuchsreihen getroffen werden. Das mittlere MG der am GPC bestimmten Probe ist bekannt. Das wahre MG liegt aber über diesem Wert.

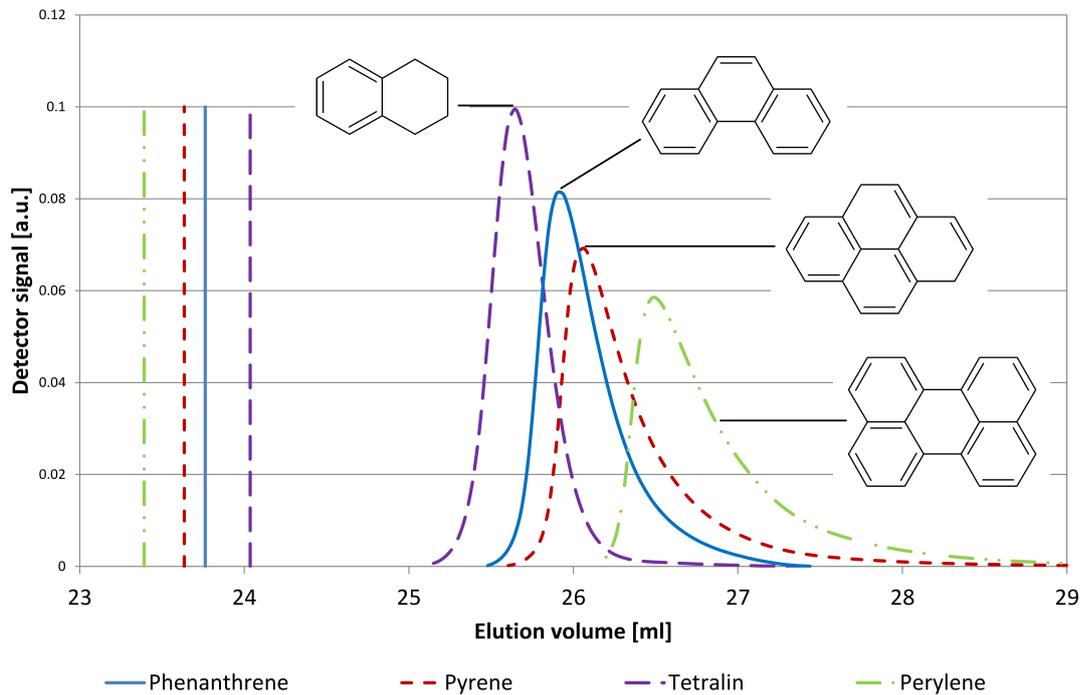


Abbildung 4.33: Vergleich gemessener und errechneter Elutionsvolumen von PAHs [126]

Die Aussagen des GPC wurden mit Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time Of Flight (MALDI-TOF) validiert. Dabei wird mit einem Laser ein Matrixfluid mit der zu analysierenden Probe beschossen. Das Matrixfluid verdampft und bringt die Probe, ohne Moleküle zu brechen, in die Gasphase. **Es stellte sich dabei heraus, dass die GPC Messungen ein um etwa 500 g/mol zu kleines mittleres MG anzeigt.**

### 4.5.3 Gaschromatographie (GPC)

#### GC-MS

Details zum GC-MS sind dem [Unterabschnitt 5.2](#) zu entnehmen. Die Analyse der flüssigen Produkte der PCL erfolgt mit diesem System. Die Voraussetzung für diese Analyse ist die Verdampfbarkeit der Probe. Da die stabilisierten Bruchfragmente aus der PCL, durch ihre Molekülgröße, oft die Messgrenze des GC-MS (etwa 200 g/mol)

Tabelle 4.8: Am GPC gemessene und echte Molmassen untersuchter Verbindungen [126]

Substanz	t <sub>R</sub> aus GPC min	MG aus GPC g/mol	Echtes MG g/mol	t <sub>R</sub> Gleichung 1 min
Anthracen	25,5	27,4	178,23	24,13
Decalin	24,8	81,3	138,25	24,37
Fluoranthren	25,8	15,9	202,25	23,99
Naphthalin	26,1	9,5	128,17	24,44
Perylen	26,5	3,6	252,31	23,74
Phenanthren	25,9	13,4	178,23	24,13
Pyren	26,1	9,5	202,25	23,99
Tetralin	25,6	21,8	132,20	24,41
Eicosan	21,8	732,0	282,55	23,60

überschreitet, ist das primäre analytische Messsystem für die flüssigen PCL Produkte GPC.

## GC-FID

Details zum Gas Chromatograph - Flammen Ionisations Detektor (GC-FID) sind [Unterabschnitt 5.3](#) zu entnehmen. Die Analysen am GC-FID wurden hauptsächlich für die quantitative Bestimmung von Naphthalin, Tetralin und Decalin verwendet.

Ebenfalls mit dem GC-FID Messsystem wird die Simulierte Destillation (GC-Simdis) durchgeführt. Die GC-Simdis Messungen sind als spezielle Methode zu verstehen. Damit kann die theoretische Siedelinie von Vielstoffgemischen bis 550 °C charakterisiert werden. Da die fraktionierte Destillation sehr aufwendig ist, werden Siedelinien von Vielstoffgemischen oft mit simulierter Destillation bestimmt.

### 4.5.4 Gasanalyse (GA)

Die Analyse der im Reaktor entstehenden Gase wird mit tragbarem GA durchgeführt. Mit dem GA können O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> detektiert werden. Der Volumenanteil H<sub>2</sub> wurde durch die Differenz auf 100% errechnet. Ferner wird das Gasvolumen (Gasuhr), die Gastemperatur und der Gasdruck gemessen. Die Massen der

verschiedenen Gaskomponenten sind somit leicht zu errechnen. Details zum GA Messsystem sind [Unterabschnitt 5.4](#) zu entnehmen.

#### 4.5.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Elektronenmikroskopie REM schafft einerseits die Möglichkeit hochaufgelöst die Oberflächen von Materialien zu betrachten, andererseits kann mit der energie-dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) orts aufgelöst die elementare Zusammensetzung von Materialien bestimmt werden [12]. REM wurde für optische Analysen der Pyrolysekohle, Katalysatoren und Residues (*R*) angewendet. Details zum REM Messsystem sind dem [Unterabschnitt 5.6](#) zu entnehmen.

### 4.6 Untersuchung verschiedener Trägermedien

Laut Literatur zur fossilen DCL empfehlen sich vor allem partiell hydrierte PAHs zur Kohleverflüssigung. In dieser Arbeit wurden neben aromatischen auch alkanische Trägermedien sowie deren Gemische untersucht. Ferner wurden aber auch Versuche ohne Trägermedium durchgeführt.

#### 4.6.1 Kein Trägermedium

Für die Untersuchung der PCL ohne Trägermedium wird Pyrolysekohle in den Reaktor überführt und für 2 h bei 450 °C Zieltemperatur und 200 bar Wasserstoff Ziel-druck verflüssigt. Vor dem Aufheizen wurde der Reaktor mit 50 bar Wasserstoff-druck beaufschlagt. Grund dafür ist, dass während der Aufheizzeit, wegen dem stetigen Druckanstieg, kein Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor gefördert werden kann. Um Wasserstoff-Unterversorgung zu verhindern, wird vor dem Aufheizen Wasserstoffvordruck aufgegeben. Der Reaktor wird erst bei Erreichen der Zieltemperatur mit dem Wasserstoff-Zieldruck beaufschlagt.

In [Abbildung 4.34](#) ist das Verhalten der Pyrolysekohle bei der PCL ohne Trägermedium illustriert. Die Pyrolysekohle wird in den Reaktor überführt und der Aufheizvorgang gestartet (a). Beim Aufheizen bis zum Erreichen der Zieltemperatur nimmt die Oberfläche der Pyrolysekohle ab (b). An den heißen Reaktorwänden sintert die Pyrolysekohle und lagert sich überschichtet von Wasser am Reaktorboden ab (c).

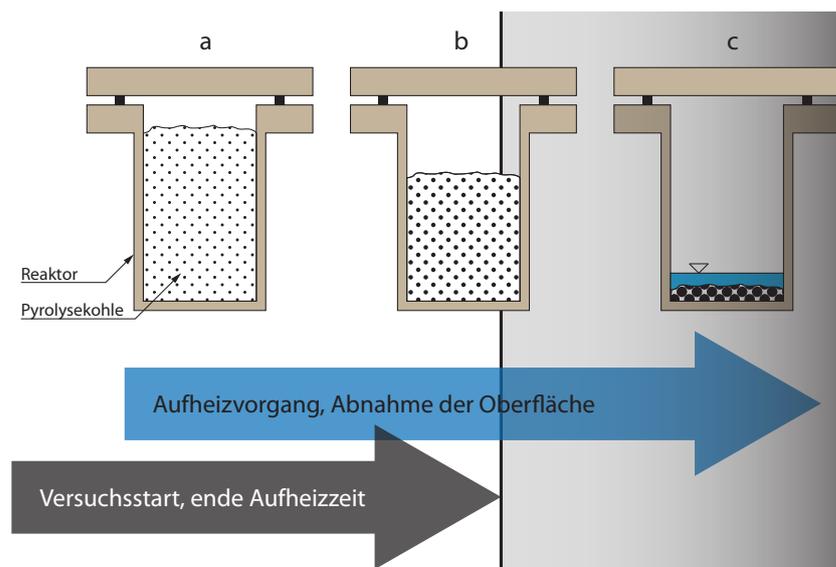


Abbildung 4.34: Verhalten von Pyrolysekohle bei der PCL ohne Trägermedium

Das Produkt aus der PCL ohne Trägermedium ist in [Abbildung 4.35](#) abgebildet. Die geschmolzenen, gesinterten Strukturen sind gut an den glänzenden Flächen zu erkennen. An den Becherglaswänden sieht man leichte Ölablagerungen.

Molekulare Fragmente brechen aus der Pyrolysekohlestruktur und werden mit Wasserstoff zu Öl stabilisiert. Das Öl lagert sich an Pyrolysekohlepartikel an, kann aber nicht abtransportiert werden und isoliert so das Partikel siehe [Abbildung 4.36](#). Gleichzeitig brechen weitere Fragmente aus der Pyrolysekohle, die dann nicht mit Wasserstoff stabilisiert werden können, da die Ölschicht den Antransport von Wasserstoff hemmt. Deshalb können keine weiteren Bruchfragmente stabilisiert werden und es bleibt ein großer Teil der Pyrolysekohle im festen Zustand. Inwiefern *ipso*-Wasserstoff Versorgung der Pyrolysekohlepartikel hierbei eine Rolle spielt, ist nicht geklärt.

Die Versuche ohne Trägermedium legen nahe, dass ein Lösungsmittel zum Abtrans-



Abbildung 4.35: Festes Produkt bei der PCL ohne Trägermedium

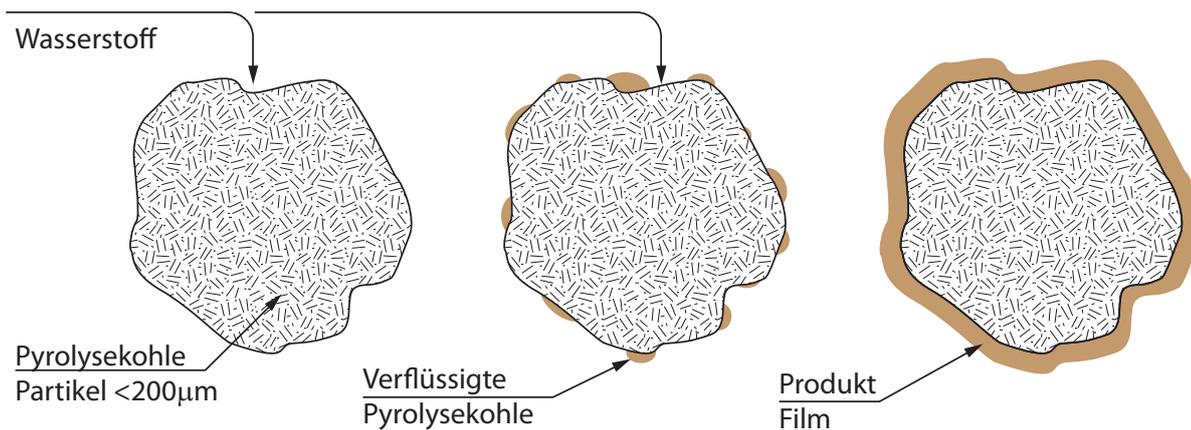


Abbildung 4.36: Vorgänge bei der PCL ohne Trägermedium

port von Öl, das sich an den Partikeloberflächen anlagert, benötigt wird. Im Reaktorgasraum wurde  $\text{CH}_4$  im Ausmaß von 13 vol%, 8 vol%  $\text{CO}_2$  und 3 vol% CO gefunden. Bei den PCL Versuchen ohne Trägermedium konnten Conversions (C) von bis zu 44 wt% und Oil Yields (O) von bis zu 16 wt% erreicht werden.

#### 4.6.2 $\text{C}_{23}$

$\text{C}_{23}$  Öl wurde als Trägermedium für die FPP in der BSU und PDU eingesetzt. Aus diesem Grund wurde  $\text{C}_{23}$  auch als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung untersucht. Dabei handelt es sich um eine Mischung geradkettiger Alkane, die etwa bei 400 °C siedet. Das Öl wurde von der Firma PHI OIL, St. Georgen bei Salzburg, Österreich, bezogen.

Die Versuche wurden, ob der hohen Bruchwahrscheinlichkeit von Alkanen, bei 370 °C Zieltemperatur mit 50 bar Vordruck und 180 bar Wasserstoff-Zieldruck durchgeführt. Es wurde eine Reaktionszeit von 8 h und 63 h untersucht.

Bereits Versuche mit 400 °C Zieltemperatur führten zu einem starken Druckanstieg von 23 bar/h durch "Cracking" des Trägermediums.

In [Abbildung 4.37](#) sind neben  $\text{C}_{23}$  die Produkte nach 8 h und 63 h Reaktionszeit abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass das alkanische Trägermedium degradiert wird.

In [Abbildung 4.38](#) ist ein GC-MS Chromatogramm von  $\text{C}_{23}$  und dem flüssigen PCL Produkt nach 63 h Reaktionszeit abgebildet. Entlang der gestrichelten Linie sind "Cracking" Produkte aus dem alkanischen Trägermedium zu erkennen. Ein weiterer Hinweis auf die Degradation des Trägermediums ist der große  $\text{CH}_4$  Anteile von 70 vol% im Reaktorgasraum.

$\text{C}_{23}$  ist als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung nicht geeignet. Bereits bei moderaten Temperaturen von 370 °C, die als Starttemperatur für die fossile Kohleverflüssigung gilt, kommt es zu Degradation vom Trägermedium. Im Reaktorgasraum wurde  $\text{CH}_4$  im Ausmaß von 70 vol% gefunden. Es konnte nach 8 h Reaktionszeit eine Conversion (C) von 22 wt% und nach 63 h Reaktionszeit eine Conversion (C) von 56 wt% beobachtet werden.

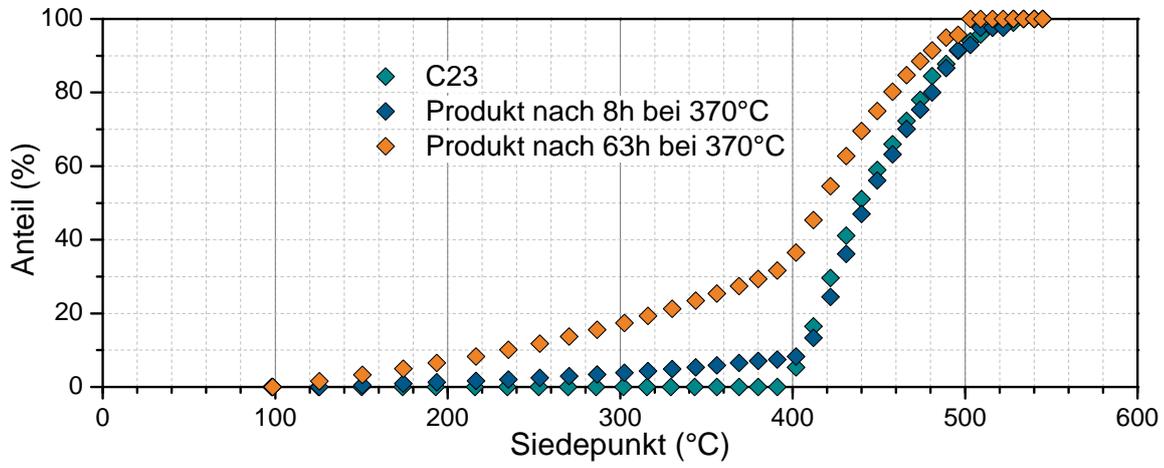


Abbildung 4.37: Siedelinie von  $C_{23}$  Öl und PCL Produkt

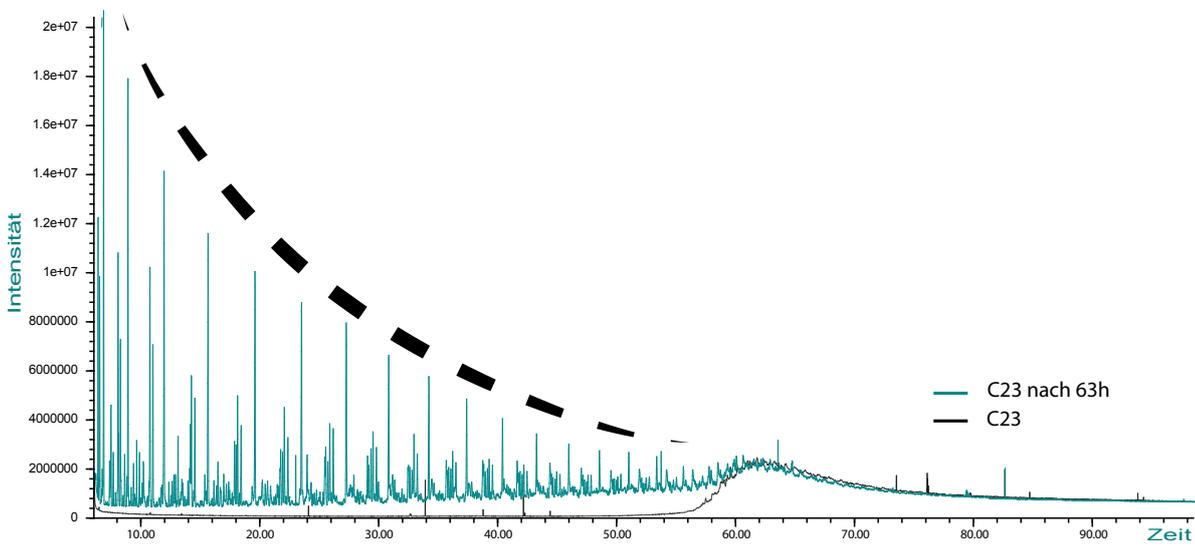


Abbildung 4.38: GC-MS von  $C_{23}$  Öl und PCL Produkt

### 4.6.3 VGO

VGO ist ein Zwischenprodukt aus der Erdölraffination siehe [Abbildung 4.23](#). VGO wird als Wärmeträgermedium für die FPP in der bioCRACK PSU Anlage verwendet. Aus diesem Grund wurde VGO auch als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung untersucht. VGO weist, je nach Rohöl, im Mittel einen Aromatenanteil 33 wt% auf [137].

Das bei Raumtemperatur wachsartige bis feste VGO wurde zuerst in einem Becherglas bei 50 °C geschmolzen und mit Pyrolysekohle zu einem Slurry vermischt. Die Versuche wurden bei 450 °C Zieltemperatur mit 50 bar Vordruck und 200 bar Wasserstoff Zieldruck durchgeführt. Es wurde eine Reaktionszeit von 1 h untersucht.

Bei Erreichen der Zieltemperatur konnte ein starker Druckanstieg von 70 bar/h, durch "Cracking" des Trägermediums, beobachtet werden. Ein Versuch, in dem nur VGO bei gleichen Versuchsbedingungen eingesetzt wurde, führte zu einem Druckanstieg von 45 bar/h. Grund für den starken Druckanstieg ist der hohe Anteil an Alkanen im Trägermedium.

In [Abbildung 4.39](#) sind VGO und das PCL Produkt nach 1 h Reaktionszeit abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass das Trägermedium stark degradiert wird.

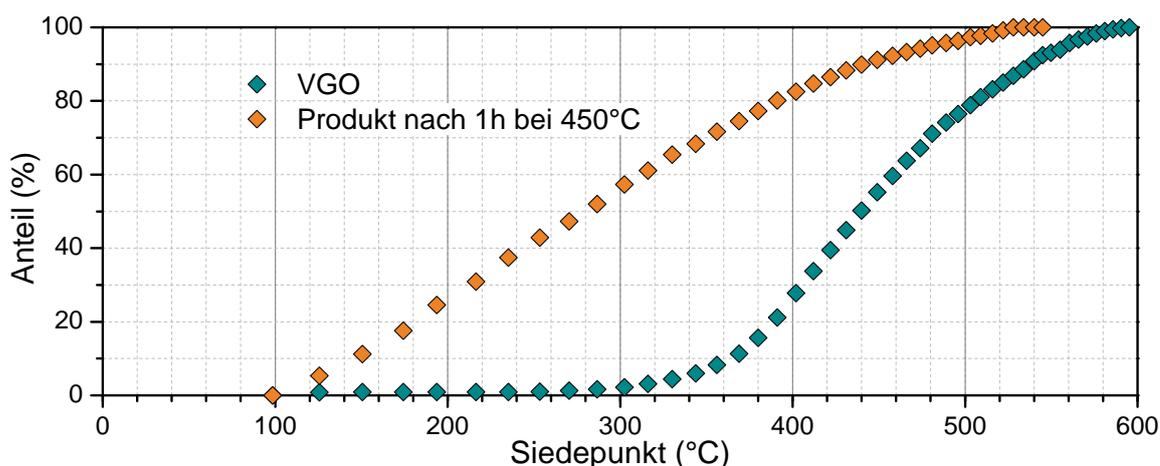


Abbildung 4.39: Siedelinie von VGO und PCL Produkt

VGO ist als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung nicht geeignet. Bereits bei kurzer Belastung mit 450 °C kommt es zu Degradation vom Trägermedium und starkem Druckanstieg im Reaktor. Im Reaktorgasraum wurde Methan im Ausmaß von 75 vol% gefunden. Es konnte nach 1 h Reaktionszeit eine Conversion (C) von 7 wt% beobachtet werden.

#### 4.6.4 GSO

Bei GSO oder auch HCO handelt es sich um den flüssigen Rückstand des Fluid Catalytic Cracker (FCC) in der Erdölraffinerie, siehe [Abbildung 4.23](#). GSO besteht aus etwa 64 wt% Aromaten, 34 wt% Alkanen und 2 wt% Resinen [138]. Aus der Raffinerieerfahrung tendiert GSO bei Erwärmen zu Feststoffabscheidung durch Verkohlen.

GSO wurde als Wärmeträgermedium für die FPP in der BSU Anlage verwendet. Aus diesem Grund wurde GSO auch als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung untersucht.

Das bei Raumtemperatur honigartige, tiefschwarze GSO wurde mit Pyrolysekohle in den Reaktor überführt. Die Versuche wurden bei 450 °C Zieltemperatur mit 50 bar Vordruck und 200 bar Wasserstoff-Zieldruck durchgeführt. Das Trägermedium wurde über eine Reaktionszeit von 2 h untersucht.

Bei Erreichen der Zieltemperatur konnte ein Druckanstieg von 30 bar/h, durch "Cracking" des Trägermediums, beobachtet werden. Grund für den starken Druckanstieg ist der Anteil von Alkanen im Trägermedium. Verglichen mit dem Trägermedium VGO, bei dem der Druck mit bis zu 70 bar/h ansteigt, ist die Drucksteigerung bei GSO geringer. Der Grund dafür liegt in der Zusammensetzung. Der Alkananteil im GSO ist deutlich geringer als in VGO. Aromaten sind temperaturstabiler als Alkane.

In [Abbildung 4.40](#) ist neben ungebrauchtem GSO Trägermedium das Produkt nach 2 h Reaktionszeit abgebildet. Es ist zu erkennen, dass GSO bricht. Im Vergleich zu VGO Trägermedium bricht GSO weniger stark.

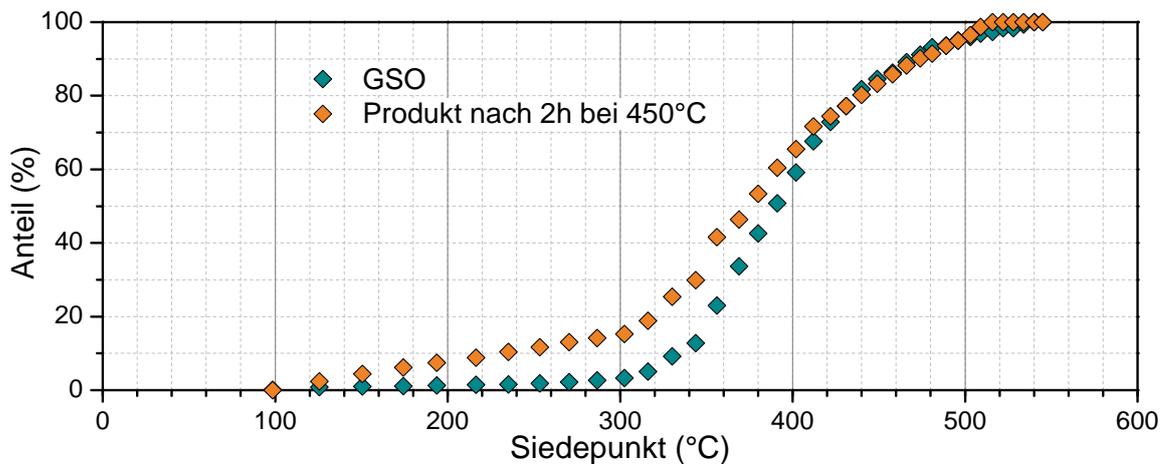


Abbildung 4.40: Siedelinie von GSO und PCL Produkt

Eine Besonderheit des GSO stellt das hohe Gasabsorptionsvermögen dar. Nachdem der Reaktor entspannt wurde, desorbiert weiterhin Gas - siehe (Abbildung 4.41). Diese Eigenschaft erschwert die Handhabbarkeit des Trägermediums.

GSO ist als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung wegen der Druckentwicklung nicht geeignet. Im Reaktorgasraum wurde  $\text{CH}_4$  im Ausmaß von 35 vol% gefunden. Es konnte nach 2 h Reaktionszeit nur eine negative Conversion (C) (Verkohlung) beobachtet werden. Ferner wurden auch an den Reaktorwänden Kohlenstoffablagerungen gefunden.

#### 4.6.5 Naphthalin

Naphthalin ist eine aromatische Verbindung, die bei Raumtemperatur als weißer, wachsartiger Feststoff vorliegt - siehe [Abbildung 4.42<sup>5</sup>](#). Der Schmelzpunkt von Naphthalin liegt bei 80 °C. Ferner weist Naphthalin einen hohen Siedepunkt und einen geringen Dampfdruck auf. Das macht die Verbindung für den Einsatz als Trägermedium für die PCL interessant.

Naphthalin als Molekül soll Wasserstoff aus der Gasphase aufnehmen können, um ihn, zum Beispiel zur Stabilisierung von Bruchfragmenten, wieder abzugeben [139].

<sup>5</sup>Bildquelle: <http://www.slm1978.en.ec21.com>

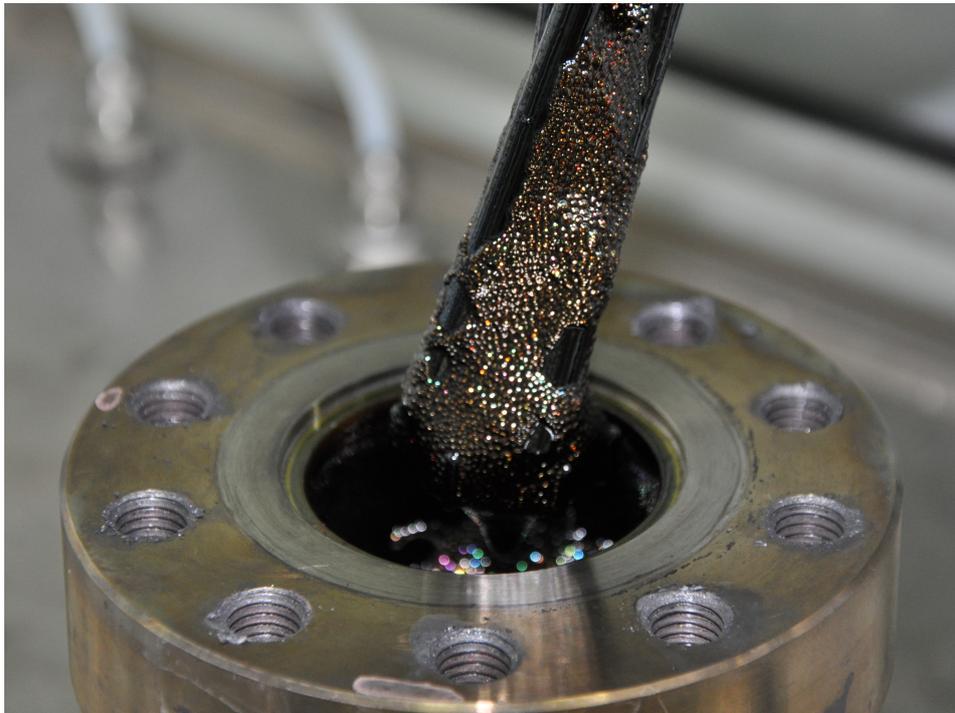


Abbildung 4.41: Verzögerte Wasserstoffdesorption von GSO



Abbildung 4.42: Naphthalin

Dieser "Shuttle-Effekt" ist in [Abbildung 4.43](#) abgebildet.

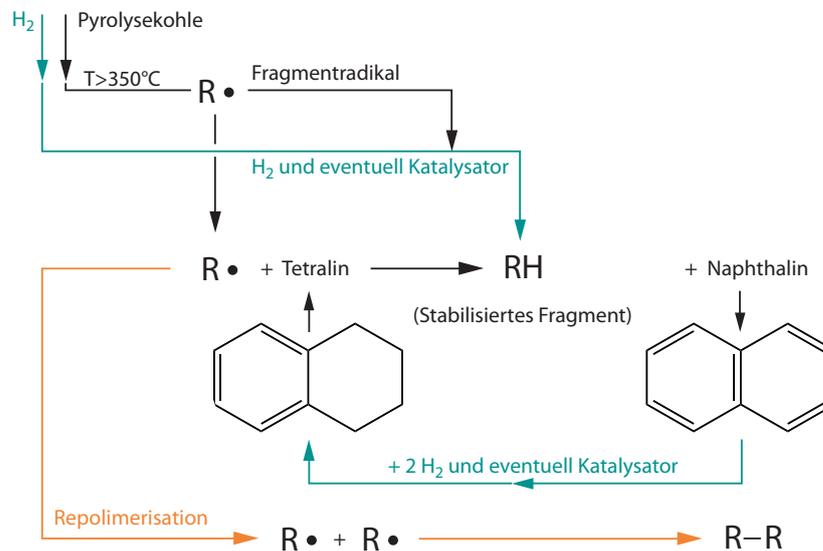


Abbildung 4.43: Erklärung des "Shuttle-Effekts" anhand von Tetralin und Naphthalin

Für das Trägermedium Naphthalin wurde das S/C-Verhältnis von 3 und 5 untersucht. Die Versuche wurden bei  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  Zieltemperatur mit 50 bar Vordruck und 180 bar Wasserstoff-Zieldruck durchgeführt. Es wurde eine Reaktionszeit von 2 h untersucht. Bei Erreichen der Zieltemperatur und des Zieldrucks wurde kein weiterer Druckanstieg beobachtet. Bei der Verflüssigung mit Naphthalin als Trägermedium wurde Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert. In [Abbildung 4.44](#) sind die Ergebnisse der Versuchsreihe abgebildet. Auf der y-Achse sind, von außen nach innen, das Trägermedium, S/C-Verhältnis, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit in Minuten aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Conversion (C) von Pyrolysekohle zunimmt. Die maximale Conversion (C) wurde für beide Versuchsreihen S/C von 3 und 5, mit etwa 60 % bei  $450^\circ\text{C}$  beobachtet. Im Reaktorgasraum wurde Methan im Ausmaß von maximal 8 vol% gefunden. Eine Erhöhung des S/C-Verhältnisses führte nicht zu höheren Conversions, siehe [Abbildung 4.45](#).

Das Produkt aus der PCL mit Naphthalin als Trägermedium ist, wie auch Naphthalin, bei Raumtemperatur fest, siehe [Abbildung 4.46](#). Flüssige Produkte sind in der

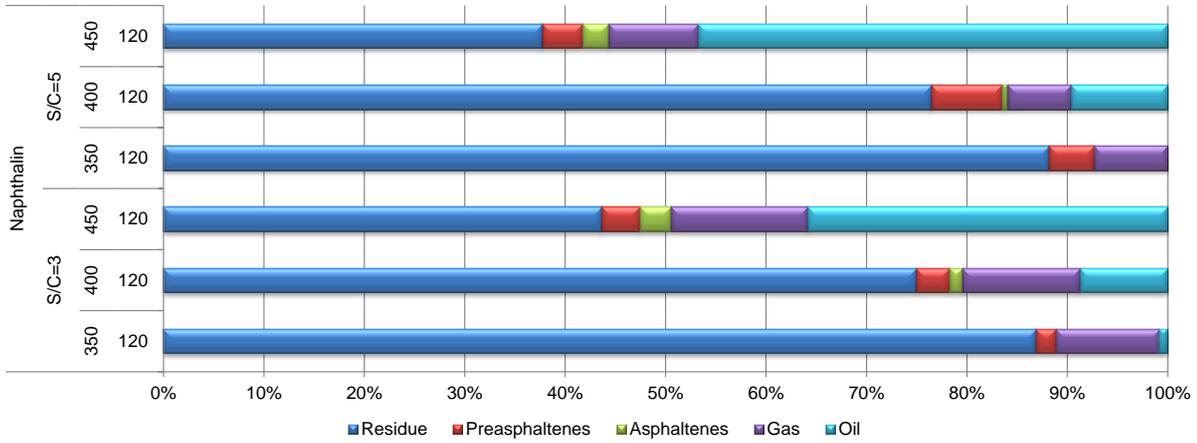


Abbildung 4.44: Ergebnisse der PCL mit Naphthalin als Trägermedium

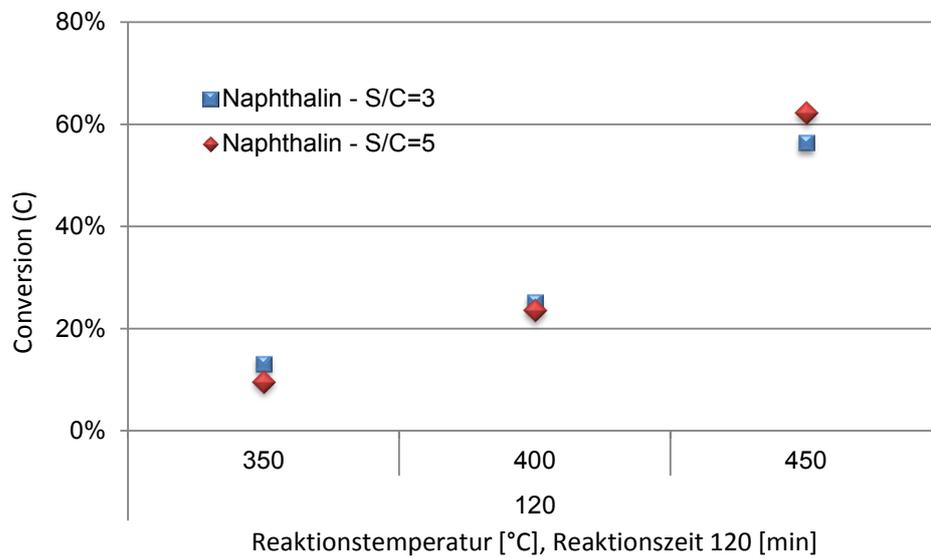


Abbildung 4.45: Vergleich der Conversions bezüglich S/C-Verhältnis

festen Naphthalin Struktur eingelagert. Durch die SE wird das feste Naphthalin von der Restkohle abgelöst.



Abbildung 4.46: Produkt aus der PCL mit Naphthalin

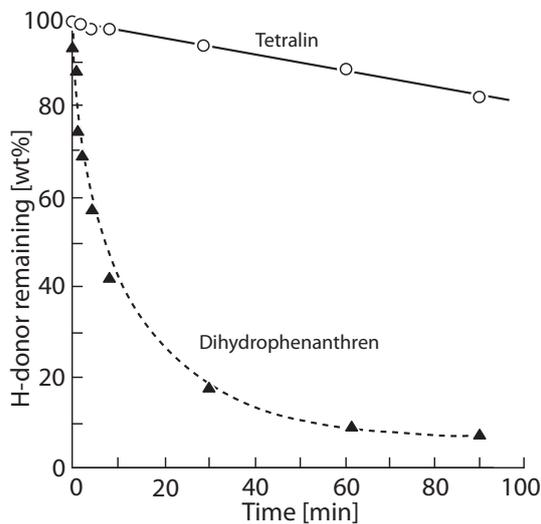
Naphthalin ist als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung geeignet, aber ob des schwierigen “Handlings” (Schmelzpunkt 80 °C) nicht zu empfehlen. Bei der Zieltemperatur wurde keine Druckentwicklung im Reaktor beobachtet. Ferner konnte Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert werden. Conversion in Größenordnung von 60 %, wie sie für Naphthalin beobachtet wurden, konnten mit C<sub>23</sub>, VGO und GSO Trägermedien nicht erreicht werden. Außerdem weist der geringe Anteil an Methan im Reaktorgasraum auf geringe Degradation hin.

#### 4.6.6 Tetralin

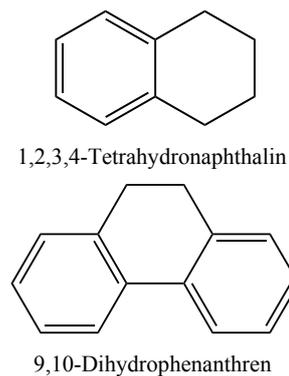
Die Nachteile der PCL mit Naphthalin als Trägermedium und die Literatur zur fossilen Kohleverflüssigung führten zur Untersuchung von Tetralin als Trägermedium. Tetralin ist partiell hydriertes Naphthalin und gehört zur Gruppe der PAHs. Tetralin

ist im Gegensatz zu Naphthalin bei Raumtemperatur flüssig. Außerdem kann Tetralin Wasserstoff abgeben und zu Naphthalin dehydriert werden, was Tetralin zu einem Wasserstoff-Donor macht.

Aus ökonomischer Sicht sind außer Tetralin weder unhydrierte noch partiell hydrierte PAHs als Trägermedien einsetzbar. Deshalb ist Tetralin der einzige Wasserstoff-Donor, der für die PCL untersucht wurde, obwohl drei- und vierkernige, partiell hydrierte Aromatensysteme bessere Wasserstoff-Donor Fähigkeit besitzen [21], siehe [Abbildung 4.47](#) (a). In der Abbildung im Teil (b) sind die chemische Struktur von 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) und 9,10-Dihydrophenanthren (Dihydrophenanthren) dargestellt.



(a) Reaktion von Wasserstoff-Donor mit Kohle [21]



(b) Wasserstoff-Donoren

Abbildung 4.47: Wasserstoff-Donoren bei der fossilen Kohleverflüssigung

Die Reaktion des chemischen Wasserstoff-Donor Tetralin ist in [Abbildung 4.48](#) abgebildet. Tetralin kann 4 H Atome *in statu nascendi* für die Stabilisierung von Bruchfragmenten zu Verfügung stellen. Dabei wird das Tetralin Molekül selbst zu Naphthalin oxidiert.

Die Versuche wurden bei 350 °C, 400 °C und 450 °C Zieltemperatur mit 50 bar Vor- und 180 bar Wasserstoff-Zieldruck durchgeführt. Es wurde eine Reaktionszeit von 2 h untersucht. Bei Erreichen der Zieltemperatur und Zieldruck wurde kein wei-

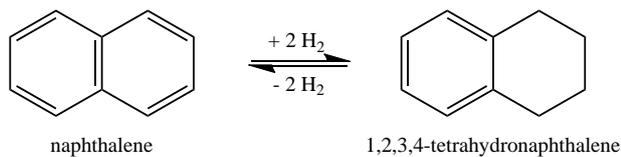


Abbildung 4.48: Reaktion von Naphthalin zu Tetralin und umgekehrt

terer Druckanstieg beobachtet. Bei der Verflüssigung mit Tetralin als Trägermedium wurde kein Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert. In [Abbildung 4.49](#) sind die Ergebnisse der Versuchsreihe abgebildet. Auf der y-Achse ist von außen nach innen, das Trägermedium, S/C-Verhältnis, Temperatur und Versuchszeit in min aufgetragen.

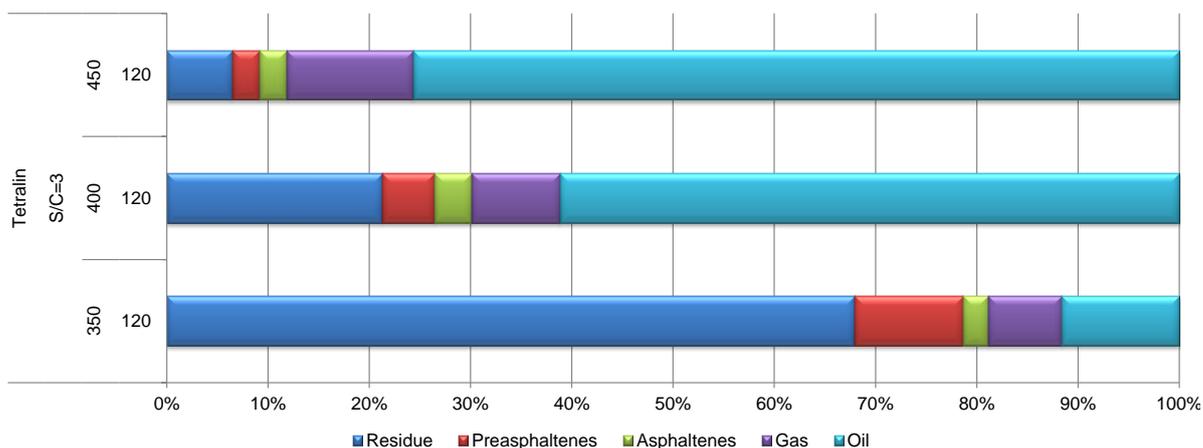


Abbildung 4.49: Ergebnisse der PCL mit Tetralin als Trägermedium

In [Abbildung 4.49](#) ist zu erkennen, dass sich die Conversion (C) zwischen 350 °C und 400 °C von 32 % auf 79 % sprunghaft erhöht. Die maximale Conversion (C) wurde bei 450 °C mit 94 % beobachtet. Im Reaktorgasraum wurde Methan im Ausmaß von maximal 13 vol% gefunden.

In [Abbildung 4.50](#) ist der Vergleich der Conversion (C) zwischen den Trägermedien Naphthalin und Tetralin abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Conversion mit Tetralin Trägermedium jene mit Naphthalin bei jeder untersuchten Temperatur übertrifft.

In [Abbildung 4.51](#) sind von links nach rechts im Becherglas 30 g Pyrolysekohle,

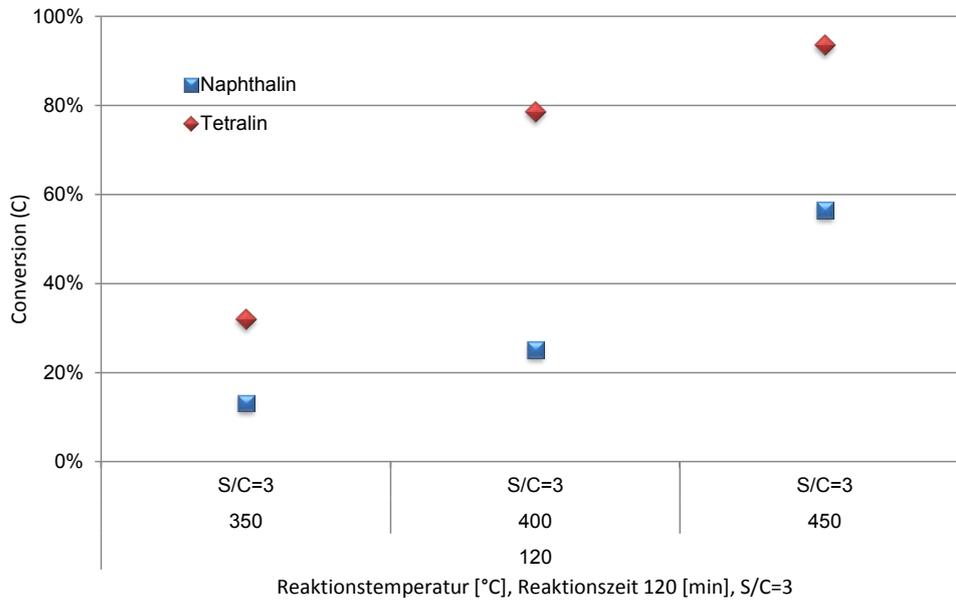


Abbildung 4.50: Vergleich der Trägermedien Naphthalin und Tetralin bezüglich Conversion

feuchter Filterkuchen 350 °C, feuchter Filterkuchen 400 °C und feuchter Filterkuchen 450 °C abgebildet. Es ist zu erkennen, dass bei 450 °C ein großer Teil der Pyrolysekohle verflüssigt wurde. Die hier abgebildeten Filterkuchen werden der SE, zur Ermittlung der Produktklassen Anteile, zugeführt.

Die flüssigen Produkte nach der Filtration wurden mit GC-MS analysiert. Dabei wurden keine, der PCL zuordenbaren Produkte, gefunden. Es konnten jedoch diverse Bruchstücke des Trägermediums Tetralin ausgemacht werden. Dass Tetralin bei der fossilen Kohleverflüssigung teilweise degradiert wird, wurde von [140, 141] gezeigt.

Tetralin ist als Trägermedium für die Pyrolysekohleverflüssigung hervorragend geeignet. Bei der Zieltemperatur wurde keine Druckentwicklung im Reaktor beobachtet. Es konnte während des Versuchs jedoch kein weiterer Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert werden. Grund dafür ist die *ipso* Wasserstoff Versorgung des Wasserstoff-Donor Tetralin. Conversions in Größenordnung von 94 % konnten mit keinem anderen Trägermedium erreicht werden. Offensichtlich vermag es Tetralin als einziges Trägermedium durch die Wasserstoff-Donor Wirkung Bruchfragmente hochpotent zu stabilisieren. Der geringe Anteil an Methan im Reaktorgasraum weist auf gewisse Degradation hin.

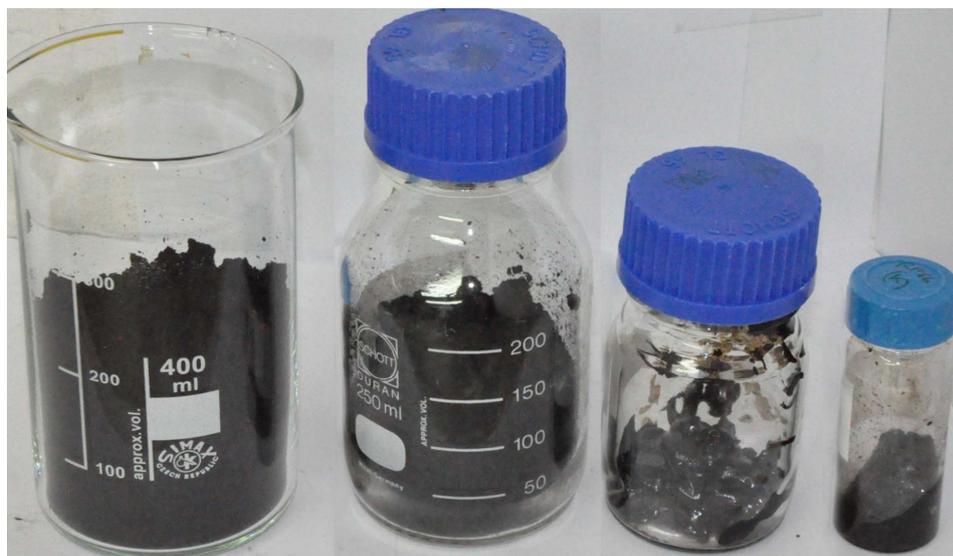


Abbildung 4.51: Pyrolysekohle und feste Produkte nach PCL Versuchen bei 350-450 °C

Das Fehlen von GC-MS detektierbaren Produkten führt zum Rückschluss, dass die Produkte wohl in der flüssigen Phase gelöst vorliegen müssen, von der Molekülgröße den messbaren Bereich des GC-MS aber übersteigen. Diese Erklärung scheint sehr schlüssig, denn die Größe der Bruchfragmente aus der Pyrolysekohle kann nicht direkt kontrolliert werden. Diese Erkenntnis führte zum Aufbau der GPC Analytik am ICVT. Damit können flüssige Produkte, deren Molekülgröße den GC-MS Messbereich übersteigen, sichtbar gemacht werden, siehe [Unterabschnitt 5.1](#).

Aufgrund der vielversprechenden Resultate aus der Untersuchung der Trägermedien wurde die direkte PCL mit Tetralin als Trägermedium in [Abschnitt 4.7](#) genauer untersucht.

## 4.7 Thermische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (TPCL)

Aus der Untersuchung der Trägermedien stellte sich der Wasserstoff-Donor Tetralin als besonders vielversprechend heraus. Die thermische Pyrolysekohleverflüssigung bezeichnet die PCL ohne Katalysator mit Tetralin als Trägermedium. Damit sind die Einsatzprodukte nur Pyrolysekohle, gasförmiger Wasserstoff und Tetralin Trägermedium.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Reaktionsdrucks, der Reaktionstemperatur sowie der Reaktionszeit auf die Conversion ( $C$ ) untersucht. Dazu wurde die Versuchszeit in eine Aufheizphase und in eine isotherme Phase unterteilt.

**Definition 3 (Zeiten)** *Die Versuchszeit setzt sich aus Aufheizzeit (Aufheizphase) und der isothermen Phase (Reaktionszeit) zusammen.*

Ferner wurde eine Temperaturvariation bei 30 min Reaktionszeit durchgeführt - siehe [Abbildung 4.52](#). Jeder Punkt stellt ein Experiment der Versuchsreihe dar.

Für die **Untersuchung der Aufheizphase** werden Pyrolysekohle und Tetralin in den Reaktor überführt. Vor Beginn der Aufheizphase wird der Reaktor mit 50 bar Wasserstoffvordruck beaufschlagt. Für die Untersuchung der Aufheizphase wird der Versuch bei Erreichen verschiedener Aufheiztemperaturen abgebrochen. Dazu wird der Reaktor, der weiter gerührt wird, aus dem Heizmantel gehoben und mit einer Druckluft Kühlmanschette in 5 min unter 200 °C gekühlt. Die Produkte werden nach der vorher beschriebenen Analyseroutine (GA, SE, GPC) bewertet. Die Kenngrößen Conversion ( $C$ ), Asphaltene ( $A$ ), Pre-Asphaltene ( $PA$ ) und Gas ( $G$ ) wurden für alle Versuche der Aufheizphase bestimmt.

Für die Aufheizphase wurden die Aufheiztemperaturen 370 °C, 390 °C, 405 °C, 415 °C und 425 °C festgesetzt. Mit Erreichen von 425 °C Reaktortemperatur wird der Zeitpunkt "t=0" und gleichzeitig der Beginn der isothermen Phase definiert. Dadurch

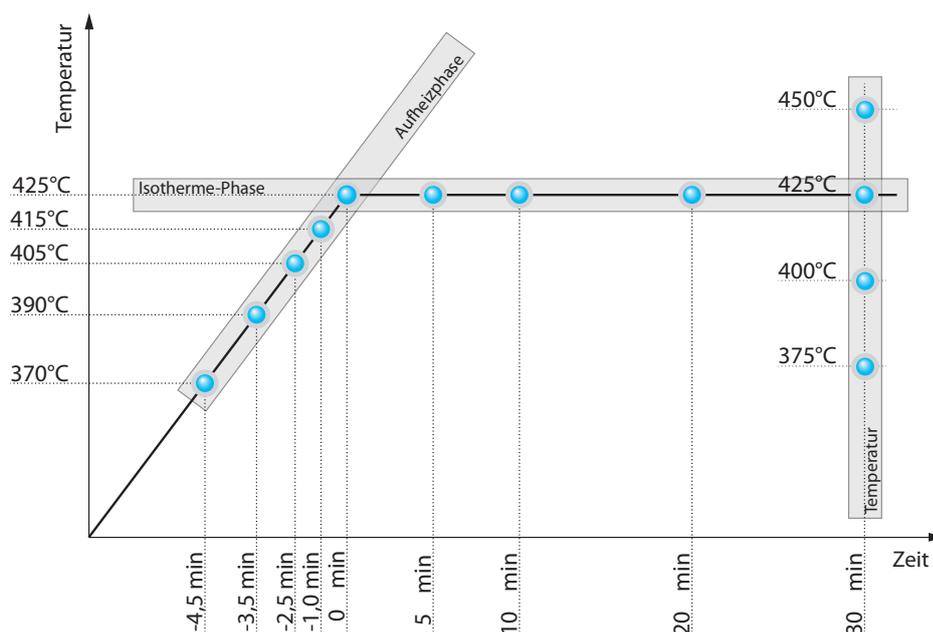


Abbildung 4.52: Versuchsreihe zur Untersuchung der TPCL

ergeben sich mit dem Erreichen der 425 °C die Versuchszeiten mit negativen Vorzeichen in [Abbildung 4.52](#).

Für die **Untersuchung der isothermen Phase** wird, wenn die Reaktortemperatur von 425 °C erreicht ist, zwischen zwei Druckmodi unterschieden. Entweder der Wasserstoffdruck wird nicht erhöht und man setzt auf die *ipso* Versorgung des Wasserstoff-Donors, oder es wird beim Erreichen von 425 °C Reaktortemperatur der Druck im Reaktor mit Wasserstoff auf 180 bar gebracht. Die Druckmodi sind von hieran als **(50/-)bar** und **(50/180)bar** Modus bezeichnet. Ist die isotherme Phase erreicht, werden für beide Druckmodi die Reaktionszeiten 5, 10, 20 und 30 min untersucht. Nach Erreichen der gewünschten Versuchszeit wird der Reaktor, der weiter gerührt wird, aus dem Heizmantel gehoben und mit einer Druckluft-Kühlmanschette in 5 min unter 200 °C gekühlt. Die Produkte werden nach der vorher beschriebenen Analyse-routine (GA, SE, GPC) bewertet. Die Kenngrößen Conversion (C), Asphaltenes (A), Pre-Asphaltenes (PA) und Gas (G) werden für alle Versuche der Aufheizphase bestimmt.

Für die **Untersuchung der Temperatursensitivität** wird, wenn die Reaktortempera-

tur von 425 °C erreicht ist, zwischen zwei Druckmodi unterschieden. Entweder es wird kein weiterer Wasserstoffdruck aufgegeben und man setzt auf die *ipso* Versorgung des Wasserstoff-Donors, oder es wird beim Erreichen von 425 °C Reaktortemperatur der Druck im Reaktor, mit Wasserstoff, auf 180 bar gebracht. Die isotherme Phase wird für beide Druckmodi für 30 min gehalten. Es werden die Temperaturen 375 °C, 400 °C, 425 °C und 450 °C untersucht. Nach Erreichen der 30 min Reaktionszeit wird der Reaktor, der weiter gerührt wird, aus dem Heizmantel gehoben und mit einer Druckluft-Kühlmanschette in 5 min unter 200 °C gekühlt. Die Produkte werden nach der vorher beschriebenen Analyseroutine (GA, SE, GPC) bewertet. Die Kenngrößen Conversion (C), Asphaltenes (A), Pre-Asphaltenes (PA) und Gas (G) wurden für alle Versuche der Aufheizphase bestimmt.

Für die Thermische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (TPCL) werden 30 g Pyrolysekohle und ein S/C-Verhältnis von 3 verwendet.

### 4.7.1 Ergebnisse der Verflüssigung

Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung sind in diesem Unterabschnitt zusammengefasst. Zusätzlich zu den geplanten Versuchen in [Abbildung 4.52](#) wurde ein weiterer Versuchspunkt bei 60 min isothermer Phase hinzugefügt.

#### Aufheizphase

Die Anteile der Produktklassen sind in [Tabelle 4.9](#) abgebildet und in [Abbildung 4.53](#) visualisiert. Die Aufheizphase bis zur Reaktortemperatur 425 °C ist für beide Druckmodi ident.

In [Abbildung 4.53](#) ist zu erkennen, dass während der Aufheizphase der (O) Anteil und die Conversion (C) stark ansteigen bzw. Residue: (R) = 1 – (C) stark abnimmt. Am Beginn der isothermen Phase ( $t = 0$ ) wird ein (O) Anteil von 24 % und eine Conversion (C) von 36 % erreicht. Es konnte, verglichen mit der Aufheizphase, über die ganze Versuchszeit kein stärkerer Anstieg von (O) und (C) beobachtet werden. Die Conversion (C) steigt in der Aufheizphase mit 7,6 wt%/min. Der Anteil an (A) sinkt während der Aufheizphase von 4 % auf 0 %, während der (PA) Anteil in der

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Aufheizphase

Zeit	Temp.	(G)	(O)	(A)	(PA)	(R)	(C)
(min)	(°C)	((wt%, d.a.f.))					
0,00	370	2,83	2,34	3,58	1,61	89,64	10,36
1,27	390	3,01	10,70	1,99	3,15	81,15	18,85
2,22	405	4,48	15,06	1,28	4,40	74,78	25,22
3,67	415	5,07	19,82	0,54	5,59	68,97	31,03
4,80	425	2,49	23,77	0,00	10,18	63,56	36,44

Aufheizphase von 2 % auf 10 % merklich steigt. Der angenommene Reaktionsweg ist: Reaktion von Pyrolysekohle zu (PA) zu (A) zu (O) und (G). Dem zufolge reagiert (A) schneller zu Produkten weiter, als (A) aus (PA) gebildet werden kann. Demnach ist hier die Reaktion von (PA) zu (A) der begrenzende Schritt.

### Isotherme Phase

**(50/-)bar** Die Conversion (C) als wichtigster Maßstab des Erfolgs der PCL und die Reaktortemperatur sind in [Abbildung 4.54](#) über der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Conversion (C) in der Aufheizphase bei steigender Reaktortemperatur am stärksten ansteigt und in der isothermen Phase langsam abflacht.

Die Produktklassen-Anteile sind in [Tabelle 4.10](#) abgebildet und in [Abbildung 4.56](#) visualisiert.

In [Abbildung 4.56](#) ist ein Anstieg von (PA) auf 12 % zu erkennen, der dann bis 30 min Reaktionszeit auf 4 % abnimmt. Offensichtlich kann die Reaktion (PA) zu (A) mit der Reaktion Pyrolysekohle zu (PA) in der isothermen Phase mithalten. Die Reaktion (PA) zu (A) bleibt jedoch der begrenzende Faktor. Die Conversion (C) und der Oil Anteil (O) nehmen in der isothermen Phase weniger stark als in der Aufheizphase zu und erreichen nach 30 min Reaktionszeit 84 % und 72 %.

Eine alternative Darstellung zu [Abbildung 4.56](#) ist in [Abbildung 4.55](#) abgebildet. Die Beschriftung der y-Achse ist von außen nach innen Druckmodus, Temperatur und

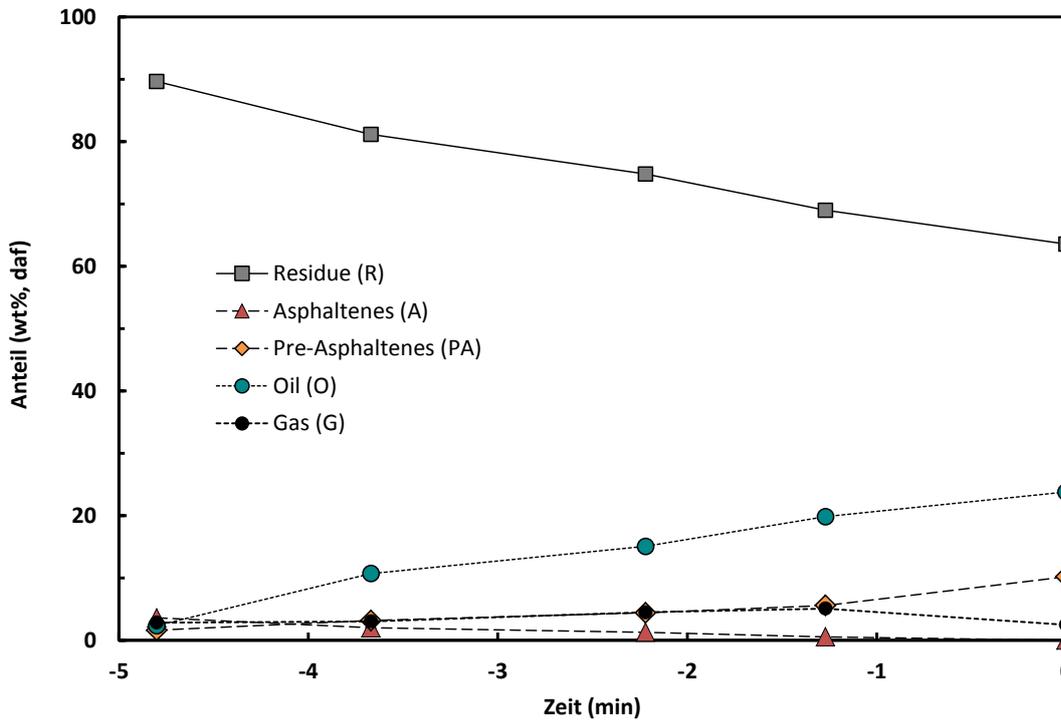


Abbildung 4.53: Verteilung der Produkte in der Aufheizphase

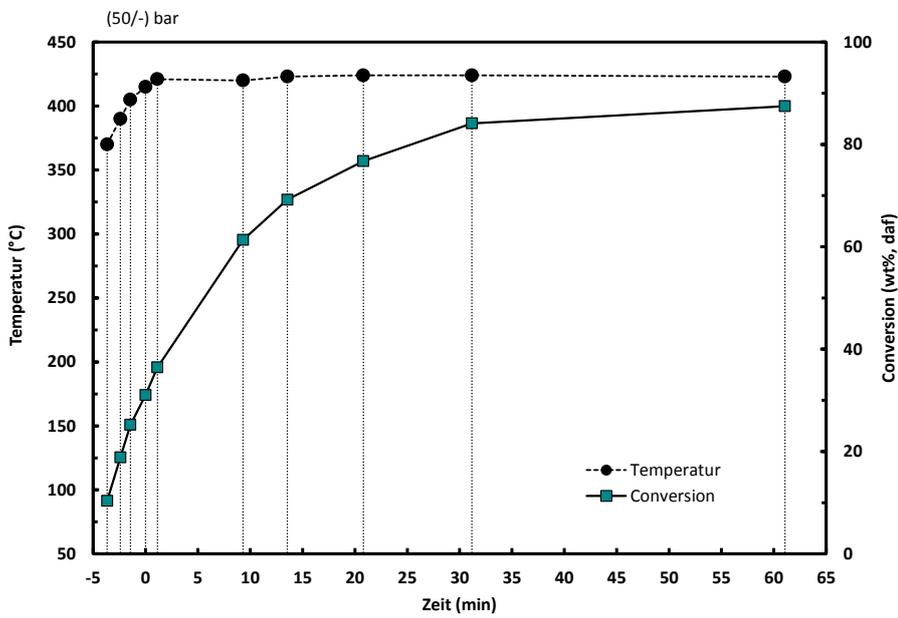


Abbildung 4.54: Conversion und Reaktortemperatur über die Zeit für Aufheizphase und (50/-)bar Modus

Tabelle 4.10: Ergebnisse der isothermen Phase, Druckmodus (50/-)bar

Zeit (min)	Temp. (°C)	(G)	(O)	(A)	(PA)	(R)	(C)
(wt%, d.a.f.)							
0,00	421	2,49	23,77	0,00	10,18	63,56	36,44
8,19	420	3,42	45,09	0,00	12,84	38,65	61,35
12,42	423	3,77	54,42	0,92	10,10	30,79	69,21
19,67	424	3,94	62,07	2,29	8,44	23,26	76,74
30,04	424	7,77	72,44	0,39	3,52	15,88	84,12
59,94	423	6,24	77,23	2,23	1,77	12,52	87,48

Reaktionszeit. Der Versuch 0 min ist für beide Druckmodi gleich.

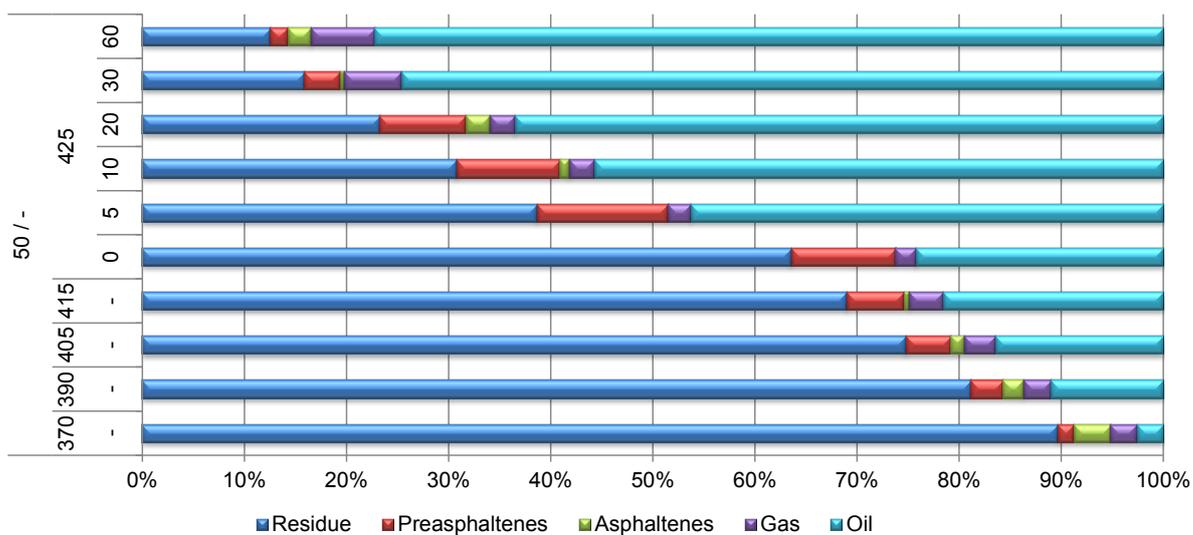


Abbildung 4.55: Verteilung der Produkte für die Aufheizphase und (50/-)bar Modus

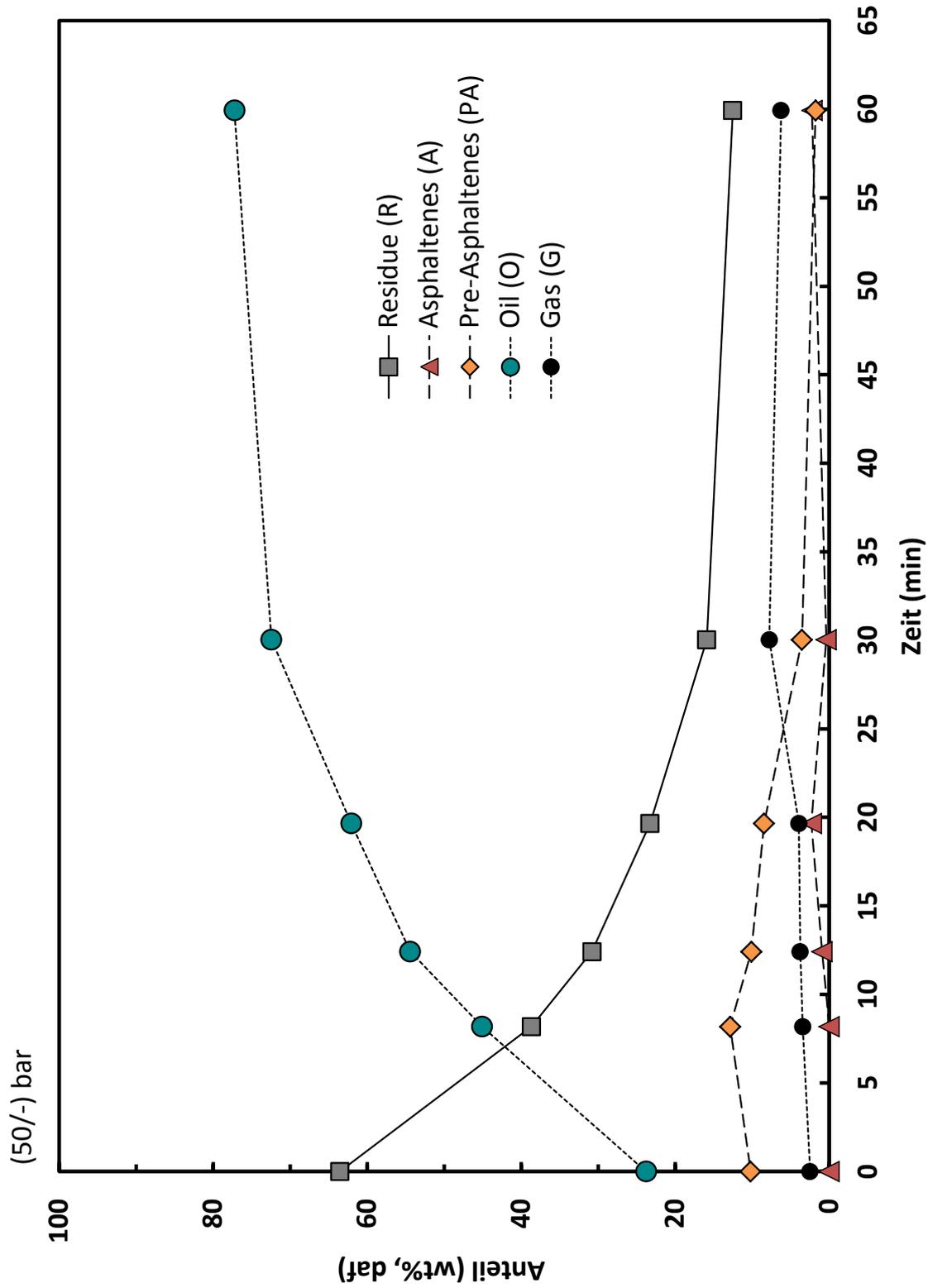


Abbildung 4.56: Verteilung der Produkte in der isothermen Phase (50/-)bar

(50/180)bar Die Conversion (C) als wichtigster Maßstab des Erfolgs der PCL und die Reaktortemperatur sind in [Abbildung 4.57](#) über der Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Conversion (C) in der Aufheizphase bei steigender Reaktortemperatur am stärksten ansteigt und in der isothermen Phase langsam abflacht.

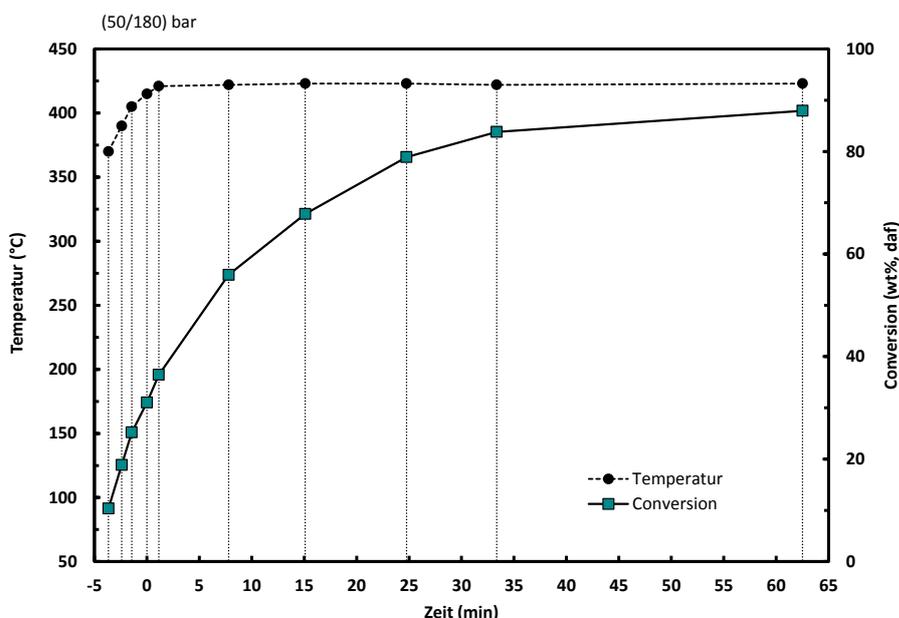


Abbildung 4.57: Conversion und Reaktortemperatur über die Zeit für Aufheizphase und (50/180)bar Modus

Die Produktklassen-Anteile sind in [Tabelle 4.11](#) abgebildet und in [Abbildung 4.59](#) visualisiert.

In [Abbildung 4.59](#) ist zu erkennen, dass der Anteil an (PA) deutlich schneller abnimmt als beim (50/-)bar Druckmodus. So erreicht (PA) bereits nach 14 min Reaktionszeit den Wert 2 %. Offensichtlich wird durch den zusätzlichen Wasserstoffdruck die Reaktion (PA) zu (A) begünstigt. Die Conversion (C) und der Oil Anteil (O) nehmen in der isothermen Phase weniger stark als in der Aufheizphase zu und erreichen nach 30 min Reaktionszeit 84 % und 72 %.

Eine alternative Darstellung zu [Abbildung 4.59](#) ist in [Abbildung 4.58](#) abgebildet. Die Beschriftung der y-Achse ist von außen nach innen Druckmodus, Temperatur und Reaktionszeit. Der Versuch 0 min ist für beide Druckmodi gleich.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der isothermen Phase, Druckmodus (50/180)bar

Zeit (min)	Temp. (°C)	(G)	(O)	(A)	(PA)	(R)	(C)
(wt%, d.a.f.)							
0,00	421	2,49	23,77	0,00	10,18	63,56	36,44
6,67	422	3,71	41,76	1,51	8,96	44,06	55,94
13,97	423	8,37	54,37	3,42	1,65	32,18	67,82
23,62	423	9,65	64,50	2,55	2,22	21,09	78,91
32,22	422	10,25	71,95	1,54	0,07	16,18	83,82
61,39	423	9,36	71,99	3,85	2,75	12,05	87,95

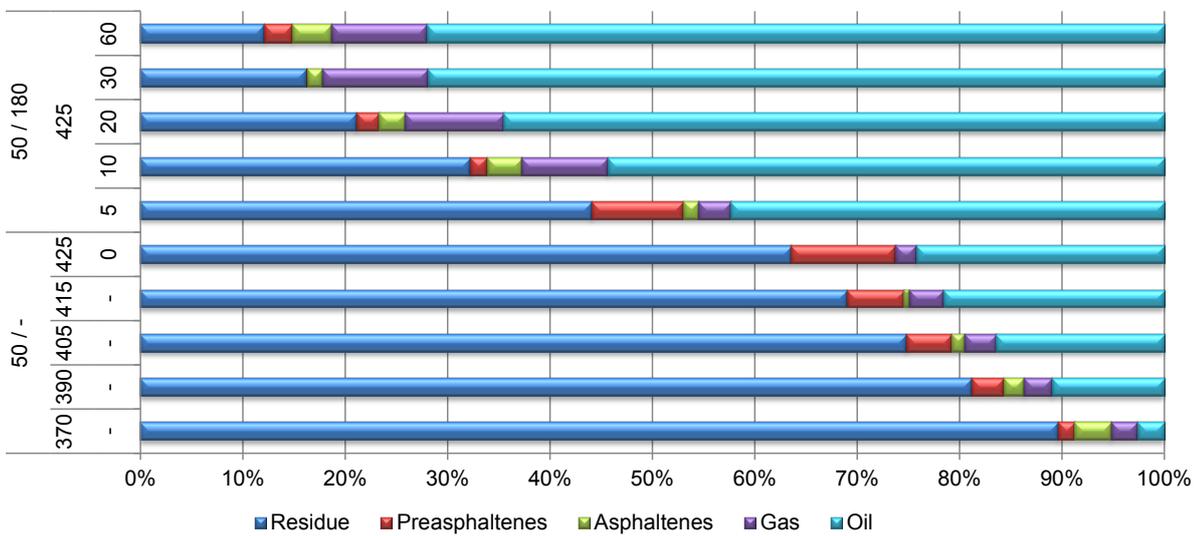


Abbildung 4.58: Verteilung der Produkte für die Aufheizphase und (50/180)bar Modus

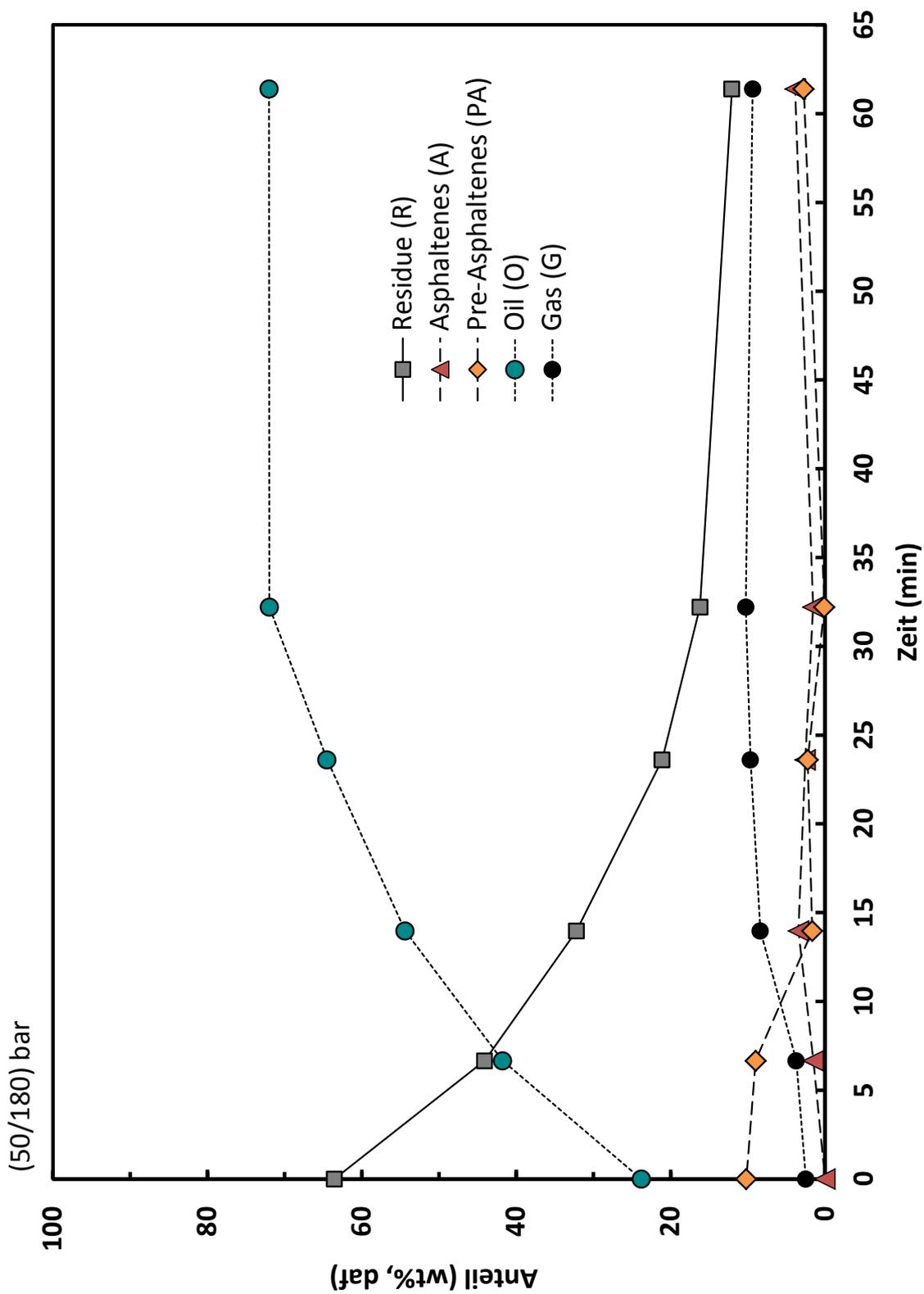


Abbildung 4.59: Verteilung der Produkte in der isothermen Phase (50/180)bar

## Temperatursensitivität

(50/-)bar Die Produktklassen-Anteile sind in [Tabelle 4.12](#) abgebildet und in [Abbildung 4.60](#) visualisiert.

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Temperatursensitivität (50/-)bar

Zeit (min)	Temp. (°C)	(G)	(O)	(A)	(PA)	(R)	(C)
(wt%, d.a.f.)							
30	375	2,1	22,3	0,5	13,1	62,0	38,0
30	400	2,1	48,4	0,9	11,0	37,6	62,4
30	425	5,5	74,7	0,4	3,5	15,9	84,1
30	450	3,3	83,4	0,4	0,7	12,3	87,7

In [Abbildung 4.60](#) ist zu erkennen, dass die maximale Conversion (C) mit 88 % bei der Reaktionstemperatur von 450 °C erreicht wird. Die Reduktion der Reaktionstemperatur von 450 °C auf 425 °C führt nur zu einer kleinen Verringerung der Conversion (C) um 4 % auf 84 %. Bei den Temperaturen von 400 °C und 375 °C werden Conversions (C) von 62 % und 38 % erreicht.

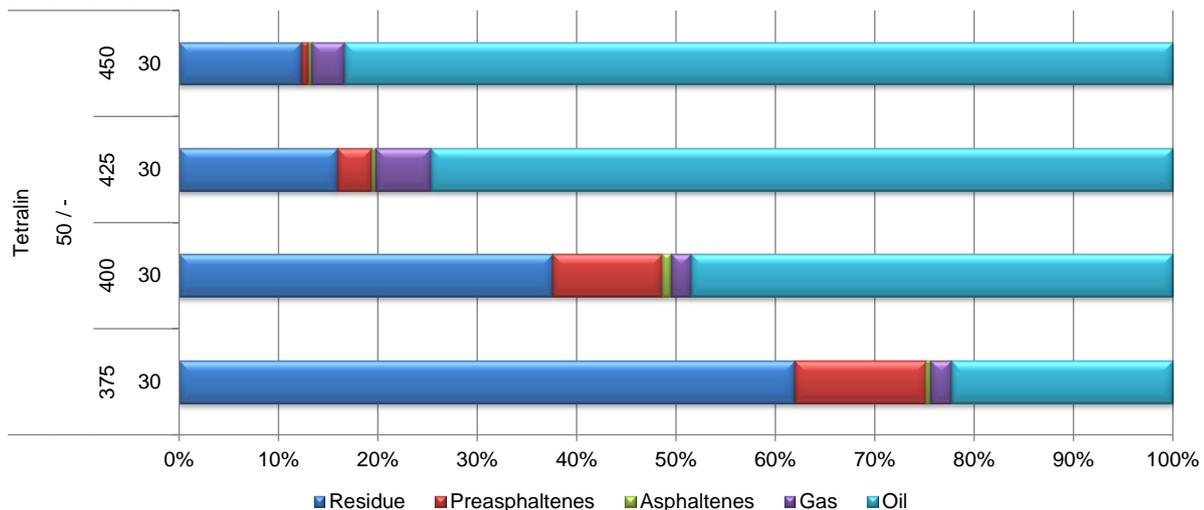


Abbildung 4.60: Verteilung der Produkte bei verschiedenen Temperaturen im (50/-)bar Modus

(50/180)bar Die Produktklassen-Anteile sind in [Tabelle 4.13](#) abgebildet und in [Abbildung 4.61](#) visualisiert.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Temperatursensitivität (50/180)bar

Zeit (min)	Temp. (°C)	(G)	(O)	(A)	(PA)	(R)	(C)
		(wt%, d.a.f.)					
30	375	2,1	26,7	1,5	8,9	60,8	39,2
30	400	3,5	50,5	4,2	9,7	32,1	67,9
30	425	10,3	72,0	1,5	0,1	16,2	83,8
30	450	3,0	87,1	0,9	0,8	8,1	91,9

In [Abbildung 4.61](#) ist zu erkennen, dass die maximale Conversion (C) mit 92 % bei der Reaktionstemperatur von 450 °C erreicht wird. Die Reduktion der Reaktionstemperatur von 450 °C auf 425 °C führt nur zu einer kleinen Verringerung der Conversion (C) um 8 % auf 84 %. Bei den Temperaturen von 400 °C und 375 °C werden Conversions (C) von 68 % und 40 % erreicht.

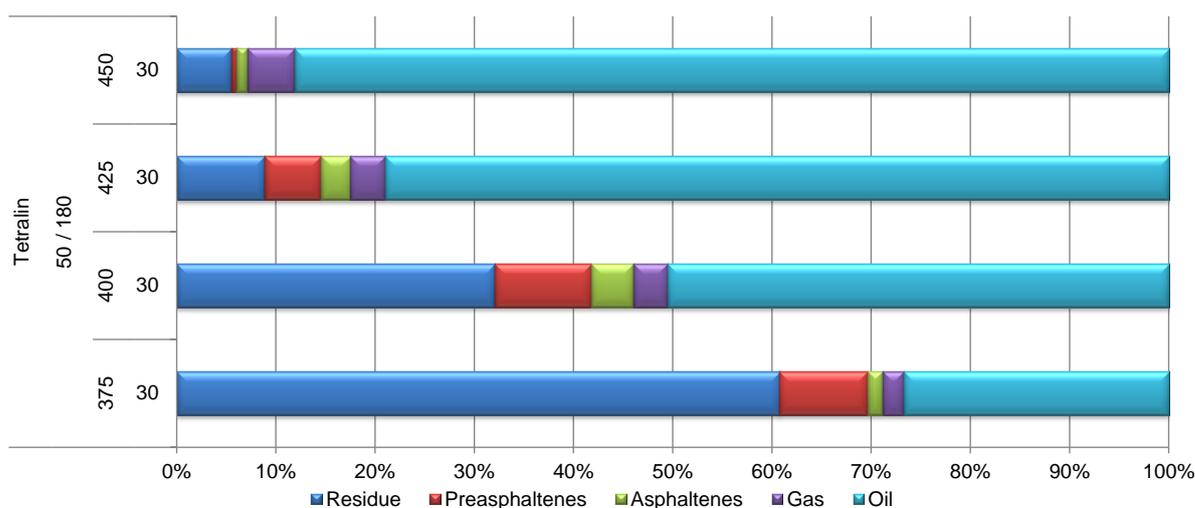


Abbildung 4.61: Verteilung der Produkte bei verschiedenen Temperaturen im (50/180)bar Modus

## Zusammenfassung

Die Aufheizphase hat auf die Verflüssigung der Pyrolysekohle signifikanten Einfluss. Beim Erreichen von 370 °C Reaktortemperatur wurde eine Conversion (C) von 10 %, am Ende der Aufheizphase von 36 % beobachtet. Offensichtlich liegt die Starttemperatur bei der PCL bei 350 °C (berechnet durch Extrapolation).

Vergleicht man beide Druckmodi, schneiden beide bezüglich (O) Ausbeute und Conversion (C) gleich gut ab und erreichen 72 % und 84 %. Beim (50/180)bar Druckmodus werden (PA) in der isothermen Phase schneller zu (A) abgebaut und der Gasanteil (G) ist verglichen zum (50/-)bar Druckmodus etwas höher. Dennoch spricht nichts dafür, dass zusätzlicher Wasserstoff signifikante Auswirkungen auf die Produktklassen -Aufteilung hat. In beiden Fällen wird der benötigte Wasserstoff zur Stabilisierung der Bruchfragmente durch *ipso* Wasserstoffversorgung des Wasserstoff-Donors selbst bereit gestellt. Grund der geringen Beteiligung des gasförmigen Wasserstoffs könnte der nicht naszierende Status des gasförmigen Wasserstoffs sein.

Bei der Temperatursensitivität beobachtet man nach 30 min die maximale Conversion bei 450 °C. Vergleicht man die Druckmodi, sind die Conversions für den Druckmodus (50/-)bar im Mittel um 2,5 % geringer als für den Druckmodus (50/180)bar. Die maximale Conversion im Druckmodus (50/-)bar liegt bei 88 % und im Druckmodus (50/180)bar bei 92 %. Die Reaktionstemperatur 425 °C führt zu einer Conversion von 84 % und könnte einen guten Kompromiss zwischen hoher Conversion (C) und einer geringeren thermischen Belastung des Trägermediums Tetralin sein. Eine weitere Reduktion der Reaktionstemperatur auf 400 °C führt zu einer signifikanten Reduktion der Conversion (C).

### 4.7.2 Analyse der flüssigen Produkte

Die flüssigen Produkte wurden mittels GPC auf ihre Molekülgröße untersucht. Die GPC Messungen der flüssigen Produkte dienen dem Vergleich innerhalb einer Versuchsreihe.

Die Reihenfolge in den Legenden spiegelt die Reihenfolge der Kurven in den Diagrammen wider. Erste Moleküle werden bei einem Elutionsvolumen von 17,5 mL

detektiert, was nach Polystyrol Kalibration 22.400 g/mol bedeuten würde. Das letzte dargestellte Elutionsvolumen ist 25 mL, was gegen Polystyrol kalibriert 63 g/mol bedeuten würde. Nach 25 mL sind Tetralin und Derivate zu sehen, was für diese Auswertung nicht von Bedeutung ist und deshalb abgeschnitten wurde.

### Aufheizphase

Die Ergebnisse der GPC Messung der Produkte aus der Aufheizphase sind als Funktion der Temperatur in [Abbildung 4.62](#) abgebildet. Für die Aufheizphase ist mit steigender Temperatur der steigende Grad der Pyrolysekohleverflüssigung zu erkennen. Es ist mit steigender Temperatur kein "shift" in x-Richtung zu erkennen. Das heißt, es verändert sich in der Aufheizphase primär die Menge des Stoffes einer Molekülgröße, aber nicht die Molekülgröße selbst.

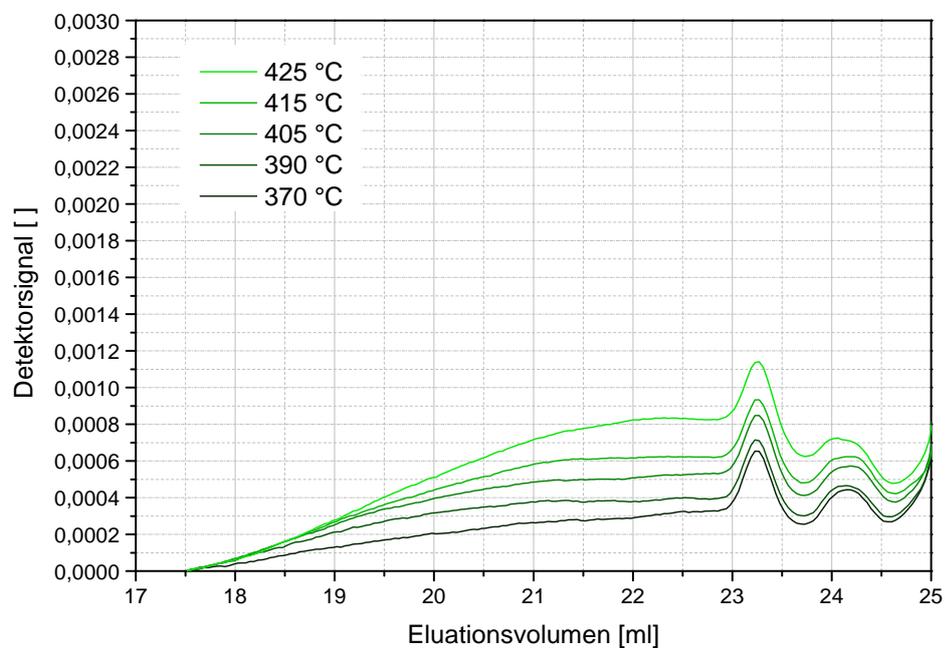
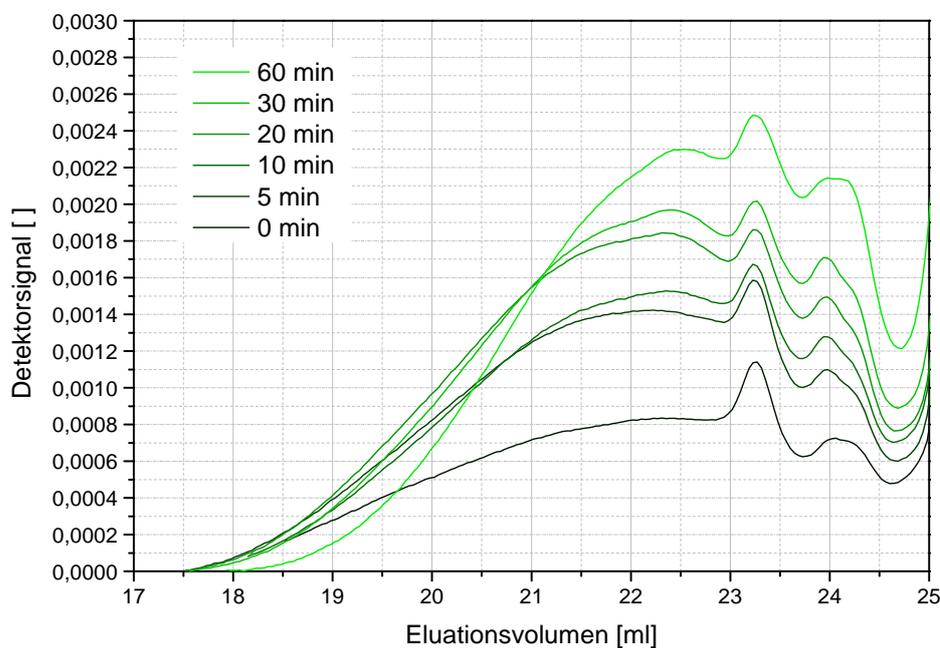


Abbildung 4.62: GPC Ergebnisse der Aufheizphase

## Isotherme Phase

**(50/-)bar** In [Abbildung 4.63](#) sind die GPC Ergebnisse der verflüssigten Produkte als Funktion der Zeit abgebildet. Mit steigender Versuchszeit ist der steigende Grad der Pyrolysekohleverflüssigung zu erkennen. Beim Versuch von 60 min ist jedoch ein "shift" der Kurve nach rechts, also zu kleineren Molekülen, zu erkennen.



[Abbildung 4.63](#): GPC Ergebnisse der isothermen Phase für(50/-)bar

**(50/180)bar** In [Abbildung 4.64](#) sind die GPC Ergebnisse der verflüssigten Produkte als Funktion der Zeit abgebildet. Mit steigender Versuchszeit ist der steigende Grad der Pyrolysekohleverflüssigung zu erkennen. Für den (50/180)bar Modus ist der "shift" zu kleineren Molekülen noch ausgeprägter. Schon ab der 20 min Kurve kann von signifikantem "Cracking" der flüssigen Produkte ausgegangen werden.

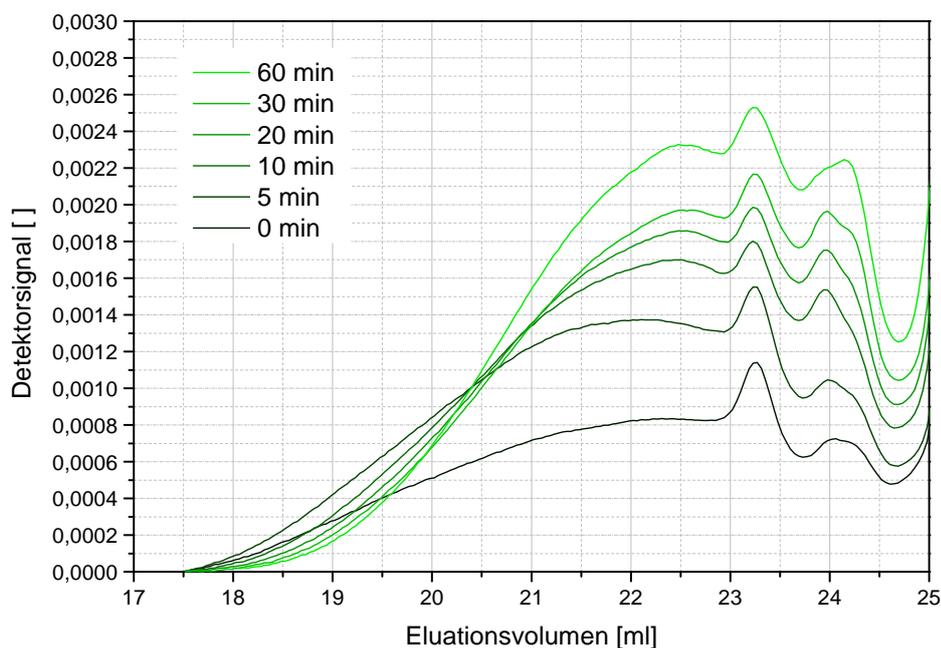


Abbildung 4.64: GPC Ergebnisse der isothermen Phase für (50/180)bar

### Temperatursensitivität

**(50/-)bar** In [Abbildung 4.65](#) sind die GPC Ergebnisse der verflüssigten Produkte als Funktion der Temperatur bei einer Reaktionszeit von 30 min abgebildet. Mit steigender Versuchstemperatur ist der steigende Grad der Pyrolysekohleverflüssigung zu erkennen. Bei der höchsten Temperatur 450 °C ist ein signifikanter “shift” zu kleineren Molekülen zu erkennen.

**(50/180)bar** In [Abbildung 4.66](#) sind die GPC Ergebnisse der verflüssigten Produkte als Funktion der Temperatur bei einer Reaktionszeit von 30 min abgebildet. Mit steigender Versuchstemperatur ist der steigende Grad der Pyrolysekohleverflüssigung zu erkennen. Für den (50/180)bar Modus ist der “shift” zu kleineren Molekülen noch ausgeprägter. Schon ab 425 °C kann von signifikantem “Cracking” der flüssigen Produkte ausgegangen werden.

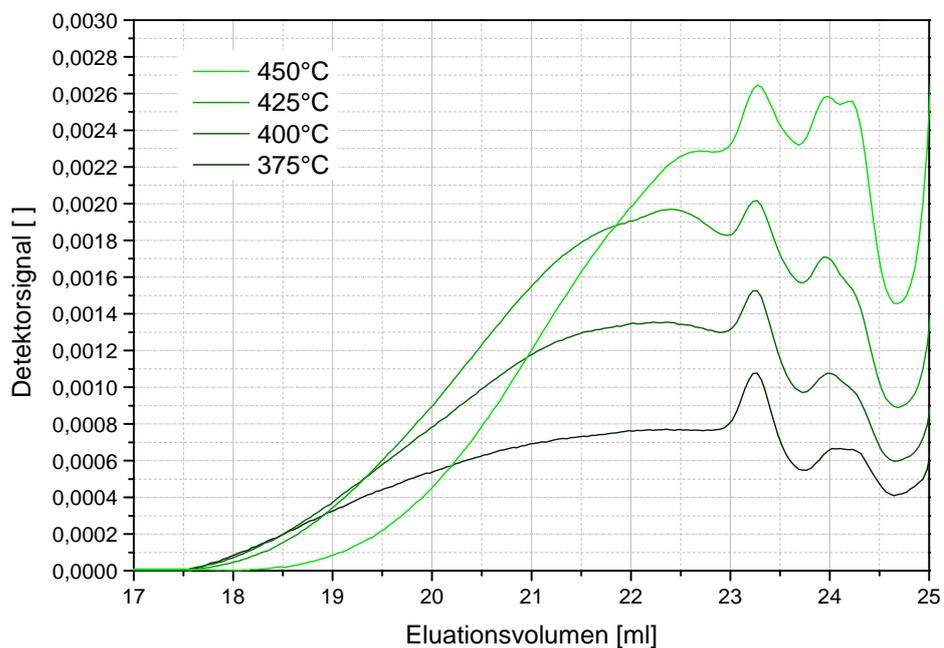


Abbildung 4.65: GPC Ergebnisse der Temperaturvariation nach 30 min für (50/-)bar

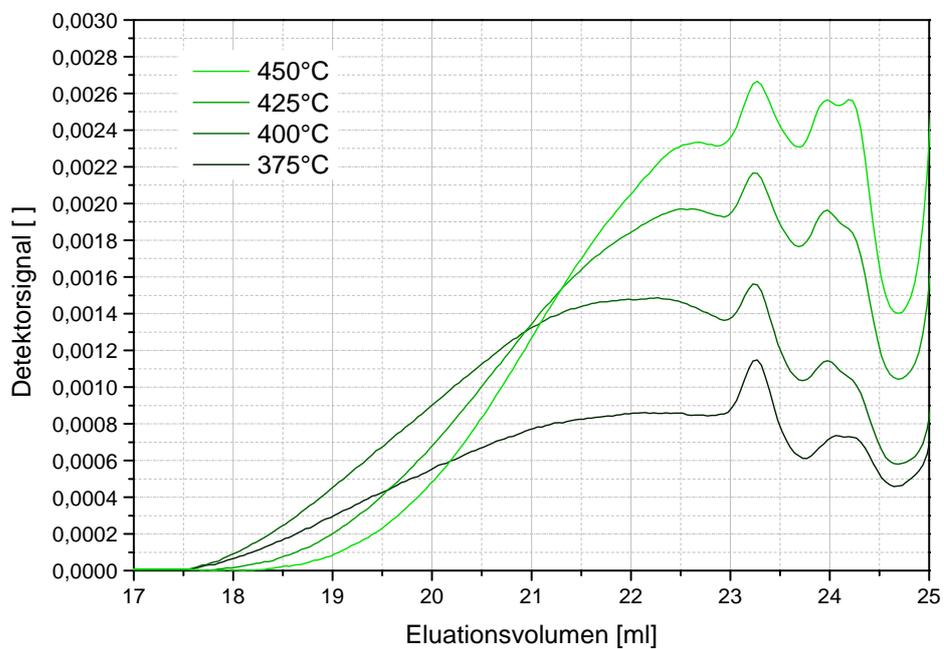


Abbildung 4.66: GPC Ergebnisse der Temperaturvariation nach 30 min für (50/180)bar

### Zusammenfassung

In der Aufheizphase ist die Produktbildung zu beobachten. Dabei verändert sich primär die Menge des Stoffes einer Molekülgröße, aber nicht die Molekülgröße selbst.

Für die isotherme Phase ist neben weiterer Produktbildung eine Verschiebung hin zu kleineren Molekülen zu erkennen. Der "shift" zu kleineren Molekülen ist im (50/180)bar Druckmodus ausgeprägter als im (50/-)bar Druckmodus. Beim (50/-)bar Druckmodus ist die Verschiebung ab 60 min, beim (50/180) bar Druckmodus ab 10 min zu erkennen. Das heißt, die Zeit der Belastung hat Einfluss auf die Molekülgröße der PCL Produkte.

Bei der Untersuchung der Temperatursensitivität ist neben Produktbildung eine Verschiebung hin zu kleineren Molekülen zu erkennen. Der "shift" zu kleineren Molekülen ist im (50/180)bar Druckmodus ausgeprägter als im (50/-)bar Druckmodus. Das heißt, die Reaktionstemperatur hat Einfluss auf die Molekülgröße der PCL Produkte.

Wenn auch der (50/180)bar Modus gegenüber dem (50/-)bar Modus bezüglich der Conversion ( $C$ ) und dem Oil Yield ( $O$ ) keinen Vorteil bringt, wirkt sich der (50/180)bar Modus positiv auf die Produktqualität aus. Dieser Vorteil des (50/180)bar Modus ist jedoch nicht mittels GC-MS detektierbar.

Folgende Bedingungen haben positive Auswirkungen auf die Molekülgröße der PCL Produkte:

- Reaktionstemperaturen  $\geq 425$  °C
- Versuchszeiten  $\geq 30$  min
- Druckmodus (50/180)bar

#### 4.7.3 Degradation von Tetralin

Das Verhalten von Tetralin bei thermischen Belastungen ist für die PCL von großem Interesse. Dass Tetralin bei starker thermischer Belastung brechen kann, ist aus [140, 141] bekannt. Würde man ein Brechen von Tetralin vollständig verhindern können,

könnte man Tetralin besonders effektiv im “Chemical Loop” einsetzen. Unter “Chemical Loop” versteht man in diesem Zusammenhang, dass Tetralin, das seinen Wasserstoff abgibt und zu Naphthalin wird, extern wieder zu Tetralin rehydriert wird und wieder als Wasserstoff-Donor eingesetzt werden kann. Deshalb ist das Brechen des Trägermediums unerwünscht.

In [Abbildung 4.67](#) sind Degradationsprodukte von Tetralin, wie sie in flüssigen Produkten bei der PCL gefunden wurden, abgebildet. Diese stimmen in weiten Teilen mit den Bruchstücken, die von [\[140, 141\]](#) gefundenen wurden, überein. Die Mechanismen der Entstehung der Degradationsprodukte sind in [\[142\]](#) ausführlich beschrieben.

Die flüssigen Produkte der einzelnen Versuche ([Abbildung 4.52](#)) wurden mittels GC-FID auf Tetralin und Naphthalin sowie Decalin untersucht. So konnte der Anteil an degradiertem Tetralin ermittelt werden.

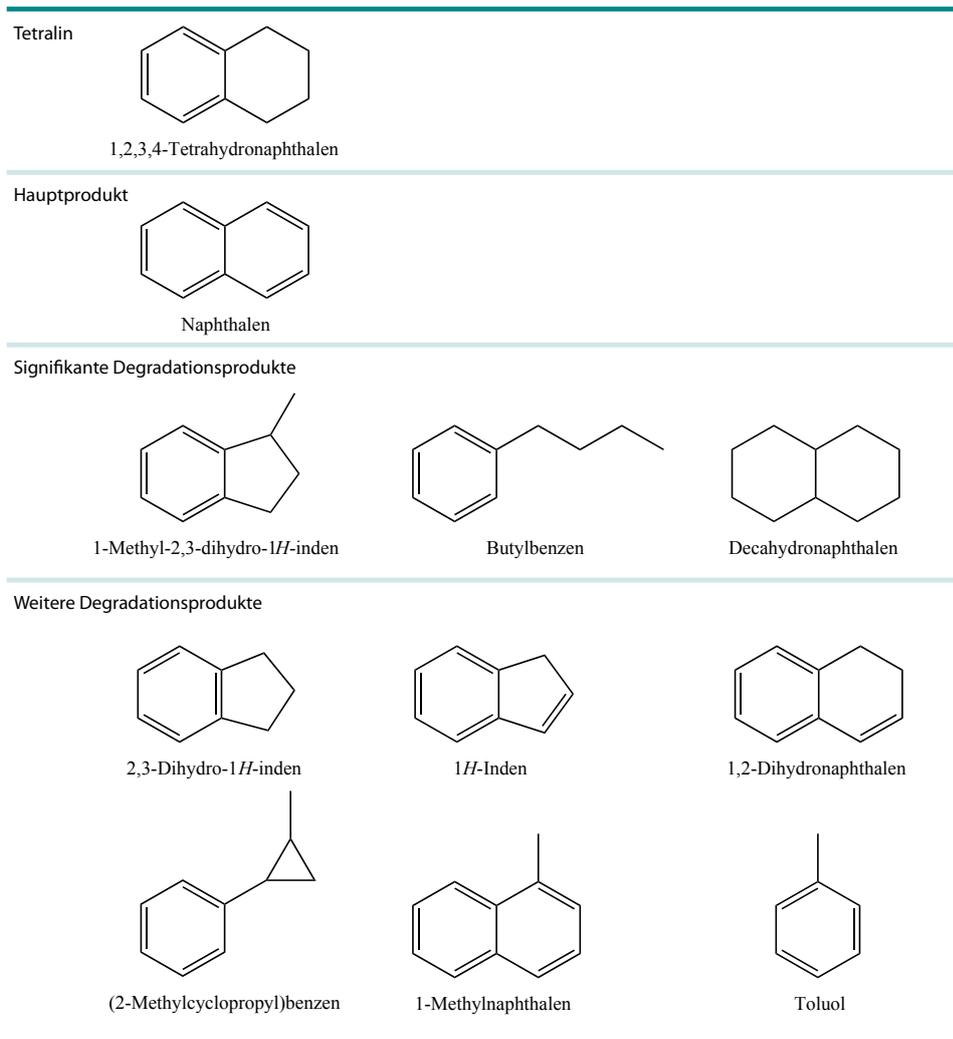


Abbildung 4.67: Die Degradationsprodukte von Tetralin

## Aufheizphase

Die Aufheizphase ist für beide Druckmodi ident und in [Abbildung 4.68](#) abgebildet. Auf der y-Achse sind von außen nach innen Temperatur und Zeit aufgetragen. Die Zeit 0 min weist auf den Startpunkt der isothermen Phase hin. Der erste Datenpunkt bei 370 °C zeigt bereits einen Naphthalin-Anteil von 8 %. Der höhere Umwandlungsgrad begründet sich in dem Verbrauch des Wasserstoffs für die Stabilisierung der Bruchfragmente. Der Naphthalingehalt steigt bis zum Ende der Aufheizphase von 8 auf 12 % an. Während der Aufheizphase wird Tetralin im Ausmaß von bis zu 2 % degradiert.

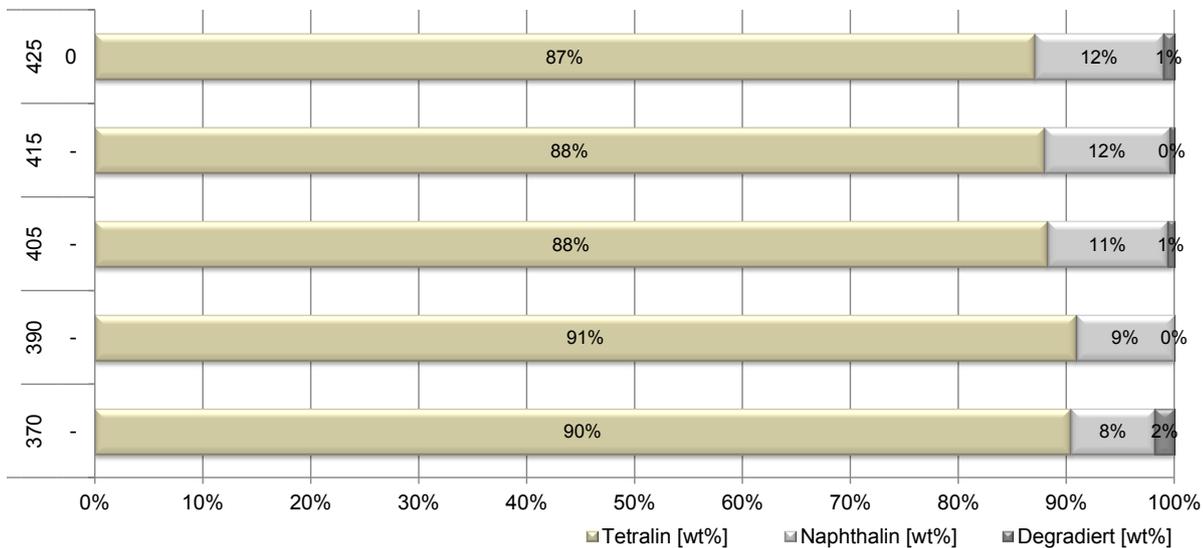


Abbildung 4.68: Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase

## Isotherme Phase

**(50/-)bar** Die Aufheizphase und die isotherme Phase für den (50/-)bar Druckmodus sind in [Abbildung 4.69](#) dargestellt. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, Temperatur und Zeit in Minuten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Naphthalingehalt in der isothermen Phase sanft von 12 % bis auf 24 % nach 30 min ansteigt. Es wurde eine maximale Degradation von 3 % beobachtet.

tet. Die höchste Wasserstoffmenge, die von Tetralin transferiert wurde ist 0,35 mol Wasserstoff (11,7 mol/kg Pyrolysekohle d.a.f.).

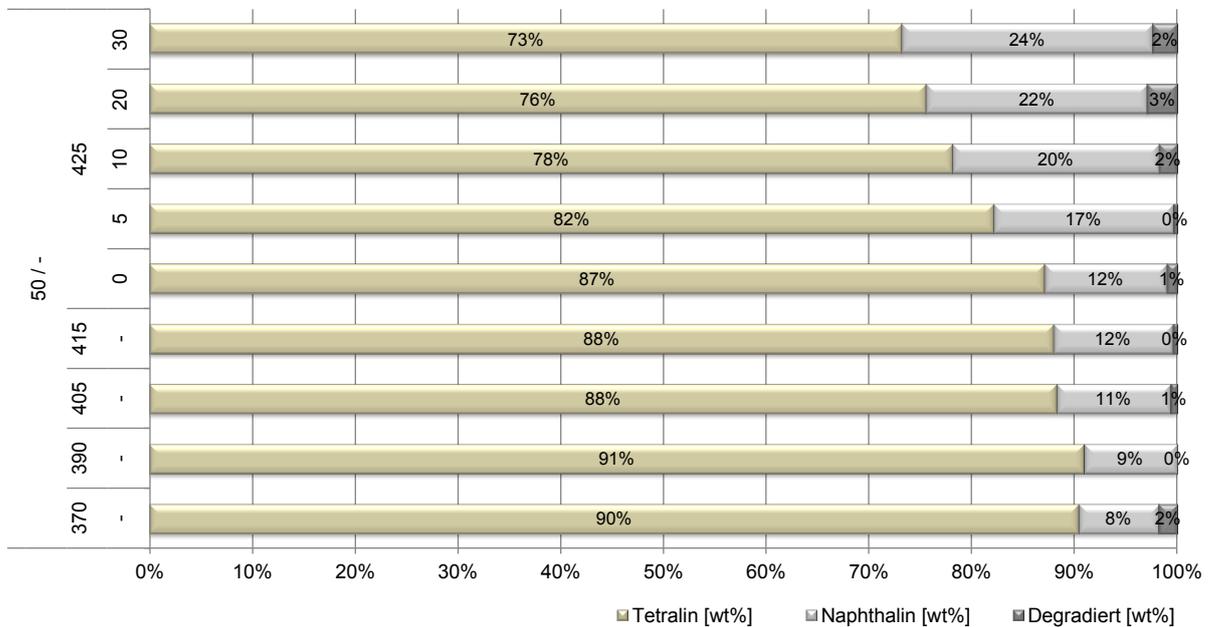


Abbildung 4.69: Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase und im (50/-)bar Modus

**(50/180)bar** Die Aufheizphase und die isotherme Phase für den (50/180)bar Druckmodus sind in [Abbildung 4.70](#) dargestellt. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, Temperatur und Zeit in Minuten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Naphthalin Gehalt in der isothermen Phase zwischen 5 min und 10 min sprunghaft ansteigt und nach 30 min 28 % erreicht. Es wurde eine maximale Degradation von 5 % beobachtet. Die höchste Wasserstoffmenge die von Tetralin transferiert wurde, ist 0,39 mol Wasserstoff (13,0 mol/kg Pyrolysekohle d.a.f.).

### Temperatursensitivität

**(50/-)bar** In [Abbildung 4.71](#) ist der Einfluss der Temperatur auf die Degradation von Tetralin nach 30 min für den (50/-)bar Druckmodus abgebildet. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, Temperatur und Versuchszeit in Minuten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei 375 °C 14 % und 450 °C 31 % des

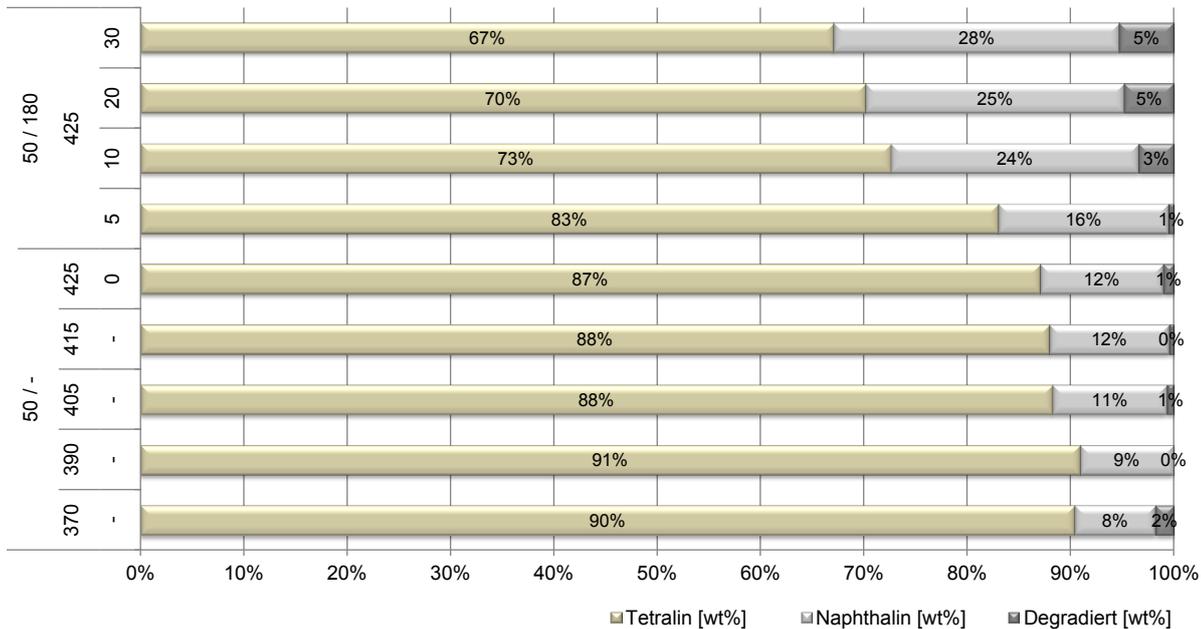


Abbildung 4.70: Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase und im (50/180)bar Modus

eingesetzten Tetralin in Naphthalin umgewandelt wurde. Es wurde eine maximale Degradation von 7 % beobachtet.

**(50/180)bar** In [Abbildung 4.72](#) ist der Einfluss der Temperatur auf die Degradation von Tetralin nach 30 min für den (50/180)bar Druckmodus abgebildet. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, Temperatur und Versuchszeit in Minuten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass bei 375 °C 14 % und 450 °C 30 % des eingesetzten Tetralin in Naphthalin umgewandelt wurde. Es wurde eine maximale Degradation von 5 % beobachtet.

### Zusammenfassung

Zusätzlich wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Einfluss der Temperatur (350 °C, 400 °C und 450 °C) auf die Degradation von Tetralin nach 120 min für den Druckmodus (50/180)bar untersucht, siehe [Abbildung 4.73](#). Es ist zu erkennen, dass bei 450 °C und 120 min Reaktionszeit Tetralin im Ausmaß von 22 % degradiert. Bei 350 °C und 120 min Reaktionszeit wurde noch eine Degradation von 9 % beobachtet.

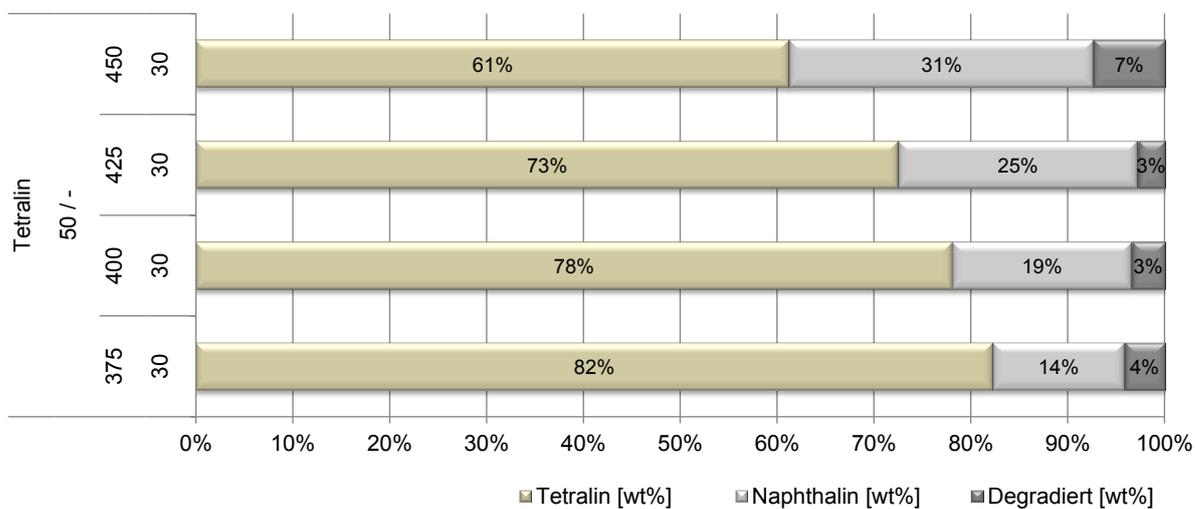


Abbildung 4.71: Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 30 min im (50/-)bar Modus

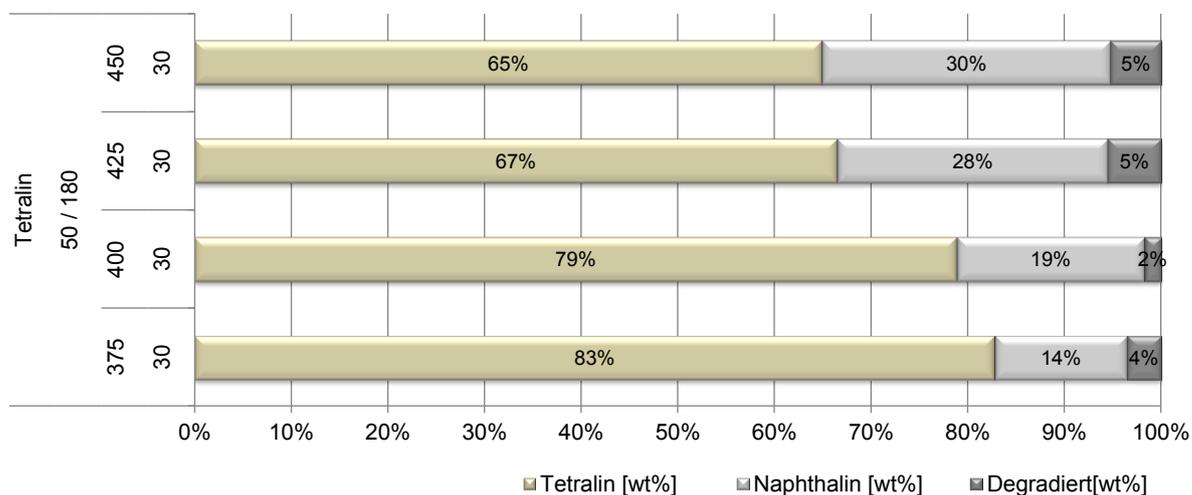


Abbildung 4.72: Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 30 min im (50/180)bar Modus

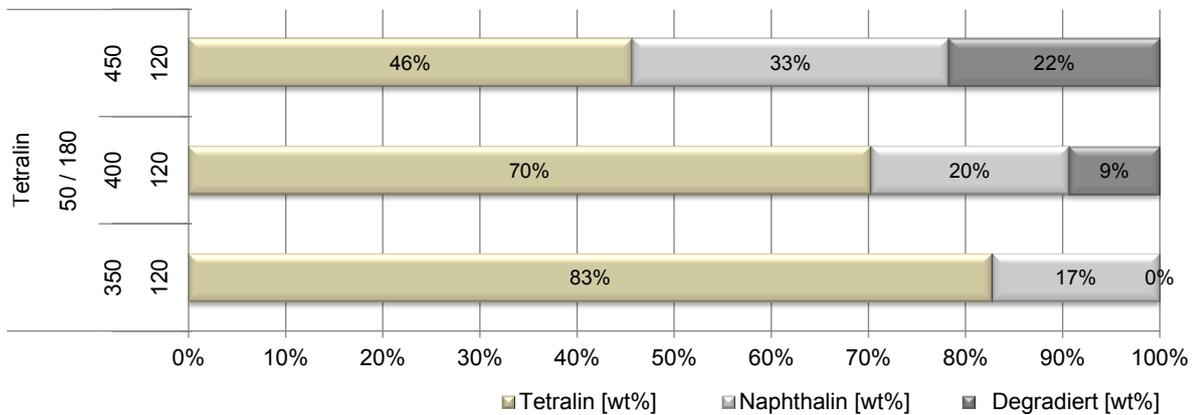


Abbildung 4.73: Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 120 min im (50/180)bar Modus

Zusammenfassend wird in der Aufheizphase maximal 2 % Tetralin degradiert und 12 % in Naphthalin umgewandelt.

Die Degradation in der isothermen Phase ist für beide Druckmodi ähnlich. Es wird Tetralin in der Größenordnung von maximal 7 % degradiert. Im (50/180)bar Druckmodus wird im Mittel 3 % mehr Tetralin zu Naphthalin umgewandelt als im (50/-)bar Druckmodus.

Die Temperaturvariation zeigt für beide Druckmodi zwischen 375 °C und 450 °C nahezu identische Umwandlungsraten von Tetralin zu Naphthalin. Es wird Tetralin in der Größenordnung von maximal 7 % degradiert.

Die negative Wirkung der Kombination aus langen Verweilzeiten (120 min) und hohen Temperaturen (450 °C) für die Tetralin-Degradation ist als erwiesen anzusehen. Hohe Temperatur (450 °C) und kurze Verweilzeit (30 min) führen zu geringer Degradation zwischen 5-7 %. Geringe Temperatur (350 °C) und lange Verweilzeit (120 min) führen zu keiner Degradation. Die Kombination aus langer Verweilzeit und hoher Temperatur führt zu einer hohen Tetralin-Degradation von 22 %.

#### 4.7.4 Modellierung

Die Verteilung der Produktklassen in der Aufheizphase und der isothermen Phase für zwei Druckmodi wurde in der Arbeit von [129] modelliert. Als Basis dient ein Kinetikmodell für die fossile Kohleverflüssigung [81], siehe [Abbildung 4.74](#). Der angenommene Reaktionsmechanismus für die Modellierung ist komplexer als der zuvor postulierte Ansatz der Reaktion von Pyrolysekohle zu (PA) zu (A) zu (O) und (G).

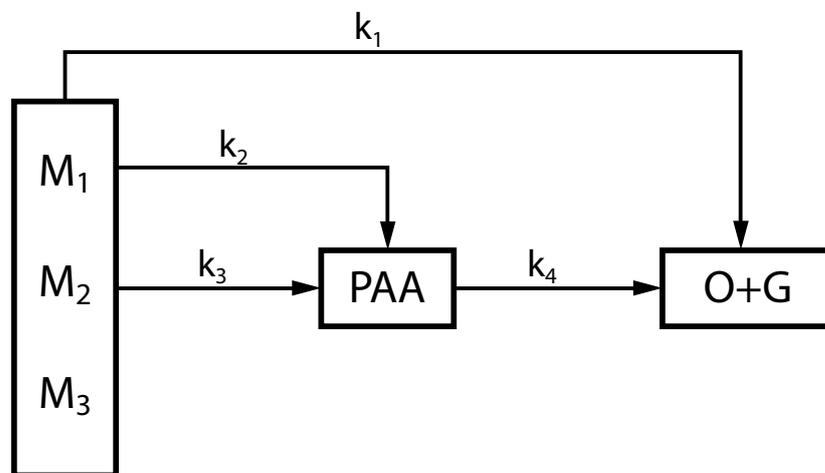


Abbildung 4.74: Reaktionsmechanismus [81]

Im Modell werden alle Reaktionen als irreversible Reaktionen erster Ordnung definiert (Reaktionskonstanten:  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$ ). Für das Modell gelten folgende Annahmen:

- Die Produkte werden in (G), (O), (A), (PA) und (R) unterteilt. Ferner werden (PA) und (A) zu (PAA) sowie (O) und (G) zu (O + G) zusammengefasst.
- Während der Verflüssigung entstehendes Wasser wird der (O) Produktklasse zugerechnet.
- Die Pyrolysekohle als Ausgangsstoff wird in drei Anteile unterteilt:
  - $M_1$ : leicht reaktiver Teil kann sowohl zu (PAA) als auch direkt zu (O + G) reagieren

- $M_2$ : *schwer reaktiver Teil* kann nur zu (PAA) umgesetzt werden
- $M_3$ : *nicht reaktiver Teil* kann nicht umgesetzt werden
- Auf die Berücksichtigung des Einflusses von Wasserstoffdruck, Partikelgröße, Stofftransport wird im Modell verzichtet.

Aus dem Reaktionsmechanismus nach [81] und dem klassischen Reaktionskinetik-Ansatz können die Gleichungen  $M_1$ ,  $M_2$ , (PAA) und (O + G) aufgestellt werden:

$$\frac{d\vec{\alpha}}{dt} = K\vec{\alpha} \quad (4.8)$$

$$\text{bei } t = 0, \vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 \quad (4.9)$$

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \text{PAA} \\ (\text{O} + \text{G}) \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

$$\vec{\alpha}_0 = \begin{pmatrix} M_{10} \\ M_{20} \\ (\text{PAA})_0 \\ (\text{O} + \text{G})_0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Aus dem Reaktionsmechanismus [Abbildung 4.74](#) sowie [Gleichung 4.8](#) und [4.10](#) ergibt sich die Matrix der Reaktionskonstanten K.

$$K = \begin{pmatrix} -(k_1 + k_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_3 & 0 & 0 \\ k_2 & k_3 & -k_4 & 0 \\ k_1 & 0 & k_4 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Aus der [Gleichung 4.8](#), [4.10](#) sowie [4.12](#) ergeben sich die Differentialgleichungen [4.13](#), [4.14](#), [4.15](#) und [4.16](#) für  $M_1$ ,  $M_2$ , (PAA) und (O + G):

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_1 + k_2)M_1 \quad (4.13)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -k_3M_2 \quad (4.14)$$

$$\frac{d(PAA)}{dt} = k_2M_1 + k_3M_2 - k_4(PAA) \quad (4.15)$$

$$\frac{d(O + G)}{dt} = k_1M_1 + k_4(PAA) \quad (4.16)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen sind in [Gleichung 4.17](#) bis [4.20](#) dargestellt. Der Lösungsweg ist [Abschnitt 6](#) zu entnehmen. Es ergeben sich folgende Gleichungen als Funktion von  $t$ :

$$M_1 = M_{10}e^{-(k_1+k_2)t} \quad (4.17)$$

$$M_2 = M_{20}e^{-k_3t} \quad (4.18)$$

$$(PAA) = \left( (PAA)_0 + \frac{k_2M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4t} - \frac{k_2M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1+k_2)t} - \frac{k_3M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3t} \quad (4.19)$$

$$(O + G) = M_{10} + M_{20} + (PAA)_0 + (O + G)_0 + \left( \frac{k_3M_{20}}{k_4 - k_3} + \frac{k_2M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} - (PAA)_0 \right) e^{-k_4t} - \left( M_{10} + \frac{k_2M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} \right) e^{-(k_1+k_2)t} - \left( M_{20} + \frac{k_3M_{20}}{k_4 - k_3} \right) e^{-k_3t} \quad (4.20)$$

Es ist anzumerken, dass [\[81\]](#) andere Ergebnisse für die Lösungen der Gleichungen für  $PAA$  und  $(O + G)$  ([Gleichung 4.19](#) und [4.20](#)) erhält. Das rührt daher, dass in der Publikation von [\[81\]](#) für die Lösung von  $PAA$  ein negatives Vorzeichen für  $(PAA)_0$  vergessen wurde. Dieser Fehler pflanzt sich bis zur Lösung für  $(O + G)$  fort. Eine Validierung der hergeleiteten Gleichungen und der Gleichungen aus [\[81\]](#) wurde durchgeführt. Die Gleichungen, wie in der Publikation von [\[81\]](#) angegeben, führten

zu einem nicht zufriedenstellenden Ergebnis, das nicht mit den Diagrammen von [81] korrespondiert. Die selbst abgeleiteten Gleichungen führten zu einem exakteren Ergebnis. Die Validierung der Gleichungen ist in [129] dokumentiert.

Aus dem Kinetikmodell ergibt sich für die Berechnung von  $M_3$  :

$$M_3 = 100\% - M_1 - M_2 - (PAA) - (O + G) \quad (4.21)$$

mit dem Spezialfall:

$$M_3 = 100\% - M_{10} - M_{20} - (PAA)_0 - (O + G)_0 \quad (4.22)$$

Diese sechs Gleichungen (4.17 bis 45) werden verwendet, um die Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  sowie  $M_{10}$ ,  $M_{20}$  und  $M_3$  aus Messwerten von  $(PAA)$ ,  $(O + G)$  und  $(R)$  für die thermische Pyrolysekohleverflüssigung mit Tetralin zu regressieren.

### Regression der Reaktionsgleichungen

Ziel ist die Optimierung der Parameter dahingehend, dass die Differenz der modellierten  $(PAA)$ ,  $(O + G)$  und  $(R)$  Werte, zu den aus den Experimenten ermittelten Werten, minimal wird. Gegeben sind  $k$  verschiedene Messpunkte für  $n$  verschiedene Messreihen, also gesamt  $k * n$  Messpunkte. Man stelle sich  $n$  verschiedene Funktionen vor, die durch Funktionsgleichungen definiert sind und jede Messreihe beschreiben. Jede einzelne Gleichung beinhaltet  $i$  Variablen die auch in den anderen Gleichungen vorkommen. Die Variablen  $i$  werden so regressiert, dass alle  $n$  Funktionen zu ihren jeweiligen  $k$  Messpunkten der Messreihen passen. Man kann von *Multipler Regression mit definierten Funktionen* sprechen.

Zur Ermittlung der Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  sowie  $M_{10}$ ,  $M_{20}$  und  $M_3$  aus Messwerten von  $(PAA)$ ,  $(O + G)$  und  $(R)$  stehen die sechs Gleichungen 4.17, 4.18, 4.19 und 4.20, sowie die Zusatzbedingung 44 und 45 zur Verfügung.

Für dieses Optimierungsproblem wurde, im Programm Fortran, der Solver "Simulated Annealing" [143] verwendet. Dabei handelt es sich um eine Möglichkeit aus einer Zielfunktion mit mehreren Extrema das globale Extremum zu finden. Das daraus entstandene Fortran Programm "BCREG" ermöglicht es, die Gleichungen für

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Parameter Regression

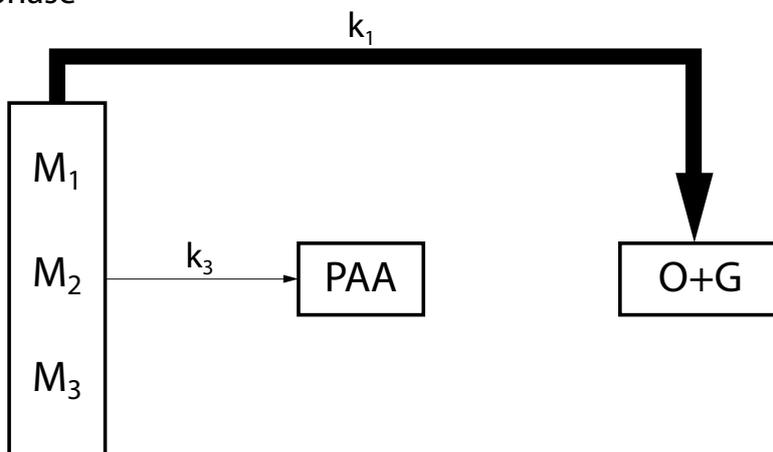
	Reaktionskonstante ( $\text{min}^{-1}$ )				Komponenten (wt%, d.a.f.)			Startwerte (wt%, d.a.f.)	
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$M_{10}$	$M_{20}$	$M_3$	$(PAA)_0$	$(O + G)_0$
Aufheizphase	0,224	0,000	0,004	0,000	35,56	51,30	2,77	5,20	5,15
isotherm (50/-)	0,087	0,130	0,044	0,154	15,64	50,49	2,84	6,13	24,9
isotherm (50/180)	0,000	0,174	0,040	0,265	15,64	50,49	2,84	6,13	24,9

$(PAA)$ ,  $(O + G)$  und  $(R)$ , parallel, bezüglich der Abweichung von den Messpunkten zu regressieren und die Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  sowie  $M_{10}$ ,  $M_{20}$  und  $M_3$  zu ermitteln.

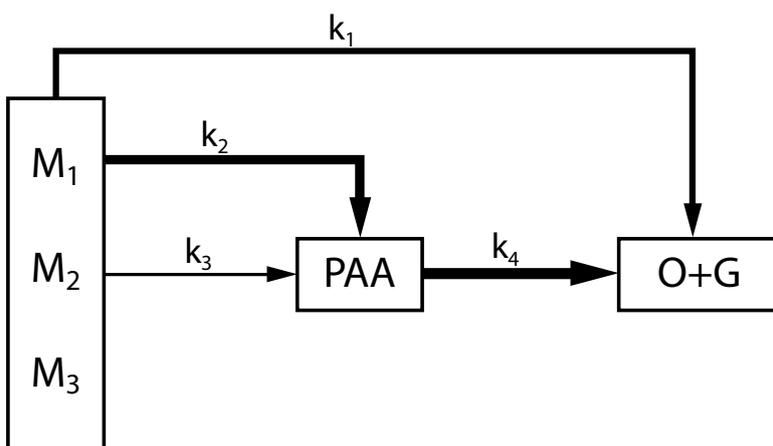
### Ergebnisse der Modellierung

Die Ergebnisse der Parameter-Regression mittels "BCREG" sind in [Tabelle 4.14](#) illustriert. Ferner sind die Ergebnisse der Reaktionskonstanten in [Abbildung 4.75](#) abgebildet. Die Dicke der Pfeile spiegelt die Größen der Reaktionsgeschwindigkeiten wider.

Aufheizphase



Isotherme Phase (50/-)bar



Isotherme Phase (50/180)bar

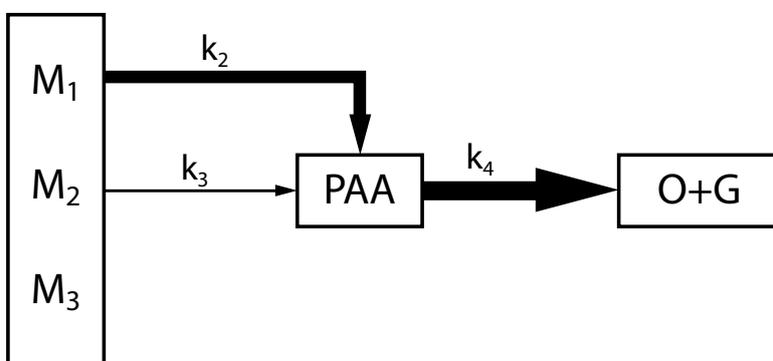


Abbildung 4.75: Visualisierung der Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten

**Aufheizphase** In [Abbildung 4.76](#) sind die Modellierung als Linien und die experimentellen Ergebnisse als Punkte abgebildet. Es ist ersichtlich, dass eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Experimenten der Aufheizphase erreicht werden kann. In der Aufheizphase ist die Reaktionskonstante  $k_1$  zur direkten Umsetzung zu (O + G) im Vergleich zur isothermen Phase besonders hoch, da hier bereits kleinere Moleküle mit hoher Reaktivität gebrochen und stabilisiert werden. Außerdem wird der leicht reaktive Anteil der Pyrolysekohle  $M_1$  ausschließlich direkt zu (O + G) umgesetzt. Ferner gibt es in dieser Phase weder nennenswerte Umsetzung von  $M_2$  über  $k_3$  zu (PAA) noch Umsetzung über  $k_4$  zu (O + G). Die leicht und schwer reaktiven Anteile  $M_1$  und  $M_2$  sind, in Abhängigkeit der Zeit, in [Abbildung 4.80](#) und [4.81](#) abgebildet.

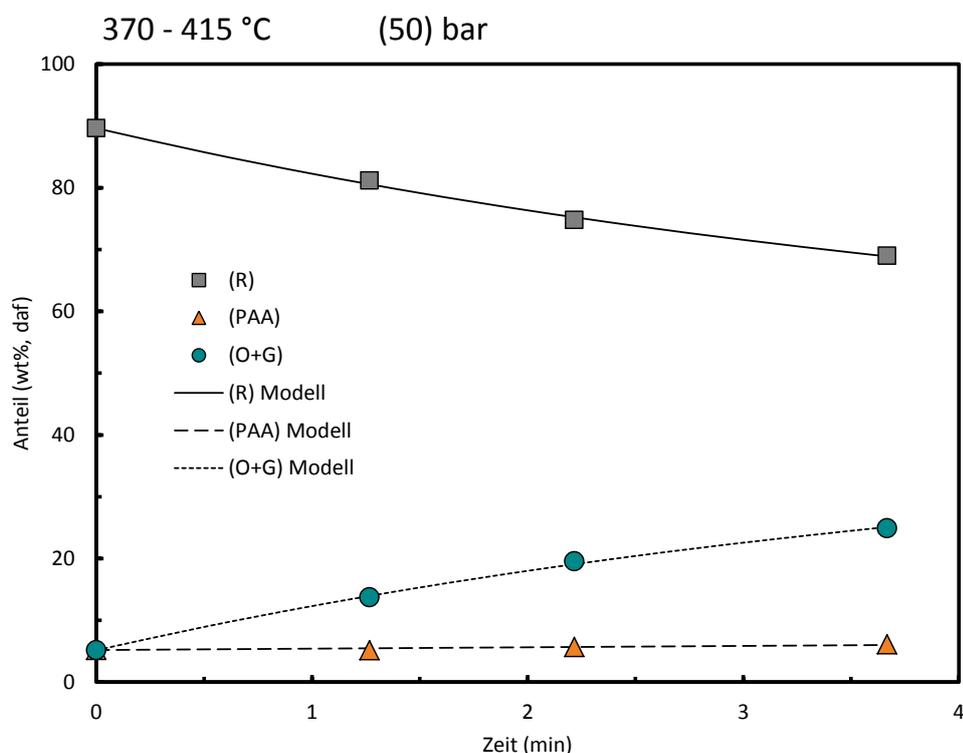


Abbildung 4.76: BCREG Aufheizphase

**Isotherme Phase** In [Abbildung 4.77](#) und [4.78](#) sind die Modellierung als Linien und die experimentellen Ergebnisse als Punkte abgebildet. Es ist ersichtlich, dass eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Experimenten der isothermen Pha-

se erreicht werden kann. In der isothermen Phase beginnen die stärker vernetzten Strukturen der verbliebenen Pyrolysekohle aufzubrechen und zu (*PA*) und (*A*) zu reagieren. Die Produktverteilung bei verschiedenen Druckmodi ist in der isothermen Phase zwar sehr ähnlich, der Reaktionsweg unterscheidet sich jedoch. Für den (50/-)bar Modus reagiert Pyrolysekohle doppelt so schnell von  $M_1$  zu (*PAA*) wie von  $M_1$  zu (*O + G*). Die Reaktion von (*PAA*) zu (*O + G*) ist nahezu gleich schnell wie die Reaktion von  $M_1$  zu (*PAA*). Die Reaktion von  $M_2$  zu (*PAA*) ist um eine Größenordnung langsamer.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen von  $M_1$  zu (*PAA*) im (50/-)bar Modus der isothermen Phase ist in etwa halb so schnell wie die Reaktion von  $M_1$  zu (*O + G*) in der Aufheizphase.

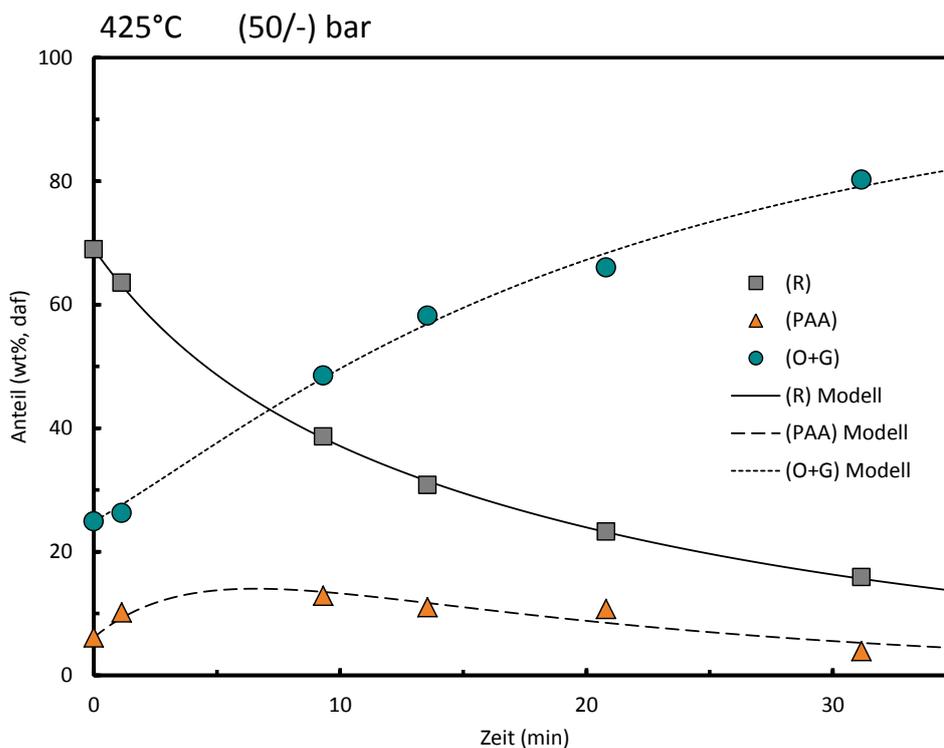


Abbildung 4.77: BCREG isotherme Phase im Druckmodus (50/-)bar

Beim (50/180)bar Modus gibt es keine direkte Reaktion von Pyrolysekohle zu (*O + G*). Die Reaktion von  $M_1$  zu (*PAA*) sowie die Reaktion von  $M_2$  zu (*PAA*) sind für beide Druckmodi der isothermen Phase nahezu gleich schnell. Die Reaktion von

(PAA) zu (O + G) in etwa doppelt so schnell wie die Reaktion von  $M_1$  zu (PAA), die Reaktion von  $M_2$  zu (PAA) um eine Größenordnung langsamer.

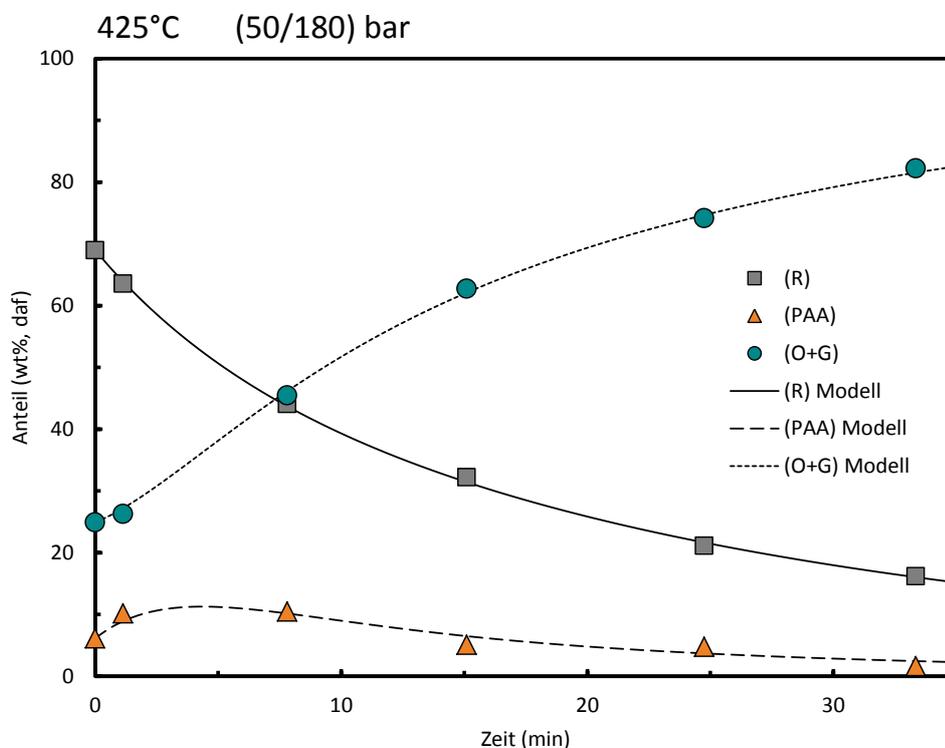


Abbildung 4.78: BCREG isotherme Phase im Druckmodus (50/180)bar

**Zusammenfassung** In [Abbildung 4.79](#) ist die Modellierung beider Druckmodi zum Vergleich dargestellt. Signifikante Unterschiede sind lediglich bei (PAA) zu erkennen. Offensichtlich beschleunigt höherer Wasserstoffdruck die Reaktion (PAA) zu (O + G).

Der Verlauf der Anteile  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  sowie (PAA) und (O + G) über der Zeit aus der Modellierung sind für den (50/-)bar Druckmodus in [Abbildung 4.80](#) und für den (50/180)bar Druckmodus in [Abbildung 4.81](#) dargestellt. In diesen Abbildungen wird zwischen der Aufheizphase und der isothermen Phase unterschieden.

Für beide Druckmodi ist, im Vergleich zur Aufheizphase, eine deutlich langsamere Gesamtumsetzung zu beobachten. Zusammengefasst führt eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes zu Beginn der isothermen Phase zu keinen Vorteilen gegenüber dem (50/-)bar Druckmodus - was die Produktverteilung betrifft.

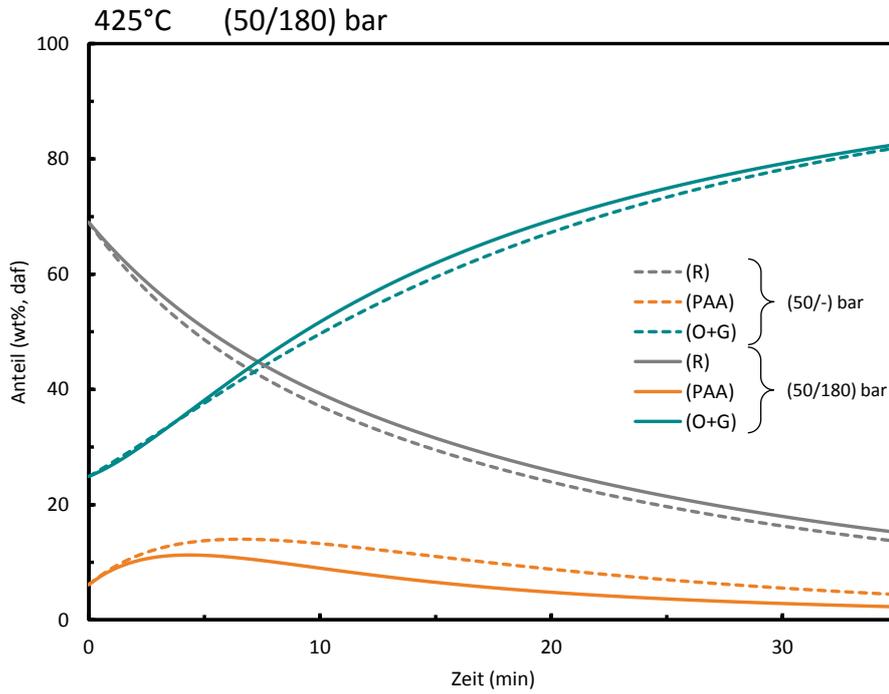


Abbildung 4.79: BCREG Vergleich der Druckmodi

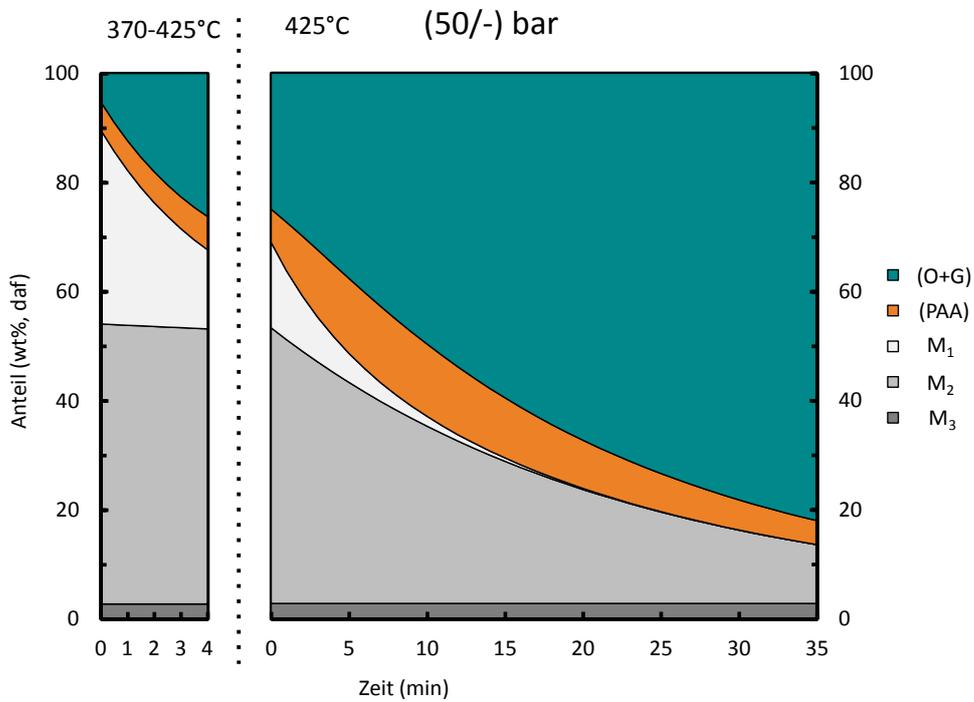


Abbildung 4.80: BCREG Massenveränderungen während der PCL für (50/-)bar

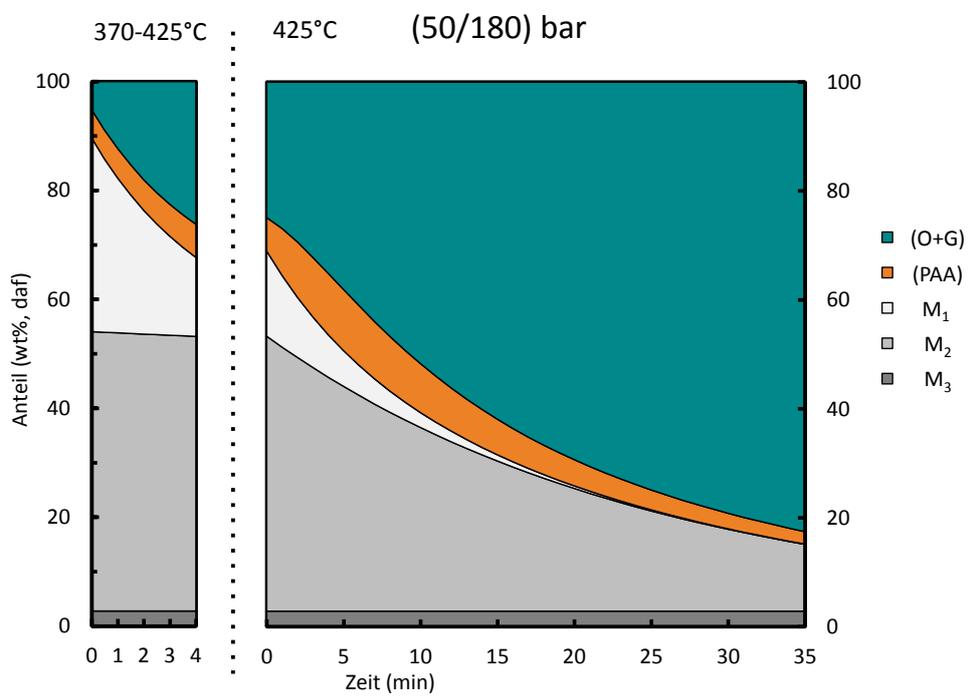


Abbildung 4.81: BCREG Massenveränderungen während der PCL für (50/180)bar

## 4.8 Katalytische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (KPCL)

Nach der Untersuchung der TPCL wird in diesem Abschnitt auf die Katalytische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung (KPCL) eingegangen. Bei der thermischen PCL konnte Wasserstoff, wenn überhaupt, nur in geringen Mengen aus der Gasflasche in den Reaktor nachgeliefert werden. Grund dafür ist ein stetiger Druckanstieg bei der Reaktionstemperatur. Demnach wurde Wasserstoff zu großen Teilen aus dem Wasserstoff-Donor Trägermedium Tetralin zur Verfügung gestellt. Es ist anzunehmen, dass Wasserstoff *in statu nascendi* positive Auswirkungen auf den Wasserstoff "Shuttle-Effekt" hat. So soll Wasserstoff aus der Gasphase über die Beimischung von Katalysatoren besser für die Stabilisierung von Bruchfragmenten verfügbar gemacht werden.

Die katalytische PCL wird mit 30 g Pyrolysekohle, Tetralin als Trägermedium, 30 min Reaktionszeit, Druckmodus (50/180)bar, bei einem S/C-Verhältnis von 3, untersucht. Der (50/180)bar Druckmodus wird eingesetzt, um den erwarteten Bedarf an gasförmigem Wasserstoff decken zu können.

### 4.8.1 Untersuchte Katalysatoren

In der Literatur der fossilen Kohleverflüssigung wurde eine Vielzahl von Katalysatoren getestet und in dieser Arbeit in [Unterabschnitt 3.4.4](#) beschrieben. In der Regel wird die Aufarbeitung von fossiler Kohle in zwei Schritte gegliedert. Dieser Vorgangsweise wird auch bei der PCL Rechnung getragen. In der ersten Stufe, der Verflüssigungsstufe, wird ein Wegwerf-Katalysator eingesetzt. Die Produkte werden dann in der Gasphase mit einem kommerziellen, extrudierten Katalysator, meist Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, im Festbett hydriert. Für den Wegwerf-Katalysator soll ein möglichst kostengünstiger, fein dispergierter Stoff Verwendung finden. Eisenkatalysatoren haben im Vergleich zu Molybdänkatalysatoren eine geringere Aktivität und müssen daher in größerem Ausmaß zugegeben werden. Trotzdem haben sich Eisenkatalysatoren in der fossilen Kohleverflüssigung, soweit man überhaupt von einer

Nutzung der fossilen Kohleverflüssigungstechnologie ausgehen kann (1 kommerzielles Projekt), durchgesetzt.

Für die KPCL wurden drei Katalysatoren untersucht:

- **Raney-Nickel:** Dieser Katalysator aus einer Aluminium-Nickel Legierung liegt in feinen Partikeln vor, hat eine große schwammartige Oberfläche und ist in aktivierter Form pyrophor. Raney-Nickel ist als Hydrierungskatalysator zum Beispiel für die Hydrierung von Pflanzenfett zu Margarine bekannt. Außerdem ist Raney-Nickel für die Hydrierung von Naphthalin zu Tetralin einsetzbar. Mit diesem Katalysator soll der "Shuttle-Effekt" gefördert werden.
- **Red-Mud:** Red-Mud ist ein Katalysator, den BERGIUS zur Verflüssigung fossiler Kohle verwendete. Der Red-Mud oder auch Rotschlamm bzw. Bayermasse ist ein Abfallstrom aus der Aluminium-Produktion und besteht aus etwa 40 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und sonstigen Reststoffen. Red-Mud liegt als rotes Pulver vor.
- **$\gamma$ -FeOOH:** Dieser Katalysator gilt als moderner Eisenkatalysator, der in der einzigen kommerziellen Kohleverflüssigungsanlage in der inneren Mongolei, China, eingesetzt wird.  $\gamma$ -FeOOH liegt als oranges Pulver vor.

Raney-Nickel (CAS Nummer: 7440-02-0) wurde von der Firma Merck<sup>6</sup> bezogen. Der Katalysator liegt aktiviert und mit Wasser überschichtet vor. Red-Mud wurde von der Firma Magyar Aluminium AG (MAL)<sup>7</sup> aus Ungarn bezogen. Die Firma MAL erlangte durch den Rotschlamm-Dammbruch 2010, bei dem zwei Orte mit Rotschlamm überschwemmt wurden, traurige Berühmtheit.  $\gamma$ -FeOOH (CAS-Nr. 20344-49-4) wurde teils selbst synthetisiert, aber auch von der Firma Kremer Pigmente<sup>8</sup> bezogen.

---

<sup>6</sup>Raney-Nickel Aktiviert Firma VWR International

<sup>7</sup>Red-Mud Firma MAL Hungary

<sup>8</sup> $\gamma$ -FeOOH Pigment Firma Kremer Pigmente

### $\gamma$ -FeOOH Synthese

Die Synthese von  $\gamma$ -FeOOH wird nach [144] und [145] durchgeführt. Dazu wird auf einem Rührermodul ein 4-Hals-Kolben (500 mL) aufgebaut. Folgende Geräte werden verwendet:

1. Abgaskühler
2. PTFE Schlauch (Begasung mit Luft)
3. Tropftrichter (1 molare  $\text{NH}_4\text{OH}$ )
4. pH- Sonde für Monitoring

Für den Tropftrichter werden 250 mL 1 molarer  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Im Kolben wird die Reaktionslösung aus 0,1 molarer  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (300 mL) vorgelegt. Das Verhältnis,  $[\text{Cl}^-]/[\text{Fe}^{2+}]=10$ , wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eingestellt. Über einen PTFE Schlauch wird Luft in die gerührte Reaktionsmischung eingeblasen. Der pH-Wert sinkt mit einem Farbumschlag von grün zu braun. Mit der Vorlage im Tropftrichter muss der pH-Wert so lange zwischen 7 und 4 gehalten werden, bis sich dieser nicht mehr verändert. So wachsen in der Reaktionsmischung feine FeOOH-Kristalle in  $\gamma$  Kristallstruktur.

Zu Versuchsende wird der Kolbeninhalt filtriert und mit Reinstwasser gewaschen, um  $[\text{Cl}^-]$  Ionen zu entfernen. Danach wird der Filterkuchen im Becherglas mit Aceton im Ultraschallbad dispergiert und das Aceton verdampft. Das getrocknete FeOOH wird in Probeflaschen gefüllt und unter Stickstoff-Atmosphäre gelagert. Die Apparatur und die Versuchsdurchführung sind in [Abbildung 4.83](#) illustriert. Der selbst synthetisierte Katalysator wurde mit dem, von der Fa. Kremer gekauften, mittels REM und X-ray Diffraction (XRD) verglichen - siehe [Abbildung 4.84](#) und [4.82](#). Der gewünschten Nadelform, 100-180 nm Länge und 20-30 nm Breite [80], konnte bei der eigenen Synthese besser entsprochen werden. Das lässt sich dadurch begründen, dass die selbst synthetisierten Kristalle wahrscheinlich mehr Zeit zum Wachsen hatten. Der Vergleich der XRD Spektren zeigt gleiche Beugungsmuster für den gekauften  $\gamma$ -FeOOH Katalysator wie für den selbst synthetisierten Katalysator. Die unterschiedliche Höhe der Peaks weist darauf hin, dass die Kristallitgröße des selbst

synthetisierten Katalysators um den Faktor 3 kleiner ist als die des Katalysators der Fa. Kremer.

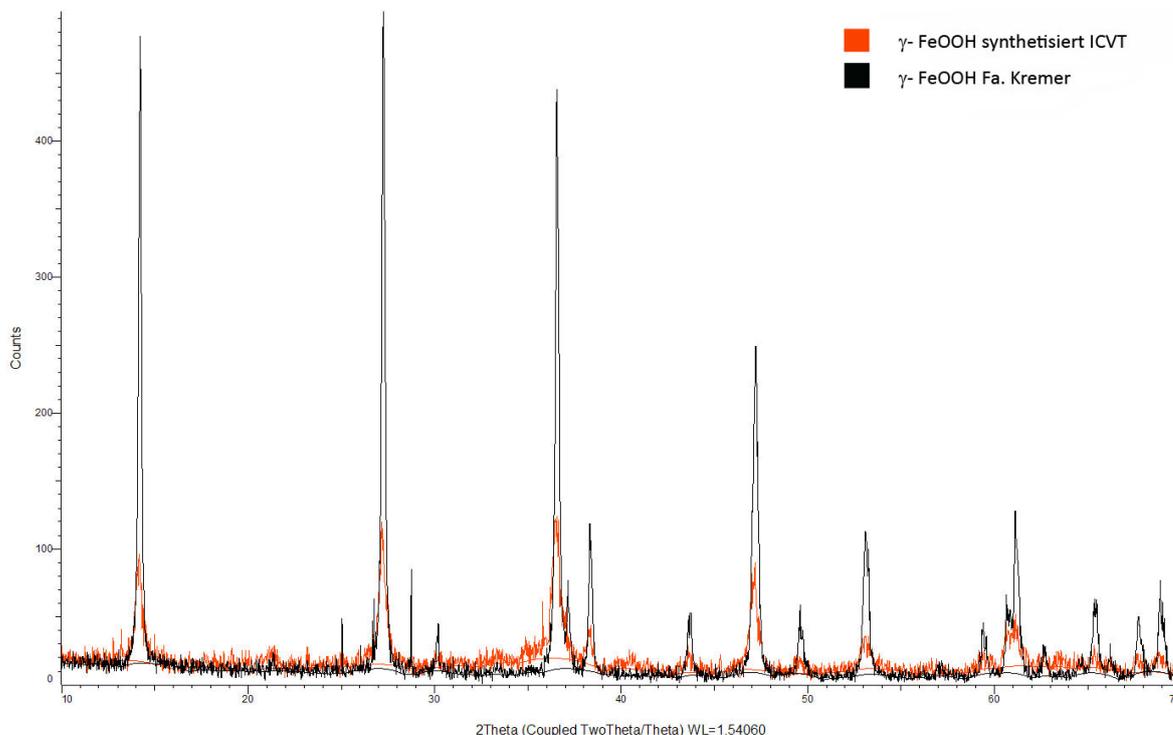
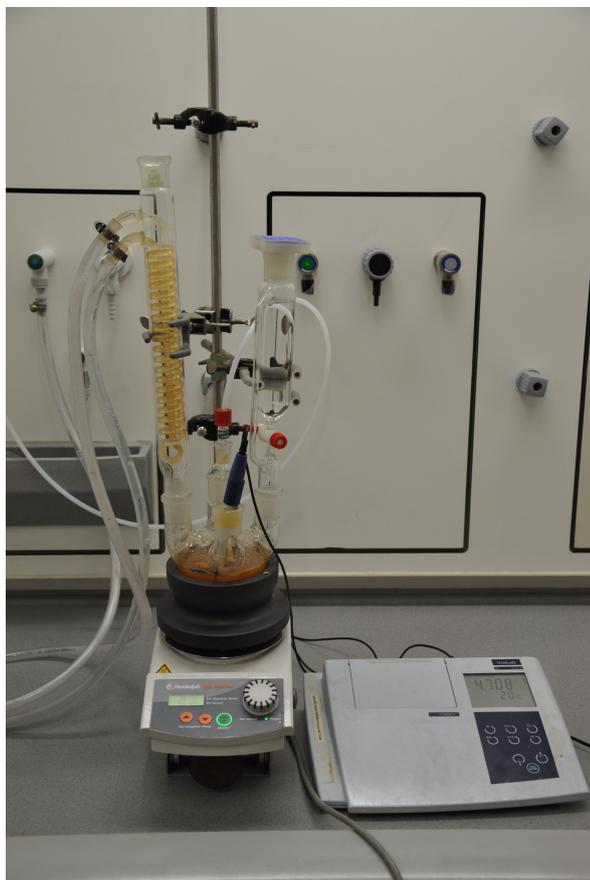


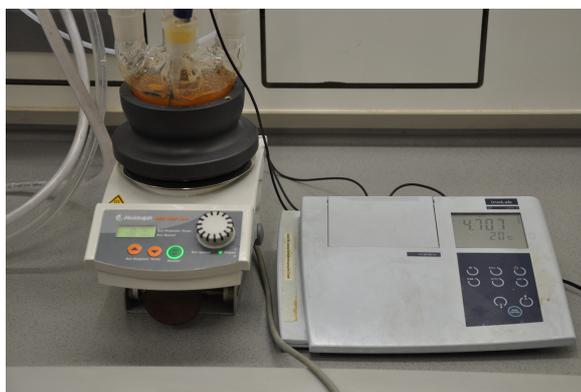
Abbildung 4.82: XRD von  $\gamma$ -FeOOH

## 4.8.2 Ergebnisse der Verflüssigung

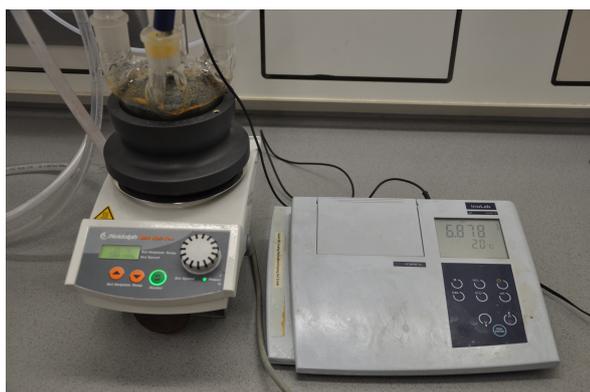
Die Katalysatoren werden für die Versuche zur TPCL in verschiedener Art und Weise eingesetzt. Raney-Nickel wird in wt% bezogen auf die eingesetzte Pyrolysekohle zugegeben. Die eisenoxidhaltigen Substanzen wie Red-Mud und  $\gamma$ -FeOOH sind in der Literatur der fossilen Kohleverflüssigung als "Precursor" ausgewiesen. Die katalytisch aktive Substanz ist [21, 73, 75] Pyrrhotin ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). Pyrrhotin entsteht bei der fossilen Kohleverflüssigung alleine mit dem Schwefel aus Kohle *in-situ*. Da die Pyrolysekohle schwefelfrei ist, muss elementarer Schwefel zugesetzt werden, was zu  $\text{H}_2\text{S}$  Produktion führt. Details dazu sind [Unterabschnitt 3.4.4](#) zu entnehmen. Red-Mud wird in wt% bezogen auf die eingesetzte Pyrolysekohle zugegeben. Ferner wird



(a) Aufbau



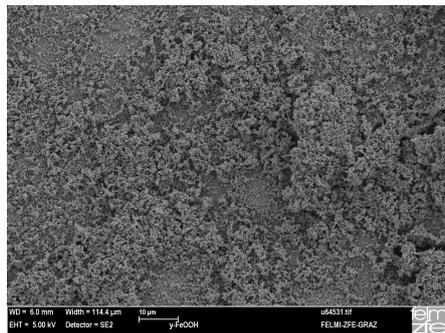
(b) Braunfärbung bei niedrigem pH-Wert



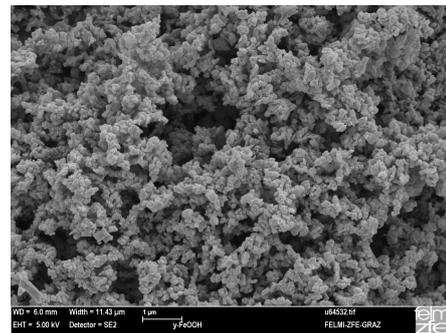
(c) Grünfärbung bei hohem pH-Wert

(d)  $\gamma$ -FeOOH KristalleAbbildung 4.83: Synthese von  $\gamma$ -FeOOH

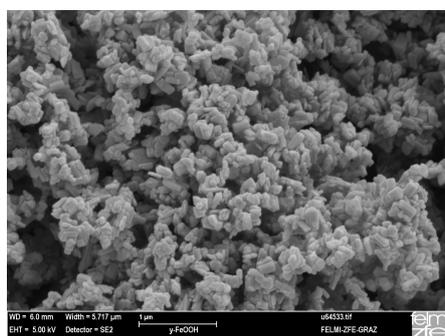
## Kapitel 4 | DIREKTE PYROLYSEKOHLEVERFLÜSSIGUNG (PCL)



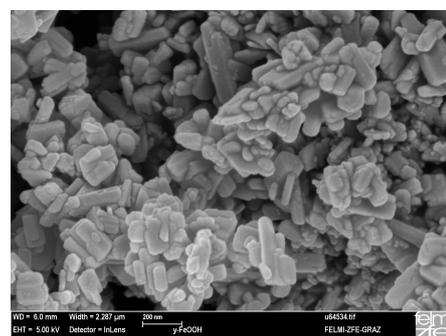
(a) Kremer 10 µm Skala



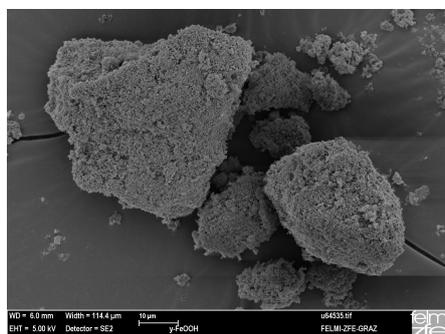
(b) Kremer 1 µm Skala



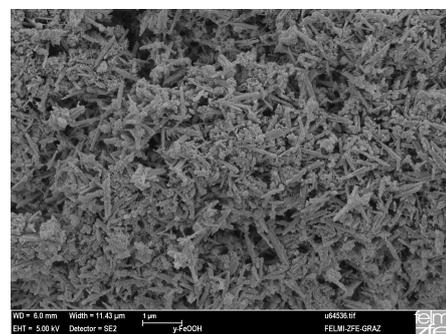
(c) Kremer 1 µm Skala



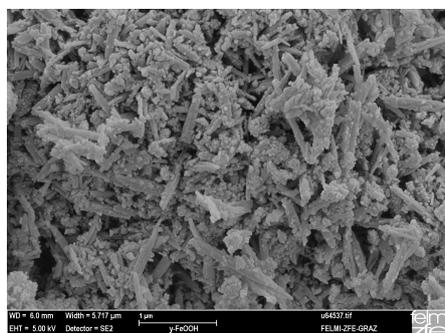
(d) Kremer 200 nm Skala



(e) ICVT 10 µm Skala



(f) ICVT 1 µm Skala



(g) ICVT 1 µm Skala



(h) ICVT 200 nm Skala

Abbildung 4.84: REM Aufnahmen von  $\gamma$ -FeOOH

Schwefel im molaren Verhältnis  $Fe/S=2$  zugesetzt. Für Red-Mud unbekannter Zusammensetzung wird angenommen, dass sämtlicher Red-Mud aus  $Fe_2O_3$  bestünde. Für die Versuche mit  $\gamma$ -FeOOH wird Fe in wt% bezogen auf die eingesetzte Pyrolysekohle zugegeben. Dazu wird Schwefel im molaren Verhältnis  $Fe/S=2$  zugesetzt.

In der [Abbildung 4.85](#) sind die Ergebnisse der SE abgebildet. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, der verwendete Katalysator mit Konzentration, Versuchszeit und Reaktionstemperatur aufgetragen. Der oberste Balken ist ein Vergleichsversuch aus der thermischen PCL ohne Katalysator, der eine Conversion (C) von etwa 84 % zeigt. Die Versuche mit Raney-Nickel führen, unabhängig von der Konzentration, verglichen mit der thermischen PCL zu einer geringeren Conversion (C). Red-Mud führt erst bei höheren Konzentrationen zu einer Erhöhung der Conversion (C) auf 95 %, was mit der Literatur der fossilen Kohleverflüssigung [73] übereinstimmt. Der  $\gamma$ -FeOOH Katalysator zeigt bei weitem die höchste Aktivität. So wird mit  $\gamma$ -FeOOH bei geringer Konzentration bereits eine Conversion (C) von 95 % und bei höherer Konzentration eine Conversion (C) von 100 % beobachtet.

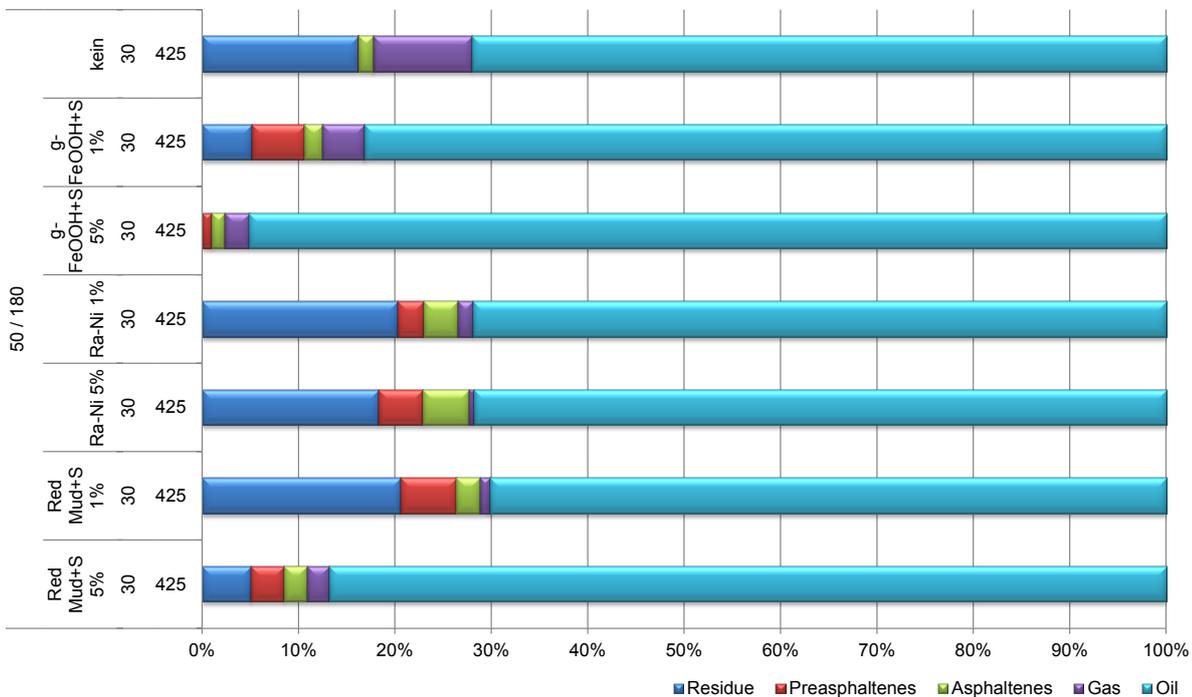


Abbildung 4.85: Vergleich der Conversions bei der KPCL bei (50/180)bar bezüglich Katalysator

Ob der Ungiftigkeit von  $\gamma$ -FeOOH und der ausgezeichneten Aktivität bei geringen Kosten stellt dieser Katalysator das höchste Potential für die PCL dar.

### 4.8.3 Analyse der flüssigen Produkte

Die Ergebnisse der GPC Messung der Produkte aus der KPCL sind als Funktion der Katalysatoren in [Abbildung 4.86](#) abgebildet. Es sind zwischen den Katalysatoren und im Vergleich zum Produkt aus der TPCL nur geringe Unterschiede erkennbar.

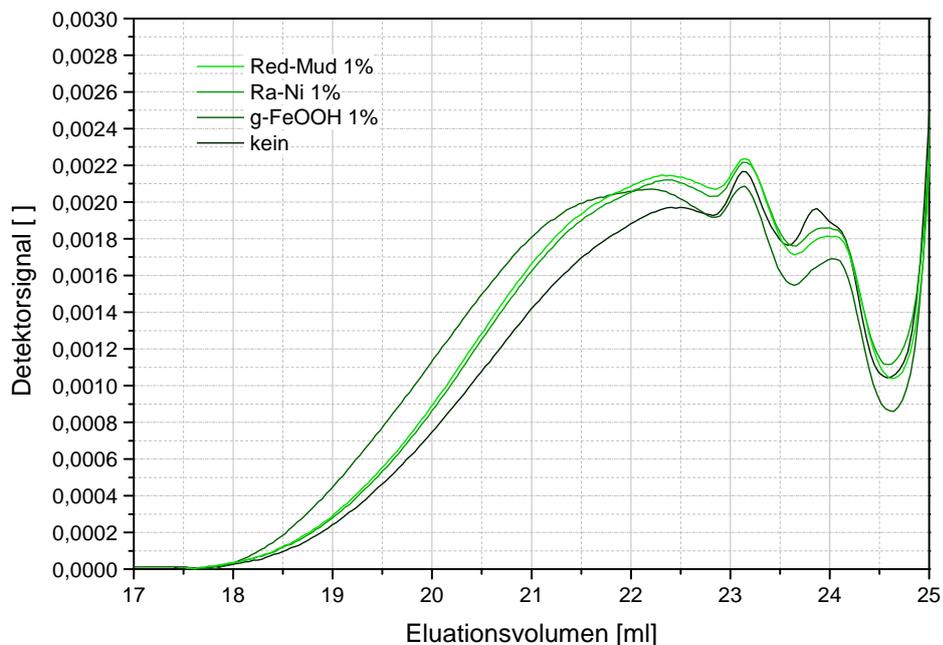


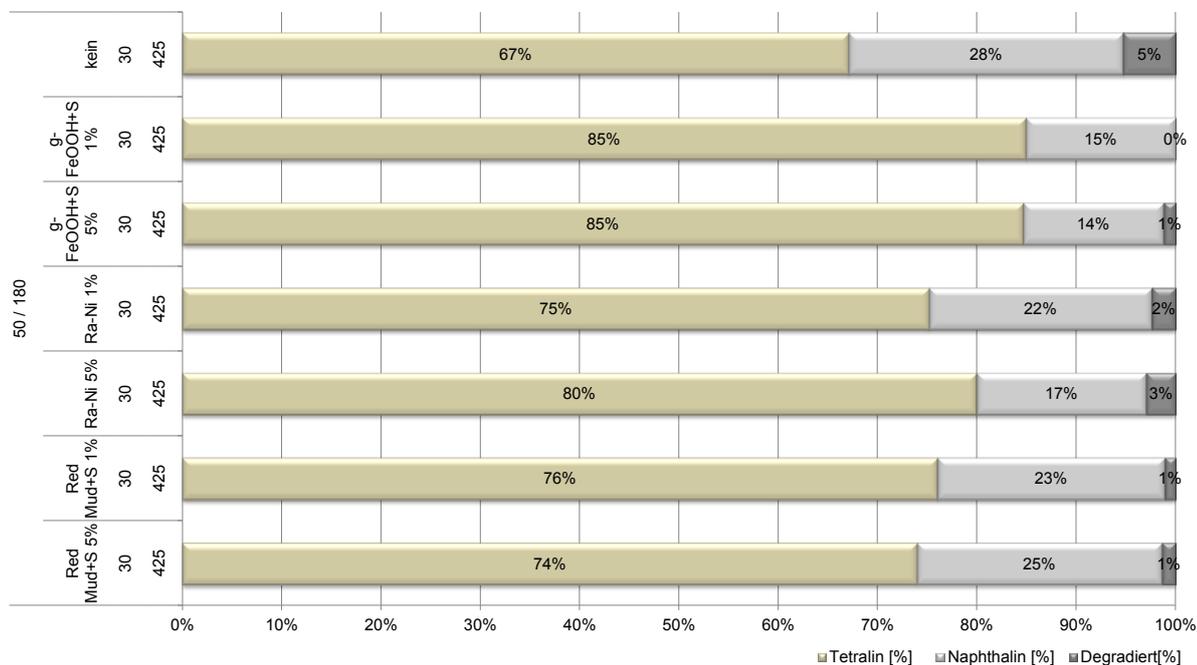
Abbildung 4.86: GPC Ergebnisse der KPCL mit Tetralin - Katalysatorvergleich 1 wt%

Trotz der höheren Conversions ( $C$ ), die durch die Katalysatoren erreicht werden, zeigt GPC keine Änderung in der Molekülgrößenverteilung. GC-MS Analysen der Produkte aus der KPCL zeigen Produktpuren in ähnlichem Ausmaß wie die flüssigen Produkte der TPCL. Dabei handelt es sich um mehrfach methylierte Phenole, die eindeutig der Ligninstruktur zuordenbar sind.

#### 4.8.4 Degradation von Tetralin

In **Abbildung 4.87** ist der Einfluss des Katalysators auf die Degradation von Tetralin nach 30 min für den Druckmodus (50/180)bar und 425 °C illustriert. Auf der y-Achse sind von außen nach innen der Druckmodus, Katalysator, Versuchszeit in Minuten und Temperatur aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass der Katalysator großen Einfluss auf die Aufteilung von Tetralin, Naphthalin und degradiertem Tetralin hat. Verglichen mit dem Versuch ohne Katalysator befinden sich in den flüssigen KPCL Produkten höhere Anteile an Tetralin und geringere Anteile an Naphthalin und degradiertem Tetralin. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt für den  $\gamma$ -FeOOH Katalysator. Bei Verwendung von (5 %)  $\gamma$ -FeOOH Katalysator weisen die flüssigen Produkte nur 14 % Naphthalin und 1 % degradiertes Tetralin auf, während beim Vergleichsversuch aus der TPCL ohne Katalysator der Naphthalingehalt bei 28 % und der Anteil an degradiertem Tetralin bei 5 % liegt.



**Abbildung 4.87:** Verhalten von Tetralin beim Einsatz verschiedener Katalysatoren nach 30 min Versuchszeit für (50/180)bar und 425 °C

Es ist davon auszugehen, dass durch den Katalysator naszierender Wasserstoff aus der Wasserstoff-Gasphase gebildet werden kann, welcher den "Shuttle-Effekt" fördert. Dadurch befindet sich mehr Tetralin im System, was sich positiv auf die Conversion (C) auswirkt und die Degradation unterdrückt. Aus GPC und GC-MS Analysen ist jedoch erkennbar, dass der Einsatz von Katalysatoren für die Verschiebung der Molekülgrößenverteilung hin zu kleineren Molekülen nur eine untergeordnete Wirkung hat. Dennoch ist die PCL mit Katalysator der thermischen PCL ohne Katalysator vorzuziehen.

---

## 5 Know-How Pooling

---

### 5.1 Technologische Umsetzungsmöglichkeiten

Für die Umsetzung der PCL sind einige Punkte zu klären:

- Inwieweit kann das Trägermedium Tetralin, welches im Laufe der Reaktion zu Naphthalin wird und seinen Wasserstoff zur Stabilisierung der Bruchfragmente abgibt, im Langzeitversuchsbetrieb wieder zu Tetralin rehydriert werden?
- Die Molekülgrößenverteilung muss zu kleineren Produkten hin verschoben werden.
- Wie kann der kontinuierliche Betrieb der PCL ermöglicht werden?

Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass ohne Katalysatoren der Wasserstoff für die Stabilisierung der Bruchfragmente nahezu vollständig vom chemischen Wasserstoff-Donor Tetralin bereit gestellt wird. Die Versuche mit Katalysatoren und speziell sulfidiertem  $\gamma$ -FeOOH, führten zu einem erhöhten Beitrag des Wasserstoffs aus der Gasphase. Die Bildung von Naphthalin wird dadurch stärker unterdrückt und dafür der "Shuttle-Effekt" gestärkt. Nichtsdestotrotz kommt es zu Naphthalin-Anreicherung.

Es sind, um dieser Problemstellung gerecht zu werden, mehrere Ansätze denkbar:

1. ***in-situ* Verfahren:** Dabei wird das Tetralin/Naphthalin Gemisch, destillativ von den Verflüssigungsprodukten getrennt. Dieses Gemisch kann dann mit

Katalysator zur Slurry Herstellung und somit wieder als Trägermedium eingesetzt werden. Dabei setzt man auf die mögliche *in-situ* Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin durch den eingesetzten Katalysator.

2. ***ex-situ* Verfahren:** Dabei wird das Tetralin/Naphthalin Gemisch destillativ von den Verflüssigungsprodukten getrennt. Dieses Gemisch kann dann *ex-situ* zu reinem Tetralin rehydriert werden. Das Tetralin kann dann wieder mit oder ohne Katalysator zur Slurry Herstellung und somit als Trägermedium eingesetzt werden.
3. ***laissez-faire* Verfahren:** Dabei wird die gesamte flüssige Produktmischung rückgeführt, Tetralin und Naphthalin werden nicht abgetrennt. Das gesamte flüssige Produktgemisch wird zur Slurry Herstellung verwendet. Der Teil, der nicht zur Slurry Herstellung verwendet wird, stellt das Produkt dar.

### 5.1.1 *in-situ* Verfahren

Für das *in-situ* Verfahren wird das Tetralin/Naphthalin Gemisch mittels Vakuumdestillation bei 20 mbar und bis zu 120 °C abgetrennt. In [Abbildung 5.1](#) (a) ist die Apparatur zur Vakuumdestillation sowie schweres Ölprodukt (b) und die Tetralin/Naphthalin Mischung (c) abgebildet. Naphthalin liegt im Destillat offensichtlich in einer löslichen Konzentration vor, denn Naphthalin wäre sonst bei Raumtemperatur fest. Feste Naphthalin-Spuren sind jedoch in [Abbildung \(b\)](#) an der kühlen Glaswand zu erkennen.

Die Menge an rückgewonnenem Destillat reichte nicht aus, um für einen weiteren Verflüssigungsschritt mit 30 g Pyrolysekohle das S/C-Verhältnis auf 3 halten zu können. Da für diesen Ansatz von *in-situ* Rehydrierung von Naphthalin ausgegangen wird, wurden etwa 55 g Destillat (Tetralin/Naphthalin Mischung) mit 35 g Naphthalin aufgefüllt, um das S/C-Verhältnis auf 3 zu halten. Außerdem wurden noch 5 %  $\gamma$ -FeOOH und Schwefel zur Sulfidierung zugesetzt.

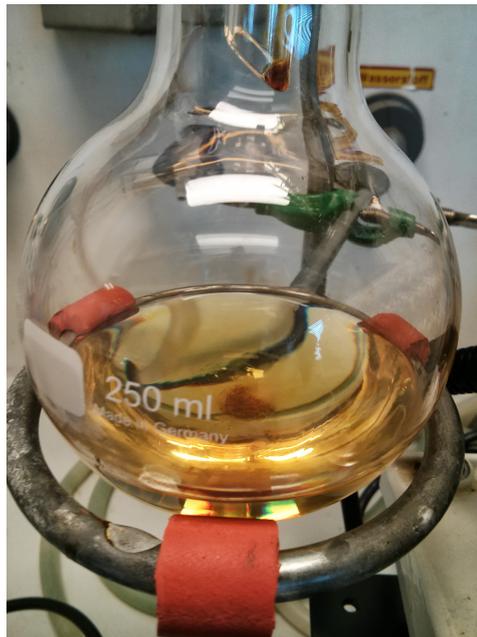
Dieser Ansatz führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis der *in-situ* Rehydrierung. Der Überschuss an Naphthalin wird nicht zu Tetralin hydriert. Bei Raumtemperatur lagen große Teile des Produkts als Feststoff vor. Mit dem *in-situ* Ansatz konnten



(a) Aufbau



(b) Schweres Ölprodukt



(c) Tetralin/Naphthalin Mischung

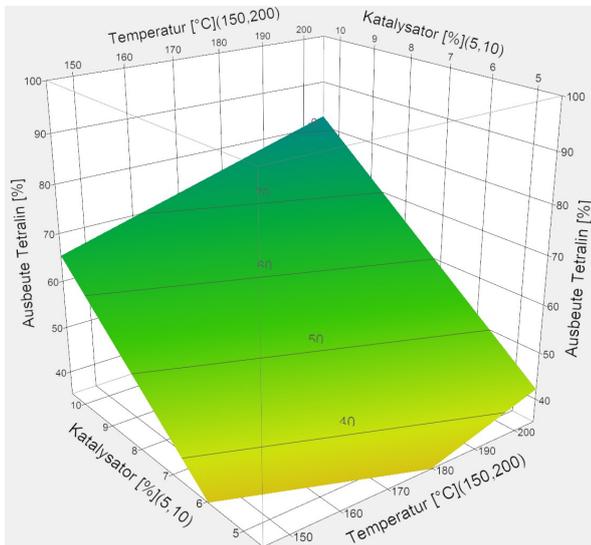
Abbildung 5.1: Destillative Abtrennung von Tetralin/Naphthalin aus der flüssigen Produktmischung

auch bezüglich der Conversion ( $C$ ), die 84 % betrug, nicht das gewünschte Ergebnis erzielt werden, außerdem erschwert das Handling des Feststoffs Naphthalin die PCL.

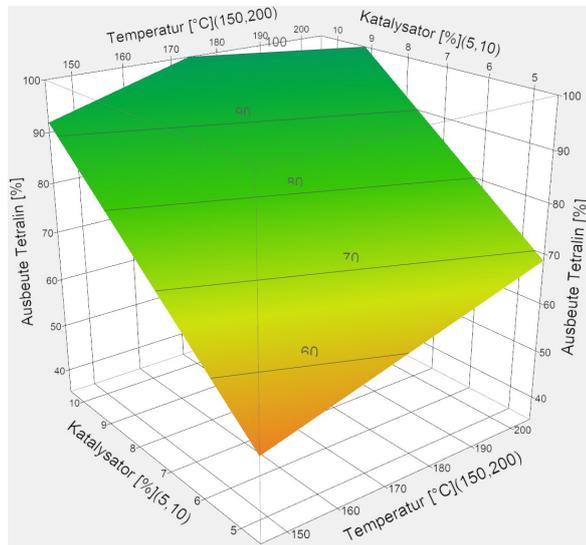
### 5.1.2 *ex-situ* Verfahren

Bei der *ex-situ* Hydrierung des Tetralin/Naphthalin Destillats, in [Abbildung 5.1](#) (c) abgebildet, wird Naphthalin mit Raney-Nickel Katalysator zu Tetralin in einem eigenen Reaktor rehydriert. Die Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin wurde in der Arbeit von [146] untersucht. Dazu wird DoE zur Versuchsplanung eingesetzt. Bei DoE wird mit möglichst wenigen Versuchen (Einzelexperimenten) der Zusammenhang zwischen Einflussfaktoren (unabhängige Variablen wie Druck, Temperatur, Katalysatormenge) und Zielgrößen (abhängige Variable wie der Conversion ( $C$ ) von Naphthalin zu Tetralin) möglichst genau ermittelt. Zu diesem Zweck werden als Einflussgrößen Temperatur (150 °C und 200 °C), Druck (20 bar und 50 bar) sowie die Katalysatormenge Raney-Nickel mit (5 wt% und 10 wt%) bezogen auf die Naphthalinmasse definiert. Für die Versuche wurden jeweils 20 g Naphthalin (NA) und 80 g Methylcyclohexan (MCH) als Träger eingesetzt. Als Reaktionszeit wurden 5 min oder 5 min gewählt. Daraus ergibt sich die Design of Experiments (DoE) Versuchsmatrix, siehe [Tabelle 5.1](#), die mit dem Programm "JMP" der Firma SAS ausgewertet wurde. Als Zielgröße wird die Conversion von Naphthalin zu Tetralin definiert. Das NA zu MCH Verhältnis hat auf die Conversion keinen Einfluss (Reaktion 0-ter Ordnung). Das wurde in der Untersuchung der Reaktionskinetik bestätigt, siehe [Abbildung 5.6](#). Die Hydrierung von Naphthalin wurde in [147] und [148] dokumentiert.

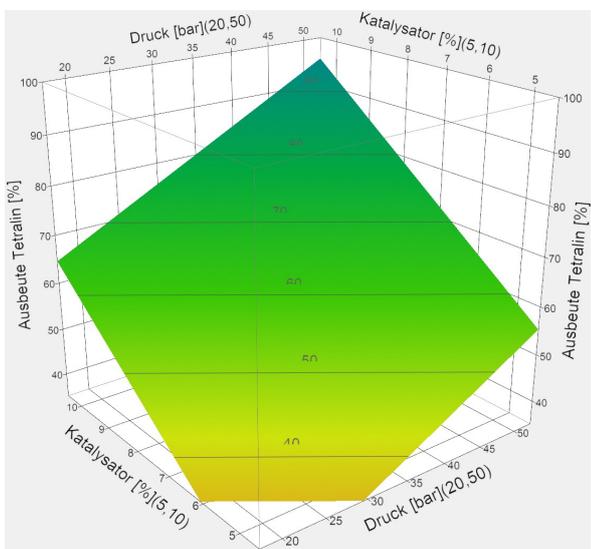
Die Parameteruntersuchung ist in [Abbildung 5.4](#) abgebildet. Es ist zu erkennen, dass nur Reaktordruck, die Temperatur und die Katalysatormenge, nicht aber eine Kombinationen aus diesen unabhängigen Variablen, signifikanten Einfluss auf die Tetralinausbeute haben. Die Stärke des Einflusses nimmt in folgender Reihenfolge ab: Katalysatormenge < Druck < Temperatur. Wirkungsflächendiagramme sind in [Abbildung 5.2](#) und [5.3](#) abgebildet. Aus den Wirkungsflächendiagrammen sind die Einflüsse von Reaktordruck, Temperatur und Katalysatormenge auf den Umsatz von Naphthalin zu Tetralin, nach 5 min Reaktionszeit, abzulesen. Die "JMP" Vorher-



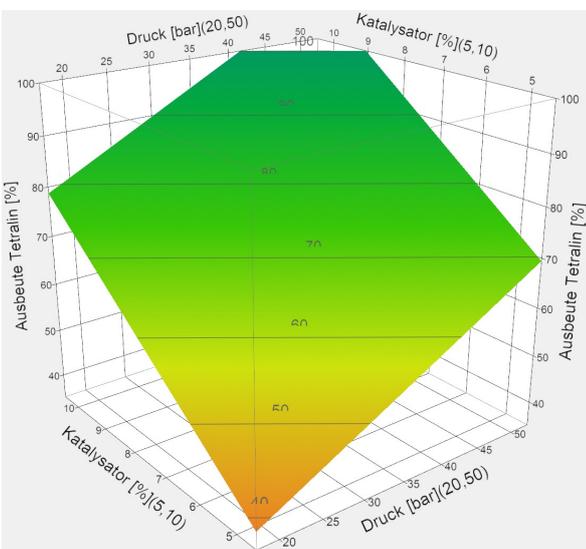
(a) Wirkungsflächendiagramm 20 bar



(b) Wirkungsflächendiagramm 50 bar



(c) Wirkungsflächendiagramm 150 °C

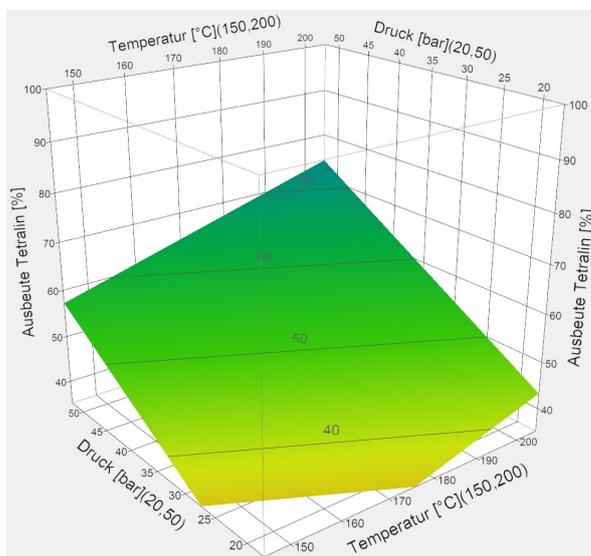


(d) Wirkungsflächendiagramm 200 °C

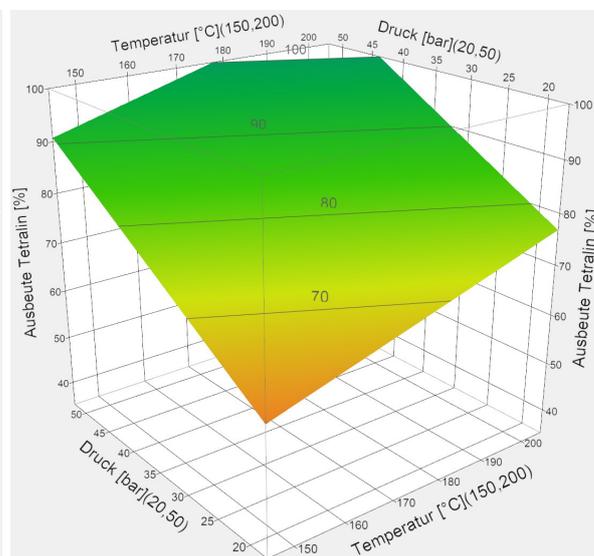
Abbildung 5.2: DoE Wirkungsflächendiagramme, Umsatz Tetralin abhängig von Katalysatormenge, Druck und Temperatur nach 5 min Reaktionszeit

Tabelle 5.1: DoE Matrix

Nr.:	Muster	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Raney-Nickel [wt% von NA]	Conversion zu Tetralin [wt%]
1	---	150	20	5	37
2	-+-	150	50	5	49
3	+--	200	20	5	39
4	--+	150	20	10	23
5	-+-	150	50	5	2
6	+--	200	20	10	85
7	-+-	200	20	10	82
8	++-	200	50	5	82
9	-++	150	50	10	75
10	+++	200	50	10	99
11	-++	150	50	10	53
12	+++	200	50	10	99
13	++-	200	50	5	77
14	--+	150	20	10	62
15	+--	200	20	5	30
16	---	150	20	5	32



(a) Wirkungsflächendiagramm 5 wt% Kat



(b) Wirkungsflächendiagramm 10 wt% Kat

Abbildung 5.3: DoE Wirkungsflächendiagramme, Umsatz Tetralin abhängig von Katalysatormenge, Druck und Temperatur nach 5 min Reaktionszeit

sagefunktion für die Tetralinausbeute nach 5 min Reaktionszeit ist in [Gleichung 5.1](#) abgebildet.

$$\begin{aligned} \text{Tetralin [wt\%]} = & 67,0625 + 7,0625 \cdot \left( \frac{\text{Temperatur[}^\circ\text{C]} - 175}{25} \right) \\ & + 13,25 \cdot \left( \frac{\text{Druck[bar]} - 35}{15} \right) + 16,75 \cdot \left( \frac{\text{Katalysator[\%]} - 7,5}{2,5} \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

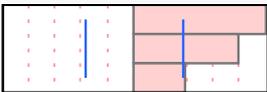
Term	Schätzer	Std.-Fehler	t-Wert		Wahrsch.> t
Katalysator [%](5,10)	16,75	2,69396	6,22		0,0003 *
Druck [bar](20,50)	13,25	2,69396	4,92		0,0012 *
Temperatur [°C](150,200)	7,0625	2,900347	2,44		0,0409 *

Abbildung 5.4: DoE Parameteruntersuchung

Die Analyse der DoE Versuche ergibt als optimale Kombination der unabhängigen Variablen 200 °C, 50 bar, 10 wt% Raney-Nickel. Für die kinetische Untersuchung wurden jedoch 200 °C, 20 bar, 5 wt% gewählt, denn Druck und Katalysatormenge sind Kostentreiber bei der Rehydrierung von Naphthalin.

Tetralin, als Vertreter der partiell hydrierten PAHs, kann selbst weiter zu Decalin hydriert werden, siehe [Abbildung 5.5](#). Doch laut [21] ist gerade diese partiell hydrierte Aromatenstruktur von Tetralin für die Donorwirkung verantwortlich und deshalb Decalin als Wasserstoff-Donor ungeeignet. Demnach ist das Ziel, die Reaktion von Tetralin zu Decalin zu unterdrücken. In [Abbildung 5.6](#) sind die Anteile der Stoffe Naphthalin, Tetralin und Decalin in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen.

Die Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Kinetik waren 200 °C, 20 bar und 5 wt% Raney-Nickel bezogen auf die Naphthalinmasse. Dabei wurden 92 g NA und 184 g MCH als Träger eingesetzt. Der Versuch wurde im 1,1 L Reaktor mit Probenahmesystem durchgeführt. Es sei Naphthalin (N), Tetralin (T) und Decalin (D). Der Reaktionspfad ist in [Gleichung 5.2](#) illustriert.



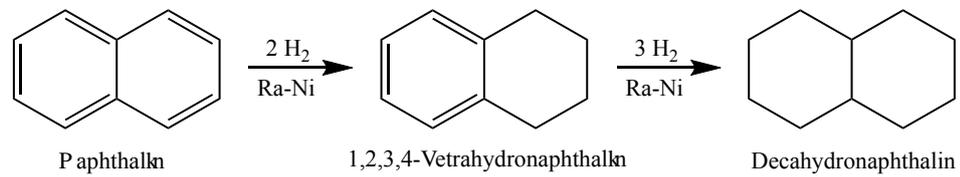


Abbildung 5.5: Hydrierungsschritte von Naphthalin über Tetralin zu Decalin

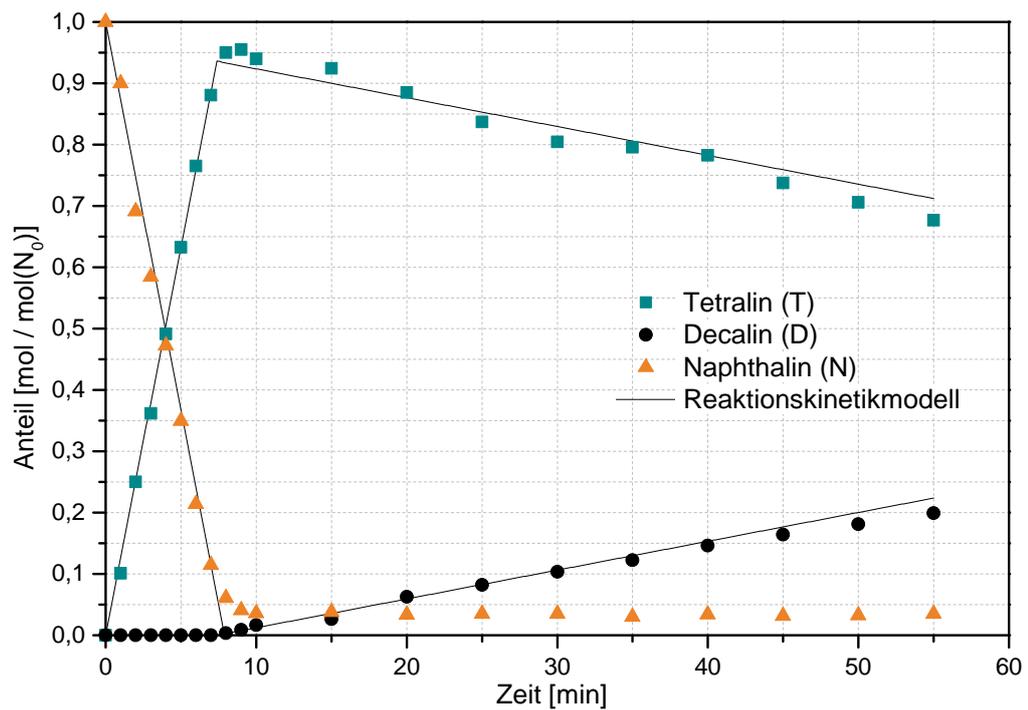


Abbildung 5.6: Versuchsergebnisse der Naphthalin Hydrierung bei 200 °C, 20 bar, 5 wt% Kat

Gleichung 5.3 bis 5.5 beschreiben die Reaktionen von (A) Naphthalin zu (R) Tetralin zu (S) Decalin. Aus Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass für alle Reaktionen gilt:  $n=0$ . Die Besonderheit dieser Reaktion ist, dass zuerst Naphthalin (A) vollständig zu Tetralin (R) umgewandelt wird und erst wenn kein Naphthalin (A) mehr vorhanden ist, die Reaktion Tetralin (R) zu Decalin (S) startet. Das vereinfacht die Reaktionsgleichungen zu Gleichung 5.6 bis 5.10.

$$r_N = -k_1 \cdot c_N^n \quad (5.3)$$

$$r_T = k_1 \cdot c_N^n - k_2 \cdot c_T^n \quad (5.4)$$

$$r_D = k_2 \cdot c_T^n \quad (5.5)$$

$$r_N = -k_1 \quad (5.6)$$

$$r_T = k_1 \quad (\text{N}) - \text{present} \quad t < \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.7)$$

$$r_T = -k_2 \quad (\text{N}) - \text{absent} \quad t > \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.8)$$

$$r_D = 0 \quad (\text{N}) - \text{present} \quad t < \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.9)$$

$$r_D = k_2 \quad (\text{N}) - \text{absent} \quad t > \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.10)$$

Die Lösung ist in zwei Bereiche gegliedert  $t < \frac{c_{N_0}}{k_1}$  und  $t > \frac{c_{N_0}}{k_1}$ , also in den Zeitbereich, in dem Naphthalin (N) noch vorhanden ist, und den Zeitbereich, in dem (N) nicht mehr vorhanden ist - siehe Gleichung 5.11 bis 5.15. Ein minimaler Anteil Naphthalin  $c_{N_\infty}$  von 0,035 mol/mol(N) verbleibt in der Reaktionsmischung und wird nicht umgewandelt. Es können 95 % des Naphthalins mit 100 %iger Selektivität zu Tetralin umgewandelt werden. Die Größe der Reaktionskonstanten aus dem Versuch sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen.

$$c_N = c_{N_0} - k_1 \cdot t \quad (5.11)$$

$$c_D = 0 \quad t < \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.12)$$

$$c_D = k_2 \cdot \left(t - \frac{c_{N_0}}{k_1}\right) \quad t > \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.13)$$

$$c_T = k_1 \cdot t \quad t < \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.14)$$

$$c_T = k_1 \cdot \frac{c_{N_0}}{k_1} - k_2 \cdot \left(t - \frac{c_{N_0}}{k_1}\right) \quad t > \frac{c_{N_0}}{k_1} \quad (5.15)$$

Tabelle 5.2: Reaktionskonstanten für die Rehydrierung

$c_{N_0}$ mol/mol( $N_0$ )	$c_{N_\infty}$ mol/mol( $N_0$ )	$k_1$ mol/(mol( $N_0$ min)	$k_2$ mol/(mol( $N_0$ min)
1	0,035	0,1265	0,0047

Zusammenfassend ist das *ex-situ* Verfahren eine Variante, den Wasserstoffgehalt im Trägermedium auf hohem Niveau zu halten. Die Reaktion bei der Rehydrierung von Naphthalin zu Tetralin ist schnell und selektiv und kann bei milden Bedingungen durchgeführt werden. Nachteilig ist, dass das Naphthalin/Tetralin Gemisch abgetrennt werden muss und ein weiterer Reaktor zur Rehydrierung benötigt wird.

### 5.1.3 *laissez-faire* Verfahren

Diese Versuchsvariante sieht vor, dass nur für den ersten Versuch Tetralin als Trägermedium eingesetzt wird. Für die folgenden Versuche wird dann das flüssige Produkt aus dem jeweils vorangegangenen Versuch als Trägermedium eingesetzt. Der Katalysator wird in jedem Zyklus entfernt und neues  $\gamma$ -FeOOH und Schwefel mit der Pyrolysekohle zugegeben. Damit ist das Trägermedium für den Versuch  $n$  gleich das flüssige Produkt des Versuchs  $n - 1$ . Das würde bedeuten, dass sich das System selbst mit Trägermedium versorgt, was auch wirtschaftlich ein interessanter Aspekt

ist. Dass das flüssige Produkt als Trägermedium fungieren kann, basiert auf der Tatsache, dass die PCL Produkte aromatisch sind und PAHs sowie partiell hydrierten PAHs enthalten. Die positive Wirkung von partiell hydrierten PAHs ist in [Unterabschnitt 3.4.2](#) beschrieben. Gleichzeitig wird die verflüssigte Pyrolysekohle längere Zeit thermisch belastet, was zu weiterem Brechen großer Strukturen und somit zu Produkten führt. Da nicht immer neues Tetralin zugesetzt wird, muss nicht auf die Degradation des Trägermediums geachtet werden. Deshalb wurden die Betriebsbedingungen für diese Versuchsvariante mit 450 °C im (50/180)bar Druckmodus mit 5 wt%  $\gamma$ -FeOOH festgesetzt. Auf diese Weise wurde eine Versuchsreihe mit  $n = 5$  Versuchen durchgeführt.

### Ergebnisse der Verflüssigung

In [Abbildung 5.7](#) sind die Ergebnisse der SE dargestellt. Auch ohne weitere Tetralin-Zugabe kann Pyrolysekohle hervorragend verflüssigt werden. Es ist zu erkennen, dass die Conversion ( $C$ ) von 100% im 1. Zyklus auf etwa 87% im 5. Zyklus sinkt. Ferner ist für die Zyklen nach  $n = 2$  ein sehr gutes Druckverhalten zu erkennen. Während bei Zyklus  $n = 1$  und  $n = 2$  der Reaktordruck noch über den Zieldruck steigt, kann in den Zyklen von  $n = 3$  bis  $n = 5$  der Zieldruck genau gehalten und Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert werden.

Dass der Zieldruck im Reaktor nicht überstiegen wird, hängt vom Trägermedium, Katalysator, Druckniveau und Reaktortemperatur ab. Während bei der thermischen PCL bei 425 °C und (50/180)bar Druckmodus der Zieldruck überstiegen wird, führt die Zugabe von  $\gamma$ -FeOOH und Schwefel bei der katalytischen PCL, bei gleichen Betriebsbedingungen, zu keiner Drucksteigerung. Es kommt sogar zur Nachförderung von Wasserstoff aus den Gasflaschen. Der Versuch  $n = 1$  des *laissez-faire* Verfahrens mit reinem Tetralin als Trägermedium bei 450 °C und (50/180)bar Druckmodus sowie  $\gamma$ -FeOOH und Schwefel-Zugabe führt zur Überschreitung des Zieldrucks.

Nach der SE wurden die Residues ( $R$ ) (THF unlöslicher Stoff) mit REM untersucht. Zwei Bilder pro Zeile zeigen den Residue ( $R$ ) eines Zyklus. In [Abbildung 5.8](#) ist Residue ( $R$ ) von Zyklus 1 und 2 abgebildet. In Zyklus 1, der eine Conversion ( $C$ ) von 100% erreicht, sind nur weiße, kleine Partikel zu erkennen. Dabei handelt es sich um

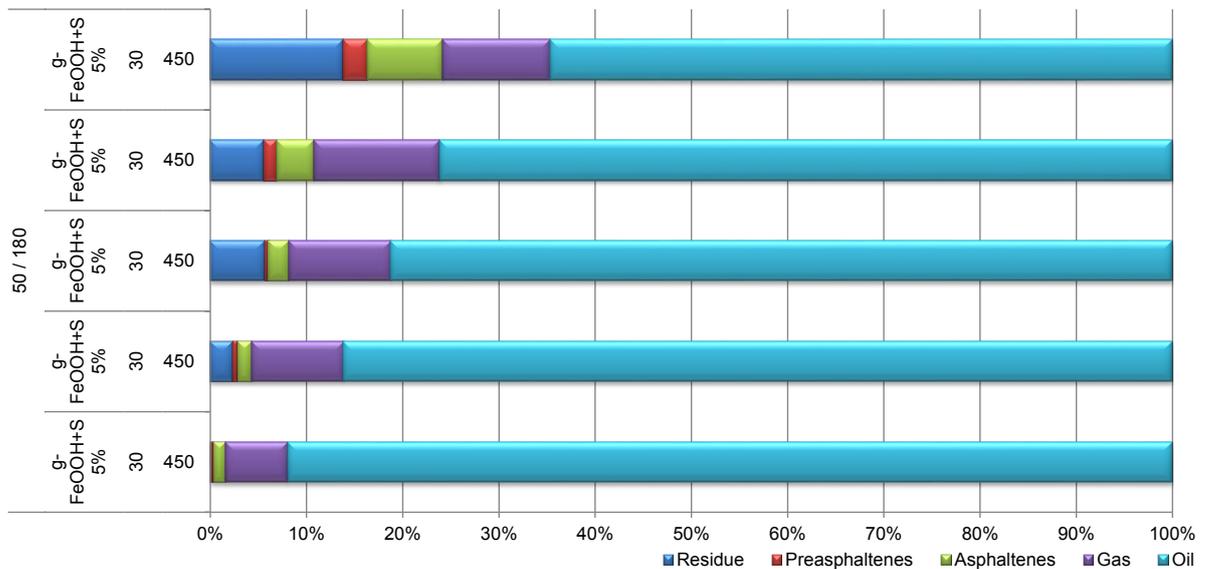


Abbildung 5.7: Verteilung der Produkte bei den Zyklenversuchen

den *in-situ* erzeugten Katalysator Pyrrhotin ( $Fe_{1-x}S$ ). In Zyklus 2, der eine Conversion (C) von 98 % erreicht, sind neben den Katalysatorpartikeln Kugeln zu erkennen, die den nicht verflüssigbaren Teil der Pyrolysekohle darstellen. Die Menge des nicht verflüssigbaren Teils nimmt mit jedem Zyklus zu, siehe [Abbildung 5.9](#). Die größten Residue Kugeln sind bei Zyklus 3 zu erkennen. Außerdem ist zu erkennen, dass die weißen Katalysatorpartikel bestimmungsgemäß an den Residue Kugeln haften und den ganzen Rückstand bedecken.

In [Abbildung 5.10](#) ist eine Massenbilanz der Versuchsreihe dargestellt. Die blauen Balken zeigen die Masse des jeweils eingesetzten Trägermediums und die roten Balken die Masse des flüssigen Produkts nach jedem Zyklus. Ferner sind die Balken mit Flächen für Tetralin, Naphthalin, degradiertem Trägermedium und Öl hinterlegt. Das erlaubt, die Zusammensetzung jedes Trägermediums und flüssiger Produkte ablesen zu können.

Ergänzend zu [Abbildung 5.10](#) sind in [Abbildung 5.11](#) und [5.12](#) die Zusammensetzungen des eingesetzten Trägermediums und des flüssigen Produkts illustriert.

In [Abbildung 5.13](#) ist der Gewinn an Produkt und der Gewinn an Öl für den jeweiligen Zyklus abgebildet. Dieser Gewinn an Produkt kann auch in [Abbildung 5.10](#)

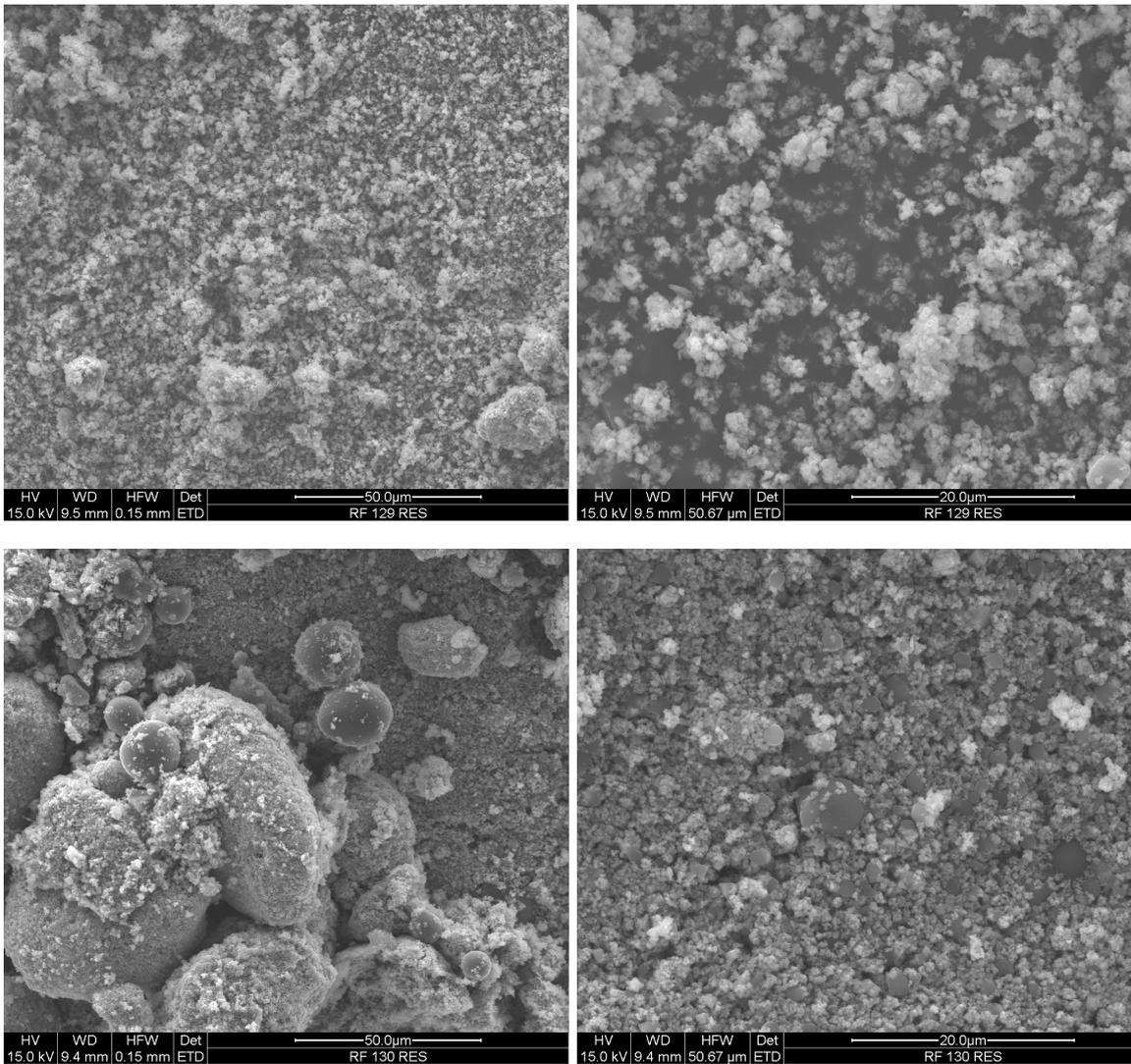


Abbildung 5.8: REM Aufnahmen der Residues (R), Zyklus 1-2

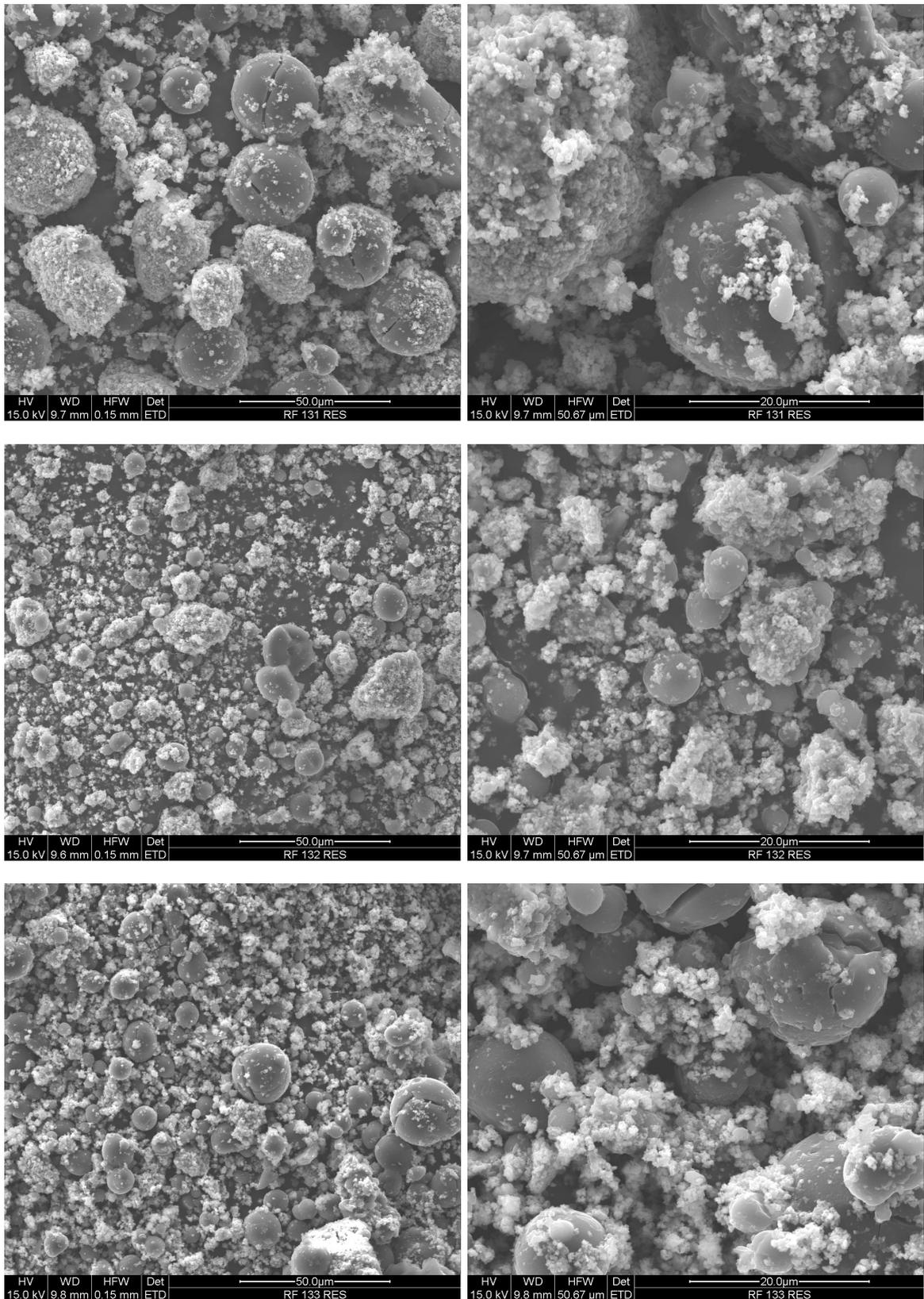


Abbildung 5.9: REM Aufnahmen der Residues (R), Zyklus 3-5

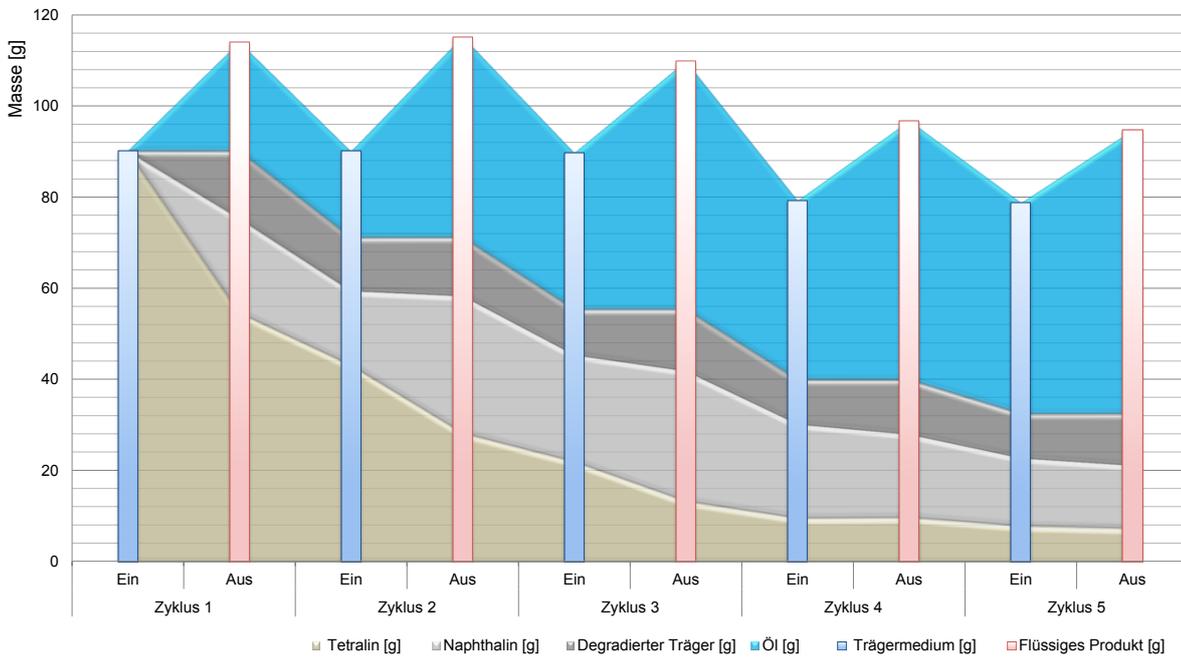


Abbildung 5.10: Massen von Trägermedium und flüssigen Produkten sowie deren Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Zyklenzahl

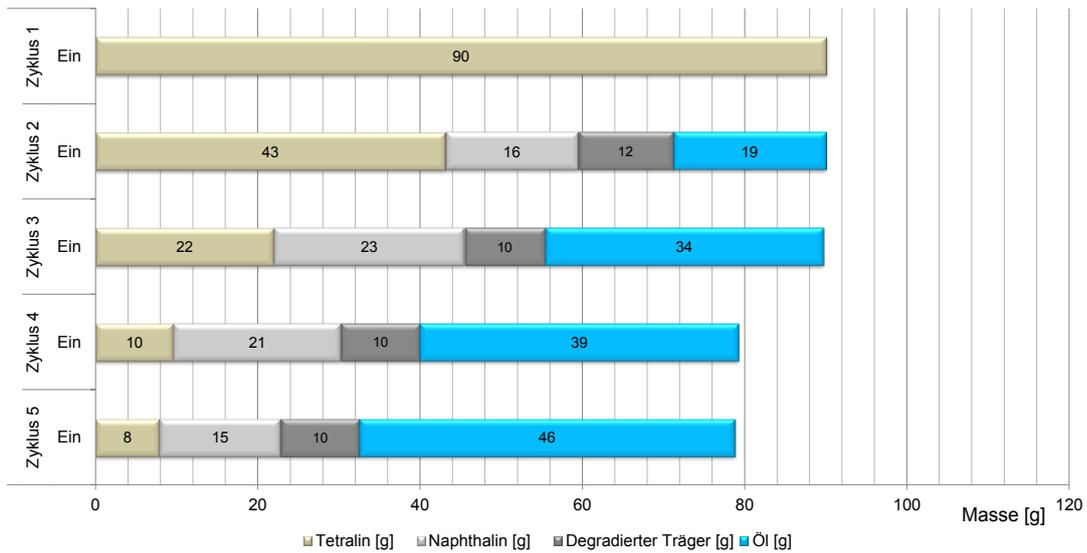


Abbildung 5.11: Zusammensetzungen des Trägermediums in Abhängigkeit der Zyklenzahl

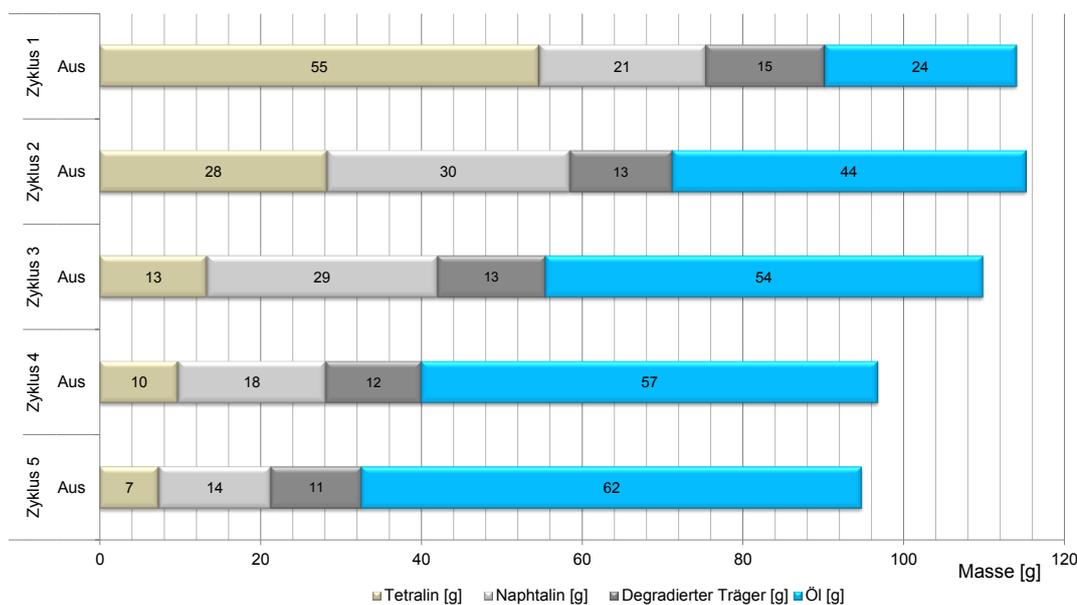


Abbildung 5.12: Zusammensetzungen des flüssigen Produkts in Abhängigkeit der Zyklenzahl

abgelesen werden. Die Differenz aus flüssigem Produkt von Zyklus  $n$  und dem Trägermedium-Einsatz des Zyklus  $n + 1$  entspricht dem Produktgewinn. Der Produktgewinn ist in der Zusammensetzung gleich wie das flüssigen Produkt aus Zyklus  $n$ .

Die Viskosität gibt einen weiteren Einblick in die zyklische Verflüssigung von Pyrolysekohle. In [Abbildung 5.14](#) ist die Viskositätszunahme über die Zyklenzahl illustriert. Es ist ein starker Anstieg vom 4. auf den 5. Zyklus zu erkennen.

Das Produkt aus dem 5. Zyklus wurde destillativ bei 20 mbar und bis zu 200 °C getrennt. Es konnten 59% als Kopfprodukt gewonnen werden. Die Siedelinie des Kopfprodukts ist in [Abbildung 5.15](#) dargestellt.

Der Sprung in der Siedelinie bei etwa 210 °C wird von Naphthalin und Tetralin im Kopfprodukt verursacht. Der biogene Anteil im verdampfbaren Kopfprodukt müssten mittels  $^{14}\text{C}$ -Analyse ermittelt werden.

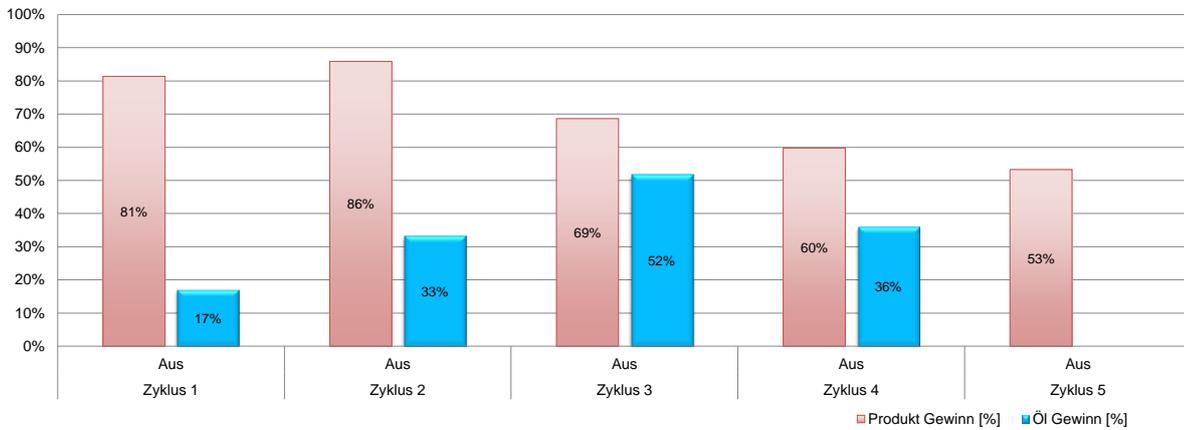


Abbildung 5.13: Zunahme an flüssigem Produkt und Öl (O) in Abhängigkeit der Zyklenzahl

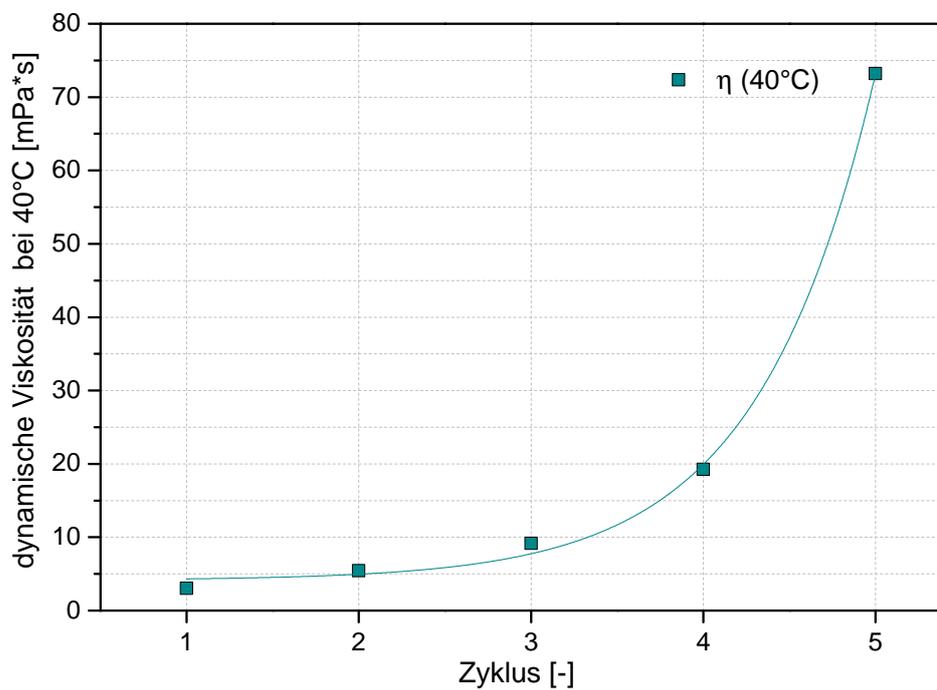


Abbildung 5.14: Viskosität des flüssigen Produkts in Abhängigkeit der Zyklenzahl

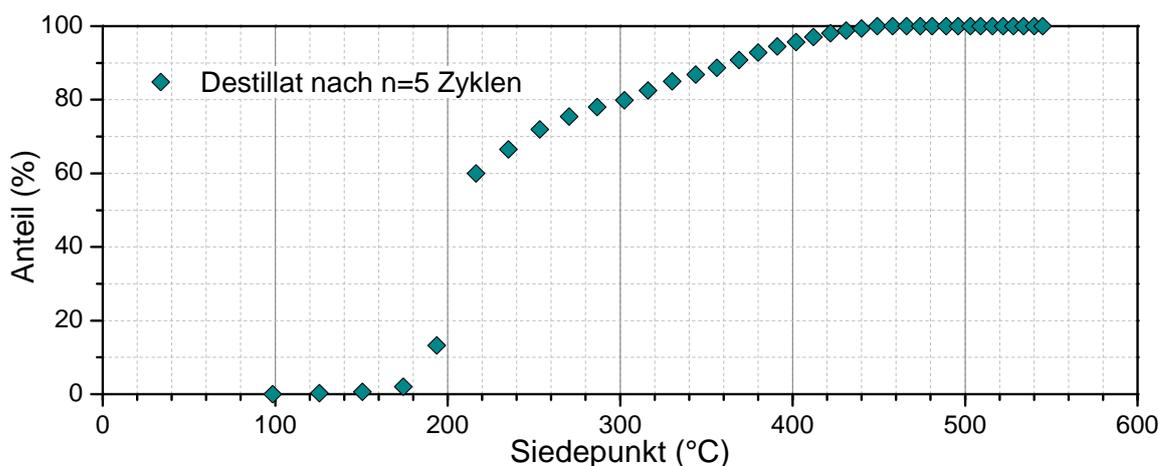


Abbildung 5.15: Siedelinie eines PCL Produktdestillats nach dem 5. Verflüssigungszyklen

### Analyse der flüssigen Produkte

**GPC** Die flüssigen Produkte werden nach jedem Zyklus vermessen - siehe [Abbildung 5.16](#). An der Größenordnung des Detector Signals von etwa 0,01 [-] für die Zyklenversuche, verglichen mit 0,003 [-] für die Versuche der thermischen PCL [Abbildung 4.64](#), ist der Mengenunterschied der verflüssigten Pyrolysekohle zu erkennen. In [Abbildung 5.17](#) ist das gesamte GPC Chromatogramm abgebildet, um auch die Degradation von Tetralin und Naphthalin über die Verflüssigungszyklen beobachten zu können. In [Abbildung 5.17](#) steht der Peak bei Elutionsvolumen 25,4 mL für Tetralin und der Peak bei Elutionsvolumen 25,8 mL für Naphthalin. Der rasante Abbau des Tetralins und die langsamere Degradation des Naphthalins über die Zyklenzahl ist zu beobachten.

**GC-MS** Für die TPCL und die KPCL werden die flüssigen Produkte im GPC gemessen. Diese übersteigen aber größtenteils, ob ihrer Molekülgröße, den Messbereich des GC-MS. Wird das flüssige Produkt jedoch wieder als Trägermedium eingesetzt, kommt es zur Kumulation der im GC-MS detektierbaren Produkte - siehe [Abbildung 5.18](#).

Für die quantitative Analyse wurden diverse Moleküle - siehe [Abbildung 5.19](#) - am GC-MS kalibriert. Zum einen 2,6-Dimethylphenol als wichtiges Produkt aus der

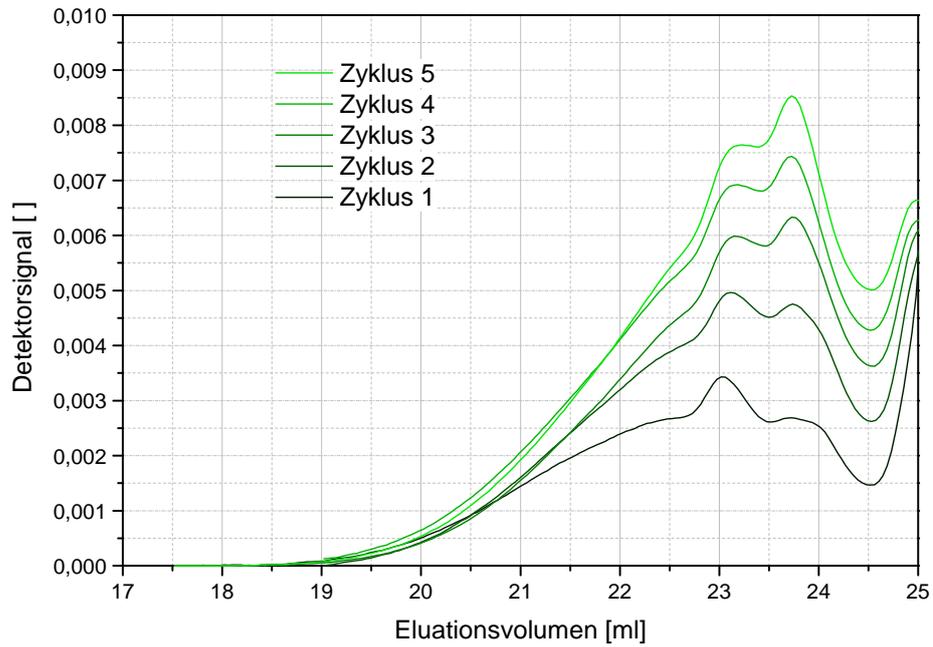


Abbildung 5.16: GPC der flüssigen Produkte in Abhängigkeit der Zyklenzahl (ohne Naphthalin und Tetralin)

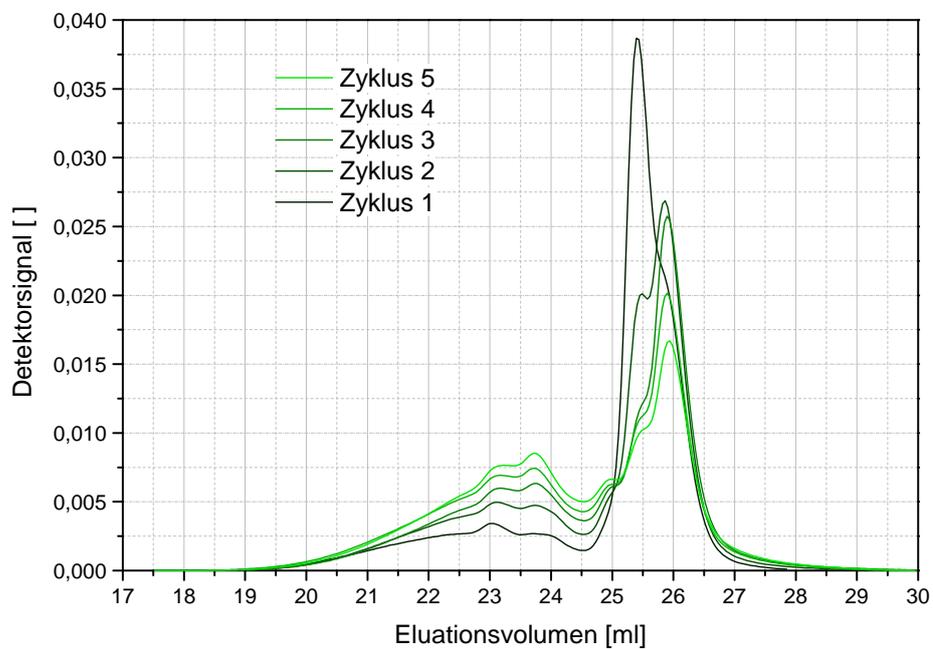


Abbildung 5.17: GPC der flüssigen Produkte in Abhängigkeit der Zyklenzahl

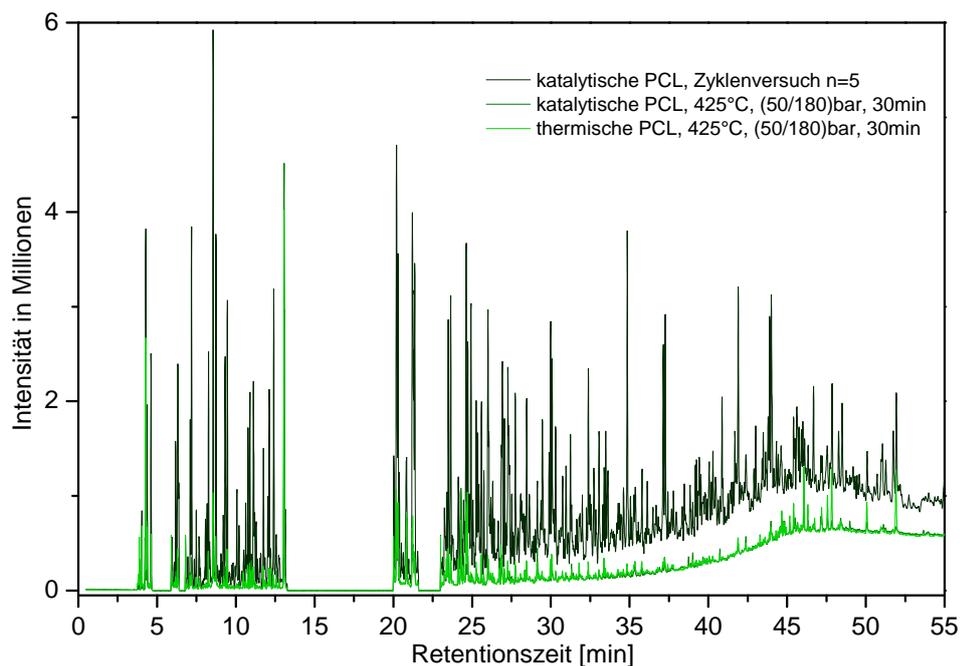


Abbildung 5.18: Zunahme der detektierbaren Verbindungen nach PCL Strategien

Ligninstruktur sowie Vertreter von PAHs wie Phenanthren, Anthracen und Pyren sowie Fluoranthen als Vertreter der partiell hydrierten PAHs.

In [Abbildung 5.20](#) sind die kalibrierten Substanzen in g/kg Probe aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich 2,6-Dimethylphenol sowie die PAHs über die Zyklen kumulieren.

### Degradation von Tetralin

Die Degradation von Tetralin ist in [Abbildung 5.21](#) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im ersten Zyklus etwa 16 % degradiert werden. In den weiteren Zyklen schreitet die Degradation nur sehr langsam voran. Im 5. Zyklus wird die maximale Degradation von 35 % erreicht. Die stufenweise Degradation sowie die Summe der Degradation ist in [Abbildung 5.22](#) abgebildet. Die blauen Balken zeigen an, wie viel Tetralin im jeweiligen Zyklus effektiv degradiert wurde, die grauen Balken die Summe.

Zusammenfassend stellt das *laissez-faire* Verfahren wirtschaftlich und technologisch

Kalibrierte Produkte  
(GC-MS)

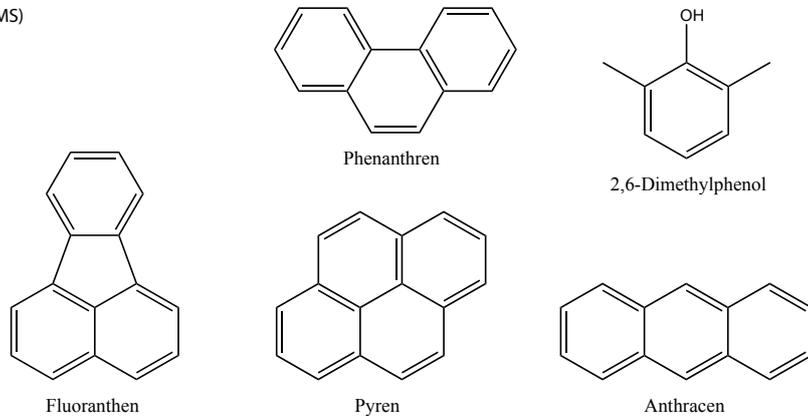


Abbildung 5.19: GC-MS kalibrierte Produkte

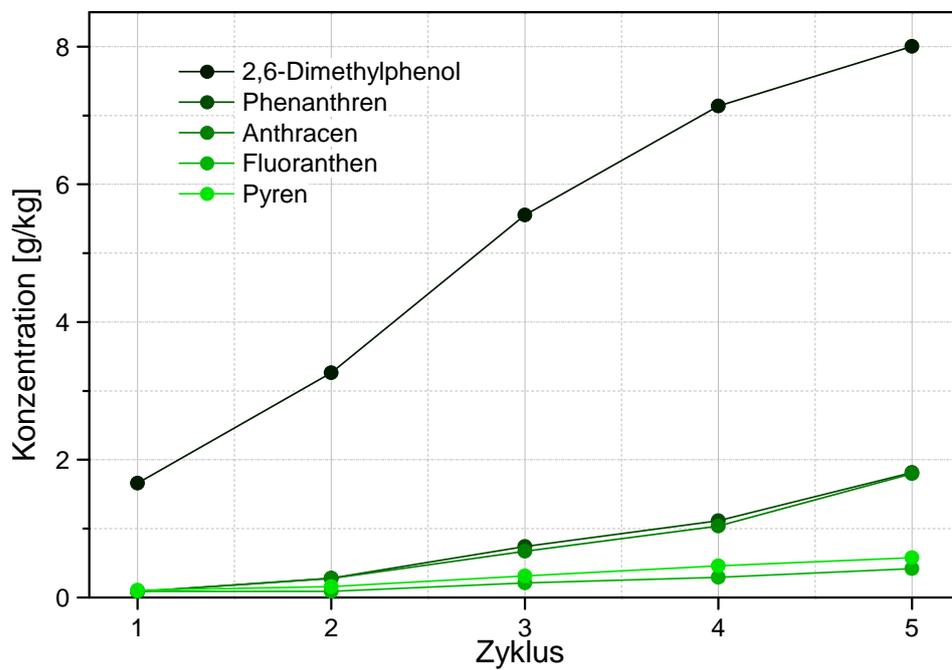


Abbildung 5.20: Quantitative GC-MS Produktanalyse

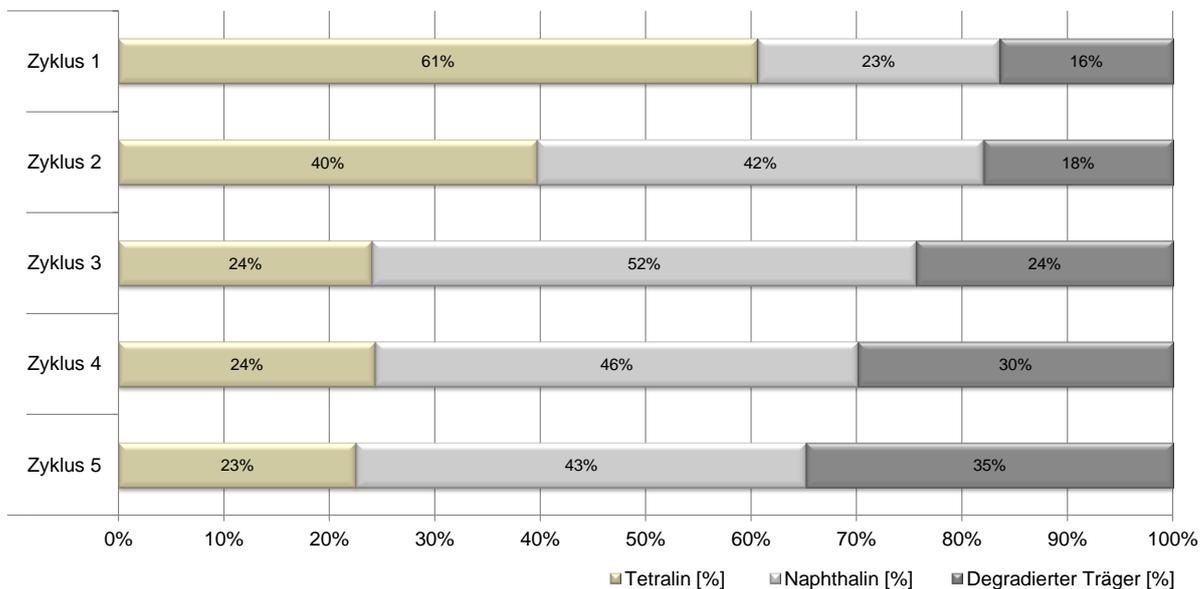


Abbildung 5.21: Degradation von Tetralin in Abhängigkeit der Zyklenzahl

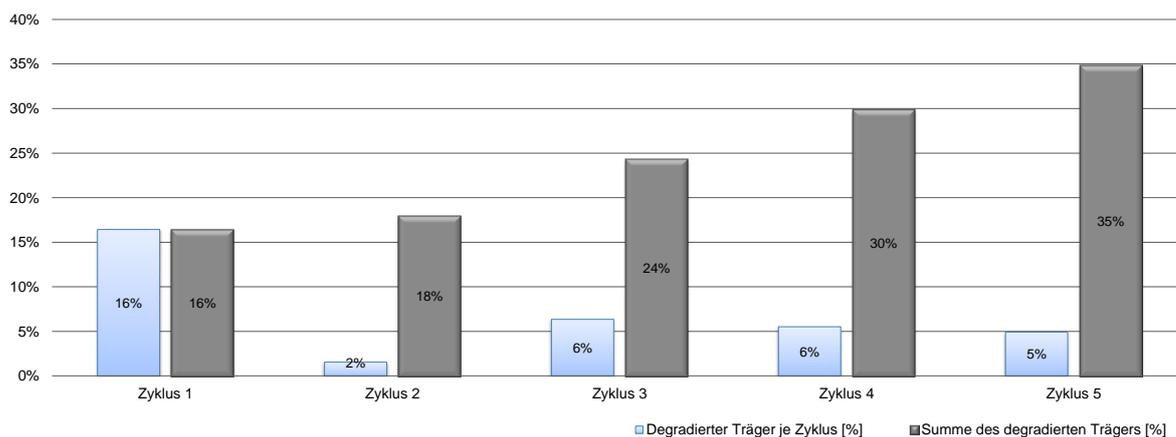


Abbildung 5.22: Effektive Tetralin Degradation in Abhängigkeit der Zyklenzahl

die vielversprechendste Variante der PCL dar. Da zum einen, verglichen zur untersuchten KPCL und TPCL, nur geringe Tetralin-Mengen benötigt werden und zum anderen nicht auf geringe Tetralin-Degradation geachtet werden muss. Damit kann die Temperatur und Verweilzeit nach Bedarf hoch gehalten werden, um das "Cracking" der Pyrolysekohle zu beschleunigen.

## 5.2 Mögliches Prozessdesign

Die PCL soll als kontinuierlicher oder zumindest semi-kontinuierlicher Prozess ausgeführt werden. Basierend auf DT Technologie zur fossilen Kohleverflüssigung (IGOR<sup>+</sup>) [50] wurde in [Abbildung 5.23](#) ein mögliches Prozessdesign für die PCL erstellt.

Zuerst wird die restölfeuchte Pyrolysekohle aus der bioCRACK Anlage entweder extrahiert und dekantiert oder direkt ohne Vorbehandlung einer Walzenmühle zur Partikelzerkleinerung und Pasten/Slurry-Herstellung zugeführt. Danach wird der Slurry mit weiterem Tetralin "Make-up" und Recycle-Öl angemaischt. Zu diesem Zeitpunkt sollen auch der  $\gamma$ -FeOOH Katalysator und Schwefel zugemischt werden. Das Reaktionsgemisch kann mit gasförmigem Wasserstoff durch einen Ofen zur Vorheizung auf Austrittsbedingungen 425 °C und 180 bar Druck gebracht werden. Im Reaktor wird die Pyrolysekohle dann bei 450-475 °C nahezu vollständig verflüssigt. Um auf die Verweilzeit im Reaktor Einfluss nehmen zu können, gibt es verschiedene Möglichkeiten des Reaktordesigns. Das Reaktionsgemisch verlässt den Reaktor und wird danach im "Hot-Separator" in eine flüssige Phase mit Residue und in eine gasförmige Produktphase getrennt. Die Aufteilung kann über den Druck in der "Flash-Drum" geregelt werden. Die gewonnenen gasförmigen Produkte werden direkt, mit dem Kopfprodukt einer Vakuumdestillationskolonne über ein Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatorfestbett, hydriert. Das Produkt soll wieder über einen "Hot-Separator" in gasförmige Produkte und flüssiges Recycle-Öl zur Slurry-Herstellung getrennt werden. Die gewonnene Gasphase soll über einem weiteren Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatorfestbett weiter zu Produkt hydriert und dann fraktioniert werden. Wie sich größere Mengen VGO in so einem System verhalten würden, ist nicht geklärt. Es ist jedoch von starkem "Cracking" und Methanbildung auszugehen.

Mit einer ähnlichen Konfiguration erreichte man für die fossile Kohleverflüssigung Ölausbeuten von mehr als 50 % und Produkte mit minimalen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelanteilen in der Größenordnung von 116 ppm, 114 ppm und <8 ppm [50].

Die Hauptaufgabe des Reaktordesigns ist, eine optimale Einstellung der Verweilzeit zu ermöglichen. Das kann von einem bis zu mehreren Rohrreaktoren in Serie bis hin zu komplizierten Dreiphasen- Wirbelschichtreaktoren (Ebullated-Bed Reactors), wie in [49] beschrieben, reichen.

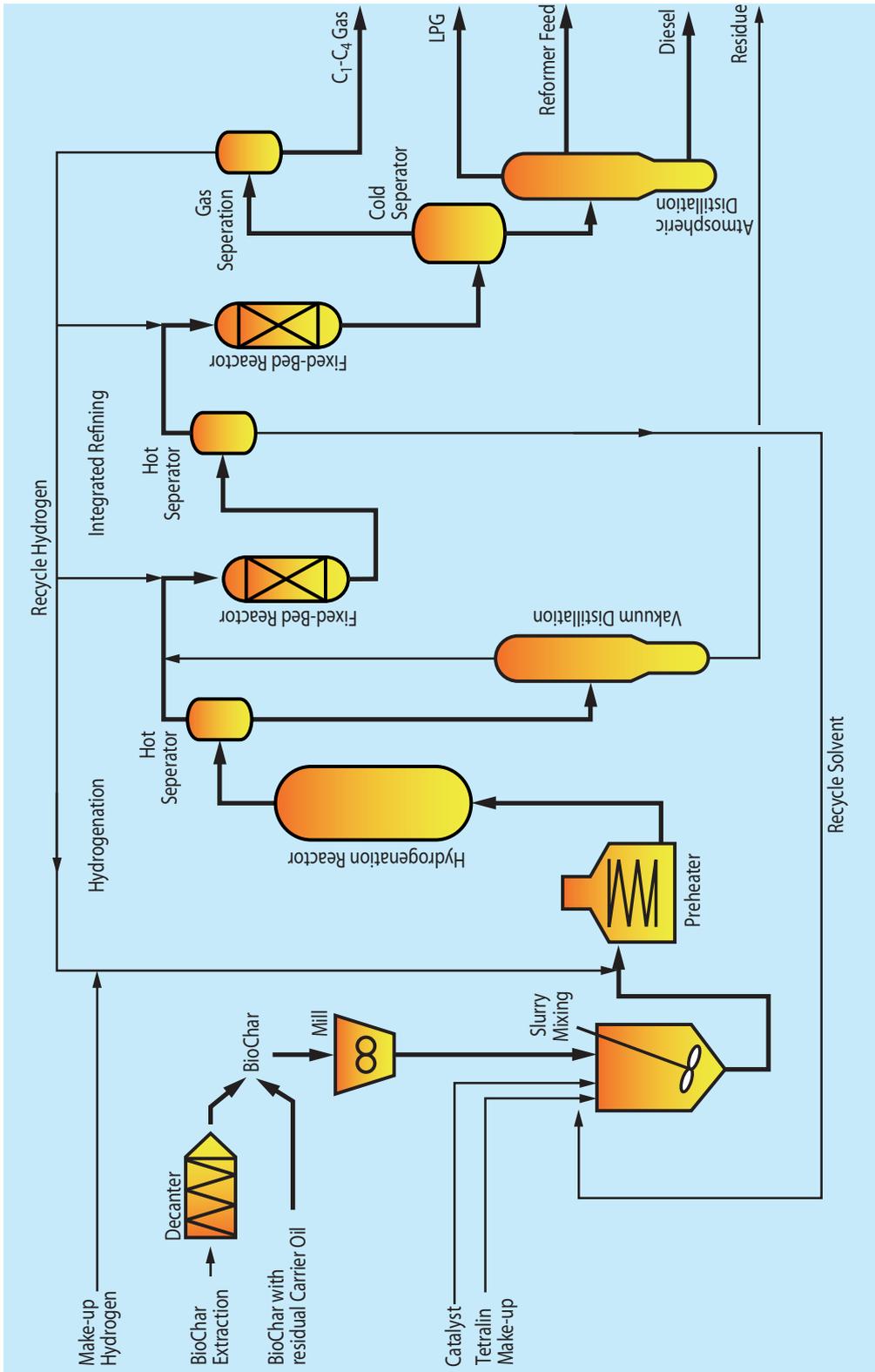


Abbildung 5.23: Prozesskonzept für die PCL basierend auf DT in IGOR+ Konfiguration [50]



---

## 6 Zusammenfassung

---

Bei der Flüssigphasenpyrolyse FPP der Firma BDI fällt ein Strom an fester Pyrolysekohle im Ausmaß von 20-60 wt% bezogen auf die eingesetzte Biomasse an. Die Pyrolysekohle wurde extraktiv von Trägerölresten aus der FPP befreit. Danach wurde sie für mindestens 24 h unter Vakuum getrocknet, auf Korngröße <200 µm gemahlen und bis zur Verwendung in Schraubgefäßen gelagert.

Ziel der hier vorgelegten Arbeit war es, die Pyrolysekohle zu verflüssigen. Die Pyrolysekohleverflüssigung sollte mit Sumpfphasenhydrierung bewerkstelligt werden. Diese Herausforderung konnte durch gezielte Verflüssigungsversuche und umfassender instrumentell-analytischer Begleitung gelöst werden. Zur Erforschung der Sumpfphasenhydrierung von biogener Pyrolysekohle wurde im Rahmen der Arbeit ein Versuchsstand geplant und aufgebaut. Zwei Hochtemperatur/Hochdruck Batchreaktoren wurden zugekauft: ein Reaktor mit 1,1 l Volumen für 400 °C und 200 bar und ein Reaktor mit 0,45 l Volumen für 500 °C und 350 bar.

Erkenntnisse aus der geschichtlichen, fossilen Kohleverflüssigung in der Sumpfphase stellten die Möglichkeit eines "Davonlaufens" der Kohleverflüssigungs- beziehungsweise Hydrierungsreaktion in Aussicht. Aus diesem Grund wurde sich bei geringen Temperaturen von 350-370 °C und langen Versuchszeiten (bis 100 h) an die Hydrierung herangetastet. Die Vermutung, dass die Pyrolysekohle ob ihrer porösen Struktur und Zusammensetzung für die hydrierende Verflüssigung besonders leicht angreifbar sei, bestätigte sich nicht. Nach erster Evaluierung wurden harschere Betriebsbedingungen bis 450 °C und 180 bar sowie kurze Reaktionszeiten bis 120 min für die weitere Versuchsdurchführung angewendet.

Der erste Schritt bei der PCL ist, dass thermische Bruchstücke aus der großmolekularen Pyrolysekohlestruktur herausgebrochen werden. Diese Bruchstücke und die Radikale müssen im zweiten Schritt instantan mit Wasserstoff stabilisiert werden, da es sonst zu Repolymerisation der Bruchfragmente und Teerbildung kommt.

Die Reaktionsmischung besteht aus Trägermedium und Pyrolysekohle. Aus Trägermedium und Pyrolysekohle wird je nach S/C-Verhältnis eine pastöse Mischung, der sogenannte Slurry, hergestellt. Dem Trägermedium kommen mehrere wichtige Aufgaben zu. Es soll die Pyrolysekohlepartikel dispergieren und den Wärmetransport von der Reaktorwand zum Pyrolysekohlepartikel begünstigen. Ein weiterer Aspekt des Trägermediums ist das Vermögen, stabilisierte Bruchfragmente, die sich auch auf den Pyrolysekohlepartikeln festsetzen können, in die flüssige Phase zu lösen. Ferner soll das Trägermedium bei Betriebsbedingungen flüssig vorliegen, einen geringen Dampfdruck aufweisen und idealerweise selbst nicht angegriffen werden. Versuche ohne Trägermedium lieferten unzufriedenstellende Ergebnisse. Es führte zu einem Verkoken/Verteeren der Pyrolysekohle.

Für die Pyrolysekohleverflüssigung wurden  $C_{23}$ , VGO, GSO, Naphthalin und Tetralin untersucht.  $C_{23}$ , VGO und GSO sind Trägermedien, die auch bei der Flüssigphasenpyrolyse Einsatz finden. Bei  $C_{23}$  handelt es sich um einem Alkansiedeschnitt, welcher bei Atmosphärendruck bei etwa 400 °C zu sieden beginnt. Bei VGO handelt es sich um das Kopfprodukt der Vakuumdestillation bei der Erdölraffination mit einem Aromatenanteil von etwa 20 % und bei GSO um einen Rückstand aus dem FCC, der einen Aromatenanteil von etwa 80 % aufweist. Bei den Versuchen wurde für alle drei Trägermedien ein starker Druckanstieg im Reaktor bei konstanter Reaktortemperatur beobachtet. Das verhindert, dass bei einem gewissen Reaktorzieldruck Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgefördert werden kann. Gasanalysen des Reaktorgasraums zeigten hohe Methananteile von bis zu 70 vol%. Die GC-MS Analysen der flüssigen Produkte zeigten eine Vielzahl von alkanischen Verbindungen, die zusammen mit dem hohen Methananteilen eindeutig auf starkes "Cracking" des Trägermediums zurückzuführen sind. Neben der starken Neigung zum "Cracken" zeichnen sich alkanische Trägermedien auch durch geringe Pyrolysekohle-Verflüssigungsraten, Conversions (C), aus. Beide Aspekte machen diese Trägermedien für die PCL uninteressant. GSO stellte sich als besonders unge-

eignet heraus, denn flüssige und feste Produkte konnten nach dem Versuch, ob der hohen Viskosität, nicht durch Filtration getrennt werden. Weitere Untersuchungen führten zur Erkenntnis, dass bei Versuchen mit GSO sogar ein Feststoff-Zuwachs beobachtet wurde. Das unterstreicht die Neigung von GSO zur Verkohlung. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden alkanische und alkanisch/aromatische Trägermedien aus der Flüssigphasenpyrolyse für die PCL ausgeschlossen.

Als Vertreter der Aromaten wurde Naphthalin als Trägermedium untersucht. Naphthalin weist einen hohen Siedepunkt von  $218\text{ }^{\circ}\text{C}$ , einen geringen Dampfdruck und einen hohen Schmelzpunkt von  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Ferner ist Naphthalin als zweikerniger Aromat, verglichen mit Alkanen, stabiler gegenüber thermischer Belastung. Mit Naphthalin als Trägermedium konnten erstmals Versuche bei bis zu  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  Reaktortemperatur durchgeführt werden, ohne den Zieldruck von 180 bar zu überschreiten. Vielmehr wurde erstmals Wasserstoff aus den Gasflaschen in den Reaktor nachgeliefert. Mit Naphthalin konnte bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 120 min Versuchszeit eine Pyrolysekohle Conversion (*C*) von 50 % erreicht werden, bei den Temperaturen  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  jedoch signifikant weniger. Das Produkt lag bei Raumtemperatur fest vor und konnte nicht filtriert, sondern nur über die Sequentielle Extraktion (SE) beurteilt werden.

Die SE im Feststoff-Wirbelschichtextraktor wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und für alle Versuche als einfache und wirkungsvolle Methode zur Produktcharakterisierung eingesetzt. Dadurch konnten die Kenngrößen Conversion (*C*) (Pyrolysekohleverflüssigungsgrad), (*PA*) Pre-Asphaltenes und (*A*) Asphaltenes als Intermediate auf dem Weg von der Pyrolysekohle zu Öl, (*O*) Oil und (*G*) Gas als Produkte sowie (*R*) Residue als unverflüssigbarer Rest definiert werden.

Die Fortschritte mit dem rein aromatischen Trägermedium und die Literatur der fossilen Kohleverflüssigung führten zum Einsatz von partiell hydrierten, polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs). Tetralin ist partiell hydriertes Naphthalin und liegt bei Raumtemperatur nicht fest, sondern flüssig vor. Daneben hat Tetralin auch einen hohen Siedepunkt und geringen Dampfdruck und ist deshalb auch für die PCL geeignet. Ferner ist Tetralin in der Lage, als Wasserstoff-Donor zu agieren. Dabei werden  $2\text{ H}_2$  abgegeben und Tetralin reagiert zu Naphthalin. Wasserstoff steht so in der Reaktionsmischung quasi immer, ständig und an jedem Ort zur Stabilisierung von Pyrolysekohle-Bruchfragmenten zur Verfügung. Aus diesem

Grund stellt Tetralin ein geeignetes Trägermedium für die PCL dar.

In den Versuchen konnten mit Tetralin als Trägermedium bei 450 °C, 180 bar Reaktorzieldruck und 120 min Versuchszeit eine Pyrolysekohle Conversion (C) von 93 % erreicht werden. Bei 400 °C Reaktionstemperatur wurde noch eine Conversion (C) von 80 % beobachtet, bei 350 °C signifikant weniger. Es stellte sich heraus, dass Tetralin erst ab etwa 400 °C in der Lage ist, Wasserstoff abzugeben und zu Naphthalin zu reagieren. Das Forschungsziel der Verflüssigung von Pyrolysekohle wurde mit einer derartig hohen Verflüssigungsrate an diesem Punkt erreicht. Ob der guten Ergebnisse wurde beschlossen, die PCL mit Tetralin als Trägermedium genauer zu untersuchen.

Da die PCL mit Tetralin an dieser Stelle ohne Katalysator auskommt, wurde fortan diese Betriebsweise als "thermische Pyrolysekohleverflüssigung TPCL" definiert. Die Fragen nach Reaktionstemperatur, Druck, Reaktionszeit sowie Starttemperatur der PCL konnten geklärt werden. Bei der Untersuchung der TPCL wurde die Aufheizphase von 370 °C bis 425 °C schrittweise untersucht, um die Starttemperatur der PCL definieren zu können. Für die fossile Kohleverflüssigung liegt die Starttemperatur bei 370 °C. Für die biogene PCL liegt die Starttemperatur der Verflüssigung bei 350 °C. Die isotherme Phase nach dem Aufheizen auf 425 °C zeigte nach der maximalen Versuchszeit von 30 min für zwei untersuchte Druckmodi, 180 bar Zieldruck sowie ohne weitere Wasserstoff-Zugabe, die gleiche Conversion (C) von 84 %. Grund dafür ist die *ipso* Wasserstoffversorgung von Tetralin.

Analysen mit GPC zeigten jedoch etwas geringere Molekülgrößen für Produkte bei 180 bar Betriebsdruck. GPC wurde als zusätzliches Messsystem am ICVT aufgebaut. Für die Untersuchung der Molekülgrößen von Polymeren entwickelt, ermöglicht GPC einen Einblick in die flüssigen PCL Produkte, deren Molekülgrößenbereich nicht vom GC-MS untersucht werden kann. Untersuchungen der flüssigen PCL Produkte mit GC-MS zeigten lediglich Produktpuren.

Die Versuchstemperatur von 425 °C stellte sich für die PCL als geeignet heraus. Das Trägermedium Tetralin kann - bei höheren Temperaturen wie z.B. 450 °C in Kombination mit langen Versuchszeiten wie z.B. 120 min - vorrangig zu Methyl-Indan und Butyl-Benzol in der Größenordnung von 20 % degradiert werden.

Basierend auf den Ergebnissen der TPCL bezüglich der Kenngrößen ( $C$ ), ( $PA$ ), ( $A$ ), ( $G$ ), ( $O$ ) und ( $R$ ) wurde die Kinetik der biogenen PCL nachgebildet. Dazu wurden die Reaktionsgleichungen für die Kenngrößen analytisch hergeleitet und die Reaktionskonstanten über einen Fortran Algorithmus ermittelt. Damit konnte der zeitliche Verlauf der Kenngrößen zufriedenstellend beschrieben werden.

Neben der "thermischen Pyrolysekohleverflüssigung TPCL" wurde auch die "katalytische Pyrolysekohleverflüssigung KPCL" in Betracht gezogen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit war in der ursprünglichen Aufgabenstellung eine katalytische PCL nicht vorgesehen. Edelmetallkatalysatoren schieden deshalb von Beginn an aus. Für die Untersuchung der KPCL wurde die Variante des fein dispergierten Wegwerf-Katalysators gewählt, denn die Trennung von nicht verflüssigter Pyrolysekohle Residue ( $R$ ) und Katalysator ist nahezu unmöglich.

Es wurden drei preiswerte Katalysatoren,  $\gamma$ -FeOOH mit Schwefel, Red-Mud mit Schwefel und Raney-Nickel untersucht. Der  $\gamma$ -FeOOH Precursor setzt sich mit Schwefel *in-situ* zur katalytisch aktiven Substanz Pyrrhotin um. Pyrrhotin ist eine nicht stöchiometrische Verbindung aus Eisen und Schwefel  $Fe_{1-x}S$  mit ( $x=0-0,2$ ). Red-Mud, ein Nebenprodukt der Aluminiumherstellung, besteht teilweise aus  $Fe_2O_3$ , welches sich mit Schwefel ebenfalls zu Pyrrhotin umsetzt. Raney-Nickel ist eine Nickel-Aluminium-Legierung, deren Aktivität aus der Hydrierung von Doppelbindungen und aromatischen Ringen bekannt ist. Während Eisenkatalysatoren den Anteil an naszierendem Wasserstoff in der Reaktionsmischung hoch halten, zielt Raney-Nickel darauf ab, den "Shuttle-Effekt" von Naphthalin zu unterstützen. Der "Shuttle-Effekt" beschreibt die Fähigkeit von Naphthalin, Wasserstoff aus der Gasphase aufzunehmen, so zu Tetralin zu reagieren und den Wasserstoff wieder zur Stabilisierung von Bruchfragmenten abgeben zu können.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zeigen, verglichen mit der TPCL, dass Raney-Nickel keinen positiven Einfluss, aber Red-Mud und Schwefel bei einer Konzentration von 5 wt% und  $\gamma$ -FeOOH mit Schwefel schon bei einer Eisenkonzentration von 1 wt% einen positiven Effekt auf die Conversion ( $C$ ) hat. So konnten bei 425 °C, 180 bar und 30 min mit 5 wt% Eisenkonzentration aus  $\gamma$ -FeOOH und Schwefel im molaren Verhältnis zu Eisen von 2 eine Conversion ( $C$ ) von 100 % erreicht werden. Damit wurde  $\gamma$ -FeOOH mit Schwefel als geeignet für die PCL identifiziert.

Mit Erreichen dieses Ziels wurde die Qualität der Produkte und die technologische Umsetzung hinterfragt. Dafür wurden drei Optionen untersucht:

- *in-situ* Verfahren
- *ex-situ* Verfahren
- *laissez-faire* Verfahren

Das *in-situ* Verfahren setzt darauf, dass das Tetralin/Naphthalin Trägermedium-Gemisch destillativ von den flüssigen Produkten abgetrennt werden kann. Dieses Gemisch soll in einem weiteren Verflüssigungszyklus eingesetzt werden. Es wird darauf gesetzt, dass bei der katalytischen PCL Naphthalin *in-situ* zu Tetralin rehydriert wird und so das Wasserstoff-Donor Potential des Trägermediums erhalten bleibt. Das bestätigte sich in der Realität jedoch nicht. Dieses Verfahren ist deshalb ungeeignet für die technologische Umsetzung der PCL.

Das *ex-situ* Verfahren setzt darauf, dass das Tetralin/Naphthalin destillativ von den flüssigen Produkten abgetrennt werden kann. Dieses Gemisch soll in einem externen Reaktor zu reinem Tetralin rehydriert werden, welches in einem neuen Verflüssigungszyklus wieder eingesetzt werden kann. Die Rehydrierung von Naphthalin wurde mittels DoE untersucht, ideale Prozessbedingungen wurden identifiziert. Naphthalin kann bei 150 °C und 20 bar Wasserstoffdruck mit 5 wt% Raney-Nickel Katalysator mit ansprechender Reaktionsgeschwindigkeit zu 95 % mit 100 %iger Selektivität zu Tetralin hydriert werden. Diese Prozessvariante ist für die PCL umsetzbar.

Beim *laissez-faire* Verfahren wird das Tetralin/Naphthalin Trägermedium-Gemisch nicht von den flüssigen Produkten abgetrennt. Die flüssigen Produkte, verringert um den Produktgewinn, werden in einem neuen Verflüssigungszyklus wieder eingesetzt. Diese Variante wurde bis zu einer Zyklenzahl von  $n = 5$  mit ansprechenden Conversions ( $C$ ), zwischen 100 % beim ersten Zyklus und 86 % beim fünften Zyklus, getestet. Außerdem kam es zu einer signifikanten Produktanreicherung, die erstmals im GC-MS beobachtet werden konnte. Diese Prozessvariante stellt technologisch die vielversprechenste Methode zur Umsetzung der PCL dar.

Die Schritte, die gesetzt werden, stellen die Weichen für die zukünftige Strategie. Der Schritt, der gesetzt werden muss, ist eine Umsetzung in einen kontinuierlichen BSU Prozess.



---

## Literatur

---

- [1] UNITED NATIONS. *World Population Prospects The 2012 Revision: Key Findings and Advance Tables*. Techn. Ber. New York: Department of Economic und Social Affairs, Population Division, 2013, S. 54.
- [2] MARIO ZILLMANN. *IT-Dienstleistungen für eine veränderte Automobilindustrie: Branchendossier 2011*. Techn. Ber. Kaufbeuren: Lünendonk Consulting, 2011, S. 67.
- [3] JÖRG ADOLF u. a. *Nach Super E10: Welche Rolle für Biokraftstoffe?: Fakten, Trends und Perspektiven*. Techn. Ber. Hamburg: Shell Deutschland Oil, 2012, S. 44.
- [4] EUROPÄISCHE UNION. *EU Richtlinie 2009/28/EG*. 2009.
- [5] ÖSTERREICHISCHES BUNDESMINISTERIUM BMWFJ und ÖSTERREICHISCHES BUNDESMINISTERIUM BMLFUW. *Energiestrategie Österreich*. Techn. Ber. Wien: Österreichische Bundesregierung, 2010, S. 140.
- [6] REPUBLIK ÖSTERREICH. *Kraftstoffverordnung 2012 - BGBl. Nr. 398 Teil II*. 2012.
- [7] NIKOLAUS SCHWAIGER. »Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse«. Dissertation. Technische Universität Graz, 2011, S. 201.
- [8] VERENA MERTLITZ. »Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte (Grundlagen)«. Dissertation. Technische Universität Graz, 2010, S. 176.
- [9] ROBERTO RINALDI und FERDI SCHÜTH. »Design of solid catalysts for the conversion of biomass«. In: *Energy & Environmental Science* 2.6 (2009), S. 610.

## Literatur

- [10] HORST H. NIMZ u. a. »Wood«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [11] F. BEHRENDT u. a. »Direct Liquefaction of Biomass«. In: *Chemical Engineering & Technology* 31.5 (2008), S. 667–677.
- [12] NIKOLAUS SCHWAIGER u. a. »Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood«. In: *BioEnergy Research* 4.4 (2011), S. 294–302.
- [13] NIKOLAUS SCHWAIGER u. a. »Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis.« In: *Bioresource technology* 124 (2012), S. 90–94.
- [14] GEORGE W. HUBER, SARA IBORRA und AVELINO CORMA. »Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering«. In: *Chemical reviews* 106 (2006), S. 4044–4098.
- [15] D. MEIER und O. FAIX. »State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials—a review«. In: *Bioresource technology* 68 (1999), S. 71–77.
- [16] JELLE WILDSCHUT u. a. »Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous noble-metal catalysts«. In: *Industrial & Engineering Chemical Research* 48 (2009), S. 10324–10334.
- [17] GORDON R. COUCH. *Coal to Liquids*. Techn. Ber. London: IEA Clean Coal Center, 2008, S. 114.
- [18] ROLAND FEINER u. a. »Liquefaction of pyrolysis derived biochar: a new step towards biofuel from renewable resources«. In: *RSC Advances* 3 (2013), S. 17898–17903.
- [19] HEINZ G. FRANCK und ANDRE KNOP. *Kohleveredlung: Chemie und Technologie*. Berlin: Springer, 1979.
- [20] MATTHIAS W. HAENEL. »Catalysis in Direct Coal Liquefaction«. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. Kap. 13.18, S. 3023–3036.
- [21] TAKAO KANEKO u. a. »Coal Liquefaction«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005, S. 1–83.
- [22] DUAYNE D. WHITEHURST, THOMAS O. MITCHELL und MALVINA FARCASIU. *Coal liquefaction: The Chemistry and Technology of Thermal Processes*. New York: Academic Press, 1980.

- [23] JOHN C. CRELLING u. a. »Coal«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [24] JAMES G. SPEIGHT. *The Chemistry and Technology of Coal*. 3. Aufl. New York: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2012.
- [25] WORLD COAL ASSOCIATION. *Coal - Energy for Sustainable Development*. Techn. Ber. London: World Coal Association, 2012, S. 40.
- [26] HARALD ANDRULEIT u. a. *Energiestudie 2012: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*. Techn. Ber. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) für die Deutsche Rohstoffagentur (DERA), 2012.
- [27] JONATHAN P. MATHEWS und ALAN L. CHAFFEE. »The molecular representations of coal – A review«. In: *Fuel* 96 (2012), S. 1–14.
- [28] J. M. JONES u. a. »Modelling the relationship of coal structure to char porosity«. In: *Fuel* 78.14 (1999), S. 1737–1744.
- [29] JOHN H. SHINN. »From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure«. In: *Fuel* 63. September (1984), S. 1187–1196.
- [30] BERNHARD CRAMER, HARALD ANDRULEIT und SANDRO SCHMIDT. *Energierohstoffe 2009: Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit*. Techn. Ber. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), 2009.
- [31] JAMES G. SPEIGHT. »Hydrocarbons from Coal«. In: *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Boston: Gulf Professional Publishing, 2011. Kap. 5, S. 163–202.
- [32] CHRISTOPH HEINRICH u. a. *Skriptum: Rohstoffe der Erde*. ETH Zürich, 2011, S. 76.
- [33] ALAN W. SCARONI u. a. »Coal Pyrolysis«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [34] P. L. SPATH und D. C. DAYTON. *Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*. Techn. Ber. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2003, S. 160.

## Literatur

- [35] NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. *Worldwide Gasification Database 2010*. Techn. Ber. Pittsburgh, PA, USA: U.S. Department of Energy, 2010.
- [36] ANNE-GAELLE COLLOT. *Clean fuels from Coal*. Techn. Ber. IEA Clean Coal Centre.
- [37] YOTARO OHNO u. a. »Slurry phase DME direct synthesis technology -100 tons/day demonstration plant operation and scale up study«. In: *Natural Gas Conversion VIII Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium*. Bd. 167. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2007, S. 403–408.
- [38] MORTEN BJORGEN u. a. »Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH«. In: *Applied Catalysis A: General* 345.1 (2008), S. 43–50.
- [39] ROLAND FEINER. »Aufbau und Modellierung eines Wäscherversuchsstands zur Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Synthesegas einer allothermen Wasserdampfvergasung«. Diploma Thesis. TU Graz, 2010, S. 164.
- [40] MARK E. DRY. »High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review«. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77.1 (2002), S. 43–50.
- [41] ROBERT H. WILLIAMS und ERIC D. LARSON. »A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal«. In: *Energy for Sustainable Development* 7.4 (2003), S. 103–129.
- [42] P. JARAMILLO. »Comparative analysis of the production costs and life-cycle GHG emissions of FT liquid fuels from coal and natural gas«. In: *Environmental Science & Technology* 42.20 (2008), S. 7559–7565.
- [43] FANG RONG und DAVID G. VICTOR. »Coal liquefaction policy in China: Explaining the policy reversal since 2006«. In: *Energy Policy* 39.12 (2011), S. 8175–8184.
- [44] PEIZHENG ZHOU und THEO L.K. LEE. »HTI Coal Conversion Technologies in China«. In: *ACS Fuels Volumes - Synthetic Fuels from Coal: 30 Years Progress Since First Oil Crisis*. Bd. 48. 1. New Orleans: Division of Energy & Fuels - American Chemical Society, 2003, S. 155–157.

- [45] F. P. BURKE, S. D. BRANDES und D. C. MCCOY. *Summary Report of the DOE Direct Liquefaction Process Development Campaign of the Late Twentieth Century*. Techn. Ber. McLean, VA, USA: CONSOL Energy Inc. Research & Development, 2001.
- [46] W. R. K. WU und HENRY H. STORCH. »Hydrogenation of Coal and Tar«. In: *U.S. Bureau of Mines Bulletin 633* (1968).
- [47] B. A. AVERILL u. a. *Catalysis: An Integrated Approach*. 2. Aufl. December. Elsevier Science & Technology Books, 1999.
- [48] ZHENYU LIU, SHIDONG SHI und YONGWANG LI. »Coal liquefaction technologies -Development in China and challenges in chemical reaction engineering«. In: *Chemical Engineering Science* 65.1 (2010), S. 12–17.
- [49] KEN K. ROBINSON. »Reaction Engineering of Direct Coal Liquefaction«. In: *Energies* 2.4 (Okt. 2009), S. 976–1006.
- [50] JÖRG SCHMALFELD. *Die Veredelung und Umwandlung von Kohle: Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland*. Hamburg: Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., 2008, S. 759.
- [51] P. W. ATKINS. *Physical Chemistry*. 2. Aufl. Oxford: Oxford University Press, 1983, S. 1095.
- [52] CHARLES E. MORTIMER. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie in schwerpunkten*. 3. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1980, S. 810.
- [53] FRANZ NEUFINGERL. *Chemie 1: Allgemeine und anorganische Chemie*. Orell Füssli Lehrmittel 2, 2009.
- [54] ALBERTO DELBIANCO. »Hydrocarbons from the Direct Liquefaction of solid Fuels«. In: *Encyclopedia of Hydrocarbons*. Hrsg. von CAROL AMADEI. 3. Aufl. Rom, 2007. Kap. 2.4, S. 113–136.
- [55] LILI HUANG und HAROLD H. SCHOBERT. »Comparison of Temperature Conditions in Direct Liquefaction of Selected Low-Rank Coals«. In: *Energy & Fuels* 19.1 (2005), S. 200–207.
- [56] ROBERT A. KEOGH und BURTON H. DAVIS. »Comparison of Liquefaction Pathways of a Bituminous and Subbituminous Coal«. In: *Energy & fuels* 8.2 (1994), S. 289–293.

## Literatur

- [57] S. VASIREDDY, B. MORREALE und A. CUGINI. »Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges«. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 311–345.
- [58] F.P. MIKNIS u. a. »Effect of different drying methods on coal structure and reactivity toward liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 10.3 (1996), S. 631–640.
- [59] CHUNSHAN SONG, AJAY K. SAINI und HAROLD H. SCHOBERT. »Effects of Drying and Oxidation of Wyodak Subbituminous Coal on Its Thermal and Catalytic Liquefaction. Spectroscopic Characterization and Products Distribution«. In: *Energy & Fuels* 8.2 (1994), S. 301–312.
- [60] OLGA IVANENKO u. a. »Improvement of Coal Direct Liquefaction by Steam Pretreatment«. In: *Energy & Fuels* 11.1 (1997), S. 206–212.
- [61] H. SHUI, Z. WANG und G. WANG. »Effect of hydrothermal treatment on the extraction of coal in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvent«. In: *Fuel* 85.12-13 (2006), S. 1798–1802.
- [62] Z. WANG u. a. »Study on the hydrothermal treatment of Shenhua coal«. In: *Fuel* 87.4-5 (2008), S. 527–533.
- [63] HENGFU SHUI, ZHENYI CAI und CHUNBAO (CHARLES) XU. »Recent Advances in Direct Coal Liquefaction«. In: *Energies* 3.2 (Jan. 2010), S. 155–170.
- [64] HENGFU SHUI u. a. »Effect of pre-swelling of coal at mild temperatures on its hydro-liquefaction properties«. In: *Fuel Processing Technology* 90.7-8 (2009), S. 1047–1051.
- [65] H. SHUI, Z. WANG und M. CAO. »Effect of pre-swelling of coal on its solvent extraction and liquefaction properties«. In: *Fuel* 87.13-14 (2008), S. 2908–2913.
- [66] LEVENT ARTOK u. a. »Swelling pretreatment of coals for improved catalytic temperature-staged liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 7.1 (1993), S. 67–77.
- [67] LEVENT ARTOK u. a. »Swelling pretreatment of coals for improved catalytic liquefaction«. In: *Fuel* 71 (1992), S. 981–991.
- [68] J. T. JOSEPH. »Beneficial effects of preswelling on conversion and catalytic activity during coal liquefaction«. In: *Fuel* 70 (1991), S. 459–464.
- [69] J. T. JOSEPH. »Liquefaction behaviour of solvent-swollen coals«. In: *Fuel* 70 (1991), S. 139–144.

- [70] CHARLES J. BRANNAN, CHRISTINE W. CURTIS und DONALD C. CRONAUER. »Interactions of swelling solvents and catalyst precursors in coal liquefaction systems«. In: *Fuel Processing Technology* 51.1–2 (1997), S. 63–81.
- [71] CHARLES J. BRANNAN, CHRISTINE W. CURTIS und DONALD C. CRONAUER. »Effect of solvent swelling and catalyst impregnation on the liquefaction of Black Thunder coal«. In: *Fuel Processing Technology* 48.2 (1996), S. 173–187.
- [72] HAOQUAN HU, GUANGYAN SHA und GUOHUA CHEN. »Effect of solvent swelling on liquefaction of Xinglong coal at less severe conditions«. In: *Fuel Processing Technology* 68.1 (2000), S. 33–43.
- [73] FRANK J. DERBYSHIRE. *Catalysis in coal liquefaction : new directions for research*. Techn. Ber. London: IEA Coal Research, 1988.
- [74] NAOKI IKENAGA u. a. »Hydrogen-transfer reaction of coal model compounds in tetralin with dispersed catalysts«. In: *Energy & Fuels* 8 (1994), S. 947–952.
- [75] TAKAO KANEKO, KAZUHARU TAZAWA und TORU KOYAMA. »Transformation of iron catalyst to the active phase in coal liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 12 (1998), S. 897–904.
- [76] SHINICHI YOKOYAMA u. a. »Catalytic activity of various iron sulphides in coal liquefaction«. In: *Fuel* 65 (1986), S. 164–170.
- [77] SOL WELLER und M. G. PELIPETZ. »Coal Hydrogenation Catalysts Studies of Catalyst Distribution«. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 43.5 (1951), S. 1243–1246.
- [78] SOL W. WELLER. »Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 8.2 (1994), S. 415–420.
- [79] A. V. CUGINI u. a. »Development of a dispersed iron catalyst for first stage coal liquefaction«. In: *Catalysis Today* 19.3 (1994), S. 395–407.
- [80] YUZHUO ZHANG u. a. *Process for direct coal liquefaction*. 2010.
- [81] XIAN LI u. a. »Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages«. In: *Fuel* 87 (2008), S. 508–513.
- [82] XIAN LI u. a. »Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal«. In: *Fuel Processing Technology* 89.11 (2008), S. 1090–1095.

## Literatur

- [83] XIAN LI u. a. »Role of iron-based catalyst and hydrogen transfer in direct coal liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 22.2 (2008), S. 1126–1129.
- [84] CHUNSHAN SONG, DERRICK S. PARFITT und HAROLD H. SCHOBERT. »Bimetallic dispersed catalysts from molecular precursors containing Mo-Co-S for coal liquefaction«. In: *Energy & fuels* 8 (1994), S. 313–319.
- [85] HENGFU SHUI u. a. »Kinetics of Shenhua coal liquefaction catalyzed by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> solid acid«. In: *Fuel* 89.1 (2010), S. 67–72.
- [86] ZHICAI WANG u. a. »Catalysis of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> solid acid for the liquefaction of coal«. In: *Fuel* 88.5 (2009), S. 885–889.
- [87] ZHI-CAI WANG u. a. »Study on the direct liquefaction reactivity of Shenhua coal catalyzed by SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> solid acid«. In: *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38.3 (2010), S. 257–263.
- [88] ZHICAI WANG u. a. »A Comparison of FeS, FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction«. In: *Fuel* 86.5-6 (2007), S. 835–842.
- [89] CHUNSHAN SONG, TOSHIHIKO NIHONMATSU und MASAKATSU NOMURA. »Effect of Pore Structure of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Hydrocracking of Coal Derived and Oil Sand Derived Asphaltenes«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991), S. 1726–1734.
- [90] CHUNSHAN SONG, KOUJI HANAOKA und MASAKATSU NOMURA. »Influence of pore structure and chemical properties of supported molybdenum catalysts on their performance in upgrading heavy coal liquids«. In: *Energy & fuels* 6 (1992), S. 619–628.
- [91] WEN-YING LI u. a. »Analysis of solvent extracts from coal liquefaction in a flowing solvent reactor«. In: *Fuel Processing Technology* 85.15 (2004), S. 1671–1687.
- [92] CHUNSHAN SONG, HAROLD H. SCHOBERT und PATRICK G. HATCHER. »Temperature-Programmed Liquefaction of Low-Rank Coal«. In: *Energy & Fuels* 6.3 (1992), S. 326–328.
- [93] ALFRED G. COMOLLI u. a. »The Shenhua coal direct liquefaction plant«. In: *Fuel Processing Technology* 59.2–3 (1999), S. 207–215.

- [94] M. KOUZU u. a. »Catalytic hydrogenation of recycle solvent in a 150t/d pilot plant of the NEDOL coal liquefaction process«. In: *Fuel* 79 (2000), S. 365–371.
- [95] ISAO MOCHIDA u. a. »Hydrogen-transferring liquefaction of an Australian brown coal with polyhydrogenated condensed aromatics: roles of donor in the liquefaction«. In: *Energy & Fuels* 4.1 (1990), S. 81–84.
- [96] OSAMU OKUMA. »Liquefaction process with bottom recycling for complete conversion of brown coal«. In: *Fuel* 79.3-4 (2000), S. 355–364.
- [97] JUNQING CAI, YIPING WANG und QUNWU HUANG. »Rapid liquefaction of Longkou lignite coal by using a tubular reactor under methane atmosphere«. In: *Fuel* 87.15-16 (2008), S. 3388–3392.
- [98] QINGYUN SUN u. a. »Comparative analysis of costs of alternative coal liquefaction processes«. In: *Energy & fuels* 19 (2005), S. 1160–1164.
- [99] KAZU-AKI HATA u. a. »Iron sulfate/sulfur-catalyzed liquefaction of Wandoan coal using syngas–water as a hydrogen source«. In: *Fuel Processing Technology* 56 (1998), S. 291–304.
- [100] HENG-FU SHUI u. a. »Preliminary study on liquefaction properties of Xiaolongtan lignite under different atmospheres«. In: *Journal of Fuel Chemistry and ...* 37.3 (2009), S. 257–261.
- [101] CHRIS K. HULSTON u. a. »Reactions of coals of different ranks with CO-H<sub>2</sub> mixtures with and without sodium aluminate«. In: *Fuel* 74.12 (1995), S. 1870–1874.
- [102] MASAZUMI GODO u. a. »Elucidation of coal liquefaction mechanisms using a tritium tracer method: hydrogen exchange reaction of solvents with tritiated molecular hydrogen in the presence and absence of H<sub>2</sub>S«. In: *Fuel* 77.9-10 (1998), S. 947–952.
- [103] ROBERT HAUL. »Das Portrait: Freidrich Berguis (1884–1949)«. In: *Chemie in unserer Zeit* 19.2 (1985), S. 59–67.
- [104] SEYMOUR B. ALPERT und RONALD H. WOLK. »Liquifaction Processes«. In: *Chemistry of Coal Utilization*. Hrsg. von MARTIN A. ELLIOTT. Second Sup. Wiley-Interscience, 1981. Kap. 28, S. 1919–1991.

## Literatur

- [105] JOSEPH A. KLEINPETER und DONALD C. JONES. »Coal Liquefaction and Deashing Studies. 1. CONSOL Synthetic Fuel Process«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 18.3 (1979), S. 535–540.
- [106] N. G. MOLL u. a. »DOW Coal Liquefaction Process Update«. In: *Conference on Synthetic Fuels: Status and Directions*. Hrsg. von SEYMOUR B. ALPERT. San Francisco, 1980, S. 14.
- [107] JOEL W. ROSENTHAL u. a. »The Chevron coal liquefaction process (CCLP)«. In: *Fuel* 61.10 (1982), S. 1045–1050.
- [108] IEA COAL RESEARCH LTD. UK u. a. *Review of Worldwide Coal to Liquids R, D&D Activities and the need for further initiatives within Europe*. Techn. Ber. Europäische Union: Research Programme of the Research Fund for Coal und Steel Coal RTD, 2009.
- [109] DAVID GRAY, GLEN TOMLINSON und ABDEL ELSAWY. »The Economics of Liquid Transportation Fuels from Coal: Past, Present and Future«. In: *10. Annual International Pittsburgh Coal Conference*. Hrsg. von DOE. Pittsburgh, PA, USA, 1993.
- [110] I. ROMEY, F. FRIEDRICH und B. STROBEL. »Hydrogenation of German bituminous coal for distillates«. In: *Symposium on the role of Hydrogenation in Coal Chemistry*. Atlanta, USA: ACS, 1981, S. 76.
- [111] UK DEPARTMENT OF TRADE AND INDUSTRY. *Technology Status Report: Coal Liquefaction*. Techn. Ber. October. London: United Kingdom, 1999.
- [112] B. O. STROBEL und R. LÖRING. »IGOR - taking the short cut in Coal Hydrogenation«. In: *Symposium on novel approaches in Coal Liquefaction*. San Francisco: ACS, 1992, S. 448–455.
- [113] M. PREDEL. »Chemisches Recycling von gemischten Polyolefinen, gefülltem PMMA und atmosphärischem Destillationsrückstand im Wirbelschichtreaktor und ergänzende Untersuchungen mit Pyrolyse-GC/MS«. Dissertation. Universität Hamburg, 2000.
- [114] A. TUKKER u. a. *Chemical Recycling of Plastics Waste (PVC and other resins)*. Techn. Ber. Delt, Netherlands: TNO Institute of Strategy, Technology und Policy, 1999.

- [115] W. CLEMENT. *Steinkohle 2005: Zukunft braucht Kohle*. Techn. Ber. Essen: Gesamtverband des deutschen Steinkohlenbergbaus, 2005.
- [116] NEW ENERGY AND INDUSTRIAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT ORGANISATION (NEDO). *Clean Coal Technologies in Japan: Technological Innovation in the Coal Industry*. Techn. Ber. Kawasaki City, Japan: NEDO, 2006, S. 116.
- [117] AKIRA SUGAWARA, SHIGERU KUROSAWA und HATORI HATORI. »Coal conversion technologies on the new sunshine program in Japan«. In: *General Papers*. Dallas, USA: ACS, 1998, S. 330–334.
- [118] NICHOLAS P. VASILAKOS, JOSEPH M. DOBBS und ANTHONY S. PARISI. »Solvent effects in supercritical extraction of coal«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24.1 (1985), S. 121–128.
- [119] D.F. WILLIAMS. »Extraction with supercritical gases«. In: *Chemical Engineering Science* 36.11 (1981), S. 1769–1788.
- [120] PIERRE MARION. *The current status of coal liquefaction technologies*. Techn. Ber. Table 1. Lyon: IFP Innovation Energy Environment, 2007, S. 6.
- [121] DAVID GRAY und HAROLD SCHOBERT. *Production of Alternative Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels from Natural Gas , Coal , and Coal and Biomass*. Techn. Ber. National Petroleum Council (NPC), 2012, S. 36.
- [122] I. ROMÉY, P. F. M. PAUL und G. IMARISIO. *Synthetic Fuels from Coal: Status of the Technology*. Graham & Trotman, Nov. 1987, S. 392.
- [123] ENEO C. MORONI. »"New Fuels" via Direct Coal Liquefaction«. In: *ACS Fuels Volumes*. 9. Denver, USA: ACS, 1987, S. 611–616.
- [124] D. FENGEL und G. WEGENER. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Wiley & Sons, 1984, S. 613.
- [125] XINGYU WANG und ROBERTO RINALDI. »Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney nickel and their implications for the conversion of lignin.« In: *ChemSusChem* 5.8 (2012), S. 1455–66.
- [126] LISA STEINER. »Aging and Storage Stability of Pyrolysis Oils«. Master Thesis. TU Graz, 2013, S. 117.
- [127] CRAIG J. DONAHUE und ELIZABETH A. RAIS. »Proximate Analysis of Coal«. In: *Journal of Chemical Education* 86.2 (2009), S. 222.

## Literatur

- [128] PETER JARZOMBEK. »Entwicklung und Charakterisierung von sphärischen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Formkörpern und deren Anwendung als Trägermaterial für Goldkatalysatoren«. Dissertation. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2010, S. 182.
- [129] THOMAS GLATZ. »Aufbereitung von Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse in Minireaktoren«. Master Thesis. Technische Universität Graz, 2013, S. 154.
- [130] WEIBING DING, JING LIANG und LARRY L. ANDERSON. »Kinetics of thermal and catalytic coal liquefaction with plastic-derived liquids as solvent«. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), S. 1444–1452.
- [131] SOL WELLER, E. L. CLARK und M. G. PELIPETZ. »Mechanism of Coal Hydrogenation«. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 42.2 (1950), S. 334–336.
- [132] SOL WELLER, M. G. PELIPETZ und SAM FRIEDMAN. »Kinetics of Coal Hydrogenation Conversion of Anthraxylon«. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 43.7 (1951), S. 1575–1579.
- [133] SOL WELLER, M. G. PELIPETZ und SAM FRIEDMAN. »Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphalt«. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 43.7 (1951), S. 1572–1575.
- [134] JORGE ANCHEYTA, FERNANDO TREJO und MOHAN SINGH RANA. *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*. Boca Raton, FL, USA: Taylor & Francis, 2009, S. 441.
- [135] Y. MARCUS. »The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents«. In: *Chemical Society Reviews* (1993), S. 409–416.
- [136] MICHAEL DERNTL. »Spezifizierung von hydrierten Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse«. Konstruktionsübung. TU Graz, 2013, S. 61.
- [137] G. S. KAPUR, ANJU CHOPRA und A. S. SARPAL. »Estimation of total aromatic content of vacuum gas oil (VGO) fractions (370-560°C) by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy«. In: *Energy & fuels* 19 (2005), S. 1065–1071.
- [138] CANADA ENVIRONMENT AGENCY. *Fluid Catalytic Cracker Heavy Cycle Oil Assay*. 2013.
- [139] SIMON J. COCHRAN u. a. »Evidence for direct interaction of hydrogen with brown coal in tin-catalysed reactions«. In: *Fuel* 61 (1982), S. 831–833.

- [140] G. W. MUSHRUSH und W. M. STALICK. »Pyrolysis of tetralin at 450° C«. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 14 (1988), S. 17–23.
- [141] BEN M. BENJAMIN u. a. »Pyrolysis of tetralin«. In: *Fuel* 58 (1979), S. 386–390.
- [142] MARVIN L. POUTSMA. »Progress toward the mechanistic description and simulation of the pyrolysis of tetralin«. In: *Energy & fuels* 16 (2002), S. 964–996.
- [143] A. CORANA u. a. »Minimizing Multimodal Functions of Continuous Variables with the SSimulated annealingÄlgorithm«. In: *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)* 13.3 (1987), S. 262–280.
- [144] CHANDRAN SUDAKAR, NAGARAJARAO G. SUBBANNA und NARAYANAN T. R. KUTTY. »Effect of anions on the phase stability of  $\gamma$ -FeOOH nanoparticles and the magnetic properties of gamma-ferric oxide derived from lepidocrocite«. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64.12 (2003), S. 2337–2349.
- [145] CHANDRAN SUDAKAR, NAGARAJARAO G. SUBBANNA und NARAYANAN T. R. KUTTY. »Synthesis of acicular hydrogoethite ( $\alpha$ -FeOOH·xH<sub>2</sub>O; 0.1 < x < 0.22) particles using morphology controlling cationic additives and magnetic properties of maghemite derived from hydrogoethite«. In: *Journal of Materials Chemistry* 12.1 (2002), S. 107–116.
- [146] MICHAEL DERNTL. »Partielle Hydrierung polyzyklischer Kohlenwasserstoffe«. Master Thesis. TU Graz, 2013.
- [147] W. RITTMEISTER. »Naphthalinhydroverbindungen«. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 3. Aufl. 1960. Kap. 12, S. 589.
- [148] HEINZ METZEN, BERNHARD SCHLEPPINGHOFF und ALBRECHT SINHUBER. *Patente Verfahren zur Herstellung von Tetralin durch selektive Hydrierung von Naphthalin - EP0087597 A1*. 1983.



---

# Abbildungsverzeichnis

---

1.1	EU Ziele aus Richtlinie 2009/28/EG [4, 5] . . . . .	3
1.2	bioCRACK Pilotanlage . . . . .	5
1.3	Schema der bioCRACK Anlage . . . . .	8
1.4	Raffinerieprodukte und ihre Siedebereiche [17] . . . . .	9
1.5	bioCRACK Massenbilanz bei 375 °C mit Augenmerk auf die Pyrolyse- kohle . . . . .	9
1.6	bioCRACK <sup>14</sup> C-Bilanz des biogenen Kohlenstoffs bei 375 °C . . . . .	10
2.1	Inkohlungsprozess [24] . . . . .	16
2.2	Inkohlungsgrad mit Änderung chemische Struktur [17] . . . . .	16
2.3	Welthartkohlereserven 2011, Daten: [26] . . . . .	17
2.4	Weltweichkohlereserven 2011, Daten: [26] . . . . .	18
2.5	Kohlestruktur von "Pittsburgh #8" Steinkohle nach [28] . . . . .	19
2.6	Kohlebezeichnungen nach verschiedenen Systemen [30] . . . . .	20
2.7	H/C-Verhältnis verschiedener Kohlenwasserstoffe [22] . . . . .	22
2.8	Möglichkeiten zur Indirekten- und Direkten Kohleverflüssigung [24] .	23
2.9	Möglichkeiten zur Treibstoffherstellung aus Synthesegas [17] . . . . .	24
2.10	Möglichkeiten zur Verwertung von Synthesegas [34] . . . . .	25
2.11	Synthesegas Produktionskapazitäten nach Einsatzstoffen [35] . . . . .	26
2.12	Anderson-Schulz-Flory Verteilung [17] . . . . .	30
2.13	FT Prozesse [34] . . . . .	31
2.14	FT Reaktortypen [36] . . . . .	33
2.15	Vergleich zwischen ICL und DCL bezüglich Komplexität . . . . .	36
2.16	CTL Weltkarte aktualisiert von [17] . . . . .	40

## Abbildungsverzeichnis

3.1	Einfluss der Einsatzkohle auf die Verflüssigung [20] . . . . .	41
3.2	Spaltung und Hydrierung bei der DCL [50] . . . . .	42
3.3	Produktbildung durch thermisches Brechen [21] . . . . .	45
3.4	Produktbildung bei der DCL [20, 21] . . . . .	45
3.5	Vereinfachter Mechanismus der DCL [54] . . . . .	46
3.6	Mechanismen der Direkten Kohleverflüssigung . . . . .	50
3.7	Hydrierung von PAHs bei 430 °C mit Co-Mo Katalysatoren [22] . . . . .	51
3.8	Mechanismus RRD [20] . . . . .	52
3.9	Aufgaben des Katalysators, S steht für Solvent . . . . .	56
3.10	Fe <sub>1-x</sub> S Herstellung aus Eisenoxiden [75] . . . . .	58
3.11	Öllösliche Molybdänverbindungen . . . . .	60
3.12	MoS <sub>2</sub> Nanocluster und Kristall . . . . .	62
3.13	Möglichkeiten der Temperaturführung . . . . .	66
3.14	Schema IGOR <sup>+</sup> Prozess [21] . . . . .	81
3.15	Schema NEDOL Prozess [116] . . . . .	82
3.16	Schema vom H-Coal Prozess [21] . . . . .	83
3.17	Schema SRC-II Prozess [21] . . . . .	84
3.18	Schema EDS Prozess [54] . . . . .	85
3.19	Schema CTSL Prozess [111] . . . . .	87
3.20	Schema LSE Prozess [111] . . . . .	89
3.21	Schema BCL Prozess [111] . . . . .	89
3.22	Schema Close-Coupled ITSL Prozess [54] . . . . .	92
3.23	Schema HTI-Coal Prozess [44] . . . . .	94
4.1	Extrahierte Pyrolysekohle . . . . .	96
4.2	Holzzellen als REM Aufnahme von Pyrolysekohle und in schematischer Darstellung . . . . .	97
4.3	Die häufigsten Ligninbausteine [9, 124] . . . . .	98
4.4	Ligninstruktur und die häufigsten Bindungen und ihre Dissoziationsenergie [125] . . . . .	99
4.5	Überblick über Upgradingreaktionen [126] . . . . .	100
4.6	Biogener Kohlenstoffanteil der Pyrolysekohle . . . . .	103
4.7	Soxhlet-Apparatur zur Feststoffextraktion . . . . .	104
4.8	Mixer-Settler Extraktion von restölfeuchter Pyrolysekohle . . . . .	105

4.9	Konzept zur Pyrolysekohleextraktion der BDI . . . . .	106
4.10	Zentrifugalmühle . . . . .	108
4.11	PSD verschiedener Pyrolysekohlen . . . . .	109
4.12	Pyrolysekohle aus der PDU . . . . .	110
4.13	ATR-IR von Pyrolysekohle nach verschiedenen Pyrolysezeiten [7] . . . . .	112
4.14	ATR-IR von verschiedenen Kohlen im Vergleich [7] . . . . .	113
4.15	ATR-IR von "Braunkohleteerpech" und Pyrolysekohle [7] . . . . .	113
4.16	Porengrößenverteilung von Pyrolysekohle aus der PDU . . . . .	115
4.17	Reaktoren . . . . .	117
4.18	Zeichnung des Reaktors "limbo" . . . . .	119
4.19	Konzept zur Kohleverflüssigung im Batch Reaktor . . . . .	120
4.20	R+I des Versuchsstands [129] . . . . .	121
4.21	Versuchsstand zur direkten PCL . . . . .	122
4.22	Raum- und Sicherheitskonzept des Wasserstofflabors . . . . .	123
4.23	Raffination von Rohöl [17] . . . . .	124
4.24	Definition der Produktklassen bei der PCL . . . . .	126
4.25	Aufteilung der Produkte in die Produktklassen . . . . .	127
4.26	Funktionsweise der Wirbelschicht-Feststoffextraktion . . . . .	130
4.27	Ermittlung der optimalen Anzahl an Extraktionszyklen [136] . . . . .	133
4.28	Trocknung von restlösungsmittelfeuchtem Feststoff [136] . . . . .	134
4.29	Struktur der untersuchten Stoffe [126] . . . . .	136
4.30	Vergleich geradkettiger und zyklischer Alkane bezüglich Elutionsvolumen [126] . . . . .	136
4.31	Vergleich geradkettiger und zyklischer Alkane bezüglich Molmasse [126] . . . . .	137
4.32	Vergleich gemessener und errechneter Elutionsvolumen von PAHs [126]	138
4.33	Vergleich gemessener und errechneter Elutionsvolumen von PAHs [126]	139
4.34	Verhalten von Pyrolysekohle bei der PCL ohne Trägermedium . . . . .	142
4.35	Festes Produkt bei der PCL ohne Trägermedium . . . . .	143
4.36	Vorgänge bei der PCL ohne Trägermedium . . . . .	143
4.37	Siedelinie von C <sub>23</sub> Öl und PCL Produkt . . . . .	145
4.38	GC-MS von C <sub>23</sub> Öl und PCL Produkt . . . . .	145
4.39	Siedelinie von VGO und PCL Produkt . . . . .	146

## Abbildungsverzeichnis

4.40	Siedelinie von GSO und PCL Produkt . . . . .	148
4.41	Verzögerte Wasserstoffdesorption von GSO . . . . .	149
4.42	Naphthalin . . . . .	149
4.43	Erklärung des "Shuttle-Effekts" anhand von Tetralin und Naphthalin	150
4.44	Ergebnisse der PCL mit Naphthalin als Trägermedium . . . . .	151
4.45	Vergleich der Conversions bezüglich S/C-Verhältnis . . . . .	151
4.46	Produkt aus der PCL mit Naphthalin . . . . .	152
4.47	Wasserstoff-Donoren bei der fossilen Kohleverflüssigung . . . . .	153
4.48	Reaktion von Naphthalin zu Tetralin und umgekehrt . . . . .	154
4.49	Ergebnisse der PCL mit Tetralin als Trägermedium . . . . .	154
4.50	Vergleich der Trägermedien Naphthalin und Tetralin bezüglich Con- version . . . . .	155
4.51	Pyrolysekohle und feste Produkte nach PCL Versuchen bei 350-450 °C	156
4.52	Versuchsreihe zur Untersuchung der TPCL . . . . .	158
4.53	Verteilung der Produkte in der Aufheizphase . . . . .	161
4.54	Conversion und Reaktortemperatur über die Zeit für Aufheizphase und (50/-)bar Modus . . . . .	161
4.55	Verteilung der Produkte für die Aufheizphase und (50/-)bar Modus .	162
4.56	Verteilung der Produkte in der isothermen Phase (50/-)bar . . . . .	163
4.57	Conversion und Reaktortemperatur über die Zeit für Aufheizphase und (50/180)bar Modus . . . . .	164
4.58	Verteilung der Produkte für die Aufheizphase und (50/180)bar Modus	165
4.59	Verteilung der Produkte in der isothermen Phase (50/180)bar . . . . .	166
4.60	Verteilung der Produkte bei verschiedenen Temperaturen im (50/-)bar Modus . . . . .	167
4.61	Verteilung der Produkte bei verschiedenen Temperaturen im (50/180)bar Modus . . . . .	168
4.62	GPC Ergebnisse der Aufheizphase . . . . .	170
4.63	GPC Ergebnisse der isothermen Phase für(50/-)bar . . . . .	171
4.64	GPC Ergebnisse der isothermen Phase für (50/180)bar . . . . .	172
4.65	GPC Ergebnisse der Temperaturvariation nach 30 min für (50/-)bar .	173
4.66	GPC Ergebnisse der Temperaturvariation nach 30 min für (50/180)bar	173
4.67	Die Degradationsprodukte von Tetralin . . . . .	176

4.68	Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase . . . . .	177
4.69	Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase und im (50/-)bar Modus .	178
4.70	Verhalten von Tetralin in der Aufheizphase und im (50/180)bar Modus	179
4.71	Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 30 min im (50/-)bar Modus . . . . .	180
4.72	Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 30 min im (50/180)bar Modus . . . . .	180
4.73	Verhalten von Tetralin bei der Temperaturvariation nach 120 min im (50/180)bar Modus . . . . .	181
4.74	Reaktionsmechanismus [81] . . . . .	182
4.75	Visualisierung der Größenordnungen der Geschwindigkeitskonstanten	187
4.76	BCREG Aufheizphase . . . . .	188
4.77	BCREG isotherme Phase im Druckmodus (50/-)bar . . . . .	189
4.78	BCREG isotherme Phase im Druckmodus (50/180)bar . . . . .	190
4.79	BCREG Vergleich der Druckmodi . . . . .	191
4.80	BCREG Massenveränderungen während der PCL für (50/-)bar . . . .	191
4.81	BCREG Massenveränderungen während der PCL für (50/180)bar . . .	192
4.82	XRD von $\gamma$ -FeOOH . . . . .	196
4.83	Synthese von $\gamma$ -FeOOH . . . . .	197
4.84	REM Aufnahmen von $\gamma$ -FeOOH . . . . .	198
4.85	Vergleich der Conversions bei der KPCL bei (50/180)bar bezüglich Katalysator . . . . .	199
4.86	GPC Ergebnisse der KPCL mit Tetralin - Katalysatorvergleich 1 wt% .	200
4.87	Verhalten von Tetralin beim Einsatz verschiedener Katalysatoren nach 30 min Versuchszeit für (50/180)bar und 425 °C . . . . .	201
5.1	Destillative Abtrennung von Tetralin/Naphthalin aus der flüssigen Produktmischung . . . . .	205
5.2	DoE Wirkungsflächendiagramme, Umsatz Tetralin abhängig von Ka- talytormenge, Druck und Temperatur nach 5 min Reaktionszeit . . .	207
5.3	DoE Wirkungsflächendiagramme, Umsatz Tetralin abhängig von Ka- talytormenge, Druck und Temperatur nach 5 min Reaktionszeit . . .	208
5.4	DoE Parameteruntersuchung . . . . .	209
5.5	Hydrierungsschritte von Naphthalin über Tetralin zu Decalin . . . . .	210

## Abbildungsverzeichnis

5.6	Versuchsergebnisse der Naphthalin Hydrierung bei 200 °C, 20 bar, 5 wt% Kat . . . . .	210
5.7	Verteilung der Produkte bei den Zyklenversuchen . . . . .	214
5.8	REM Aufnahmen der Residues (R), Zyklus 1-2 . . . . .	215
5.9	REM Aufnahmen der Residues (R), Zyklus 3-5 . . . . .	216
5.10	Massen von Trägermedium und flüssigen Produkten sowie deren Zu- sammensetzungen in Abhängigkeit der Zyklenzahl . . . . .	217
5.11	Zusammensetzungen des Trägermediums in Abhängigkeit der Zy- klenzahl . . . . .	217
5.12	Zusammensetzungen des flüssigen Produkts in Abhängigkeit der Zy- klenzahl . . . . .	218
5.13	Zunahme an flüssigem Produkt und Öl (O) in Abhängigkeit der Zy- klenzahl . . . . .	219
5.14	Viskosität des flüssigen Produkts in Abhängigkeit der Zyklenzahl . . . . .	219
5.15	Siedelinie eines PCL Produktdestillats nach dem 5. Verflüssigungszyklen	220
5.16	GPC der flüssigen Produkte in Abhängigkeit der Zyklenzahl (ohne Naphthalin und Tetralin) . . . . .	221
5.17	GPC der flüssigen Produkte in Abhängigkeit der Zyklenzahl . . . . .	221
5.18	Zunahme der detektierbaren Verbindungen nach PCL Strategien . . . . .	222
5.19	GC-MS kalibrierte Produkte . . . . .	223
5.20	Quantitative GC-MS Produktanalyse . . . . .	223
5.21	Degradation von Tetralin in Abhängigkeit der Zyklenzahl . . . . .	224
5.22	Effektive Tetralin Degradation in Abhängigkeit der Zyklenzahl . . . . .	224
5.23	Prozesskonzept für die PCL basierend auf DT in IGOR <sup>+</sup> Konfiguration [50] . . . . .	227
1	Datenaufzeichnungsmodul DAQ . . . . .	274
2	ATR-IR Aufklärung Anthrazit . . . . .	276
3	ATR-IR Aufklärung Braunkohle . . . . .	277
4	ATR-IR Aufklärung Steinkohle . . . . .	277
5	ATR-IR Aufklärung Holz . . . . .	278
6	Trifluoressigsäure (TFA) . . . . .	279
7	GPC Aufbau [126] . . . . .	280
8	GPC Kolonnenpackungsmaterial . . . . .	280

## Abbildungsverzeichnis

9	GC-MS Aufbau [126] . . . . .	282
10	GC-FID Aufbau [126] . . . . .	284
11	Mobiler Gasanalysator und Messgasaufbereitung . . . . .	285
12	Glassatz GF200 für fexIKA Feststoffextraktor [136]. . . . .	287
13	fexIKA Feststoffextraktor [136] . . . . .	288
14	Kinetik Schema nach [81] . . . . .	290



---

# Tabellenverzeichnis

---

1.1	“Flash-Pyrolyse-Öl” und “Flüssig-Phasen-Pyrolyse-Öl” im Vergleich .	7
2.1	Elementare Zusammensetzung verschiedener Kohlen [19] . . . . .	21
2.2	Maximale Synthesegas Verunreinigungen nach Quellen [34] . . . . .	29
2.3	DCL Machbarkeitsstudien in Asien [21] . . . . .	39
3.1	Dissoziationsenergie und Bindungslänge [51–53] . . . . .	43
3.2	In verschiedenen Prozessen eingesetzte Katalysatoren [63] . . . . .	65
3.4	Überblick über DCL Technologien [108] . . . . .	78
3.5	DCL Technologien im Detail . . . . .	79
3.6	Betriebsbedingung der aktuellsten Prozesse im Überblick . . . . .	80
4.1	Elementarzusammensetzungen in %wt . . . . .	101
4.2	Elementarzusammensetzungsbereich von Pyrolysekohle . . . . .	101
4.3	Elementarzusammensetzung verschiedener Energieträger . . . . .	102
4.4	Brennwert von Edukten und Produkten der FPP in kJ/kg [7] . . . . .	107
4.5	Anorganische Stoffe in Edukten und Produkten der FPP in mg/g [7] .	107
4.6	Reaktordaten . . . . .	116
4.7	Optimierte Einstellungen für den fexIKA200 Feststoffextraktor [136] .	131
4.8	Am GPC gemessene und echte Molmassen untersuchter Verbindungen [126] . . . . .	140
4.9	Ergebnisse der Aufheizphase . . . . .	160
4.10	Ergebnisse der isothermen Phase, Druckmodus (50/-)bar . . . . .	162
4.11	Ergebnisse der isothermen Phase, Druckmodus (50/180)bar . . . . .	165
4.12	Ergebnisse der Temperatursensitivität (50/-)bar . . . . .	167

## Tabellenverzeichnis

4.13	Ergebnisse der Temperatursensitivität (50/180)bar . . . . .	168
4.14	Ergebnisse der Parameter Regression . . . . .	186
5.1	DoE Matrix . . . . .	208
5.2	Reaktionskonstanten für die Rehydrierung . . . . .	212
3	Exkurs in die Rohrgewindetypen . . . . .	275
4	GPC Teile . . . . .	279
5	Polystyrol GPC Standards . . . . .	281
6	Faktoren für Gleichung 1 . . . . .	281
7	GC-MS System . . . . .	282
8	Säulenspezifikation . . . . .	283
9	Methode . . . . .	283
10	Temperaturprogramm . . . . .	283
11	GC-FID Teile . . . . .	284

---

# Indexierung

---

## Glossar

### BCREG

BioChar REGression - Fortran Programm für die reaktionstechnische Analyse der Pyrolysekohleverflüssigung.

### bioCRACK

Die Flüssigphasenpyrolyse der Firma BDI-BioEnergy International AG

### DoE

Design of Experiments oder auch Statistische Versuchsplanung - Bei der statistischen Versuchsplanung, wird mit möglichst wenigen Versuchen (Einzelexperimenten), der Zusammenhang zwischen Einflussfaktoren (unabhängigen Variablen) und Zielgrößen (abhängigen Variablen) möglichst genau ermittelt.

### DSD

Duales System Deutschland GmbH. ist der Betreiber des verbreitetsten deutschen Mülltrennungssystems "Der Grüne Punkt".

### Exinit

Maceral der Steinkohle; nicht humifizierbare Pflanzenbestandteile (Sporen, Pollen, Blatthäute, Algen, Wachse, Harze, Fette...); wesentlicher Bestandteile der Matzkohlestreifen; hoher Gehalt an flüchtigen Bestandteilen

**Exxon Donor Solvent**

Eine Technologie zur Kohleverflüssigung der Firma Exxon.

**Firma BDI-BioEnergy International AG**

Die Firma BDI-BioEnergy International AG ist Markt- und Technologieführer für den Bau von maßgeschneiderten, schlüsselfertigen Biodiesel-Anlagen nach dem selbst entwickelten Multi-Feedstock-Verfahren. Durch dieses innovative Verfahren ermöglicht BDI seinen Kunden Biodiesel aus verschiedenen Rohstoffen – wie pflanzlichen Ölen, Altspeiseölen und tierischen Fetten - mit bis zu 100% Ausbeute zu gewinnen. Dabei werden strengste Produktnormen übertroffen und ein bestmögliches Kosten-Nutzen-Verhältnis erzielt.

**H-Coal**

Eine Technologie zur Kohleverflüssigung der Firma HRI später als HTI bekannt.

**HTI-GelCat**

Billiger, eisenbasierter Wegwerf-Katalysator zur Direkten Kohleverflüssigung

**Huminit**

Maceral der Braunkohle; korrespondiert mit Vitrit in der Steinkohle

**Inertinit**

Maceral der Steinkohle; Gefügebestandteil, der sich bei der Inkohlung wenig ändert und bei der Verkokung nicht schmilzt; erhöhte Kohlenstoff- und geringer Wasserstoffgehalt; hohe Reflexion

**Intertinit**

Maceral der Braunkohle; korrespondiert mit Inertinit in der Steinkohle

**Liptinit**

Maceral der Braunkohle; korrespondiert mit Exinit in der Steinkohle

**Maceral**

Organische Äquivalente von Mineralen in Kohle

**Molyvan**

Öllöslicher Stoff auf Molybdänbasis zur Katalysatorbeimischung

**NPT**

Konisches Gewinde aus den USA, das für Hochdruckanlagen eingesetzt werden kann und nicht mit dem R-Gewinde (Whitworth Gewinde) verschraubbar ist.

**Precursor**

Stoff der später zum Beispiel durch eine chemische Reaktion zum Katalysator wird.

**RHT**

Mechanismus zum Brechen starker Bindungen der Kohle. Gleichbedeutend mit (SMH).

**RRD**

Mechanismus zur Bereitstellung von  $[H \cdot ]$  Radikalen bei der Kohleverflüssigung.

**Shale-Gas-Revolution**

Durch die umstrittene Technik des "Frackings" werden in den USA, das als Erdgas arm galt, riesige Mengen an Erdgas förderbar. Das wirkt sich stark auf die Gaspreise und die Wirtschaft aus.

**Slurry**

Fest/flüssig Mischung, in diesem Fall meist Öl und Kohle

**SMH**

Mechanismus zum Brechen starker Bindungen der Kohle. Gleichbedeutend mit (RHT).

**Solvent Refined Coal**

Eine Technologie zur Kohleverflüssigung der Firma Gulf.

**Vitrinit**

Maceral der Steinkohle; hochglänzend; zum Teil Holzzellenstruktur; humose Gele; reinste und gleichmäßigste Bestandteile der Kohle; Gradmesser der Inkohlung

**Wasserstoff-Donor**

Lösungsmittel das unter bestimmten Bedingungen Wasserstoff abgeben kann.

## Acronyms

AHM	Ammoniumheptamolybdat
ATR-IR	Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy
ATTM	Ammoniumtetrathiomolybdat
BCL	Brown Coal Liquefaction Process
BDI	Firma BDI-BioEnergy International AG
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller
BP	British Petrol Ltd.
BSU	Bench Scale Unit
BTL	Biomass to Liquid
CC-ITSL	Close Coupled Integrated Two Stage Liquefaction
CCLP	Chevron Coal Liquefaction
CCRI	China Coal Research Institute
CFB	Circulation Fluidized Bed
CMSL	Catalytic Multi Stage Liquefaction
CSD	Kerr-McGee Critical Solvent De-ashing
CSF	Consol Synthetic Fuels
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactors
CTL	Coal to Liquid
CTSL	Catalytic Two Stage Liquefaction
DAQ	Data Acquisition
DCL	Direct Coal Liquefaction
DME	Dimethylether
DMT	Firma Deutsche Montan Technologie
DOE	U.S. Department of Energy
DoE	Design of Experiments
DSD	Duales System Deutschland GmbH.
DSU	Process Development Unit

## Acronyms

DT	Deutsche Technologie
EDS	Exxon Donor Solvent
FCC	Fluid Catalytic Cracker
FFB	Fixed Fluidized Bed
FFG	Forschungs Förderungs Gesellschaft
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
FT	Fischer-Tropsch Synthese
GA	Gas Analysator
GC-FID	Gas Chromatograph - Flammen Ionisations Detektor
GC-MS	Gas Chromatograph - Massen Spektrometer
GC-Simdis	Simulierte Destillation
GHG	Greenhous Gas
GPC	Gel Permeations Chromatographie
GSO	Geklärtes Sumpf Öl
GTL	Gas to Liquid
H-Coal	HTI Coal Prozess
HCO	Heavy Cylce Oil
HDO	Hydrodeoxygenation
HRI	Firma Hydrocarbon Research Inc.
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch Synthese
HTI	Firma Hydrocarbon Technology Inc., später Headwaters Technology Innovation
HTO	Hydrous Titanium Oxide
ICL	Indirect Coal Liquefaction
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
IGOR	Integrated Gross Oil Refining
ITSL	Integrated Two Stage Liquefaction
KAB	Kohleöl Anlage Bottrop
KPCL	Katalytische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LSE	Liquid Solvent Extraction
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch Synthese
MAL	Magyar Aluminium AG
Maldi-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Time Of Flight
MCH	Methylcyclohexan
MFM	Mass Flow Meter
MG	Molgewicht
MTG	Methanol to Gasoline
NA	Naphthalin
NBCL	Nippon Brown Coal Liquefaction Co.
NCB	National Coal Board of Great Britain
NCOL	Nippon Coal Oil
NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization
NEDOL	NEDO Liquefaction Process
NI	National Instruments
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NPT	National Pipe Thread
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

## Acronyms

PCL	Pyrolysis Coal Liquefaction - Pyrolysekohleverflüssigung
PDU	Process Development Unit
PSS	Firma Polymer Standard Service
PSU	Pilot Scale Unit
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAG	Ruhrkohle AG
RDC	Rotating Disc Contactor
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RHT	Radical Hydrogen Transfer
RRD	Reversed Radical Disproportion
S/C	Solvent-to-Coal Ratio
SAS	SASOL Advanced Synthol
SASOL	South African Synthetic Oil Ltd.
SCCT	Shenhua Clean Coal Technology Development
SE	Sequenzielle Extraktion
SEC	Size Exclusion Chromatography
SGE	Supercritical Gas Extraction
SLCT	Swelling-Liquefaction Combining Technology
SMH	Solvent Mediated Hydrogenolysis
SPD	Slurry Phase Distillate
SRC	Solvent Refined Coal
SRC-I	Solvent Refined Coal I
SRC-II	Solvent Refined Coal II
SSL	Single-Staged Liquefaction
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TFA	Trifluoressigsäure
TFB	Tubular Fixed Bed
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran

TPCL	Thermische Direkte Pyrolysekohleverflüssigung
TPL	Temperature-Programmed Liquefaction
TSL	Temperature-Staged Liquefaction
VCC	VEBA Combi Cracker
VEBA	Vereinigte Elektrizitäts und Bergwerks AG
VGO	Vakuum Gas Öl
XRD	X-ray Diffraction

## Symbols

(A)	Produktklasse "Asphaltenes"
(C)	Produktklasse "Conversion"
(G)	Produktklasse "Gas"
(O)	Produktklasse "Oil"
(PA)	Produktklasse "Pre-Asphaltenes"
(R)	Produktklasse "Residue"
(i)	unlöslich
(s)	löslich
%vol	Volumsprozent
%wt	Gewichtsprozent
$M_n$	Mittleres Molgewicht (Zahlenmittel)
$M_w$	Mittleres Molgewicht (Massenmittel)
$t_R$	Retentionszeit
a.f.	ash-free auch oder Asche-Frei
atm	Atmosphäre, Druckeinheit 1atm=1013mbar
d.a.f.	dry-ash-free auch (w.a.f.) Wasser-Asche-Frei
Da	1 Dalton entspricht 1 [g/mol]
m	Masse [kg]
min	Minuten
w.a.f.	Wasser-Asche-Frei auch (d.a.f.) dry-ash-free

---

# Appendix

---

## 1 Details zum Sicherheitskonzept

Nach ATEX ist **Zone 1** ein Bereich, in dem sich bei Normalbetrieb gelegentlich eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln bilden kann. **Zone 2** ist ein Bereich, in dem bei Normalbetrieb eine gefährlich explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln normalerweise **nicht** oder nur kurzzeitig auftritt.

Das Zustandekommen eines explosionsfähigen Gasgemisches wird durch eine stationäre Absaugung, die im Dauerbetrieb läuft, verhindert. Damit wird das Digestorium und der Gasschrank ständig abgesaugt. Um dennoch Informationen über einen etwaigen Gasaustritt zu bekommen, wurden, jeweils in der Saugseite des Abluftventilators und im Raum, Gassensoren verbaut, die primär auf Wasserstoff, aber auch auf andere brennbare Gase reagieren. Diese Gaswarnanlage alarmiert akustisch, falls Gas detektiert wird. Die Absicherung durch die Absaugung wird hier als Absicherung Level 1 definiert und die Gaswarnanlage als Absicherung Level 2 definiert. Grund dafür ist, dass die Gaswarnanlage nur eine anzeigende Wirkung hat und die etwaige Gefahr schon alleine durch die Absaugung gebannt ist. Mit Betätigung des Hauptschalters werden auch Absaugung und Gaswarnanlage aktiviert. Frischluft kann durch die Tür oder die Fenster nachströmen. Hilfsmedien, wie Druckluft zur Kühlung und Warmwasser für den Heizkörper, wurden von außen in den Versuchsraum geführt. Gas vom Ablassen des Reaktordrucks wird erst über einen GA und

dann über Dach geleitet. Für den Versuchsbetrieb wurden weitere Vorkehrungen zur Absicherung von Mensch und Gerät getroffen. Zwei physikalische Not-Aus-Knöpfe sind am Arbeitstisch und am Schaltschrank verbaut. Außerdem besteht die Möglichkeit des Software-Not-Aus, der vom Operator am Messrechner geschaltet wird, und des Software-Not-Aus, das von der Programmierung automatisch geschaltet wird.

Vor dem Versuchsstart werden Grenzwerte für Druck und Temperatur in der Programmoberfläche definiert, die nicht überschritten werden dürfen. Für ein Software-Not-Aus gibt es mehrere "Trigger"-Funktionen.

- Reaktortemperatur über dem definierten Grenzwert
- Reaktordruck über dem definierten Grenzwert
- Druckanstieg im Reaktor pro Zeiteinheit zu groß (Davonlaufen der Reaktion)
- Druckabfall im Reaktor pro Zeiteinheit zu groß (Reaktorbruch, Berstscheibe oder Sicherheitsventil ausgelöst)

Die Heizung und Kühlung des Reaktors wird vom PID-Regler "btc" der Firma Büchi übernommen. Die Reaktorinnentemperatur, Manteltemperatur und der Heizungsollwert werden von einem Datenausgang des Reglers in der Datenaufzeichnung berücksichtigt. Weitere Sicherheitskreise im btc-Regler für Fühlerbruch und Reaktorüberhitzung (Heizmantel  $> 560\text{ °C}$ ) sichern das System weiter ab.

Wird, in welcher Form auch immer, Not-Aus betätigt, geschieht folgendes:

- Das Magnet-Ventil (stromlos geschlossen), das sich in der Leitung nach den Wasserstoffflaschen befindet, schließt und verhindert damit weitere Nachlieferung von Wasserstoff aus den Gasflaschen.
- Die Autorität über die Kühlung des Reaktors wird dem "btc" Regler genommen und auf volle Kühlung geschaltet.

Sollte es dennoch zu einem Störfall kommen, der nicht mit den genannten Vorkehrungen zu kontrollieren ist, sind auf jedem der zwei Reaktoren ein Sicherheitsventil

und eine Berstscheibe verbaut. Die Berstscheiben brechen bei Reaktorauslegungsdruck  $\pm 10\%$ . Knapp vor dem Brechen der Berstscheibe (worst case: Reaktorauslegungsdruck  $-10\%$ ) springt das federbelastete Sicherheitsventil als reversible Sicherheitseinrichtung an. Das Flüssigkeits/Feststoff/Gasgemisch aus dem Reaktor wird, im Falle eines Auslösens des Sicherheitsventils oder bei Brechen der Berstscheibe, über Leitungen in einen Spritztank geleitet, in dem Feststoffe und Flüssigkeiten zurückgehalten werden, während Gase aus dem Tank über Dach geleitet werden - siehe [Abbildung 4.20](#).

Die wichtigste Maßnahme für den sicheren Betrieb ist jedoch, dass ein Operator während des Experiments immer vor Ort ist und zusätzlich die Versuchsanlage über andere Computer oder mobile Geräte wie Smartphones beobachtet und gesteuert werden kann. Ein Videostream des Digestoriums ist verfügbar und der volle Zugriff auf die "LabView" Software möglich.

## 2 Datenaufzeichnung (DAQ)

Sämtliche Datenaufzeichnungen erfolgen über die National Instruments (NI) Data Acquisition (DAQ) Hardware, die als CompactDAQ Modul bezeichnet wird - siehe [Abbildung 1](#)<sup>1</sup>.



Abbildung 1: Datenaufzeichnungsmodul DAQ

Der "DAQ Schlitten" kann mit verschiedenen "DAQ Modulen" zur Spannungs- und Strommessung etc., aber auch mit Relais Modulen bestückt werden. Die Programmierung, Datenvisualisierung und -aufzeichnung wurde mittels "LabView" realisiert. Sämtliche Daten werden bei Programmstart vollautomatisch vom Messrechner verarbeitet und aufgezeichnet.

<sup>1</sup>Bildquelle: <http://www.ni.com>

### 3 Rohrgewindetypen

Tabelle 3: Exkurs in die Rohrgewindetypen

Typ	Bezeichnung	Alternative Bezeichnung I	Alternative Bezeichnung II	Bemerkung
konisch	Withworth Gewinde	R (außen) / Rp (innen)	British Standard Pipe Taper (BSPT)	Standard Rohrgewinde
konisch	NPT Gewinde	N	National Pipe Tread (NPT)	Für höhere Drücke
gerade	Gerades Gewinde	G	British Standard Pipe Parallel (BSPP)	Gewinde nicht dichtend

## 4 Infrarotspektroskopie Peakauflahrung

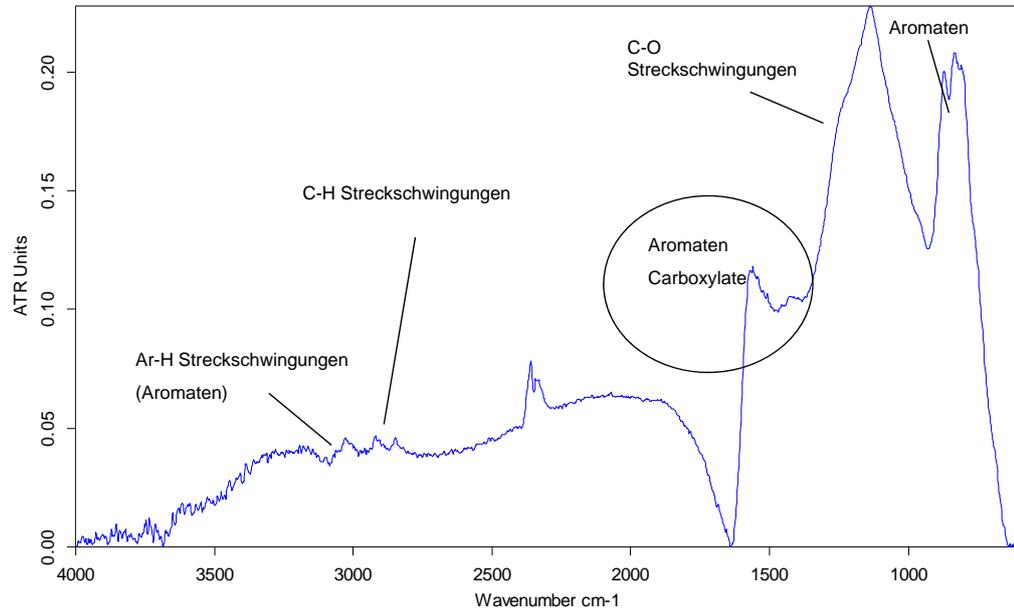


Abbildung 2: ATR-IR Aufklahrung Anthrazit

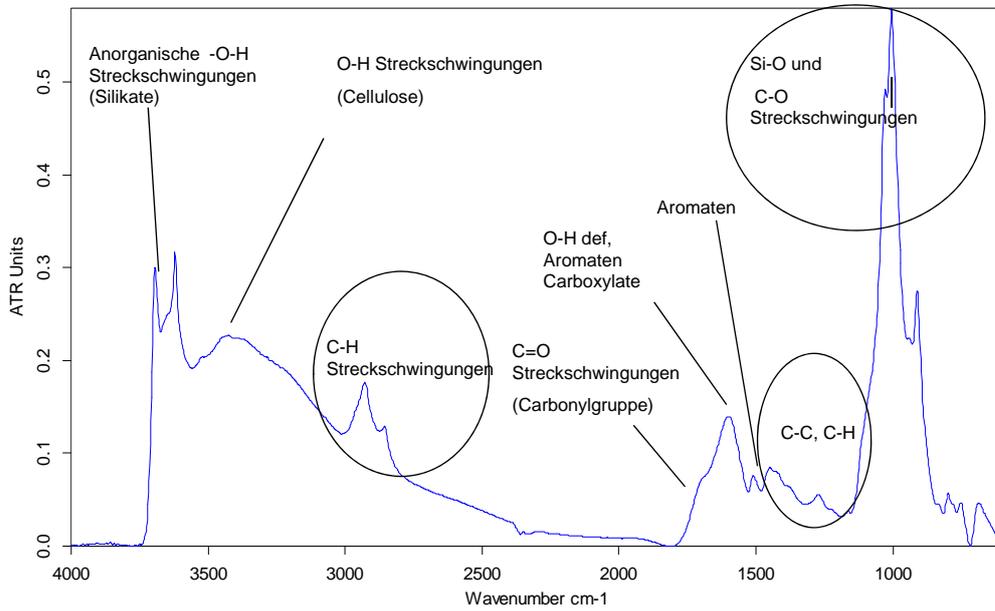


Abbildung 3: ATR-IR Auflklärung Braunkohle

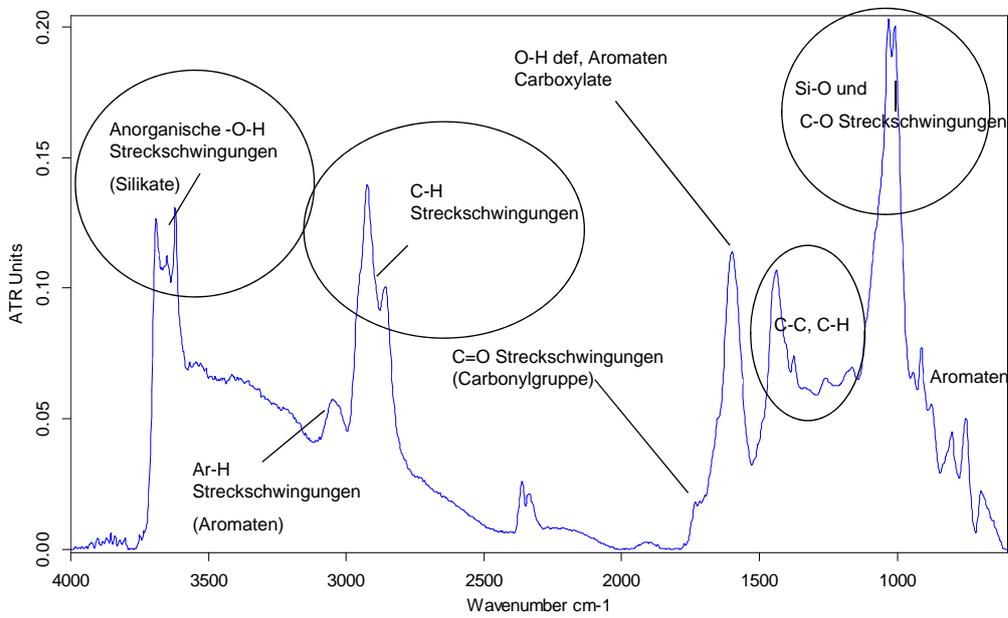


Abbildung 4: ATR-IR Auflklärung Steinkohle

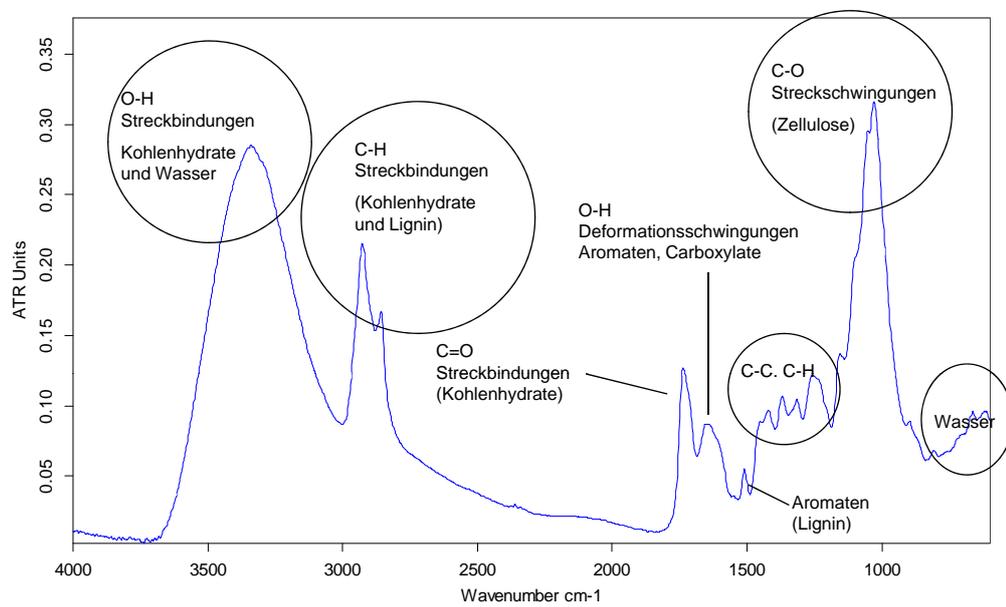


Abbildung 5: ATR-IR Aufklärung Holz

## 5 Verwendete Geräte

### 5.1 GPC

Für die GPC Messungen wurden die Proben mit THF verdünnt. Zum THF wurde etwa 0.1 %vol Trifluoressigsäure (TFA) zugesetzt - siehe [Abbildung 6](#) -, um alle Moleküle zu protonieren.

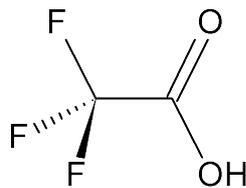


Abbildung 6: Trifluoressigsäure (TFA)

Das GPC System besteht aus einer Vorkolonne und zwei Hauptkolonnen der Firma Polymer Standard Service (PSS). Die Kolonnen sind mit Packungen (1000 Å Porengröße) versehen. Der Eluent THF wird zuerst entgast und dann mit einer Pumpe der Probe zudosiert. Die Mischung passiert die Kolonnen und dann den Brechungsindex- und UV Detektor. Das GPC System ist in [Abbildung 7](#) abgebildet. Die einzelnen Teile sind in [Tabelle 4](#) zusammengefasst.

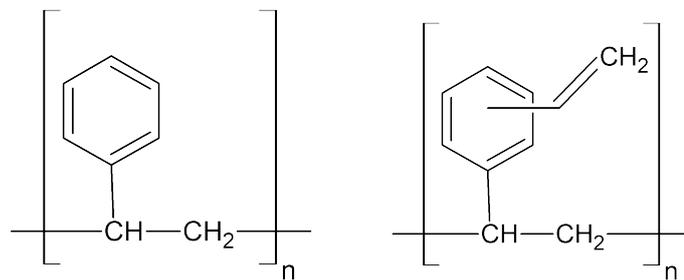
Tabelle 4: GPC Teile

Entgasungseinheit	Shimadzu	DGU-20A 3R
Pumpe	Merck Hitachi	L-6000A
Autosampler	Merck Hitachi	AS-2000A
Vorkolonne	PSS	SDV 5 µm 8x50 mm S/N 2090723
Hauptkolonne 1	PSS	SDV 1000 Å 5 µm 8x300 mm S/N 2090401
Hauptkolonne 2	PSS	SDV 1000 Å 5 µm 8x300 mm S/N 2090402
RI Detektor	Shimadzu	RID-10A
UV Detektor	Merck Hitachi	L-4250

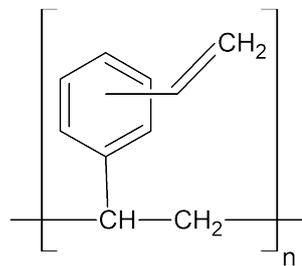
Die Kolonnenpackung ist eine hydrophobe Mischung aus Polystyrol und Polydivinylbenzol - siehe [Abbildung 8](#).



Abbildung 7: GPC Aufbau [126]



(a) Polystyrol



(b) Polydivinylbenzol

Abbildung 8: GPC Kolonnenpackungsmaterial

Das GPC System wird regelmäßig mit Polystyrol Standards von PSS, siehe [Tabelle 5](#), kalibriert. Die Symbole  $M_w$  und  $M_n$  sind im Symbolverzeichnis erklärt.

[Tabelle 5: Polystyrol GPC Standards](#)

	$M_w$	$M_n$
	g/mol	g/mol
Standard 1	162	162
Standard 2	360	306
Standard 3	570	492
Standard 4	972	869
Standard 5	1890	1790

In [Gleichung 1](#) steht  $x$  für das Retentionsvolumen in [mL].

$$\log(M_w) = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d \quad (1)$$

[Tabelle 6: Faktoren für Gleichung 1](#)

a	-0.01220153
b	0.7860195
c	-17.04526
d	127.3162

Für die Messungen wurden die Proben zuerst filtriert und dann mit THF im Verhältnis 1:2 oder 1:5, bezüglich Masse, verdünnt. Der Volumenstrom von THF Eluent wurde mit 1 mL/min festgesetzt, was zu einem Kolonnendruck von 63 - 65 bar führt. Das Injektionsvolumen wurde je nach Verdünnung zwischen 1  $\mu$ L und 5  $\mu$ L, je nach Verdünnung, variiert.

## 5.2 GC-MS

Ein Foto vom GC-MS Aufbau ist in [Abbildung 9](#) abgebildet. Die Proben wurden im Verhältnis 1:100, 1:20 oder 1:5, nach Masse, mit THF verdünnt. Die Methode ist in

Tabelle 9, das Temperaturprogramm in Tabelle 10 illustriert. Eine Messung benötigt 55 min. Die Vorheiztemperatur von 60 °C wird für 1 min gehalten und der Ofen dann mit 5 °C/min auf 280 °C geheizt. Die Temperatur von 280 °C wird dann für 10 min gehalten. Die Daten wurden mit der Shimadzu LabSolutions GC-MS Software analysiert und Komponenten mit Datenbanken von Wiley und NIST identifiziert.



Abbildung 9: GC-MS Aufbau [126]

Tabelle 7: GC-MS System

Gaschromatograph	Shimadzu	GC-2010
Massenspektrometer	Shimadzu	GC-MS-QP2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC-5000

Tabelle 8: Säulenspezifikation

Säule	DB-1701	
Länge	[m]	60
Durchmesser	[mm]	0.25
Dicke	[ $\mu\text{m}$ ]	0.25

Tabelle 9: Methode

<b>Injektion</b>		
Injektionstemperatur	[°C]	270
Injektionsmodus		split
Injektionsvolumen	[ $\mu\text{L}$ ]	1
Splitrate		30.0 : 1.0
<b>Gas</b>		
Trägergas		He
Säulenfluss	[mL/min]	1.06
<b>Interface</b>		
Temperatur der Ionenquelle	[°C]	240
Interfacetemperatur	[°C]	280
<b>Detektor</b>		
Detektorspannung absolut	[kV]	0.8
Start m/z	[g/mol]	35
Ende m/z	[g/mol]	500

Tabelle 10: Temperaturprogramm

Heizrata	Zieltemperatur	Haltezeit
°C/min	°C	min
-	60	1
5	280	10

### 5.3 GC-FID

Ein Foto vom GC-FID Aufbau ist in [Abbildung 10](#) abgebildet. Die GC-FID Analyse wurde bei der PCL für die Bestimmung von Tetralin, Naphthalin und Decalin eingesetzt. Die Proben wurden im Verhältnis 1:100 mit THF verdünnt. Die Kalibrierung erfolgte für cis- und trans-Decalin zwischen 100-2000 ppm und für Tetralin und Naphthalin zwischen 100-8000 ppm.



Abbildung 10: GC-FID Aufbau [126]

Tabelle 11: GC-FID Teile

Chromatograph	Agilent	GC 7890 A
Kolonne	HP Innovax	30 m x 0,530 mm x 1 µm
Detektor		Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektor		Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

## 5.4 GA

Dem mobilen Gasmessgerät (Photon) der Firma Madur ist eine Messgasaufbereitungseinheit (PDG-100) vorgeschaltet. Basierend auf nichtdispersiver Infrarot (NDIR) Messung wurden die Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  bestimmt. Ferner wird die  $\text{O}_2$  Konzentration mit einem elektrochemischen Sensor bestimmt. Die Kalibration erfolgt über ein vorgemischtes Prüfgas.

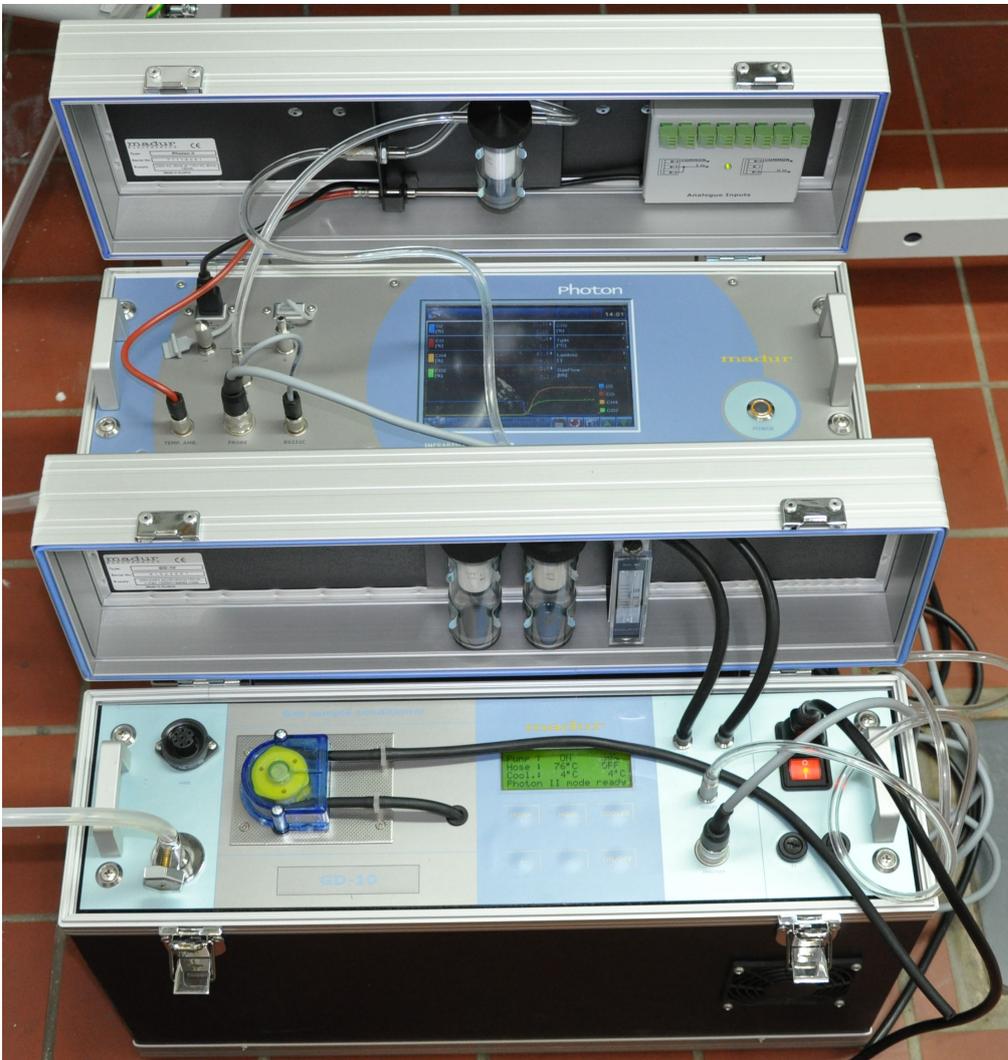


Abbildung 11: Mobiler Gasanalysator und Messgasaufbereitung

## 5.5 Wirbelschicht-Feststoffextraktor

Der Wirbelschicht-Feststoffextraktor (fexIKA 200) wurde für die sequentielle Extraktion eingesetzt. Die Apparatur besteht aus dem Heiz/Rührgerät (IKA RET control/t), einer Bodenplatte mit Stativ, der Kühl/ Heizsteuerung (KHS 1), dem Kühl/Heizblock (KH 135.2), dem Temperaturfühler (PT 100), dem Glassatz (GF 200), der Kondensatorträgerplatte und dem Kühlwasserverteiler. Die [Abbildung 13](#) zeigt eine Zeichnung der Laborapparatur und [Abbildung 12](#) den Glassatz.

Die Bauteile der fexIKA 200 Apparatur aus [Abbildung 13](#) sind:

1. IKA RET control/t
2. Kühl/Heizblock KH 153.2
3. Kühlkanal
4. Stativ R1822
5. Glassatz GF 200
6. Trägerplatte
7. Kühlwasserverteiler
8. Kühl/Heizsteuerung KHS1
9. Schnüffelleitung

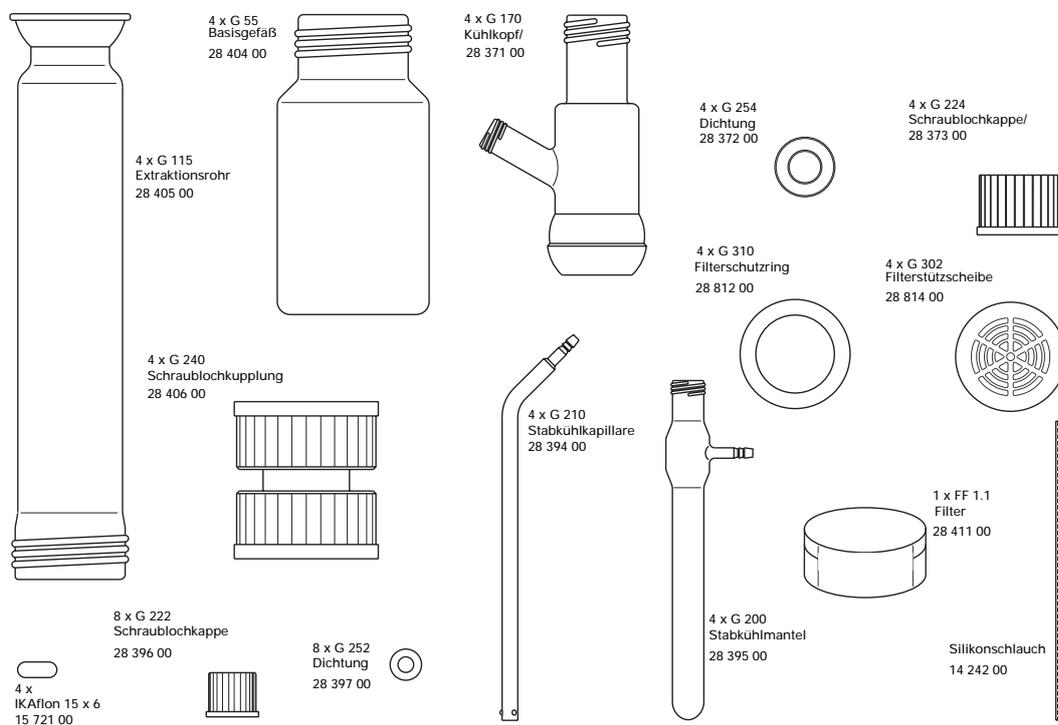


Abbildung 12: Glassatz GF200 für fexIKA Feststoffextraktor [136]

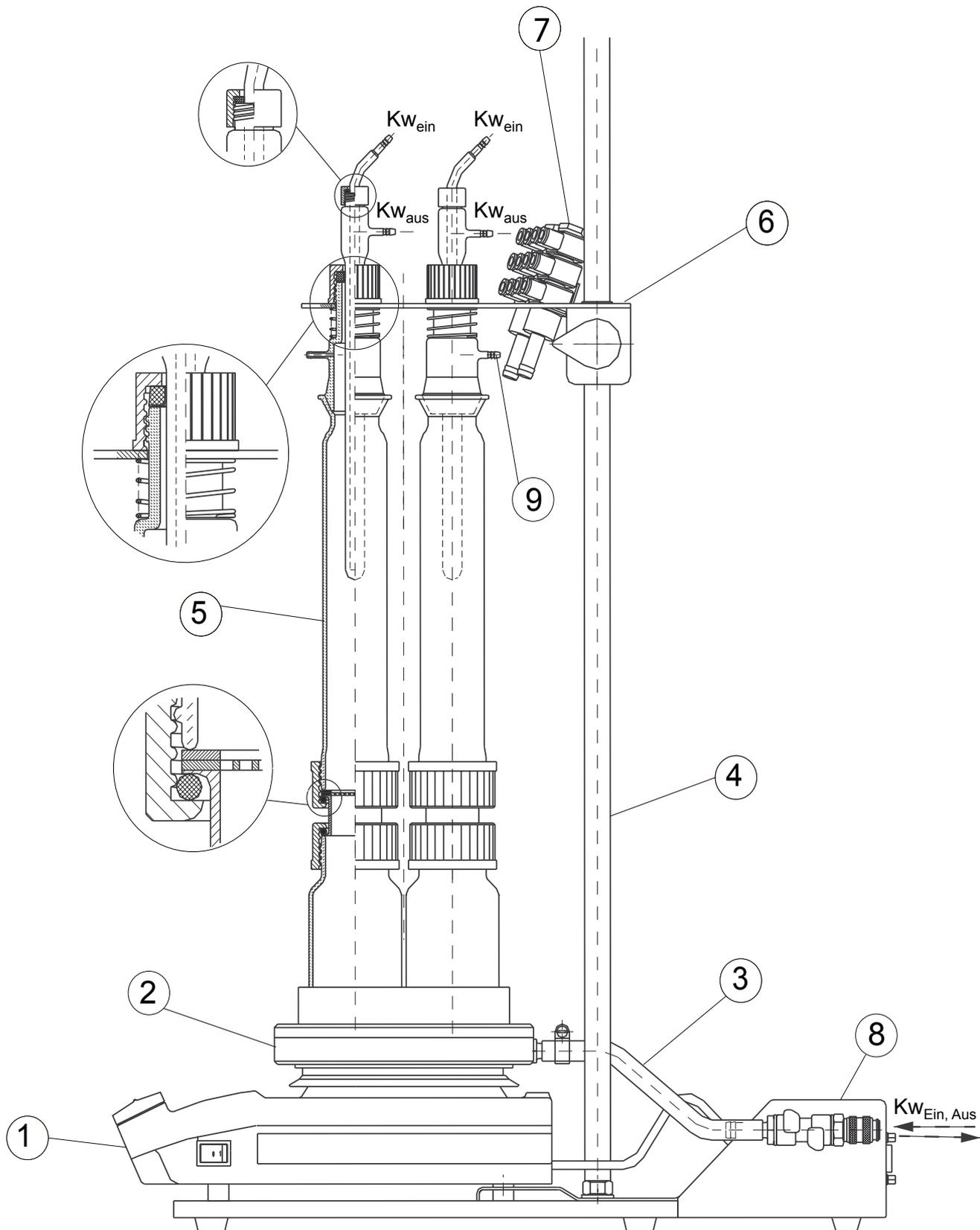


Abbildung 13: fexIKA Feststoffextraktor [136]

## 5.6 REM

Die Messungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden am Institut für Elektronenmikroskopie (FELMI) der TU-Graz durchgeführt. Das Messsystem ist ein ZEISS DSM982 Gemini. Alle REM-Aufnahmen wurden mit einer Anregungsenergie von 5keV aufgenommen. SE-(Sekundär-Elektronen)-Abbildungen zeigen den Topografiekontrast, RE-(Rückstreu-Elektronen)-Abbildungen zeigen den Materialkontrast [12].

## 6 Herleitung der Reaktionsgleichungen für BCREG

Hier wird die mathematische Herleitung [18, 129] des in Abschnitt 4.7 verwendeten Kinetikmodells dokumentiert. Das Reaktionskinetik-Schema sowie das entsprechende mathematische Modell in Matrixform wurde von [81] übernommen.

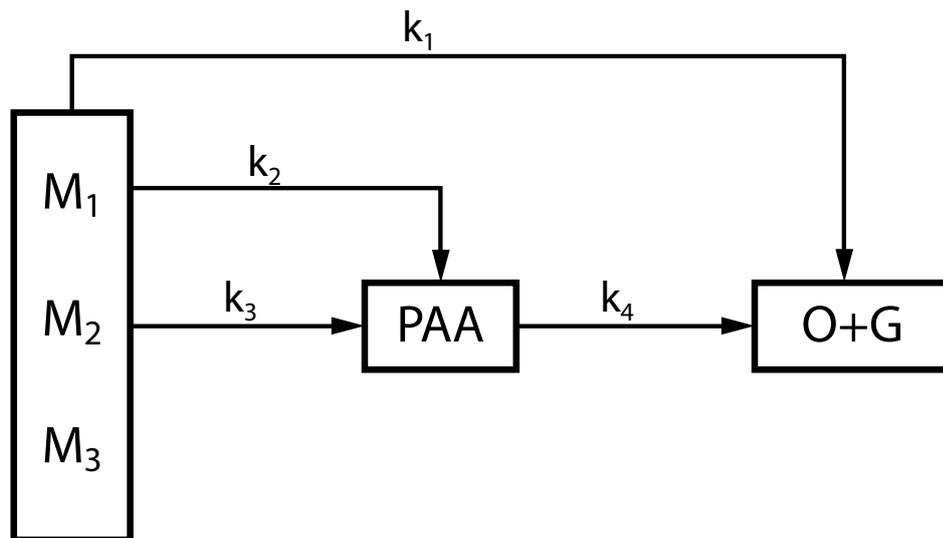


Abbildung 14: Kinetik Schema nach [81]

$$\frac{d\vec{\alpha}}{dt} = K\vec{\alpha} \quad (2a)$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 \quad \text{bei } t = 0 \quad (2b)$$

$$\vec{\alpha} = \left\{ \begin{array}{c} M_1 \\ M_2 \\ (PAA) \\ (O + G) \end{array} \right\} \quad (2c)$$

$$\vec{\alpha}_0 = \left\{ \begin{array}{c} M_{10} \\ M_{20} \\ (PAA)_0 \\ (O + G)_0 \end{array} \right\} \quad (2d)$$

Aus dem Kinetik-Schema [Abbildung 14](#) sowie [Gleichung 2a](#) und [2c](#) ergibt sich die Reaktionskonstante K:

$$K = \begin{pmatrix} -(k_1 + k_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -k_3 & 0 & 0 \\ k_2 & k_3 & -k_4 & 0 \\ k_1 & 0 & k_4 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Damit ergeben sich 4 Differentialgleichungen für  $M_1$ ,  $M_2$ , (PAA) und (O + G):

$$\frac{dM_1}{dt} = -(k_1 + k_2)M_1 \quad (4)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -k_3M_2 \quad (5)$$

$$\frac{d(PAA)}{dt} = k_2M_1 + k_3M_2 - k_4(PAA) \quad (6)$$

$$\frac{d(O + G)}{dt} = k_1M_1 + k_4(PAA) \quad (7)$$

Nun folgt die Lösung der 4 Differentialgleichungen:

### 1. Lösung der Gleichung für $M_1$ – [Gleichung 4](#):

Trennung der Variablen ergibt:

$$\frac{1}{M_1}dM_1 = -(k_1 + k_2)dt \quad (8)$$

Danach kann integriert werden, wobei die Konstanten vor das Integral gezogen werden:

$$\int \frac{1}{M_1}dM_1 = -(k_1 + k_2) \int dt \quad (9)$$

Lösen der Integrale führt zu:

$$\ln M_1 = -(k_1 + k_2)t + C_1 \quad (10)$$

Einsetzen der Randbedingungen (bei  $t = 0$ ,  $M_1 = M_{10}$ ) zur Ermittlung der Integrationskonstanten  $C_1$  liefert:

$$\ln M_{10} = C_1 \quad (11)$$

Einsetzen von [Gleichung 3](#) in [2d](#) ergibt:

$$\ln M_1 - \ln M_{10} = -(k_1 + k_2)t \quad (12)$$

Umformen liefert die Lösung der Differentialgleichung  $\frac{dM_1}{dt} = -(k_1 + k_2)M_1$ :

$$M_1 = M_{10}e^{-(k_1+k_2)t} \quad (13)$$

## 2. Lösung der Gleichung für $M_2$ – [Gleichung 5](#):

Trennung der Variablen aus [Gleichung 5](#) ergibt:

$$\frac{1}{M_2}dM_2 = -k_3dt \quad (14)$$

Danach kann integriert werden, wobei die Konstanten vor das Integral gezogen werden:

$$\int \frac{1}{M_2}dM_2 = -k_3 \int dt \quad (15)$$

Lösen der Integrale führt zu:

$$\ln M_2 = -k_3t + C_2 \quad (16)$$

Einsetzen der Randbedingungen (bei  $t = 0$ ,  $M_2 = M_{20}$ ) zur Ermittlung der Integrationskonstanten  $C_2$  ergibt:

$$\ln M_{20} = C_2 \quad (17)$$

Einsetzen von [Gleichung 3](#) in [2d](#) liefert:

$$\ln M_2 - \ln M_{20} = -k_3t \quad (18)$$

Umformen liefert die Lösung der Differentialgleichung  $\frac{dM_2}{dt} = -k_3M_2$ :

$$M_2 = M_{20}e^{-k_3t} \quad (19)$$

## 3. Lösung der Gleichung für (PAA) – [Gleichung 6](#):

Einsetzen der Lösungen für  $M_1$ , [Gleichung 13](#) und  $M_2$ , [19](#) führt zu

$$\frac{d(PAA)}{dt} = k_2M_{10}e^{-(k_1+k_2)t} + k_3M_{20}e^{-k_3t} - k_4(PAA) \quad (20)$$

Addition von  $k_4 PAA$  zu beiden Seiten der Gleichung ergibt:

$$k_4(PAA) + \frac{d(PAA)}{dt} = k_2 M_{10} e^{-(k_1+k_2)t} + k_3 M_{20} e^{-k_3 t} \quad (21)$$

Multiplikation der Gleichung mit  $e^{k_4 t}$  liefert:

$$k_4 e^{k_4 t} (PAA) + e^{k_4 t} \frac{d(PAA)}{dt} = e^{k_4 t} \left( k_2 M_{10} e^{-(k_1+k_2)t} + k_3 M_{20} e^{-k_3 t} \right) \quad (22)$$

Mit  $\frac{d}{dt} (e^{k_4 t}) = k_4 e^{k_4 t}$  ergibt sich daraus:

$$(PAA) \frac{d}{dt} (e^{k_4 t}) + e^{k_4 t} \frac{d(PAA)}{dt} = e^{k_4 t} \left( k_2 M_{10} e^{-(k_1+k_2)t} + k_3 M_{20} e^{-k_3 t} \right) \quad (23)$$

Durch Anwendung der Produktregel  $g \frac{df}{dt} + f \frac{dg}{dt} = \frac{d}{dt} (fg)$  vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{d}{dt} \left( e^{k_4 t} (PAA) \right) = e^{k_4 t} \left( k_2 M_{10} e^{-(k_1+k_2)t} + k_3 M_{20} e^{-k_3 t} \right) \quad (24)$$

Trennen der Variablen und Integration der Gleichung ergibt:

$$\int d \left( e^{k_4 t} (PAA) \right) = k_2 M_{10} \int e^{-(k_1+k_2-k_4)t} dt + k_3 M_{20} \int e^{-(k_3-k_4)t} dt \quad (25)$$

Lösen der Integrale führt zu

$$e^{k_4 t} (PAA) = -\frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1+k_2-k_4)t} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-(k_3-k_4)t} + C_3 \quad (26)$$

Division durch  $e^{k_4 t}$  führt zu

$$(PAA) = -\frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1+k_2)t} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3 t} + C_3 e^{-k_4 t} \quad (27)$$

Die Integrationskonstante  $C_3$  erhält man durch Einsetzen der Randbedingungen (bei  $t = 0$ ,  $(PAA) = (PAA)_0$ ) und anschließendes Umformen auf  $C_3$ :

$$C_3 = (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \quad (28)$$

Einsetzen von [Gleichung 28](#) in [27](#) führt zur von [\[81\]](#) ermittelte Lösung<sup>2</sup>:

$$(PAA) = \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} - \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1+k_2)t} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3 t} \quad (29)$$

<sup>2</sup>Bei [\[81\]](#) fehlt in dessen Gleichung (8) vor dem Term  $PAA$  das negative Vorzeichen. Hierbei handelt es sich um einen Fehler in der Veröffentlichung.

4. Lösung der Gleichung für  $(O + G)$  – Gleichung 7:

Einsetzen der Lösungen für  $M_1$ , Glg. 13 und  $(PAA)$ , Glg. 29 führt zu:

$$\begin{aligned} \frac{d(O + G)}{dt} = k_4 \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} \\ + k_1 M_{10} e^{-(k_1 + k_2)t} - \frac{k_2 k_4 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1 + k_2)t} \\ - \frac{k_3 k_4 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3 t} \end{aligned} \quad (30)$$

Umformen, Trennen der Variablen und Integration der Gleichung liefert:

$$\begin{aligned} \int d(O + G) = k_4 \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) \int e^{-k_4 t} dt \\ + \left( k_1 M_{10} - \frac{k_2 k_4 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} \right) \int e^{-(k_1 + k_2)t} dt \\ - \frac{k_3 k_4 M_{20}}{k_3 - k_4} \int e^{-k_3 t} dt \end{aligned} \quad (31)$$

Lösen der Integrale führt zu:

$$\begin{aligned} (O + G) = -\frac{k_4}{k_4} \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} \\ - \frac{1}{k_1 + k_2} \left( k_1 M_{10} - \frac{k_2 k_4 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \\ + \frac{k_3 k_4 M_{20}}{k_3(k_3 - k_4)} e^{-k_3 t} + C_4 \end{aligned} \quad (32)$$

Nach Kürzen und Umformen erhält man:

$$\begin{aligned} (O + G) = - \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} \\ - \frac{1}{k_1 + k_2} \left( \frac{M_{10}(k_1 + k_2)(k_1 - k_4)}{k_1 + k_2 - k_4} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \\ + \frac{k_4 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3 t} + C_4 \end{aligned} \quad (33)$$

Weiteres Kürzen und Erweitern führt zu:

$$\begin{aligned} (O + G) = - \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} \\ - \left( M_{10} - M_{10} \frac{k_1 + k_2 - k_4}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{M_{10}(k_1 - k_4)}{k_1 + k_2 - k_4} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \\ + \left( -M_{20} + M_{20} \frac{k_3 - k_4}{k_3 - k_4} + \frac{k_4 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_3 t} + C_4 \end{aligned} \quad (34)$$

Somit ergibt sich die vereinfachte Darstellung:

$$(O + G) = - \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} \\ - \left( M_{10} - \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \\ - \left( M_{20} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_3 t} + C_4 \quad (35)$$

Die Integrationskonstante  $C_4$  erhält man durch Einsetzen der Randbedingungen (bei  $t = 0$ ,  $(O + G) = (O + G)_0$ ) mit

$$(O + G)_0 = - (PAA)_0 - \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \\ - M_{10} + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} - M_{20} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} + C_4 \quad (36)$$

und anschließendes Umformen auf  $C_4$ :

$$C_4 = M_{10} + M_{20} + (PAA)_0 + (O + G)_0 \quad (37)$$

Einsetzen von [Gleichung 37](#) in [35](#) und Umformen führt auf die von [\[81\]](#) ermittelte Lösung<sup>3</sup>:

$$(O + G) = M_{10} + M_{20} + (PAA)_0 + (O + G)_0 \\ + \left( \frac{k_3 M_{20}}{k_4 - k_3} + \frac{k_2 M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} - (PAA)_0 \right) e^{-k_4 t} \\ - \left( M_{10} + \frac{k_2 M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} \\ - \left( M_{20} + \frac{k_3 M_{20}}{k_4 - k_3} \right) e^{-k_3 t} \quad (38)$$

Damit ergeben sich die 4 Reaktionskinetik-Gleichungen:

$$M_1 = M_{10} e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (39)$$

$$M_2 = M_{20} e^{-k_3 t} \quad (40)$$

<sup>3</sup>Bei [\[81\]](#) fehlt in dessen Gleichung (9) vor dem Term  $(PAA)_0 e^{-k_4 t}$  erneut das negative Vorzeichen, hier hat sich der bereits erwähnte Fehler fortgepflanzt.

$$(PAA) = \left( (PAA)_0 + \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} + \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} \right) e^{-k_4 t} - \frac{k_2 M_{10}}{k_1 + k_2 - k_4} e^{-(k_1 + k_2)t} - \frac{k_3 M_{20}}{k_3 - k_4} e^{-k_3 t} \quad (41)$$

$$(O + G) = M_{10} + M_{20} + (PAA)_0 + (O + G)_0 + \left( \frac{k_3 M_{20}}{k_4 - k_3} + \frac{k_2 M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} - (PAA)_0 \right) e^{-k_4 t} - \left( M_{10} + \frac{k_2 M_{10}}{k_4 - k_1 - k_2} \right) e^{-(k_1 + k_2)t} - \left( M_{20} + \frac{k_3 M_{20}}{k_4 - k_3} \right) e^{-k_3 t} \quad (42)$$

Der unreaktierte Rückstand oder Residue ( $R$ ) errechnet sich wie folgt:

$$(R) = 100\% - (PAA) - (O + G) = M_1 + M_2 + M_3 \quad (43)$$

Aus dem Kinetikmodell ergibt sich für die Berechnung von  $M_3$  :

$$M_3 = 100\% - M_1 - M_2 - (PAA) - (O + G) \quad (44)$$

mit dem Spezialfall:

$$M_3 = 100\% - M_{10} - M_{20} - (PAA)_0 - (O + G)_0 \quad (45)$$

## 7 BCREG Sourcecode

```
PROGRAM simann

USE simulated_anneal

IMPLICIT NONE

INTEGER, PARAMETER      :: n = 7, neps = 4
REAL(KIND=dp)           :: lb(n), ub(n), x(n), xopt(n), c(n), vm(n), t, eps, rt, fopt
INTEGER                  :: ns, nt, nfcnev, ier, iseed1, iseed2, i, maxevl, iprint, nacc,
nobds
LOGICAL                  :: max

! Set input parameters - for Simulated Annealing
max = .false.
eps = 1.0e-10_dp
rt = .90_dp
iseed1 = 1
iseed2 = 2
ns = 20
nt = 99
maxevl = 1000000
iprint = 1
c(:) = 2.0_dp

! Set input values of the input/output parameters.
t = 500000.0_dp
vm(1:4) = 0.5_dp
vm(5:8) = 40.0_dp

! Grenzwerte
! lb ... lower bound | ub ... upper bound
! k1
lb(1) = 0.0_dp
ub(1) = 1.0_dp
! k2
lb(2) = 0.0_dp
ub(2) = 1.0_dp
! k3
lb(3) = 0.0_dp
ub(3) = 1.0_dp
! k4
lb(4) = 0.0_dp
ub(4) = 1.0_dp
! M10
lb(5) = 0.0_dp
ub(5) = 100.0_dp
! M20
lb(6) = 0.0_dp
ub(6) = 100.0_dp
! DM Bilanz
lb(7) = 0.0_dp
ub(7) = 0.0005_dp

! Starting point - Startwerte
x(1) = 0.001_dp ! k1
```

C:\Users\DESK\Desktop\2014 01 08 Simulated Annealing.txt

Mittwoch, 08. Jänner 2014 09:02

```

x(2) = 0.4_dp      ! k2
x(3) = 0.05_dp   ! k3
x(4) = 0.3_dp    ! k4
x(5) = 6._dp     ! M10
x(6) = 60._dp    ! M20
x(7) = 0.0001_dp ! DM

WRITE(*,1000) n, max, t, rt, eps, ns, nt, neps, maxevl, iprint, iseed1, iseed2

CALL prtvec(x, n, 'STARTING VALUES')
CALL prtvec(vm, n, 'INITIAL STEP LENGTH')
CALL prtvec(lb, n, 'LOWER BOUND')
CALL prtvec(ub, n, 'UPPER BOUND')
CALL prtvec(c, n, 'C VECTOR')
WRITE(*, '(/, " **** END OF DRIVER ROUTINE OUTPUT **** / " **** before CALL TO
sa.          ****)')

CALL sa(n, x, max, rt, eps, ns, nt, neps, maxevl, lb, ub, c, iprint, iseed1, iseed2, t,
vm, xopt, fopt, nacc, nfcnev, nobds, ier)

WRITE(*, '(/, " **** RESULTS AFTER SA **** ")')
CALL prtvec(xopt, n, 'SOLUTION')
CALL prtvec(vm, n, 'FINAL STEP LENGTH')
WRITE(*,1001) fopt, nfcnev, nacc, nobds, t, ier

1000 FORMAT(/, ' SIMULATED ANNEALING EXAMPLE',/,/, &
' NUMBER OF PARAMETERS: ',i3,' MAXIMIZATION: ',l5,/, &
' INITIAL TEMP: ', g8.2, ' RT: ',g8.2, ' EPS: ',g8.2,/, &
' NS: ',i3, ' NT: ',i2, ' NEPS: ',i2,/, &
' MAXEVL: ',i10, ' IPRINT: ',i1, ' ISEED1: ',i4, &
' ISEED2: ',i4)
1001 FORMAT(/, ' OPTIMAL FUNCTION VALUE: ',g20.13 &
/, ' NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS: ',i10, &
/, ' NUMBER OF ACCEPTED EVALUATIONS: ',i10, &
/, ' NUMBER OF OUT OF BOUND EVALUATIONS: ',i10, &
/, ' FINAL TEMP: ', g20.13, ' IER: ', i3)

STOP
END PROGRAM simann

SUBROUTINE fcn(n, variablen, funcVal)
! Rosenbrock n-Dimensions

IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER :: dp = SELECTED_REAL_KIND(14, 60)

INTEGER, INTENT(IN) :: n ! Anzahl an Variablen
REAL (dp), INTENT(IN) :: variablen(:) ! Die aktuellen Werte der Variablen
REAL (dp), INTENT(OUT) :: funcVal ! Funktionswerte für die aktuellen
Variablen

! Daten der Messpunkte
INTEGER, PARAMETER :: nData = 5 ! Anzahl an Datenpunkte
REAL (dp), DIMENSION(ndata, 3) :: MeasuredData ! Messdaten R/PAA/OG
REAL (dp), DIMENSION(ndata) :: MeasuredTime ! Messwert Zeit

```

```

! local Variables
INTEGER                                :: i
REAL (dp), DIMENSION(ndata, 4) :: CalculatedData ! Berechnung R/PAA/OG
REAL (dp)                               :: time
REAL (dp)                                :: R, PAA, OG, DM
REAL (dp)                                :: k1, k2, k3, k4
REAL (dp)                                :: M10, M20, PAA0, OG0, DM0
REAL (dp)                                :: M1, M2, M3

REAL (dp)                                :: dR2, dPAA2, dOG2, dDM2

! Eingabe der Messdaten:

PAA0 = 6.13191397455344_dp
OG0  = 24.8972130109099_dp

! Datenpunkt 1
MeasuredTime(1) = 1.13333333333333_dp           ! Versuchszeit
MeasuredData(1,1) = 63.5572_dp                 ! R
MeasuredData(1,2) = 10.18449_dp               ! PAA
MeasuredData(1,3) = 26.25831_dp              ! OG
! Datenpunkt 2
MeasuredTime(2) = 9.31667_dp                 ! Versuchszeit
MeasuredData(2,1) = 38.6485_dp               ! R
MeasuredData(2,2) = 12.84417_dp             ! PAA
MeasuredData(2,3) = 48.50733_dp            ! OG
! Datenpunkt 3
MeasuredTime(3) = 13.55_dp                 ! Versuchszeit
MeasuredData(3,1) = 30.79095_dp            ! R
MeasuredData(3,2) = 11.02084_dp           ! PAA
MeasuredData(3,3) = 58.18821_dp          ! OG
! Datenpunkt 4
MeasuredTime(4) = 20.8_dp                 ! Versuchszeit
MeasuredData(4,1) = 23.25561_dp           ! R
MeasuredData(4,2) = 10.73576_dp          ! PAA
MeasuredData(4,3) = 66.00863_dp         ! OG
! Datenpunkt 5
MeasuredTime(5) = 31.16667_dp            ! Versuchszeit
MeasuredData(5,1) = 15.88227_dp          ! R
MeasuredData(5,2) = 3.90351_dp           ! PAA
MeasuredData(5,3) = 80.21422_dp         ! OG
! Datenpunkt 6
!MeasuredTime(6) = 61.06667_dp           ! Versuchszeit
!MeasuredData(6,1) = 12.52484_dp         ! R
!MeasuredData(6,2) = 3.99838_dp         ! PAA
!MeasuredData(6,3) = 83.47678_dp        ! OG

! Berechnung der Werte für R/PAA/OG für jede Versuchszeit mit den aktuellen Werten für
k1 bis k4 sowie M10, M20

k1 = variablen(1)
k2 = variablen(2)
k3 = variablen(3)
k4 = variablen(4)
M10 = variablen(5)
M20 = variablen(6)
DM0 = variablen(7)

```

```

DO i = 1, nData
  time = MeasuredTime(i)

  PAA=
  (PAA0+k2*M10/(k1+k2-k4)+k3*M20/(k3-k4))*exp(-k4*time)-k2*M10/(k1+k2-k4)*exp(-(k1+k2)*t
ime)-k3*M20/(k3-k4)*exp(-k3*time)
  OG = M10+M20+PAA0+OG0 -(M10-k2*M10/(k1+k2-k4))*exp(-(k1+k2)*time) &
    & -(M20-k3*M20/(k3-k4))*exp(-k3*time)
    -(PAA0+k2*M10/(k1+k2-k4)+k3*M20/(k3-k4))*exp(-k4*time)
  M1 = M10*exp(-(k1+k2)*time)
  M2 = M20*exp(-k3*time)
  R = 100.0_dp-PAA-OG

  DM = M1+M2-M10-M20-PAA0-OG0+PAA+OG !soll 0 sein
  ! Aus M3=100-M10-M20-PAA0-OG0 und M3=100-M1-M2-PAA-OG

  ! Kontrolle
  IF(((R .GT. 100._dp).OR.(R .LT. 0._dp)) .OR. &
    & ((PAA .GT. 100._dp).OR.(PAA .LT. 0._dp)) .OR. &
    ((OG .GT. 100._dp).OR.(OG .LT. 0._dp))) THEN

    R = 1000._dp
    PAA = 1000._dp
    OG = 1000._dp

  ! WRITE(*,*) 'no feasible results'

  END IF

  ! R - Berechnung
  CalculatedData(i,1) = R
  ! PAA - Berechnung
  CalculatedData(i,2) = PAA
  ! OG - Berechnung
  CalculatedData(i,3) = OG
  ! OG - Berechnung
  CalculatedData(i,4) = DM

END DO

! Finale Zielfunktion
funcVal = 0._dp

DO i = 1, nData ! Aufsummieren über alle Datenpunkte
  dR2 = ((MeasuredData(i,1) - CalculatedData(i,1))**2
  dPAA2 = ((MeasuredData(i,2) - CalculatedData(i,2))**2
  dOG2 = ((MeasuredData(i,3) - CalculatedData(i,3))**2
  dDM2 = (CalculatedData(i,4))**2
  funcVal = funcVal + dR2 + dPAA2 + dOG2 +dDM2
END DO

```

```
! Finale Zielfunktion (etwas anders)
! DO i = 1, nData ! Aufsummieren über alle Datenpunkte
!   dR2 = ((MeasuredData(i,1) - CalculatedData(i,1))/MeasuredData(i,1))**2._dp
!   dPAA2 = ((MeasuredData(i,2) - CalculatedData(i,2))/MeasuredData(i,2))**2._dp
!   dOG2 = ((MeasuredData(i,3) - CalculatedData(i,3))/MeasuredData(i,3))**2._dp
!   funcVal = funcVal + (dR2 + dPAA2 + dOG2)*REAL(i,dp)**2._dp
! END DO

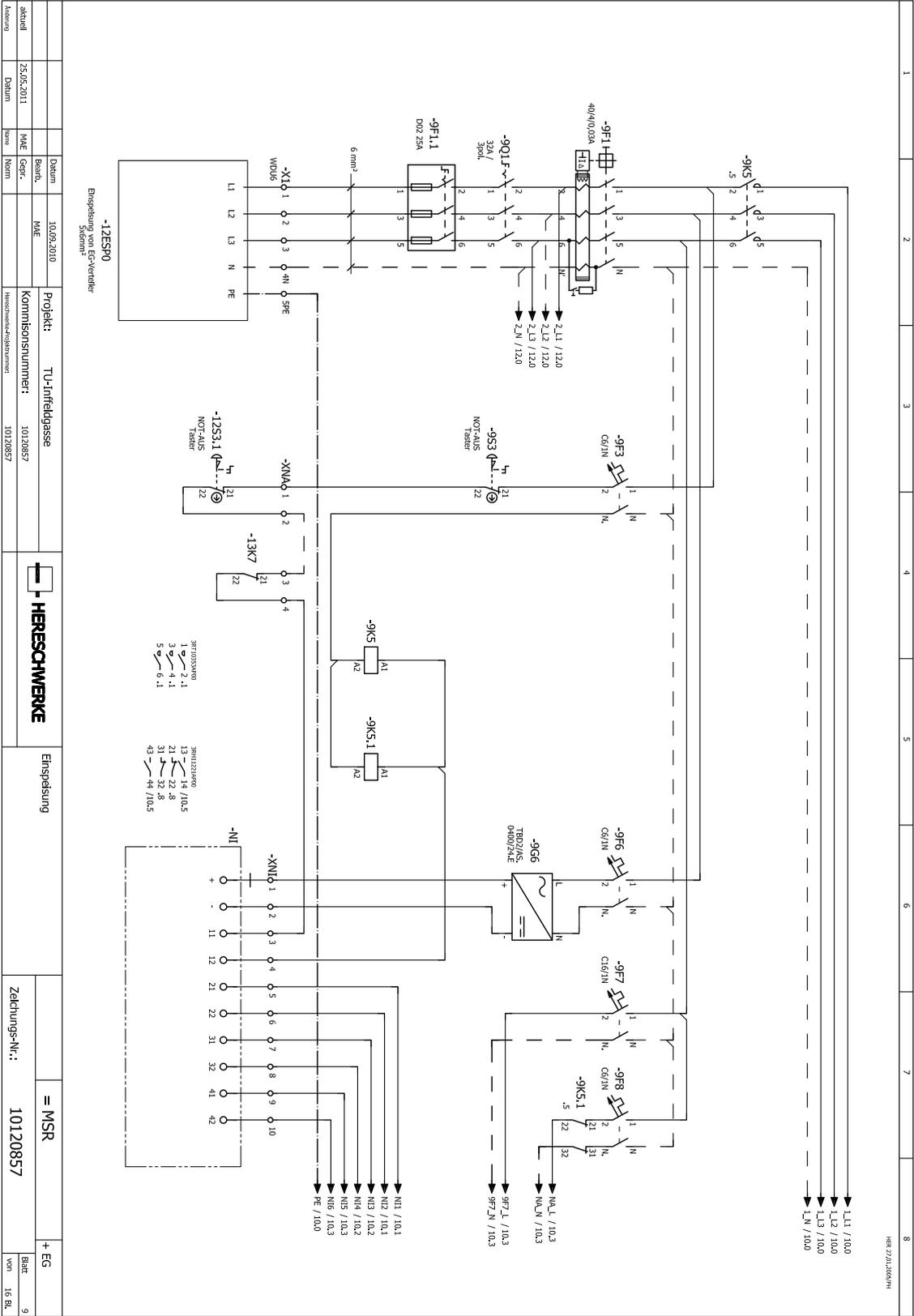
RETURN

END SUBROUTINE fcn
```

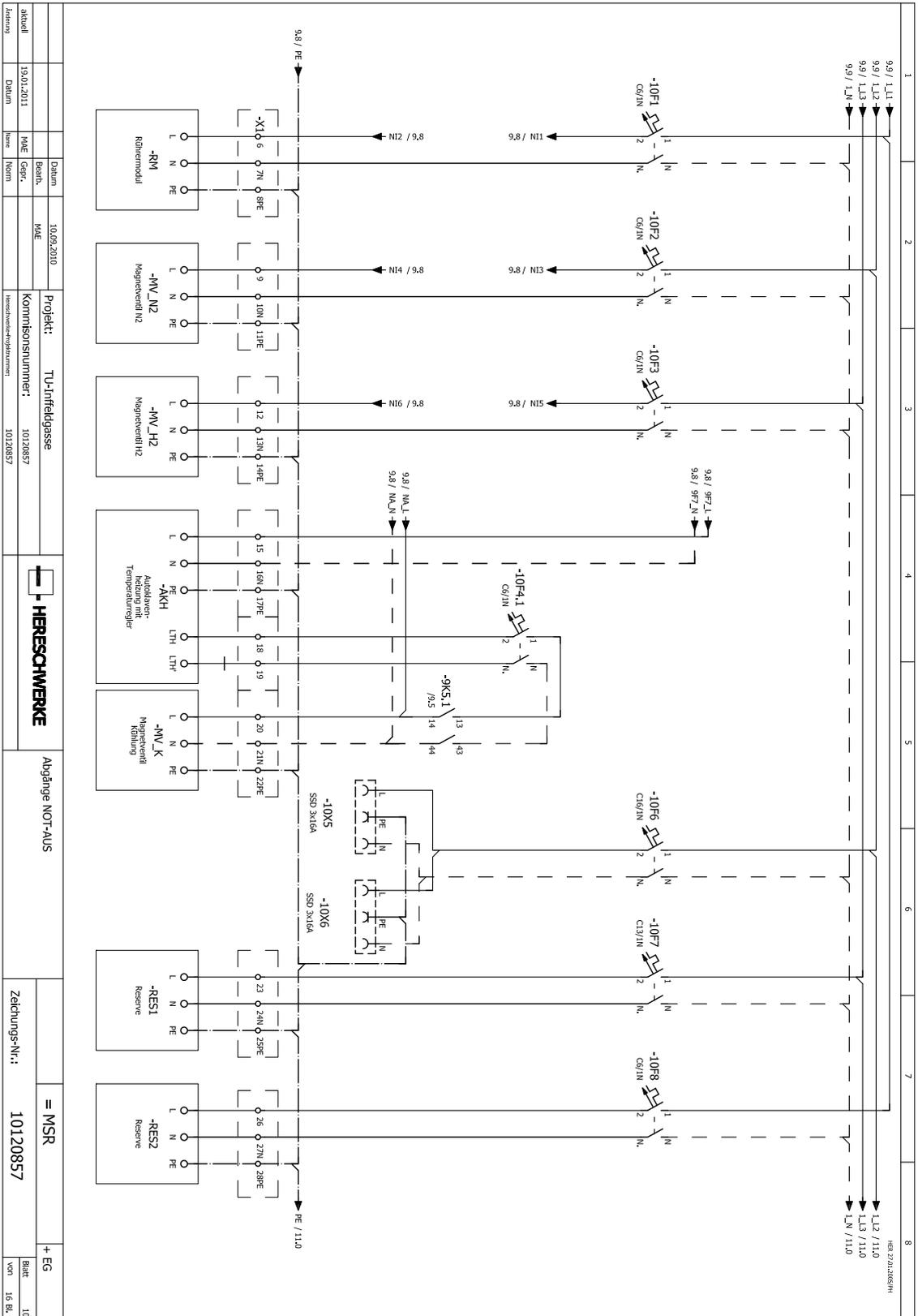
## 8 Schaltplan Versuchsanlage

	1	2	3	4	5	6	7	8																																																																																																																																																
					<p style="text-align: right;">HER 2701.2008PH</p>																																																																																																																																																			
					<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%; text-align: right;">1</td> <td style="width: 5%;"></td> <td style="width: 50%;"></td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">2</td> <td></td> <td>KRAUS CH10 A210 FT2</td> <td>Umrichter 200/100V</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">3</td> <td></td> <td>KRAUS CH10 A210 FT2</td> <td>Umrichter 100/100V</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">3</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL1.1</td> <td>MICROZEC-Alarmindikator 200V</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">4</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL1</td> <td>Friedrichs KQ400</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">5</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL3</td> <td>Friedrichs KQ400</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">6</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL6</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">7</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL7</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">8</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">9</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">10</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">11</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">12</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">13</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">14</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">15</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">16</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">17</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">18</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">19</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">20</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">21</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">22</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">23</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">24</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">25</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">26</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">27</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">28</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">29</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">30</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">31</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">32</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">33</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">34</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> <tr> <td style="text-align: right;">35</td> <td></td> <td>SIEMENS 9PFL8</td> <td>Leistungsschutzschalter C10A1+1N</td> </tr> </table>				1				2		KRAUS CH10 A210 FT2	Umrichter 200/100V	3		KRAUS CH10 A210 FT2	Umrichter 100/100V	3		SIEMENS 9PFL1.1	MICROZEC-Alarmindikator 200V	4		SIEMENS 9PFL1	Friedrichs KQ400	5		SIEMENS 9PFL3	Friedrichs KQ400	6		SIEMENS 9PFL6	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	7		SIEMENS 9PFL7	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	8		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	9		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	10		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	11		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	12		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	13		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	14		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	15		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	16		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	17		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	18		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	19		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	20		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	21		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	22		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	23		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	24		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	25		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	26		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	27		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	28		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	29		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	30		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	31		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	32		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	33		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	34		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N	35		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N
1																																																																																																																																																								
2		KRAUS CH10 A210 FT2	Umrichter 200/100V																																																																																																																																																					
3		KRAUS CH10 A210 FT2	Umrichter 100/100V																																																																																																																																																					
3		SIEMENS 9PFL1.1	MICROZEC-Alarmindikator 200V																																																																																																																																																					
4		SIEMENS 9PFL1	Friedrichs KQ400																																																																																																																																																					
5		SIEMENS 9PFL3	Friedrichs KQ400																																																																																																																																																					
6		SIEMENS 9PFL6	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
7		SIEMENS 9PFL7	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
8		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
9		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
10		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
11		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
12		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
13		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
14		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
15		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
16		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
17		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
18		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
19		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
20		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
21		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
22		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
23		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
24		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
25		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
26		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
27		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
28		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
29		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
30		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
31		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
32		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
33		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
34		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
35		SIEMENS 9PFL8	Leistungsschutzschalter C10A1+1N																																																																																																																																																					
					<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 50%;"></td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>GRUBE</td> <td>Stromversorgung 240V/50Hz</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>KRAUS KC328 T203/01 E</td> <td>Stromschalter 3-pol</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>MEINKE 11011</td> <td>Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>MEINKE 11011</td> <td>Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V</td> </tr> </table>										GRUBE	Stromversorgung 240V/50Hz			KRAUS KC328 T203/01 E	Stromschalter 3-pol			MEINKE 11011	Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V			MEINKE 11011	Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V																																																																																																																												
		GRUBE	Stromversorgung 240V/50Hz																																																																																																																																																					
		KRAUS KC328 T203/01 E	Stromschalter 3-pol																																																																																																																																																					
		MEINKE 11011	Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V																																																																																																																																																					
		MEINKE 11011	Schleifenüberbrücke 3-pol 10A, 230V																																																																																																																																																					
					<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 50%;"></td> <td style="width: 30%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>= MSR</td> <td>+ EG</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Zeichnungs-Nr.:</td> <td>Blatt</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>10120857</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>von 16 Bl.</td> </tr> </table>										= MSR	+ EG			Zeichnungs-Nr.:	Blatt			10120857	8				von 16 Bl.																																																																																																																												
		= MSR	+ EG																																																																																																																																																					
		Zeichnungs-Nr.:	Blatt																																																																																																																																																					
		10120857	8																																																																																																																																																					
			von 16 Bl.																																																																																																																																																					
					<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">Datum</td> <td style="width: 10%;">10.09.2010</td> <td style="width: 10%;">Projekt:</td> <td style="width: 10%;">TU-Infeldgasse</td> <td style="width: 10%;">Aufbauplan</td> <td style="width: 10%;">Installationsverteiler</td> </tr> <tr> <td style="width: 10%;">Name</td> <td style="width: 10%;">MME</td> <td style="width: 10%;">Projektionsnummer:</td> <td style="width: 10%;">10120857</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 10%;">Datum</td> <td style="width: 10%;">13.01.2011</td> <td style="width: 10%;">Name</td> <td style="width: 10%;">Norm</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 10%;">Zustimmung</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;">Hererschwerke-Objektname:</td> <td style="width: 10%;">10120857</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> </table>				Datum	10.09.2010	Projekt:	TU-Infeldgasse	Aufbauplan	Installationsverteiler	Name	MME	Projektionsnummer:	10120857			Datum	13.01.2011	Name	Norm			Zustimmung		Hererschwerke-Objektname:	10120857																																																																																																																										
Datum	10.09.2010	Projekt:	TU-Infeldgasse	Aufbauplan	Installationsverteiler																																																																																																																																																			
Name	MME	Projektionsnummer:	10120857																																																																																																																																																					
Datum	13.01.2011	Name	Norm																																																																																																																																																					
Zustimmung		Hererschwerke-Objektname:	10120857																																																																																																																																																					

# Schaltplan Versuchsanlage

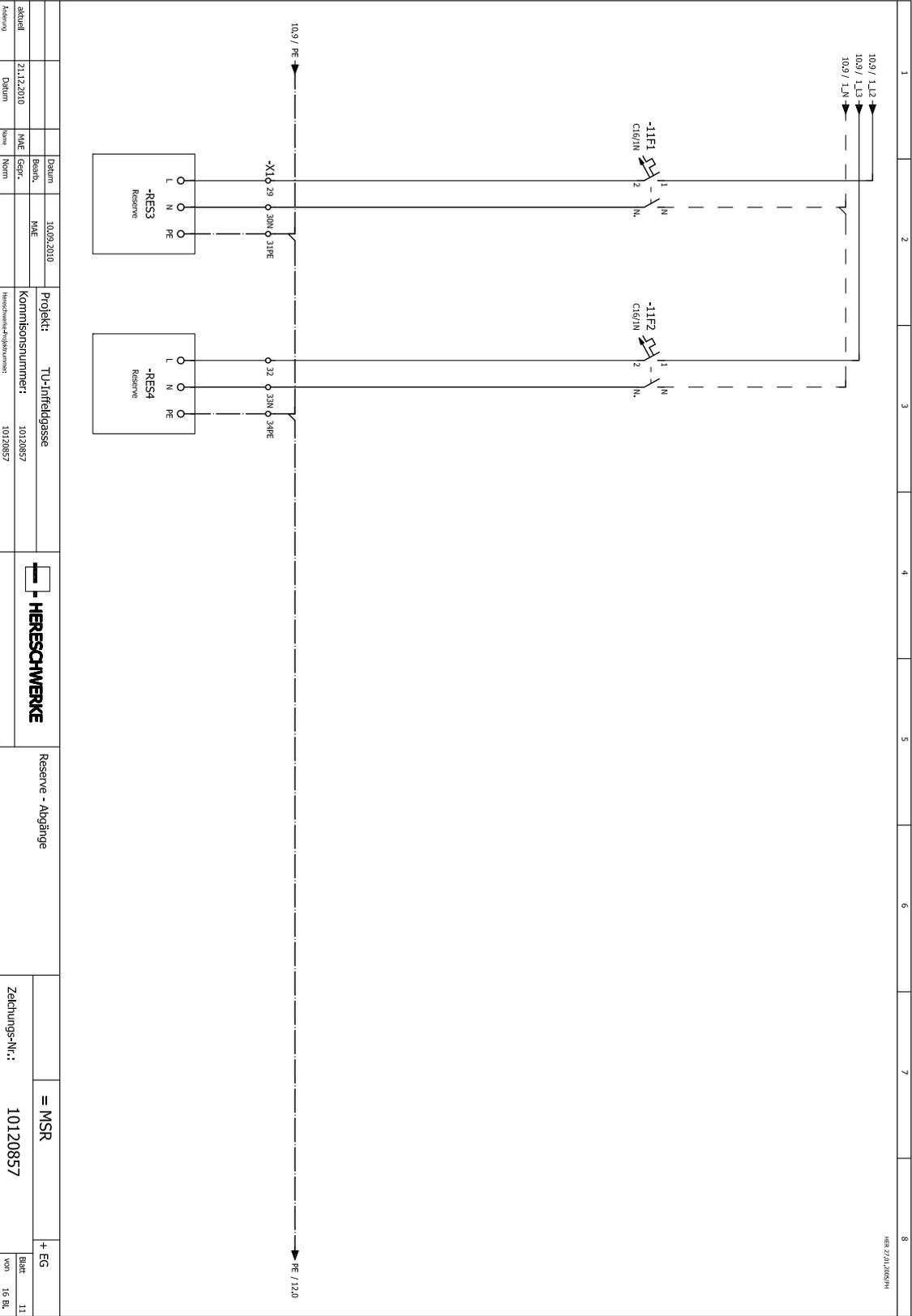


aktuell		Datum		Boord.		MAE		Projekt:		TU-Infriedgasse		Einspeisung		= MSR		+ EG	
25.05.2011		MAE		10.09.2010		10120857		Kommissionsnummer:		10120857		HERSCHWERKE		10120857		Blatt	
Änderung		Name		Norm		Herstellernummer:		10120857		Herzschwerke		Zeilungs-Nr.:		10120857		von	
																16 Bl.	

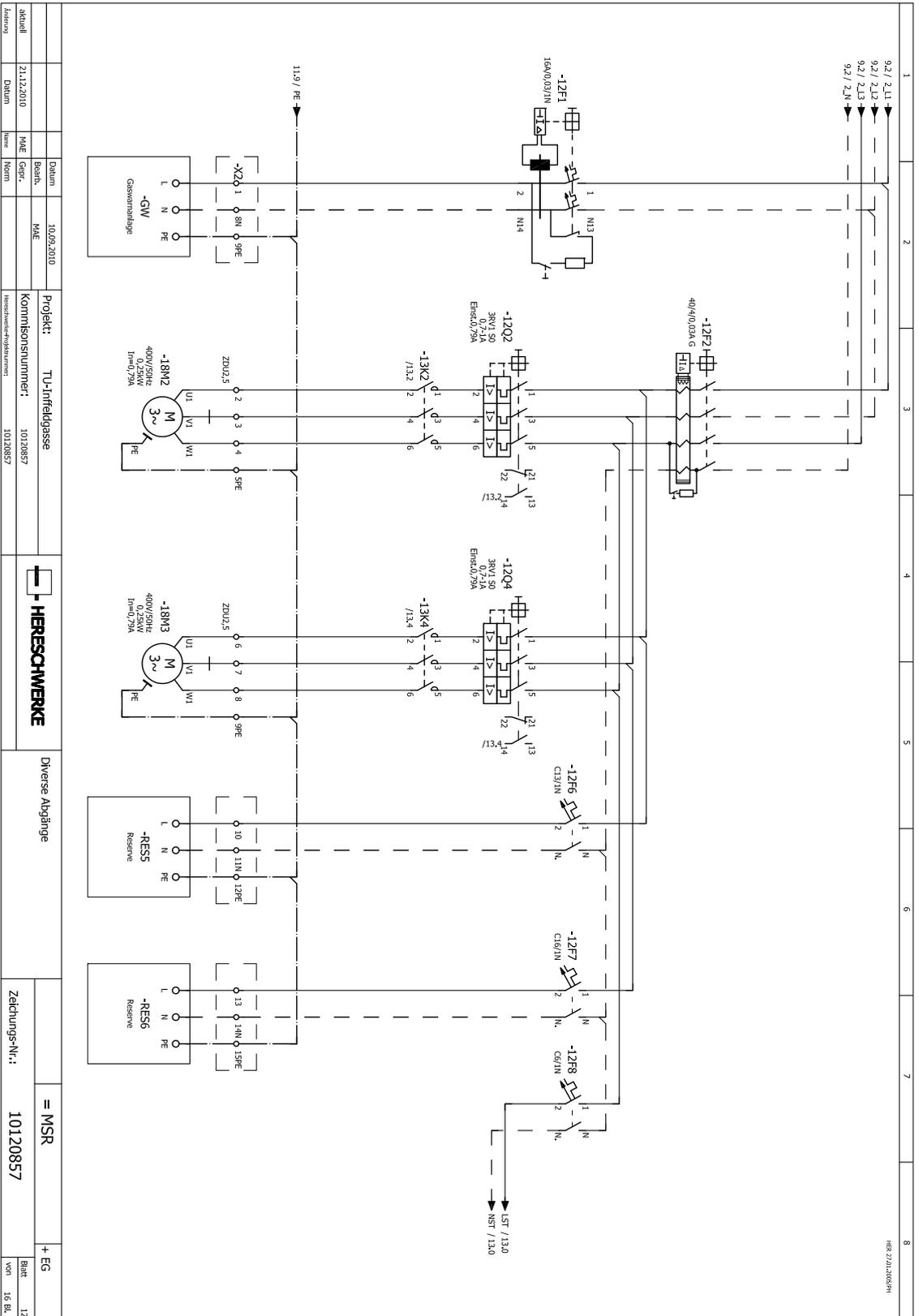


Datum		10.09.2010		Projekt:		TU-Infeldgasse		Abgänge NOT-AUS		= MSR		+ EG	
Bearb.		MAE		Kommissionnummer:		10120857		HERESCHWERKE		Zeichnungs-Nr.:		10120857	
Datum		19.01.2011		Name		HERESCHWERKE/Objektname		10120857		Blatt		10	
Zustimmung		Datum		Name		Norm				von		16 Bl.	

# Schaltplan Versuchsanlage

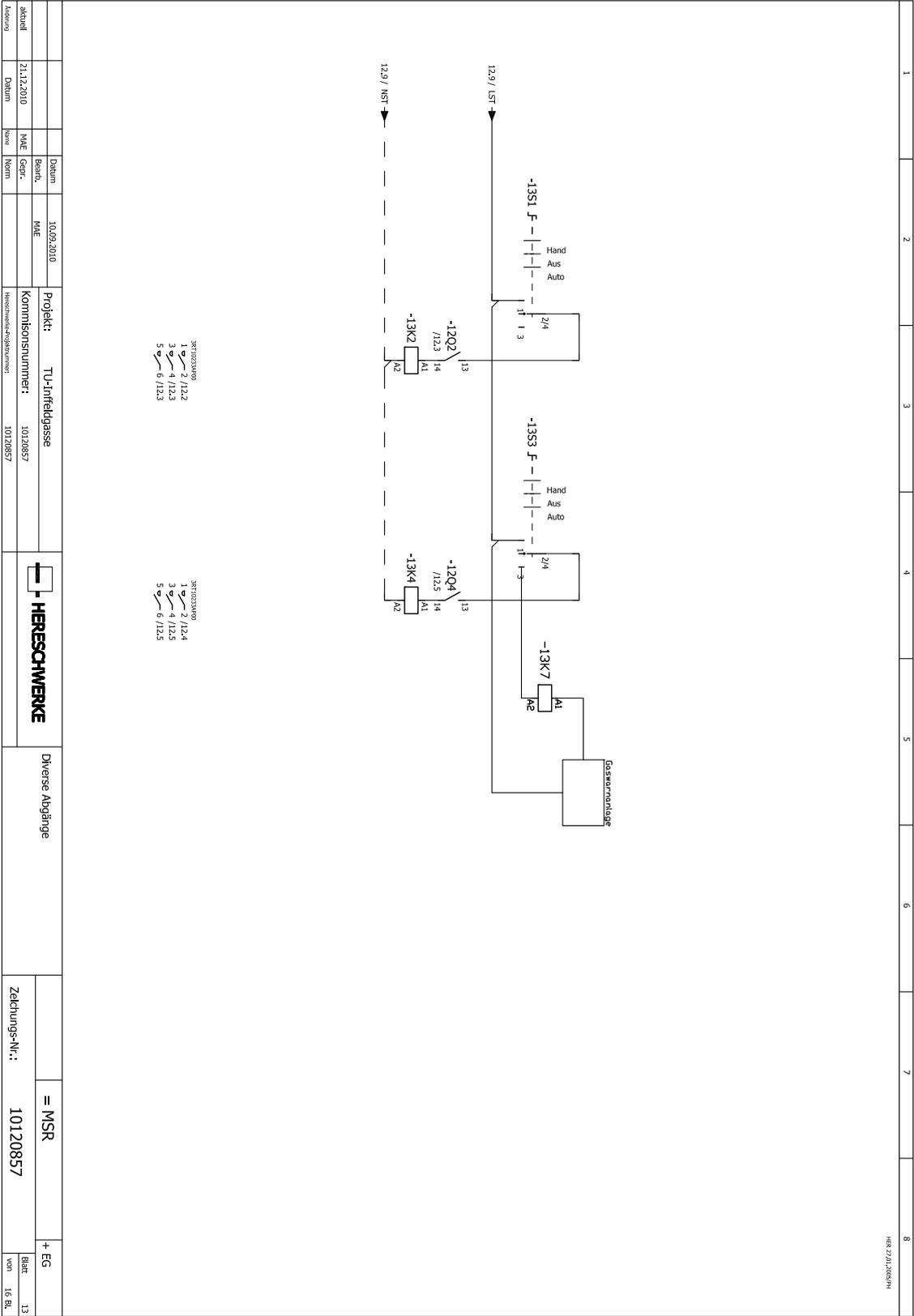


Datum		10.09.2010		Projekt: TU-Infriedgasse		Reserve - Abgange		= MSR		+ EG	
Boards		MAE		Kommissionsnummer: 10120857						Blatt 11	
M/E Gepr.				Hererschwerke-Objektnummer: 10120857						von 16 Bl.	
Datum											
Änderung											
Zielungs-Nr.:											



Datum: 10.09.2010		Projekt: TU-Infriedklasse	
Bearb.: HME		Kompositionsnummer: 10120857	
Gepr.: HME		Hereschwerke-Objektnummer: 10120857	
Datum: 21.12.2010		Hereschwerke-Objektnummer: 10120857	
Zurückführung		Hereschwerke	
Datum: 21.12.2010		Diverse Abgänge	
Datum: 21.12.2010		Zeichnungs-Nr.: 10120857	
Datum: 21.12.2010		= MSR	
Datum: 21.12.2010		+ EG	
Datum: 21.12.2010		Blatt: 12	
Datum: 21.12.2010		von: 16 Bl.	

# Schaltplan Versuchsanlage

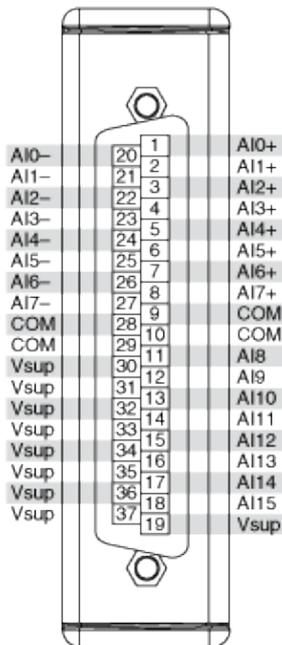


- 38710233400
- 1 12.2
- 2 112.2
- 3 112.3
- 4 112.4
- 5 112.5
- 6 112.6

1		2		3		4		5		6		7		8	
HERSCHWERKE															
Datum		10.09.2010		Projekt:		TU-Infriedgasse		Diverse Abgänge		= MSR		+ EG		Blatt	
21.12.2010		MAE		Kommissionsnummer:		10120857				10120857		13		von 16 Bl.	
Mittl.		Norm		Herstellungsdokumentnummer:		10120857									

## 9 Pinbelegung für die Datenaufzeichnung der Versuchsanlage

Analog-IN von AI0+ bis AI7+ ist für Volteingänge und von AI8 bis AI15 für Stromeingänge reserviert.



AI1+	Pin2	T <sub>Soll</sub> (Btc)	0-10V	0-500 °C
AI2+	Pin3	T <sub>Reaktor</sub> (Btc)	0-10V	0-500 °C
AI8	Pin11	P <sub>Reaktor 1</sub>	4-20mA	0-250 bar
AI9	Pin12	MFM 1	4-20mA	0-0,1 kg/h
AI10	Pin13/32	P <sub>LeitungH2</sub>	4-20mA	0-350 bar
AI11	Pin14	T <sub>Heizung</sub> (Btc)	4-20mA	0-550 °C
AI12	Pin15	P <sub>Gasuhr</sub>	4-20mA	0-1,6 bar
AI13	Pin16	MFM2	4-20mA	0-0,003 kg/h
AI14	Pin17/35	P <sub>Reaktor 2</sub>	4-20mA	0-350 bar
Vsup	Trafo 24VDC (+)			
COM	Trafo 24VDC (-)			