

Dipl.-Ing. Nikolaus Schwaiger

REAKTIONSTECHNISCHE ANALYSE FÜR DIE OPTIMIERUNG DER FLÜSSIGPHASENPYROLYSE

REAKTIONSMECHANISMEN
DER FLÜSSIGPHASENPYROLYSE VON LIGNOCELLULOSE

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technische Universität Graz

in Zusammenarbeit mit BDI–BioEnergy International AG

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Danksagung

Ich möchte jenen danken die mich über den Weg meines Studiums begleitet haben, und die maßgeblich am Gelingen dieses Unterfangens teilhaben.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer, dem Betreuer meiner Dissertation, der mir die Freude an der Forschung näher gebracht hat, den ich immer und zu jeder Zeit um Rat fragen konnte und auf den man sich auch in dunkelster Stunde immer verlassen kann.

Der Firma BDI-BioEnergy International AG für die Bereitstellung eines Umfelds in dem Forschung Spaß macht.

Dem Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, der Technischen Universität Graz, für einen Erfahrungsschatz und Kollegialität, wie sie nicht selbstverständlich ist.

Dem BDI-F&E-Team für den tollen Support.

Herrn Dr. Edgar Ahn für die Chance die er meiner Dissertation gegeben hat.

Dipl.-Ing. Roland Feiner und Dipl.-Ing. Axel Gürlich die in unheimlich kurzer Zeit meine Forschertätigkeit mit großem Fachwissen und Witz bereichert haben.

Herrn Dr. Peter Pucher und Frau Dr. Verena „Chefin“ Witek mit deren Hilfe eigentlich alles besser funktioniert hat.

Frau Angela Pieber, deren fleißige und zielstrebige Art uns oft bereichert hat.

Frau Ing. Kerstin Zahel für die Tatsache, dass man immer alles findet, alle Proben dort sind wo sie hingehören, und dass man das Laborjournal auch lesen kann.

Zu guter Letzt möchte ich noch meiner Mu und meim Dati danken und natürlich meiner McMaus, weil ohne diese das Leben nicht einmal halb so unterhaltsam wär wie's ist.

Getreu,
wie ich die Ansichten aufgefasst,
übergeb ich sie

(Joseph Kyselak)

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, am

.....

(Unterschrift)

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.

.....

date

.....

(signature)

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Einleitung	2
3	Resources für flüssige Energieträger	- 4 -
3.1	Fossile Rohstoffe für flüssige Energieträger	- 4 -
3.1.1	Erdöl	- 4 -
3.1.2	Kohle	- 8 -
3.1.3	Erdgas	- 14 -
3.2	Biogene Rohstoffe für flüssige Energieträger	- 15 -
3.2.1	Fette	- 16 -
3.2.2	Kohlenhydrate und Lignin	- 17 -
4	Verflüssigungsverfahren	- 29 -
4.1	Pyrolyse	- 29 -
4.1.1	Reaktortypen	- 30 -
4.1.2	Temperaturbereich, Verweilzeit und Aufheizrate	- 32 -
4.1.1	Produkte	- 34 -
4.1.2	Biomassen	- 39 -
4.2	Vergasen und Fischer-Tropsch Reaktion	- 41 -
4.3	Kohle Direktverflüssigung	- 43 -
5	Grundlagen	- 45 -
5.1	Analytische Messsysteme	- 45 -
5.1.1	Gaschromatographische Analysen	- 45 -
5.1.2	Spektroskopische Methoden	- 47 -
5.1.3	Elektronenmikroskopie	- 48 -
5.1.4	Gelpermeationschromatographie	- 49 -
5.1.5	Elementaranalyse	- 50 -
5.1.6	Dichtemessung	- 50 -
5.1.7	Potentiometrische Säure-Basen Titration	- 51 -
5.1.8	Wasserbestimmung nach Karl Fischer	- 51 -
5.1.9	Bestimmung der bei 20°C nicht kondensierbaren Gase	- 52 -
		-
5.1.10	Beschleuniger Massenspektrometrie	- 54 -
5.2	Thermodynamische Grundlagen	- 55 -

5.2.1	Bestimmung der Reaktionsenthalpie durch Energiebilanz und Modellierung	55 -
5.2.2	Bestimmung der Reaktionsenthalpie über die Verbrennungsenthalpie	60 -
6	Experimenteller Teil	62 -
6.1	Reaktorkonstruktion	62 -
6.2	Versuchsaufbau	63 -
6.2.1	Wärmeträgermedium	65 -
6.3	Versuchsdurchführung	67 -
7	Biomasse Abbau bei 350°C	70 -
7.1	Pyrolyse von Fichtenholz bei 350°C	70 -
7.1.1	Massenbilanz	71 -
7.1.2	Komponenten der bei 20°C nicht kondensierbaren Gase . - 71 -	
7.1.3	Flüssige Produkte-WPH	73 -
7.1.4	Fester Rückstand	81 -
7.1.5	Reaktionsenthalpie	86 -
7.2	Glucose	88 -
7.2.1	Massenbilanz	88 -
7.2.2	Flüssige Produkte-WPH	90 -
7.2.3	Fester Rückstand	91 -
7.3	Zellulose	92 -
7.3.1	Massenbilanz	92 -
7.3.2	Flüssige Produkte-WPH	93 -
7.3.3	Fester Rückstand	95 -
7.4	Hemizellulose	95 -
7.4.1	Massenbilanz	96 -
7.4.2	Flüssige Produkte-WPH	98 -
7.4.3	Fester Rückstand	99 -
7.5	Lignin	99 -
7.5.1	Massenbilanz	100 -
7.5.2	Flüssige Produkte-WPH und Teer	101 -
7.5.3	Der feste Rückstand	103 -

7.6	Simulation der Flüssigphasenpyrolyse aus den Komponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin	- 103 -
8	Einfluss von Reaktionsparametern auf die Flüssigphasenpyrolyse	- 106 -
8.1	Einfluss der Korngröße auf die Flüssigphasen-pyrolyse .	- 106 -
8.1.1	Vorbereitung der Biomasse.....	- 106 -
8.1.2	Massenbilanz	- 107 -
8.1.3	Flüssige Produkte WPH.....	- 108 -
8.1.4	Fester Rückstand	- 110 -
8.2	Einfluss der Temperatur auf die Flüssigphasenpyrolyse .	- 111 -
8.2.1	Massenbilanz	- 111 -
8.2.2	Flüssige Produkte WPH.....	- 112 -
8.2.3	Fester Rückstand	- 114 -
9	Kinetik des Biomasseabbaus	- 115 -
9.1	Versuchsaufbau und Bestimmung der flüssigen Produkte abhängig von der Zeit	- 115 -
9.1.1	Ergebnisse	- 118 -
9.2	Versuchsaufbau und Beobachtung des festen Rückstands abhängig von der Zeit	- 124 -
10	Wechselwirkung der Biomasse und der Produkte der Biomasse mit dem Trägeröl.....	- 140 -
10.1	Verhalten des Trägeröls bei Standard-versuchen	- 140 -
10.1.1	Das Trägeröl im Reaktor	- 141 -
10.1.2	Geschlepptes Trägeröl	- 141 -
10.1.3	Bei 20°C nicht kondensierbare Trägeröldegradationsprodukte	- 142 -
10.1.4	Bei 20°C kondensierbare Trägeröldegradations-produkte	- 143 -
10.2	Löslichkeit biogener Stoffe im geschleppten Trägeröl ..	- 146 -
11	Zusammenfassung	- 149 -
12	Nachwort.....	- 153 -
13	Anhang	- 154 -
13.1	Kurzschreibweise	- 154 -
13.2	Nomenklatur	- 156 -

13.3	Literaturverzeichnis	- 158 -
13.4	Abbildungsverzeichnis	- 165 -
13.5	Tabellenverzeichnis	- 172 -
13.6	Externe Analysenberichte	- 175 -
13.7	Reaktorkonstruktionszeichnungen	- 183 -

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Fachzeitschriften:

N. Schwaiger R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröettner, Matthäus Siebenhofer
Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood
In: Bioenergy Research DOI: 10.1007/s12155-011-9132-8

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Feste und flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse. In: Chemie Ingenieur Technik 82 (2010) Nr. 9, S. 1566.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte. In: Chemie Ingenieur Technik 81 (2009), Nr. 8, S. 1050.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:
Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte. In: Tagungshandbuch Jahrestreffen Reaktionstechnik (2010), S. 75.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:
Thermische Biomassedegradation. In: Chemie Ingenieur Technik (2010).

Konferenzbeitrag:

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Liquid and Solid Products of Liquid-Phase Pyrolysis. In: AIChE Annual Meeting 2010, Conference proceedings (2010), CD.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis. In: AIChE Annual Meeting 2009, Conference proceedings (2009), CD.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:
Process Design Data for Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock. In: AIChE Annual Meeting 2010, Conference proceedings (2010), CD.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:
Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock. In: AIChE Annual Meeting 2009, Conference proceedings (2009), CD.

Vorträge bei wissenschaftlichen Veranstaltungen:

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis. AIChE Annual Meeting, Nashville, USA, 8.-13. November 2009.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Prag, 28. August - 01. September 2010.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Feste und flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse. ProcessNet Jahrestagung, Aachen, 21.-23. September 2010.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Liquid and Solid Products of Liquid-Phase Pyrolysis. AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA, 7.-12. November 2010.

N. Schwaiger, K. Zahel, A. Pieber, R. Feiner, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, H. Schroettner, M. Siebenhofer,
Formation of Liquid and Solid Products of Liquid Phase Pyrolysis.
45 IPC, Bratislava, Slovakei, 13 Juni 2011

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:
Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock. AIChE Annual Meeting, Nashville, USA, 8.-13. November 2009.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:
Process Design Data for Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock. AIChE Annual Meeting, Salt Lake City, USA, 7.-12. November 2010.

Posterpräsentationen:

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer
Feste und flüssige Produkte der Flüssigphasen-Pyrolyse
Minisymposium Verfahrenstechnik 6, 7. Juni (2010)

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte. ProcessNet Jahrestagung,
Mannheim, 8.-10. September 2009.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer:
Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte. 5. Minisymposium der
Verfahrenstechnik, Wien, 24.-25. Juni 2009.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:
Thermische Biomassedegradation. ProcessNet Jahrestreffen
Reaktionstechnik, Würzburg, 10.-12. Mai 2010.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:
Process Design Data for Biomass degradation, 13th Conference on
Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving
and Pollution Reduction (PRES2010), Prag, 28. August - 01.
September 2010.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:
Thermische Biomassedegradation. ProcessNet Jahrestagung,
Aachen, 21.-23. September 2010.

Webinars

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer
Liquid Product of Liquid Phase-Pyrolysis, In: ChemE on Demand,
Provided by AIChE 10. Februar 2010,

Kurzfassung

Aufgrund der mannigfaltigen Art und der großen Verfügbarkeit wird von biogenen Materialien auf der Basis von Lignocellulose ein signifikanter Beitrag zur Erzeugung von flüssigen und festen Energieträgern mit höherer Energiedichte erwartet. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Abbaueigenschaften für die Reaktionstechnik der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz untersucht.

Es werden die maßgeblichen Faktoren der Reaktionstechnik, Temperatur und Korngröße, in Wechselwirkung mit der Biomasse und den drei Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin untersucht.

Es wird der Abbauprozess von Biomasse, ebenso wie der Einzelkomponenten, hinsichtlich der festen und flüssigen Produkte dargestellt und verglichen. Ebenso wird die Wechselwirkung der Biomasse, der Abbauprodukte der Biomasse und des Wärmeträgers und dessen Degradationsprodukten analysiert.

Thermodynamik und Kinetik sollen Aufschluss über den Energiehaushalt und die Produktbildungsgeschwindigkeit geben.

Abstract

Ligno-cellulosic feed is expected to contribute significantly to production of liquid and solid high energy density combustibles in future, because of the quantity and the variety of feed material.

The aim of the project is the production of high quality Biochar and a liquid energy carrier. Therefore the pyrolytic degradation properties with the heat carrier and interactions of wood and its building blocks cellulose, hemicellulose and lignin during liquid phase pyrolysis are investigated.

The interaction between heat carrier, heat carrier degradation products, biomass and biomass products in the liquid phase, vapor phase and solid phase is subject of investigation. Degradation processes and product formation processes of solid and liquid phase reactions are analyzed.

Thermodynamic and kinetic experiments are performed to determine energy balances and product formation rate.

1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Analyse und Klärung wie Fichtenholz und n-Alkane bei der Flüssigphasenpyrolyse im Bereich von 350-390°C wechselwirken. Dabei sollen möglichst wenige Sekundärreaktionen durch augenblickliche Produktentnahme ausgelöst werden und somit die direkten Mechanismen im Wechselspiel zwischen biogenen und fossilen Reaktionsteilnehmern isoliert werden.

Als erster Schritt wird eine Laboranlage zur Flüssigphasenpyrolyse ausgelegt, konstruiert und in Betrieb genommen. Mit dieser Anlage wird das Verhalten von Fichtenholz und seinen Einzelkomponenten Hemizellulose, Zellulose und Lignin in der Flüssigphasenpyrolyse untersucht und interpretiert.

Danach wird die Wechselwirkung von Fichtenholz und n-Alkanen abhängig von Korngröße und Temperatur untersucht. Durch instantane Probenahme und Reaktionsabbruch soll das zeitaufgelöste Verhalten der festen Biomasse und des Rückstands geklärt werden. Mit der Bestimmung der Reaktionskinetik und der Thermodynamik soll die Umwandlungsgeschwindigkeit und der dafür nötige Energiebedarf festgestellt werden.

Diese Mechanismenklärung erfordert einen sehr hohen instrumentell-analytischen Aufwand. Analyseroutinen können zum Teil nur aus analogen Anwendungen abgeleitet werden, da die Flüssigphasenpyrolyse in der Fachliteratur kaum existiert. Herausforderung dieser Arbeit ist daher auch, die weißen Flächen in der Landkarte der Flüssigphasenpyrolyse zumindest teilweise kleiner zu machen.

2 Einleitung

43 Jahre nach der Gründung des „Club of Rome“ und 39 Jahre nach der Publikation von „The End of Growth“ ist der Peak Oil in greifbare Nähe gerückt [1, 2], welcher beispielsweise in Norwegen schon erreicht sein könnte [3]. Die Schlagwörter unserer Zeit sind Nachhaltigkeit, Ressourcenschonung und von Menschen verursachter Klimawandel. Die beiden ersten sollten Dogma jeder Zivilisation sein, aber beim letzteren sind sich auch die besten Experten nicht einig. [4, 5]. Nicht erst beim Ölpreishoch am Ende des ersten Jahrzehnts des dritten Jahrtausends wurde Europa seine Abhängigkeit von äußerst endlichen Ressourcen, importiert aus fernen Ländern, in der Hand meist zwielichtiger Potentaten, wieder vor Augen geführt. Mit dem Wissen, dass 30% des Energieverbrauchs der Europäischen Union für die Mobilität aufgewendet wird und 98% dieser Energie nicht aus nachhaltigen Quellen kommt, [6] hat sich die Europäische Union mit der Europäischen Richtlinie 2009/28/EC ehrgeizige Ziele hinsichtlich der Nachhaltigkeit gesteckt [7]. Dabei sollen die Treibhausgasemissionen bis 2020 um 20% gesenkt und der Anteil der erneuerbaren Kraftstoffe auf 10% angehoben werden. Die Ziele der Europäischen Union haben, als einer der größten Wirtschaftsräume der Erde, weltweite Auswirkungen. Das Streben westlicher orientierter Staaten nach Mobilität, die zu einem großen Teil durch den Strassenverkehr gewährleistet wird, und die Gier der Autoindustrie nach Möglichkeiten der Schaffung von nachhaltiger Mobilität [8, 9], schaffen einen riesigen Markt für möglichst nachhaltige erneuerbare Energieträger. Beschleunigt wird die Suche nach partiellen Substitutionsmöglichkeiten für Erdöl durch den, nach der globalen Wirtschaftskrise, wieder steil ansteigenden Ölpreis, wie er in Abbildung 1 gezeigt wird. Um den globalen Wettbewerb um Rohstoffe und Ressourcen noch weiter anzukurbeln, steigt in den BRIC-Staaten (Brasilien, Russland, Indien und China) die Wirtschaftsleistung rasant [10]. Dieses Szenario ebnet den Weg für kleine international tätige Technologiefirmen wie die BDI-BioEnergy International AG, die den Anspruch erhebt „Markt- und Technologieführer für den Bau von maßgeschneiderten schlüsselfertigen BioDiesel-Anlagen“ zu sein [11]. In diesem Zusammenhang und um ihr Produktportfolio und damit die Marktführerschaft auszubauen, hat BDI - BioEnergy International AG zusammen mit der Firma Lignosol Ges. m. b. H ein BtL (Biomass to Liquid) Vorhaben gestartet. Im Rahmen eines von der österreichischen Forschungs Förderungsgesellschaft geförderten

Projektes, mit dem Akronym LAB4BTL, wurde diese Dissertation auf dem Gebiet der Flüssigphasenpyrolyse durchgeführt. In diesem Projekt soll mit sehr einfachen reaktionstechnischen Maßnahmen der Sauerstoffgehalt in biogenen Rohstoffen gesenkt und dieses Material soweit wie möglich verflüssigt werden, um dann die weiter nötigen Schritte in Richtung Treibstoffherstellung durchzuführen.



Abbildung 1: Ölpreischart für die Rohölsorte Brent in US Dollar vom 15.02.2010 [12]

3 Ressourcen für flüssige Energieträger

Es werden Ressourcen, die zwischen -30 und +200°C flüssige Energieträger bereitstellen können, beschrieben. Gerade diesem Temperaturbereich fällt auf der Erde die größte Bedeutung, hinsichtlich der Verwertung in Verbrennungsmotoren, zu. Zur Erzeugung dieser flüssigen Energieträger soll die Flüssigphasenpyrolyse einen großen Beitrag leisten. Es wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten verflüssigbaren fossilen und biogenen Rohstoffe gegeben.

3.1 Fossile Rohstoffe für flüssige Energieträger

Der Betrieb von Otto- und Diesel-Motoren und auch der von Flugzeugturbinen wird kurz- und mittelfristig großteils durch flüssige fossile Energieträger gewährleistet werden. Die Ursprünge dieser fossilen flüssigen Energieträger werden im Abschnitt Fossile Rohstoffe für flüssige Energieträger dargestellt. Zusätzlich werden fossile feste und gasförmige Energieträger, die nach dem Stand der Technik verflüssigbar sind, beschrieben.

3.1.1 Erdöl

Erdöl ist die wichtigste Ressource des gesamten Erdballs. Jedoch sind Produzenten und Hauptabnehmer geographisch meist sehr weit voneinander entfernt. Tabelle 1 zeigt den Grund des hohen Anteils der OPEC-Mitglieder (Organisation of Petroleum Exporting Countries) im nahen und mittleren Osten.

Tabelle 1: Aufteilung der Erdölreserven weltweit [11]

Region	[%]
mittlerer Osten	65
Südamerika	9
Nordamerika	5
Westeuropa	2
Restl. Welt	19

Den Angaben der OPEC folgend waren am Beginn der 1980er Jahre 1,7 Milliarden Barrel förderbar. Derzeit gelten 1,3 Milliarden Barrel als unter wirtschaftlichen Bedingungen förderbar [13]. Das heißt die noch verfügbaren Reserven werden immer wieder durch neu Explorationen erweitert.

Bei einem Rohölverbrauch, gerechnet wie vor der Wirtschaftskrise in den Jahren 2008/09, sind die Reserven an Rohöl für etwas mehr als 43 Jahre. Diese Schätzung gilt nur bei konstantem Verbrauch und ohne Exploration von neuen Ölfeldern [14]. Erdöl selbst ist ein Oberbegriff für „organische Komponenten in einem Reservoir“. Es wird in zwei Kategorien unterteilt. Die erste ist „Naphthen oder Asphalt basierendes Rohöl“ in oberflächennahen Lagerstätten. Die zweite Kategorie ist „auf Paraffin basierendes Rohöl“ in tiefen Erdölfeldern. Zusätzlich zu diesen Eigenschaften gibt es noch „süße“ Rohölsorten mit wenig Schwefelgehalt und solche mit höheren Anteilen [15].

Tabelle 2: Zusammensetzung regional unterschiedlicher Ölsorten [16]

Rohölsorte und Herkunft	Gas und LPG¹	Benzin	Kerosin	Gasöle	Atmosphärischer Rückstand
[v%]	[v%]	[v%]	[v%]	[v%]	[v%]
Nigeria light, Nigeria	3,0	26,0	14,5	27,5	29,0
Ekofisk, Norwegen	3,5	31,0	13,5	21,5	30,5
Forties, Groß Britannien	4,0	22,5	12,0	22,0	39,5
Arabian light, Saudi Arabien	1,5	20,5	12,0	21,0	45,0
Alaska, Vereinigte Staaten	0,5	13,5	11,5	21,5	53,0
Tia Juana, Venezuela	-	1,5	3,5	14,5	80,5

Darüber hinaus gibt es in der Zusammensetzung regionale Unterschiede, die Tabelle 2 verdeutlicht. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung gestaltet sich der Raffinationsprozess unterschiedlich aufwändig und das wiederum wirkt sich auf den Preis der Produkte aus. Da die organische Chemie der verschiedenen Rohöle sehr komplex ist, werden für die Charakterisierung der Rohöle physikalische Eigenschaften herangezogen. Selbst die charakteristischen Eigenschaften der Produkte werden über physikalische Kennzahlen wie die Cetanzahl, Flash Point und Cloud Point bestimmt [17]. Ebenso komplex wie die Zusammensetzung des Erdöls ist auch seine Verarbeitung in der Raffinerie. In Abbildung 2

¹ Liquefied Petrol Gas wird im Abschnitt Erdgas genauer behandelt.

wird nur der erste Schritt der Rohölaufbereitung mit den mannigfaltigen Produkten gezeigt.

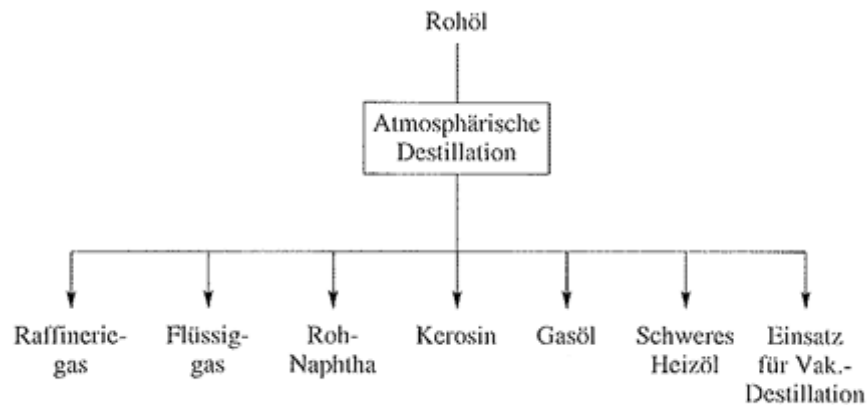


Abbildung 2: Aufspaltung des Rohöls nach der atmosphärischen Destillation in der Raffinerie [18]

Die nachfolgenden Arbeitsschritte würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Darüber hinaus ist die Massenverteilung des Rohöls der in Abbildung 2 gezeigten Produkte vom geographischen und geologischen Ursprung geprägt. Die Norwegische Nordseeölsorte mit einem „Straightrun Benzinanteil“ (Benzin das direkt bei der Destillation gewonnen wird) von 31% ist leichter zu verarbeiten und dadurch teurer, als ein sowohl schwer raffinierbares als auch schwer definierbares Rohöl aus Venezuela.

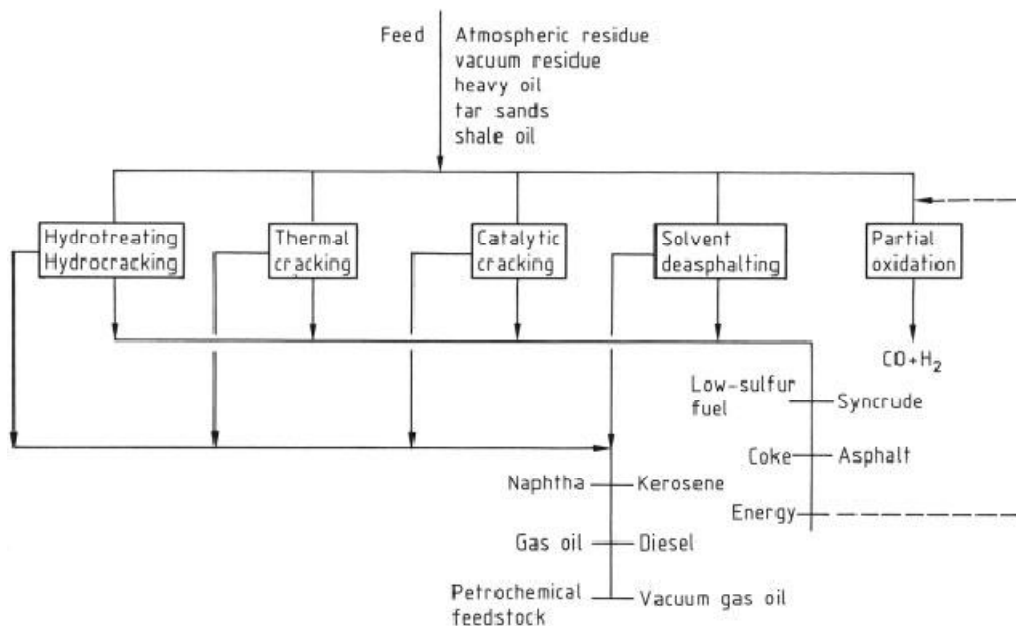


Abbildung 3: Aufarbeitung des Rückstands der Destillation bei Atmosphären Druck in einer Raffinerie [16]

Im Folgenden werden nach "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" [16] die weiteren Schritte der Aufarbeitung des atmosphärischen Rückstands, wie in Abbildung 3 gezeigt, zusammengefasst. Es muss angemerkt werden, dass diese Verfahrensschritte für Rückstände und Destillate aus der Vakuum Gasanlage und auch für Rohstoffe aus der Ölschiefergewinnung anwendbar sind.

• **Thermisches Cracken**

Im Thermischen Cracker werden die Rückstände aus einer Erdölraffinerie aufgearbeitet. Das Ziel des thermischen Cracken ist die Verringerung des Kohlerückstands bei gleichzeitiger Erhöhung der Kohlequalität. Dabei werden organische Verbindungen bei hohen Temperaturen zwischen 460 und 600°C verarbeitet um die gewünschten Crackprodukte zu gewinnen.

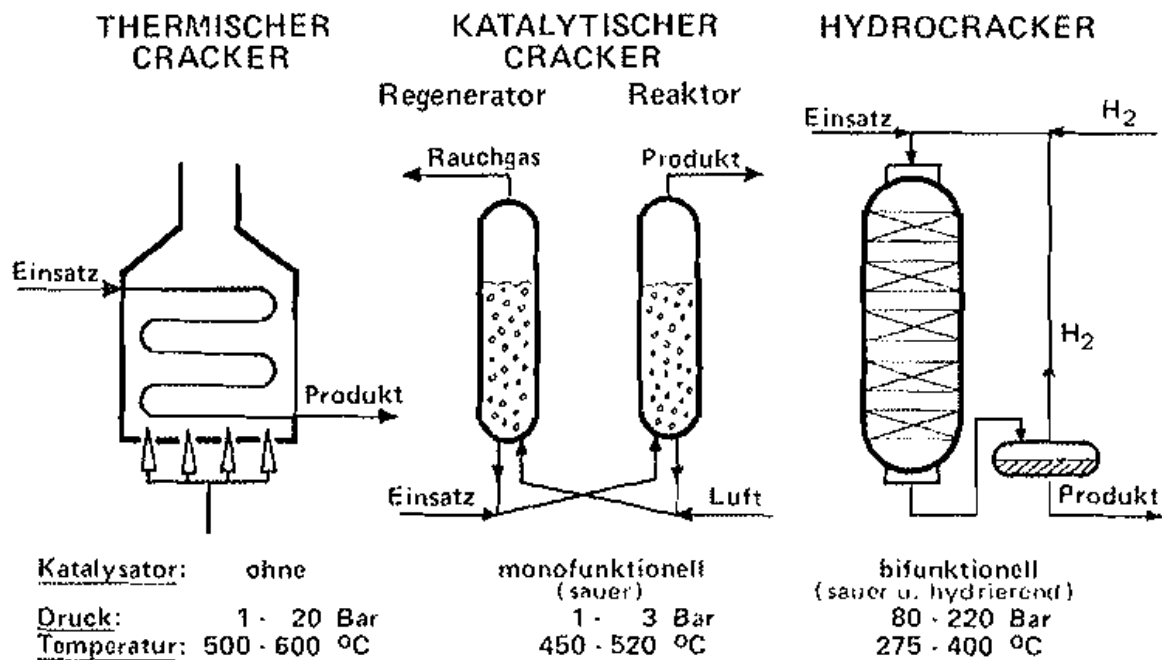


Abbildung 4: Unitoperations in einer Erdölraffinerie um Raffinationsprodukte zu verarbeiten[19]

• **Catalytic Cracking/ Fluidized bed Catalytic Cracking (FCC)**

„Catalytic Cracking“ und das heute wesentlich verbreiterten FCC (Fluid Catalytic Cracking) zielt auf die Spaltung langer Kohlenwasserstoffketten in kürzere ab, wobei die Bildung von zu kurzen Ketten (C₁ und C₂) vermieden werden soll. Bei diesen Prozessen werden verschiedenste Katalysatoren verwendet, sehr häufig finden sich darunter ZSM-5 und Typ Y Zeolithe [20].

- **Hydrotreating und Hydrocracking**

Es werden im Vergleich zum FCC „milde“ Reaktionsbedingungen angewandt (3 megaPa und zwischen 320-450°C [21]). Es wird in diesem Prozessschritt der Schwefelgehalt verringert und das H zu C Verhältnis erhöht. Diese Verfahren dient der Steigerung der Ausbeute für die Benzin-, Kerosin- und Dieselfraktion [16].

3.1.2 Kohle

Heute würde niemand mehr eine transnationale Gemeinschaft für Kohle und Stahl gründen, obwohl auch heute Kohle als wichtigster Energieträger bei der Stahlerzeugung gilt [22]. Vor allem Braunkohle hat mit ihrem hohen Schwefelgehalt maßgeblich zum Phänomen des sauren Regens beigetragen. Aus Westeuropas und Nordamerikas Industrieregionen ist dieser durch Rauchgasentschwefelung bei Kohlekraftwerken und durch entschwefelten Autotreibstoff größtenteils verschwunden.

Tabelle 3: Aufteilung der gesicherten Vorkommen von Kohle in [w%] nach Regionen [16]

Region	[w%]
USA	38
China	14
Westeuropa	7
Afrika	7
GUS	5

An Kohle haftet das Image der „schmutzigsten“ fossilen Energiequelle. Der „Vorrat an Kohle auf der Erde wird auf über 10 Bio. t geschätzt. Diese Vorräte würden bei laufender Wachstumsrate noch 250 Jahre reichen“ [23]. 1999 wurden die sicheren Steinkohlevorräte auf 487 Mrd. t SKE (Steinkohleeinheiten) beziffert. Im selben Jahr wurden 2,4 Mrd. t SKE gefördert, 17% davon in China und 24% in den USA [18]. Der Rohstoff Kohle ist nicht wie Erdöl auf wenige Regionen verteilt, sondern wird auf der ganzen Welt abgebaut.

Kohle kann man nach ihrer erdgeschichtlichen Entstehung zuordnen. Die Vorkommen nennt man Flöze, die Durchmesser von einigen

Zentimetern bis zu über 100 m erreichen können. Abgebaut wird Kohle im Tag- oder Untertagebergbau [24].

Tabelle 4: Kohlebrennstoffe geordnet nach dem Brennwert. [25]

Kohlensorte	Brennwert [MJ/kg)
Anthrazit	33,5-34,8
Steinkohle	29,3-35,2
Braunkohlenbriketts	20,9-21,4
Torf	13,8-16,3

Kohle kann nach den verschiedenen Inkohlungsgraden klassifiziert werden. Diese finden sich direkt in den Heizwerten wieder, da dieser mit dem Kohlenstoffgehalt korreliert.

Bei der Angabe des Energieinhalts in Tabelle 4 für raffinierte Braunkohle ist zu beachten, dass taubes Gestein und Wasser bereits abgetrennt wurden. In Abbildung 5 wird Kohle durch das Kohlenstoff zu Wasserstoffverhältnis in verschiedene Kategorien eingeteilt. Kohle zeigt aufgrund der verschiedenen Inkohlungsstadien ein breites Spektrum im Kohlenstoff zu Wasserstoffverhältnis von 0,5 bis 1,1. Erwähnenswert ist auch der Vergleich mit anderen Kohlenwasserstoffen. Auf der einen Seite steht das Extremum Methan mit einem H zu C Verhältnis von vier zu eins, auf der andern Seite das „unendlich lange“ Alkan mit einem Verhältnis von zwei zu eins.

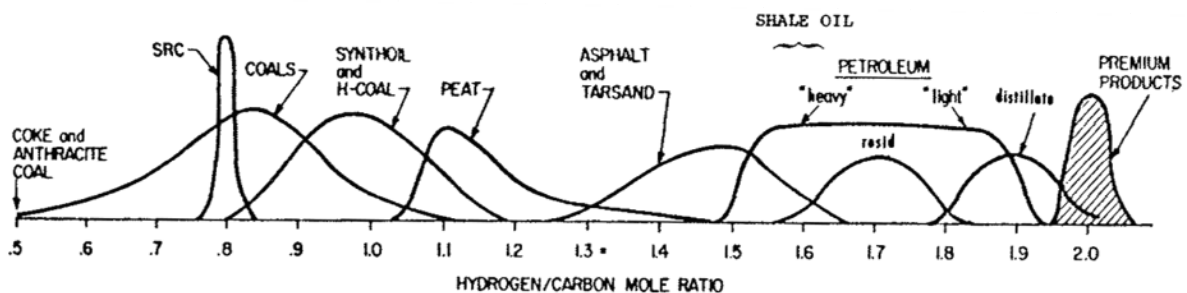


Abbildung 5: Verhältnis der H/C Verhältnisses bei diversen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen[26]

Die Anzahl verschiedener Elemente in Kohle, in Größenordnungen über 0,5%, ist nicht zahlreich, da Kohle hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel besteht. Die Struktur der Kohle ist sehr komplex, obwohl die Hauptkomponenten die Elemente Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel sind. Die Strukturen die man in den verschiedenen Kohlearten findet, reichen von Huminsäuren in der Braunkohle bis zu hoch

kondensierten Polyaromaten (Abbildung 6) mit verschiedensten Molekülgrößen in der Steinkohle.

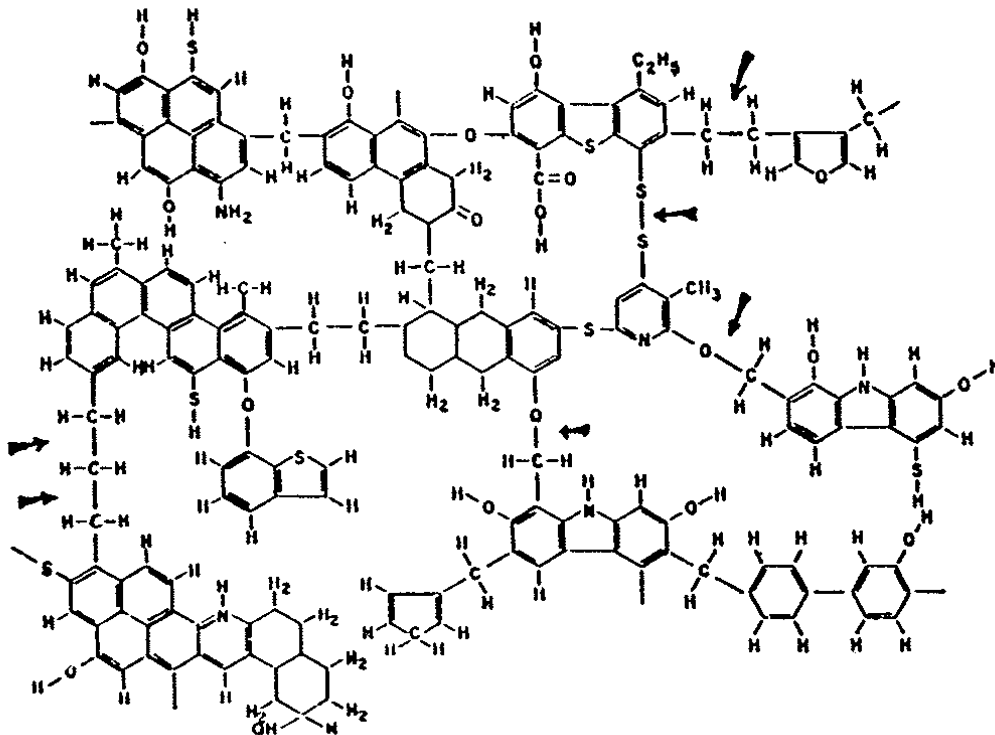


Abbildung 6: Hochkondensierte Polyaromaten mit funktionellen Gruppen und Heteroatomen in einem Repräsentationsmodell, die Pfeile markieren "schwache" Bindungen. [26]

Eine weitere Beschreibungsmöglichkeit von Kohlesorten ist die abgeschwächte total Reflexion Infrarot (ATR-IR) Spektroskopie. Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen Aufnahmen von Braun- und Steinkohle. Es sind die anorganischen Bestandteile als S-H und Si-O Streckschwingungen bei 3700 und 1000 cm^{-1} zu erkennen. Die C-H Streckschwingungen sind, abhängig vom Inkohlungsgrad, unterschiedlich stark bei $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ ausgeprägt. Der größte Unterschied wird jedoch bei den C-C Deformationsschwingungen zwischen 1200 und 1500 cm^{-1} festgestellt.

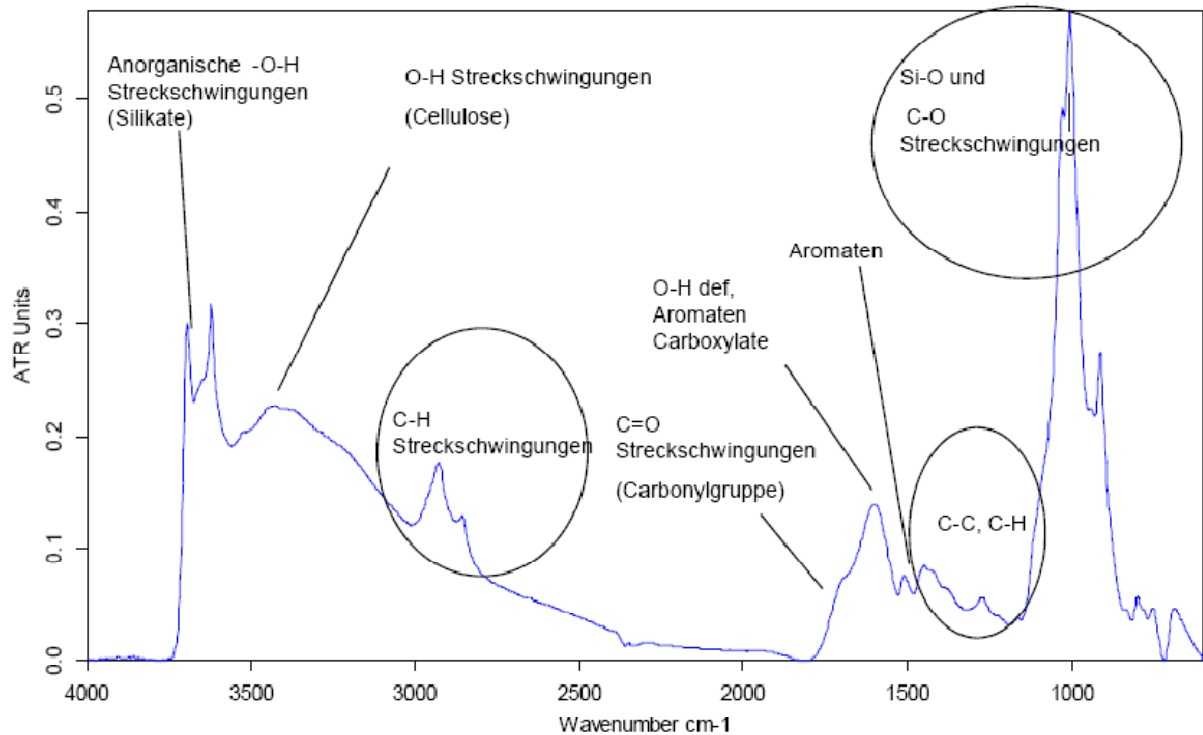


Abbildung 7: ATR-IR von Braunkohle

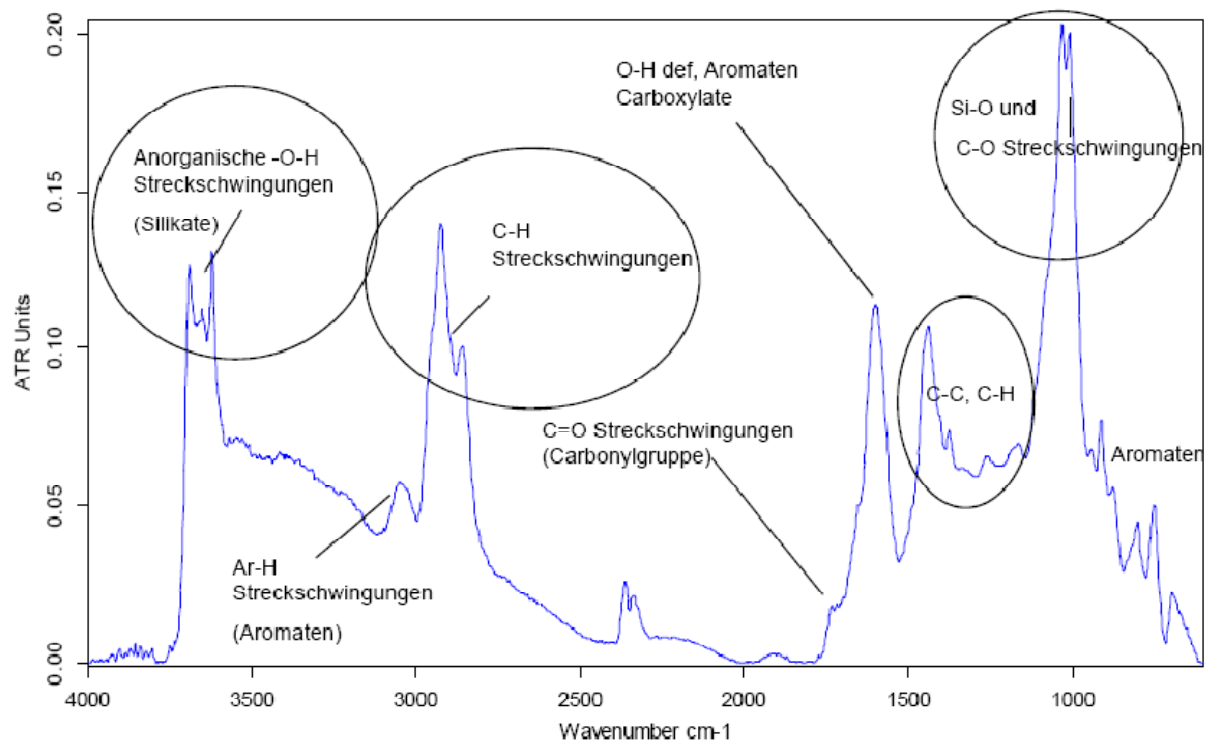


Abbildung 8: ATR-IR von Steinkohle

Wesentlich anders als Stein- und Braunkohle ist Anthrazit aufgebaut. Es wird durch C-O Streckschwingungen und Aromatenpeaks definiert. Daraus kann man schließen, dass die Vernetzung der Kohlenstoffatome stärker ausgeprägt ist als bei Stein- und

Braunkohle. Es gibt kaum Schwingungen die auf lineare Kohlenwasserstoffstrukturen schließen lassen.

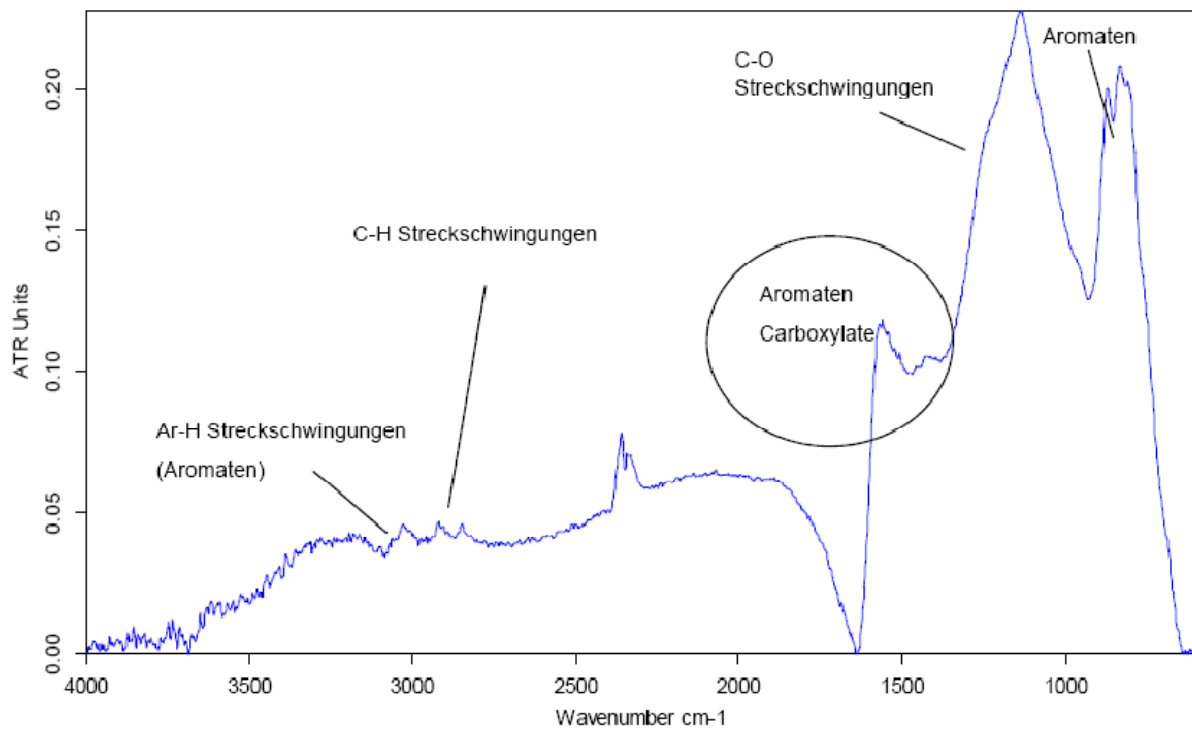


Abbildung 9: ATR-IR von Anthrazit

Abbildung 10 zeigt einen Verfahrensstammbaum einer Rohkohle-Aufbereitungsanlage. Dieser beschreibt den Aufbereitungsaufwand bei der Kohleraffinierung und ist mit den einzelnen Unit-Operations hauptsächlich im Bereich der mechanischen Verfahrenstechnik angesiedelt.

Ressourcen für flüssige Energieträger

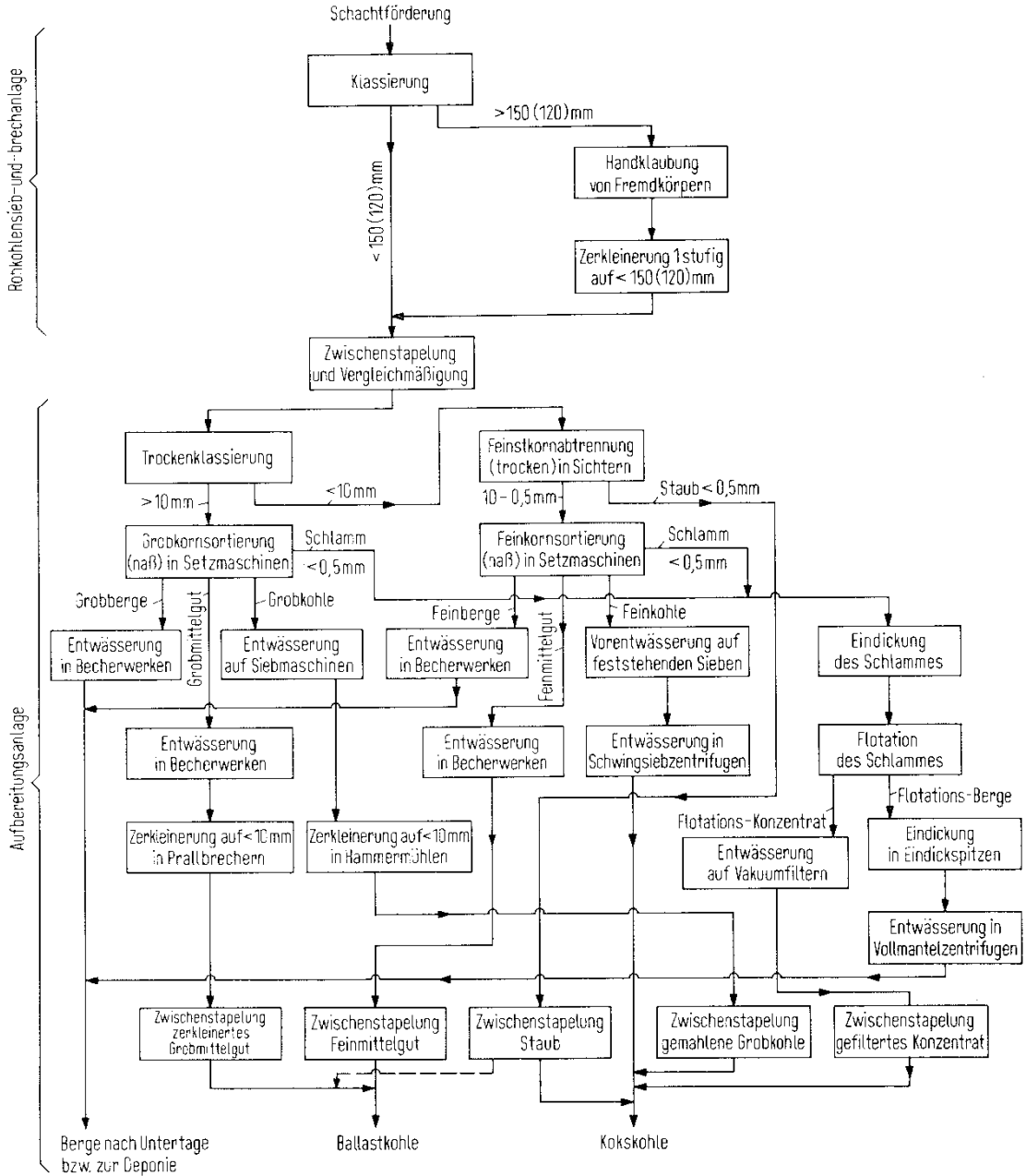


Abbildung 10: Verfahrensstammbaum einer Rohkohle-Aufbereitungsanlage. [19]

3.1.3 Erdgas

Erdgas wird von den Energielieferanten in den letzten Jahren immer als „saubere“ Alternative zu Öl und Kohle angepriesen. Dennoch bleibt es eine endliche Ressource.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung von Erdgas [27]

Verbindungen Kohlenwasserstoffe	[mol%]
Methan	75 – 99
Ethan	1 – 15
Propan	1 – 10
n-Butan	0 – 2
Isobutan	0 – 1
n-Pentan	0 – 1
Isopentan	0 – 1
Hexan	0 – 1
Heptan und höhere Kohlenwasserstoffe	0 – 0,1
<i><u>Andere Gase</u></i>	
Stickstoff	0 – 15
Kohlendioxid	0. – 30
Schwefel Wasserstoff	0 – 30
Helium	0. – 5

Die weltweite Erdgasverteilung ist der des Erdöls sehr ähnlich. Beim Erdgas werden 36% im nahen Osten und 35% in der Region der Gemeinschaft der Unabhängigen Staaten vermutet [18]. Der Grund dafür ist, dass Erdgas meist mit Erdöl oder Kohlelagerstätten „vergesellschaftet“ vorkommt [15]. Das wirkt sich auch auf die Verarbeitung aus. Es wird sogenanntes saures oder süßes Gas, abhängig von der H₂S- oder CO₂-Konzentration, und trockenes und feuchtes Gas gefördert. Trockene Gase sind methanreich, während die feuchten Gase mit längeren Kohlenwasserstoffketten (Ethan und Propan) angereichert sind [19]. Aus den feuchten Erdgasen und den gelösten Erdgasen im Erdöl wird durch Kühl- und Kompressionsschritte „LPG“ (Liquified Petrol Gas) gewonnen [28].

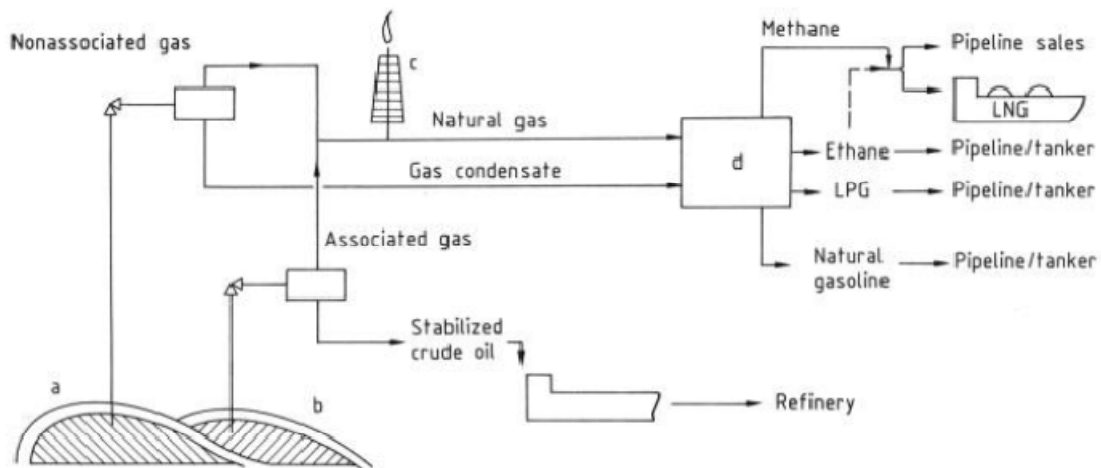


Figure 1. Oil-gas recovery scheme

a) Gas and gas condensate; b) Oil and gas; c) Vent-flare; d) Gas processing plant

Abbildung 11: Schema der Erdgas und Erdölaufbereitung für die Gasgewinnung [a) Gas und Gaskondensat, b) Öl und Gas, c) Fackel, d) Gasraffinerie] [28]

Wie in Abbildung 11 gezeigt wird, haben die Verflüssigungstechniken für LPG und LNG (Liquid Natural Gas) die Möglichkeit geschaffen Gas als weltweiten Energieträger verfügbar zu machen. Ohne Pipeline und LNG/LPG Anlage muss Erdgas an Ort und Stelle verarbeitet werden.

3.2 Biogene Rohstoffe für flüssige Energieträger

Jeder brennbare biogene organische Kohlenstoff, kann über die Synthesegasreaktion und anschließend in einer FT-(Fischer-Tropsch) Anlage mit unterschiedlichem Aufwand in einen flüssigen Kraftstoff umgewandelt werden. Das selbe gilt natürlich auch für nicht biogenen organischen Kohlenstoff. Um das sehr aufwändige Verfahren über die Vergasung und anschließende Rekombination im FT-Prozess zu umgehen, versucht man, die chemischen Strukturen von biogenen Ressourcen immer in die Eigenschaften der Kraftstoffe mit einzubeziehen. Als Beispiel kann man Bioethanol nennen, der aus Polyolen erzeugt wird. Das Ziel ist immer mit geringstem Aufwand ein möglichst wertvolles Produkt herzustellen. Abbildung 12 gibt eine Möglichkeit an, wie man biogene Rohstoffe ihren potentiellen flüssigen Treibstoffen zuordnen kann. Einige Prozesse sind sehr ausgereift und manche davon kann man als schlüsselfertige Anlage kaufen.

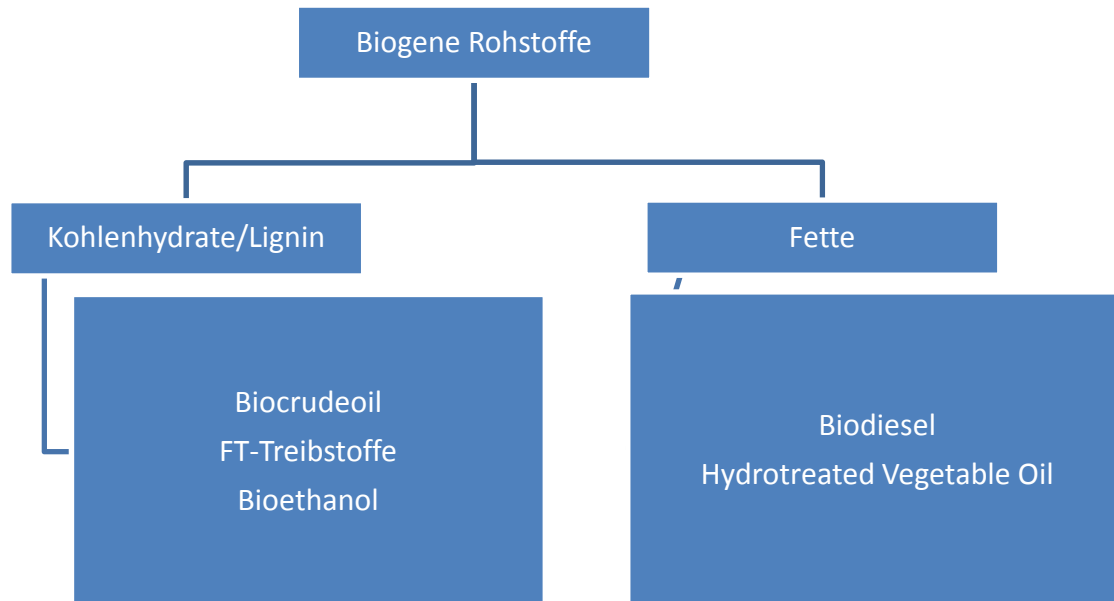


Abbildung 12: Splittung der Biomasse nach Verwendung

3.2.1 Fette

Essbare Fette sind bei der Treibstoffherstellung ein sehr ambivalentes Thema durch die „Food vs. Fuel“ Debatte, die mit dem rasanten Anstieg des Ölpreises im Jahr 2007 begonnen hat. Sie haben sich in der medialen Öffentlichkeit vom „Paulus und Klimaretter“ zum „Saulus und Lebensmittelpreistreiber“ gewandelt. Die Wahrheit liegt wahrscheinlich irgendwo dazwischen.

Tabelle 6: Geschätzte Jahresproduktion von pflanzlichen Fetten im Jahr 2003-04 [29]

Pflanzliche Fette	geschätzt Jahresproduktion 2003-2004 [Tonnen]
Sojaöl	31.830.000
Palmöl	28.130.000
Rapsöl	12.570.000
Sonnenblumenöl	9.420.000
Erdnussöl	4.810.000
Baumwollsaatöl	3.900.000
Palmkernöl	3.500.000
Kokosnussöl	3.300.000
Olivenöl	2.810.000
Summe	100.270.000

Fette können pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein. Natürliche Fette bestehen zu 97% aus Triglyceriden, 2% Diglyceriden und 1% Monoglyceriden [30]. Tabelle 6 zeigt einen Überblick über die

Mengen an Pflanzenölen, die jährlich produziert werden. Aufgrund der ähnlichen Rohstoffbedürfnisse der Lebensmittel- und Treibstoffindustrie sind konkurrierende Märkte unvermeidlich. Zusätzlich spiegelt Tabelle 6 die unglaublichen Dimensionen wider, in denen Sonnenenergie über Energiepflanzen gespeichert wird. 100 Mio. t pflanzliche Fette entsprechen mehr als der zehnfachen Menge an Erdöl, die jährlich in der OMV Raffinerie in Schwechat verarbeitet wird [31]. In Deutschland wird im Jahr annähernd auf einer Mio. Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche Raps für die Biodieselindustrie angebaut [32]. Eine wesentliche Verbesserung für die Biodieselindustrie in der „Food vs. Fuel“ Diskussion könnte langfristig die Kultivierung von Algen in geschlossenen oder Freiluftanlagen sein [33] [34]. Im Labormassstab ist die Erzeugung von Biodiesel aus Algen schon jetzt möglich [35].

Im Wesentlichen gibt es zur Umsetzung von Fetten zu Treibstoffen zwei Prozesse:

- **Biodiesel Konzept**

Das vorliegende Fett wird in Glycerin und Fettsäure gespalten und die Carbonsäure mit Methanol zu Methylester umgesetzt. Die neueste Technologie bei der FAME (Fattyacidmethylester) Erzeugung zielt auf die Umsetzung von freien Fettsäuren ab [36].

- **HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) Konzept**

Die verschiedensten Fette werden hydriert und zu n-Alkanen umgeformt [37]. Zusätzlich zu den Carbonsäuregruppen werden auch die in Pflanzenfetten enthaltenen Doppelbindungen gesättigt. Durch dieses „hydrotreating“ ist der Treibstoff nicht mehr oxidierbar und dadurch länger lagerbar. Diese Technologie hat gegenüber dem Biodiesel den Vorteil, dass der „Cloud Point“ sinkt. Dieser beschreibt das Temperaturverhalten von Treibstoffen. Diese Eigenschaften ermöglichen den Einsatz dieses biogenen Treibstoffs in der Luftfahrtindustrie [38].

3.2.2 Kohlenhydrate und Lignin

Der für diese Arbeit wichtige biogene Rohstoff Holz beinhaltet neben Lignin zu einem großen Teil die Kohlenhydrate Zellulose und Hemizellulose. Für diese Arbeit ist der nicht wasserlösliche „Lignin-Carbohydrate-Complex“ (LCC), wie er in Bäumen und einjährigen Pflanzen zu finden ist, ausschlaggebend. Gerade dieser Komplex und die verschiedenen Eigenschaften von Zellulose, Hemizellulose und

Lignin in Verbindung mit der großen Verfügbarkeit der Ressource Lignocellulose machen die Forschung nach finanzierbaren Verflüssigungswegen notwendig. Der Großteil der derzeit hergestellten biogenen Treibstoffe auf Kohlenhydratbasis (Bioethanol) wird aus wasserlöslichen Kohlenhydraten gewonnen. Die Fruchtzucker- und Stärkevergärung wird nicht behandelt.

3.2.2.1 Holz

Die gesamte Pflanzenbiomasse der Erde wird auf $1,24 \cdot 10^{12}$ t geschätzt. Davon wird vermutet, dass 80% auf Holz entfallen. Diese Holzmenge wächst jedes Jahr um ebenfalls geschätzte $1,1 \cdot 10^{10}$ t [39]. In Österreich wurden im Jahr 2010 16,7 Mio Erntefestmeter (Kubikmeter Holz bei dem die Verluste für Rodung und Entrindung schon abgezogen sind) erwirtschaftet [40]. Diese Aufstellung beschreibt, wieso Holz eine, bei ökologischer Verwendung, nahezu unermessliche Ressource ist.

In dieser Arbeit wird entrindetes Fichtenholz (*Picea*) verwendet. Fichtenholz gehört zu den Nadelhölzern. Nadelhölzer sind entwicklungsgeschichtlich älter als Laubhölzer. Das Zellgewebe wird hauptsächlich von zwei Zelltypen gebildet, den Tracheiden und Parenchymzellen. Den Tracheiden kann man grob eine Wasserleitungs- und Festigungsfunktion zuordnen, den Parenchymzellen eine Speicherfunktion. Für die Verflüssigung von Holz ist aber der (elektronen-) mikroskopische Aufbau entscheidender. Denn dieser ist unabhängig vom Zelltyp sehr ähnlich [41]. Im Großen und Ganzen kann man sagen, dass Holz aus drei Polymeren aufgebaut ist, dem Lignin, der Zellulose sowie der Hemizellulose.

Tabelle 7: Makromolekulare Inhaltstoffe von Fichtenholz [39]

Name	Spezies	Extracte [w%]	Lignin [w%]	Zellulose [w%]	Glucoman [w%]	Glucurono- Xylan [w%]	Andere Poly- saccharide [w%]
Gemeine Fichte	<i>Picea abies</i>	1,7	27,4	41,7	16,3	8,6	3,4

Die drei Polymere Hemizellulose, Zellulose und Lignin formen den in Abbildung 13 gezeigten, Verbundwerkstoffen ähnlichen

Multikomponentenaufbau der Zellwandschicht eines Nadelholzes. Es werden die wichtigsten Schichten einer Zellwand des Holzes von außen nach innen erklärt.

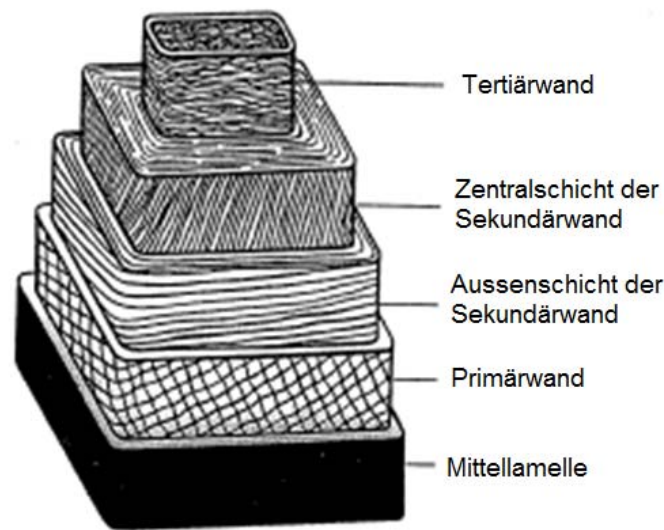


Abbildung 13: Zellwandschichten einer Nadelholztracheide [41]

Mittellamelle: Sie besteht aus Pektin und kohlehydratfreiem Lignin. Bei der Mazeration muss die Mittellamelle gelöst werden. Dies ist sicherlich eine der größten Schwierigkeiten bei der Biomasseverflüssigung zusammen mit der Wasserunlöslichkeit von Zellulose.

Primärwand: 10% sind Zellulosefibrillen, der Rest besteht aus Lignin, Pektin und Hemizellulose. Der Ligningehalt kann 70% betragen.

Sekundärwand: Diese setzt sich hauptsächlich aus Zellulosemikrofibrillen zusammen [41].

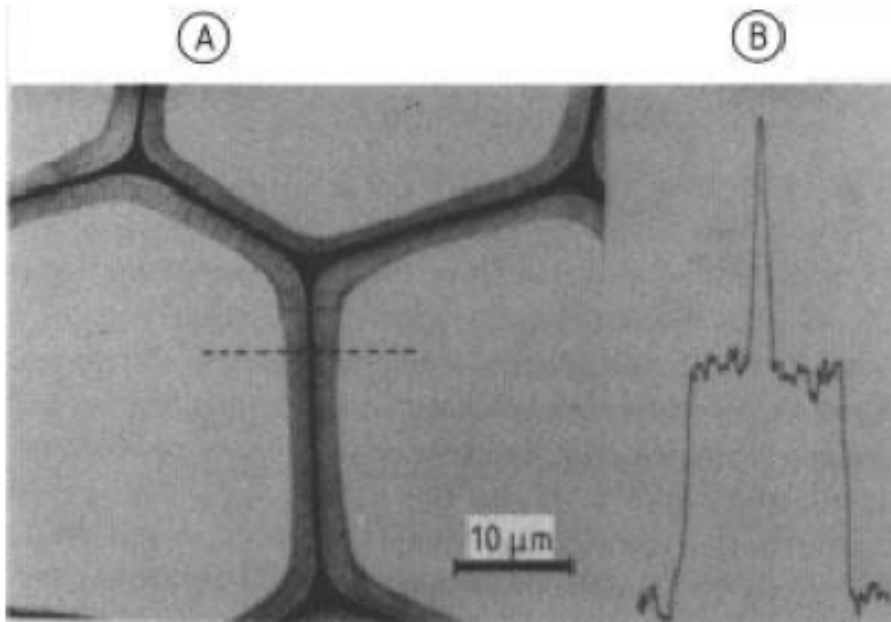


Abbildung 14: Fröhholz Querschnitt von Fichtenholz Tracheiden, B in UV Licht bei 254 nm fotografiert [42]

Abbildung 14 zeigt den Aufbau der Fichtenholzzelle (Teil A), wobei die dunkleren Abschnitte die Schichten der Mittellamelle und der Primärwand sind. Teil B des Bildes gibt mit einem Densitometer den Lignin Gehalt in den Zellschichten wieder.

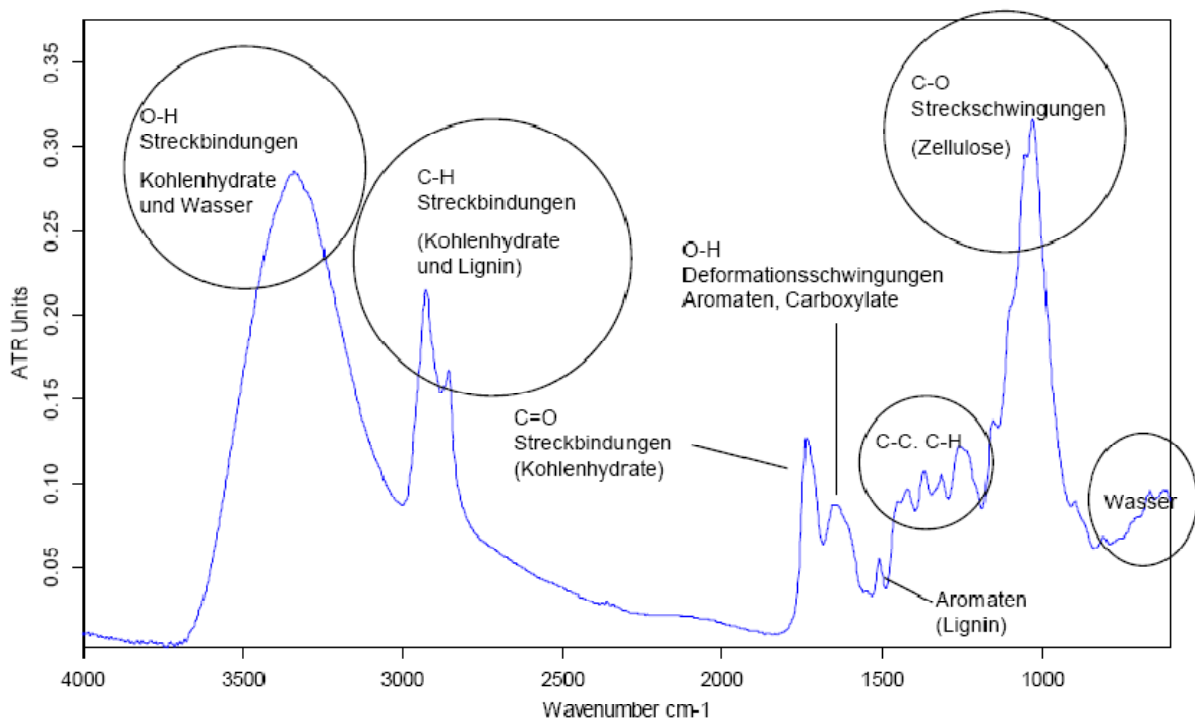


Abbildung 15: ATR-IR von Holz

Abbildung 15 zeigt in Ansätzen die Bindungsgrundstrukturen von Holz. Es werden in Tabelle 8 die wichtigsten Banden hervorgehoben.

Tabelle 8: Bindungstypen im ATR-IR von Holz

Bindung	Wellenzahl [cm^{-1}]
O-H	3200-3700
C-H	2850-3200
C=O	1600-1850
C-O	1020-1300

Das in dieser Arbeit eingesetzte Holz hat atro (absolut trocken) eine chemische Summenformel von $\text{C}_{1,50}\text{H}_{2,36}\text{O}_{1,00}$. Der Aschegehalt beträgt 0,2% und wurde durch Glühen nach der EN 12879 [43] bestimmt. Parallel dazu wurden die Elemente Calcium, Kalium, Natrium und Schwefel mit einem ICP-OES [44] vermessen, wie in Tabelle 9 gezeigt wird.

Tabelle 9: Elementanalyse des eingesetzten Fichtenholzes

Element	Holz [mg/g]
Ca	0,27
K	0,33
Na	0,01
S	0,08

Der Brennwert der atro eingesetzten Biomasse wird in Tabelle 10 gezeigt und dieser liegt über den Angaben aus der Literatur für lufttrockenes Holz von 15,91-18,0 MJ/kg mit einem Wassergehalt von 10-20% [45].

Tabelle 10: Brennwert der eingesetzten Biomasse

	[kJ/kg]
Brennwert gemessen	18.895
Brennwert berechnet	19.123

3.2.2.2 Zellulose und Glucose

Zellulose ist die wichtigste natürliche nachwachsende Ressource der Erde. Ein durchschnittlicher Baum produziert am Tag 13,7 g Zellulose. Zellulose ist ein lineares syndiotaktisches Homopolymer wie es in Abbildung 16 gezeigt wird. Zellulose besteht aus D-anhydro-Glucopyranoseeinheiten, die β -(1-4)-glycosidisch verknüpft sind [46].

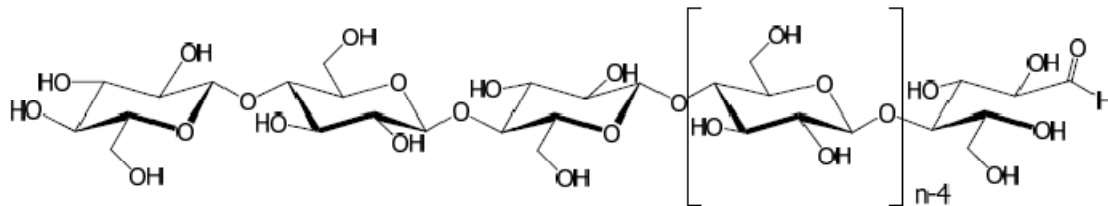


Abbildung 16: Zellulosepolymer mit reduzierendem Ende und nicht reduzierendem Beginn [47]

Um die Zellulose genauer zu beschreiben, muss an dieser Stelle noch das Kohlenhydrat Glucose charakterisiert werden. „Zucker sind die einfachste Form der Kohlenhydrate. Glucose ist die cyclische Hemiacetalform von 2,3,4,5,6-Pentahydroxyhexanal, die mit der offenkettigen Pentahydroxyaldehydform im Gleichgewicht steht“ [48]. Hemiacetalbildung erzeugt ein weiteres Stereozentrum, mit diesem kann das Hemiacetal zwei Isomere, sogenannte Anomere, bilden. Diese beiden nennt man α - und β -D-Glucopyranose. Das lineare Polymer der α -D-Glucopyranose ist Amylose (eine Stärke), das bei der Treibstoffherstellung als optionaler Ausgangsstoff für Bioethanol dient. Amylose und Zellulose unterscheiden sich auf der Monomerebene nur durch die stereochemische Orientierung am anomeren Kohlenstoffatom. Das Elementverhältnis der eingesetzten Glucose ist CH_2O .

Amylose hat eine Helixstruktur, Zellulose bildet hingegen bei höheren Pflanzen in der $1\text{-}\beta$ -Form ein dreidimensionales monoklines Gitter. In diesem Gitter kommt es zu folgenden intra- und inter molekularen Bindungen:

Intramolekulare H-Bindungen:	O-3-H ...O-5'	
	O-2-H ...O-6'	
Intermolekulare H-Bindungen:	O-6-H ...O-3	[47],[48]

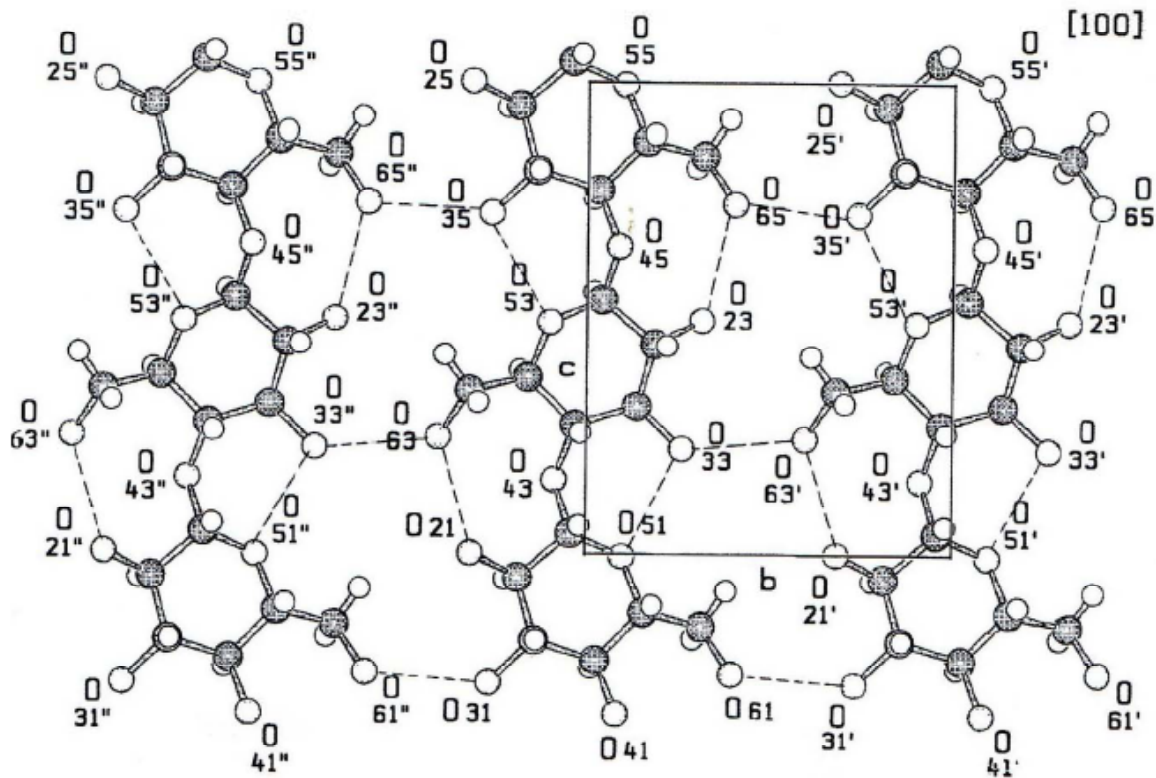


Abbildung 17: Struktur der Zellulose in der Ebene [47]

Die Wasserstoffbrückenbindungen verhindern, dass sich Zellulose im Wasser löst und machen das Material für Verflüssigung über mikrobielle oder enzymatische Wege sehr schwer zugänglich. Auf Grund dessen müssen für die Bioethanolerzeugung auf Zellulosebasis nach wie vor aufwändige Aufschlussmechanismen angewandt werden [49]. Das Elementverhältnis der eingesetzten Zellulose ist $C_{1,19}H_{2,05}O$. Die elementare Zusammensetzung wird in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11: Elementanalyse der verwendeten Zellulose

Element	C [w%]	H [w%]	N [w%]	O [w%]
	44,14%	6,38%	0,07%	49,42%

3.2.2.3 Hemizellulose

Hemizellulose unterscheidet sich von Zellulose durch unterschiedliche Molekülbausteine, die sich auf die makroskopischen Eigenschaften auswirken. Die Aufgabe der Hemizellulose wird in der Literatur als Schnittstelle und Verbindung zwischen Lignin und den Zellulosesträngen beschrieben, wie in Abbildung 18 dargestellt wird.

Sie gilt als „Vermittler“ zwischen den Zellulosefibrillen und dem Ligningerüst. Trotz aufwändiger Forschung konnten noch keine kovalenten Bindungen zwischen Lignin, Zellulose und Hemizellulose im LCC nachgewiesen werden.

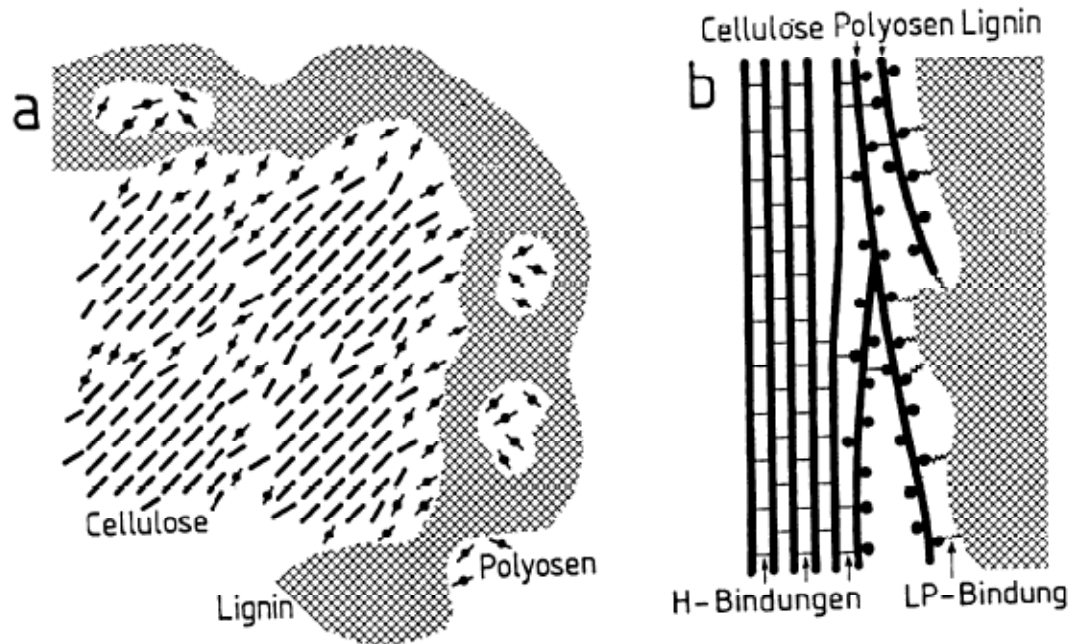


Abbildung 18: Modell des inneren Aufbaus der Holzcellwand a) Querschnitt, b) Längsschnitt [50]

Hemizellulose ist aus Zuckern und aus Säuren aufgebaut. Global wird in Nadelholzhemizellulosen und Laubholzhemizellulosen unterteilt. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die wichtigsten Nadel- und Laubholzhemizellulosen.

Tabelle 12: Laub- und Nadelholzhemizellulosen [47]

Nadelholzhemizellulosen	Laubholzhemizellulosen
Galactoglucomannan	Glucuronoxylan
Arabinoglucuronoxylan	Glucomannan
Arabinogalactan	

In diesem Abschnitt werden hauptsächlich Nadelholzhemizellulosen diskutiert.

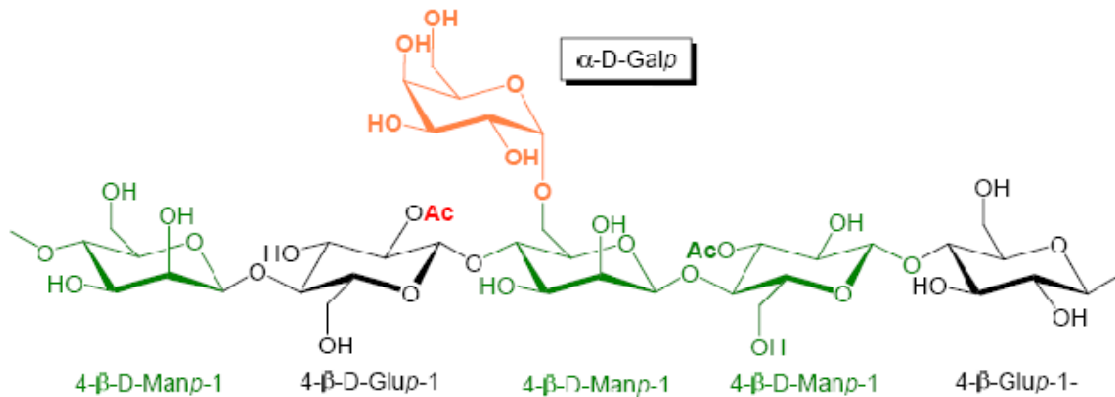


Abbildung 19 Galactoglucomannan [47]

Das in Abbildung 19 gezeigte Galactoglucomannan tritt in zwei Varianten auf und zwar im Gala:Glu:Man² = 0,1:1:4 Verhältnis, beziehungsweise im 1:1:3 Verhältnis. Mannose ist am C-2 und am C-3 mit Essigsäure verestert. [50]

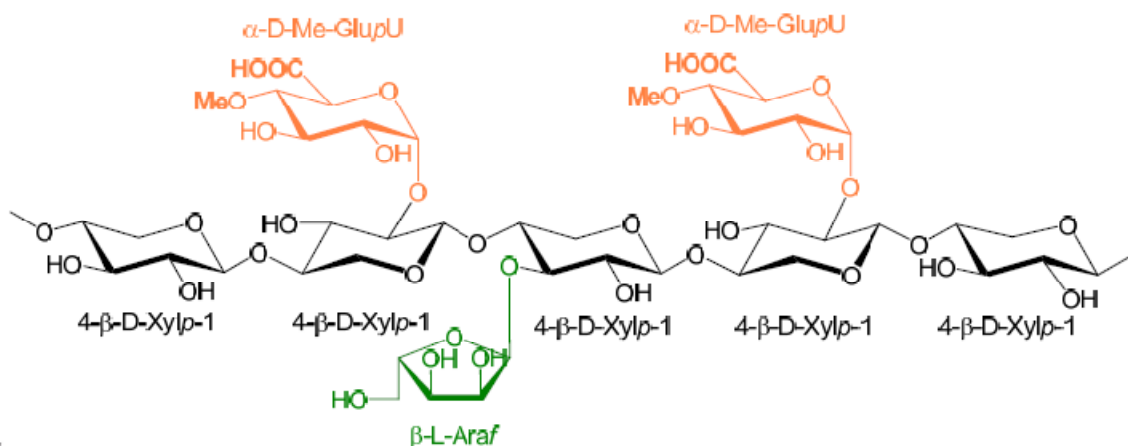


Abbildung 20: Arabinoglucuronoxylan [47]

Die Xylankette ist bei Arabinoglucuronoxylan am C-2 mit 4-O-Methyl- α -D-Glucuronsäure und am C-3 mit α -L-Arabinose verknüpft, wie in Abbildung 20 gezeigt wird.

Bei Arabinogalactan, wie in Abbildung 21 gezeigt wird, ist nahezu jede der β -D-Galaktopyranoseeinheiten entweder mit zwei β -D-Galaktopyranose oder zwei L-Arabinose Einheiten substituiert.

Die beschriebenen Strukturen der Hemizellulose haben, im Vergleich mit Zellulose, durch die in Abbildung 19 bis Abbildung 21 gezeigten Substituenten und Quervernetzungen keine Möglichkeit, die in Abbildung 17 gezeigten Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

² Gala...Galaktose, Glu...Glucose, Man...Mannose

Somit sind die Hemizellulose besser wasserlöslich als die Zellulose [47].

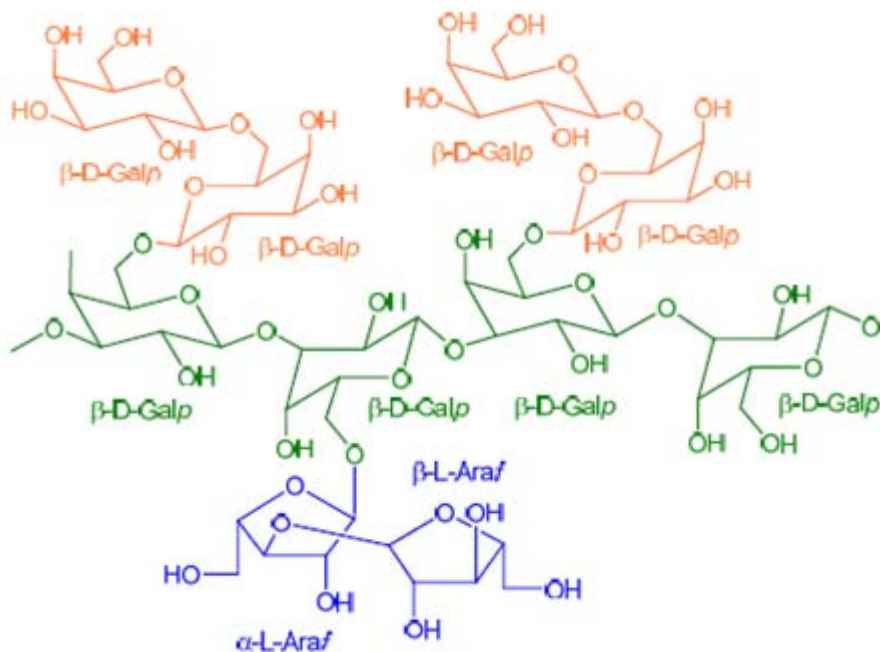


Abbildung 21: Arabinogalactan [47]

Für die Experimente im Rahmen der Flüssigphasenpyrolyse wurde Xylan aus Birkenholz verwendet. Obwohl das eigentliche Studienobjekt Nadelholz ist, wurde aus Gründen der Verfügbarkeit auf eine Hartholzhemizellulose zurückgegriffen.

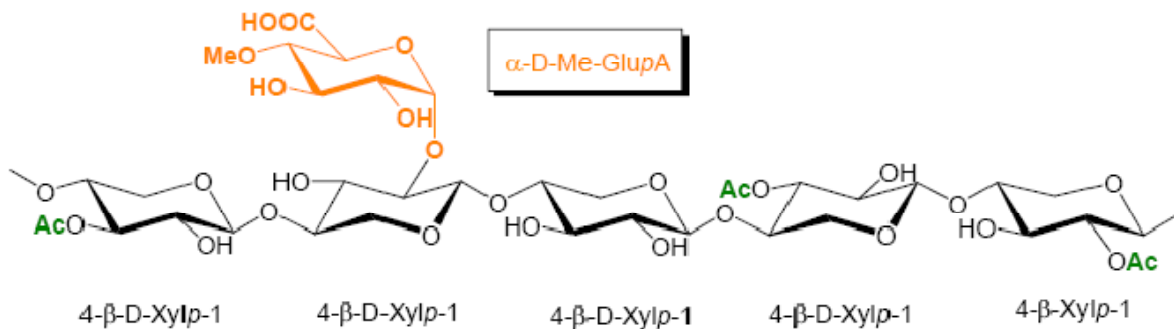


Abbildung 22: Glucuronoxylan [47]

Abbildung 22 zeigt O-Acetyl-4-O-Methylglucurono- β -D-xylan, wobei die methylierte Glucuronsäure im Verhältnis von 1:10 zum Xylan vorkommt [50]. Die Elementverteilung des verwendeten Birkenholzxylylans ist laut Hersteller (Carl Roth GmbH) $(C_5H_8O_4)_n$. Tabelle 13 zeigt die Elementverteilung des tatsächlich eingesetzten Materials.

Tabelle 13: Elementanalyse des verwendeten Xylan aus Birkenholz

Element	C [w%]	H [w%]	N [w%]	O [w%]
	43%	6%	0%	51%

3.2.2.4 Lignin

Lignin wird häufig als Klebstoff des Holzes gesehen. Richtiger scheint jedoch, Holz als kompakten Verbundwerkstoff zu sehen, wobei Lignin die Träger und Stützfunktion übernimmt.

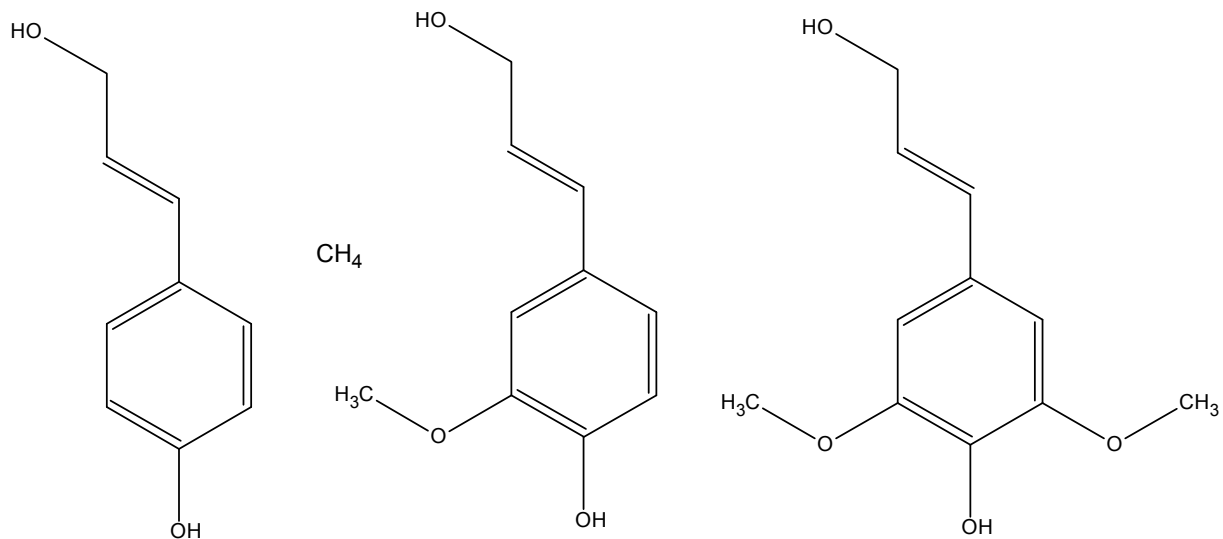


Abbildung 23: Von links nach rechts Cumarylalcohol, Coniferylalcohol und Sinapylalcohol [42]

Die in Abbildung 23 gezeigten Verbindungen unterscheiden sich durch ihr Vorkommen in den verschiedenen Lignocellulosen. Cumarylalcohol kommt hauptsächlich in einjährigen Pflanzen vor. Coniferylalcohol ist der Hauptbaustein der Nadelhölzer, während in den Laubhölzern eine Mischung aus Coniferyl- und Sinapylalcohol gefunden wird [51] [47].

Das Ligninmolekül hat im Vergleich mit anderen Biopolymeren (DNA, Proteine) keine „geordnete“ Struktur. Lignin polymerisiert durch Rekombination von Phenoxy-Radikalen [42]. Auf Grund dessen lässt sich auch die in Abbildung 24 gezeigte große Anzahl an Verbindungstypen im Weichholz Lignin erklären. Von Spiroverbindungen bis zu Dreikern-Heterocyclen reicht das Spektrum der organischen Chemie [52].

Bei allen Holzverflüssigenden Prozessen wird das Ligninmakromolekül beschädigt und in vielen derivatisiert. Lignin wird bei der Papiererzeugung gewonnen, wobei beim Kraft-Prozess Lignosulfonate entstehen [42]. Ein sehr schonender Prozess zur Holzverflüssigung ist der Organosolvprozess [53]. Toledano et al. können mit ihrer Variante des Organosolvprozesses Ligninfragmente gewinnen die ein Molekulgewicht von 15000 g/mol haben und sich bei thermogravimetrischen Untersuchungen erst ab etwa 400°C stark zersetzen [54]. Tatsächlich ist es noch nicht gelungen Lignin als Molekül vollständig zu beschreiben. Es werden in der Literatur nach wie vor nur Modelle publiziert. Von einer exakten Beschreibung wie von der DNA oder von manchen Proteinen ist die Forschung weit entfernt. Zusätzlich kann die Verknüpfung der LCC Komponenten untereinander noch nicht dargestellt werden. Abbildung 24 zeigt ein Modell welche Bindungstypen im Lignin vorkommen und wie die einzelnen Monomere angeordnet sind. Es ist keine Darstellung von nativem Lignin.

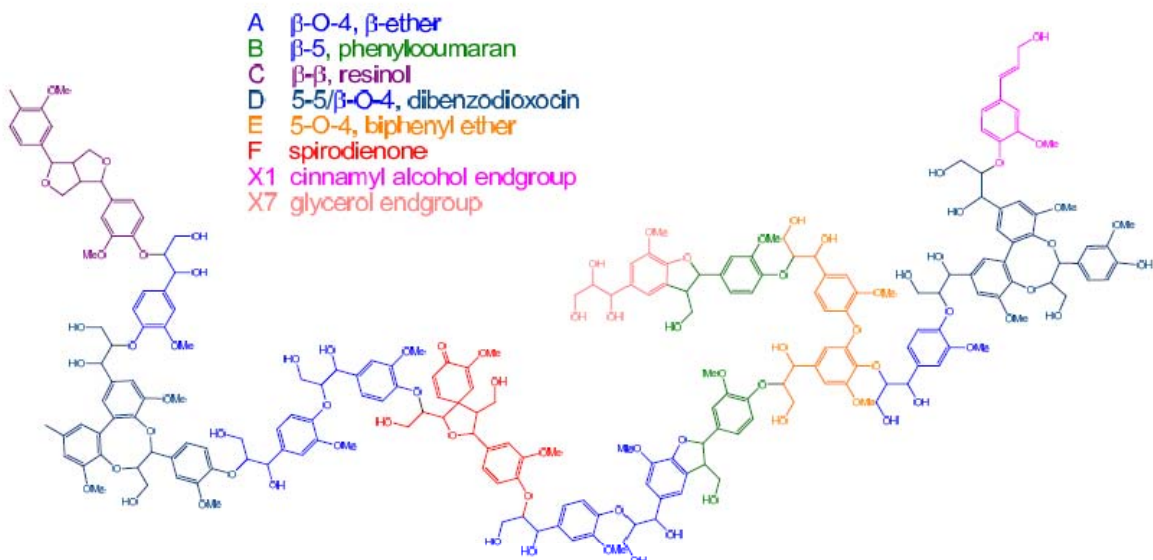


Abbildung 24: Weichholz Lignin Polymermodell. [52]

Für die Flüssigphasenpyrolyse wird in dieser Arbeit, das aus dem Kraft-Prozess gewonnene Alkalilignin von Sigma Aldrich verwendet. Der Schwefelgehalt wurde nicht bestimmt, sehr wohl werden aber die Kohlenstoff, Wasserstoff- und Stickstoff- Anteile bestimmt, wie in Tabelle 14 gezeigt wird.

Tabelle 14: Elementaranalyse des Kraftlignins.

Element	C [w%]	H [w%]	N [w%]
	63	6	1

4 Verflüssigungsverfahren

Kapitel 4 gibt einen Überblick über den Stand der Technik vom Rohstoff unabhängigen Verflüssigungstechniken. Die Möglichkeiten, feste Energieträger in flüssige umzuwandeln sind zwar zahlreich, dennoch hat noch keine Technologie die Marktreife erlangt oder ist zum Rohölpreis konkurrenzfähig. Zusammengefasst können drei Ressourcenarten verflüssigt werden. Erdgas, Kohle in den verschiedensten Inkohlungsstadien und Biomasse. Aus der Sicht des Chemikers sind vor allem Biomasse und Kohle schwer unter angemessenem Energieaufwand verflüssigbar. Kohle hat durchaus hohe Mineralanteile und in niedrigen Inkohlungsgraden einen hohen Sauerstoffgehalt. Biomasse hat meist einen hohen Wassergehalt, und wenn man von Kohlenhydraten ausgeht, muss man pro verwertbarem Kohlenstoffatom fast ein Sauerstoffatom mitverarbeiten.

4.1 Pyrolyse

Die Suchmaschine Google findet für den Suchbegriff „pyrolysis“ in 0,17 s etwa 15.800.000 (Fünfzehnmillionenachthunderttausend) Einträge [55]. Dementsprechend komplex ist die Charakterisierung dieses Oberbegriffs. *„Als Pyrolyse, auch Verschwelung oder Entgasung genannt, bezeichnet man die thermische Zersetzung organischer Abfallstoffe unter Luftabschluss“* [56]. Diese Beschreibung trifft bis auf die Einschränkung auf Abfälle zu, da man auch Wertstoffe pyrolysieren kann.

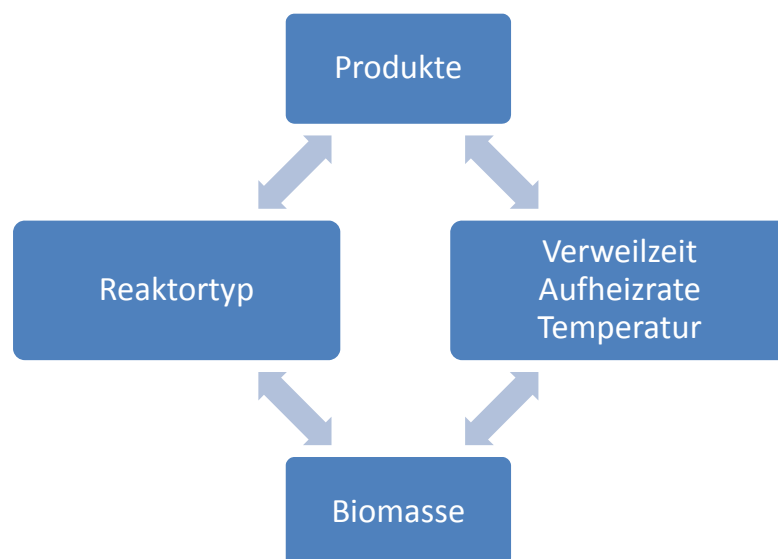


Abbildung 25: Wechselwirkungen der Einflussfaktoren bei Pyrolyse

Auf eine Pyrolyse wirken verschiedenste Faktoren ein. Wenn man den Parameter Wärmeübertragung außer Acht lässt, beschreibt Abbildung 25 die vier grundlegendsten Einflussfaktoren. Um den Umfang, der hier besprochenen Pyrolysetechniken noch etwas zu beschränken, werden nur jene Pyrolysemethoden besprochen deren Ziel eine direkte Verflüssigung ist, d. h. die hydrothermale Carbonisierung wird nicht behandelt [57].

4.1.1 Reaktortypen

Die Art und Weise des Reaktortyps steht ganz entscheidend mit den gewonnenen Produkten bei der Pyrolyse von Biomasse in Zusammenhang. Verschiedene Reaktortypen werden in Abbildung 26 gezeigt. Ablative Reaktoren haben den Vorteil, dass sie kein Trägergas benötigen, jedoch ist es schwierig, diese ohne große Verluste zu beheizen. Wirbelschichtreaktoren und zirkulierende Wirbelschichtreaktoren können bei sehr hohen Temperaturen betrieben werden und haben somit hohen Verflüssigungsraten [58]. Der Nachteil dieser Reaktoren ist aber, dass in der Wirbelschicht die Biomassepartikel mechanisch zerkleinert werden und sehr kleine Asche- und Kohlepartikel mit den flüssigen Produkten mitgerissen werden [59]. Die Kohle- und Aschepartikel tragen im Pyrolyseprozess zu höherem Molekülcracken und damit vermehrt zur Reaktionswasserbildung bei. Darüber hinaus ist die Prozessführung bei Wirbelschichtreaktoren sehr anspruchsvoll. Bei Wirbelschichtreaktoren sind die Partikelgrößen sehr eingeschränkt (<2 mm). Bei zirkulierenden Wirbelschichten kann diese bis 6 mm gesteigert werden [60]. Reaktoren unter Vakuum haben den Vorteil, dass sie die entstehenden Dämpfe schnell abführen und so die Verweilzeit in den Bereichen mit hohen Temperaturen gering halten. Der kontinuierliche Betrieb ist im Vakuum sehr aufwändig. In Abbildung 26 wird ein Doppelschneckenreaktor gezeigt, der beim Karlsruher Institut für Technologie Verwendung findet [61]. Ganz kann man diesen Reaktortyp mit den anderen nicht vergleichen. Es ist zweifellos ein Pyrolysereaktor, jedoch werden bei diesem das Biocrudeoil und der gebildete feste Rückstand zu einem Slurry verarbeitet. Das Konzept beruht darauf, dass viele dieser Reaktoren dezentral am Ort des Biomasseaufkommens Biomasse in diesen flüssigen und vor allem pumpbaren Slurry verarbeiten. Dieser wird zu einer zentralen Synthesegas und FT-Anlage gebracht und dort in einem FT-Prozess zu Wachsen weiterverarbeitet. Danach können diese dann zu Treibstoffen umgeformt werden [62].

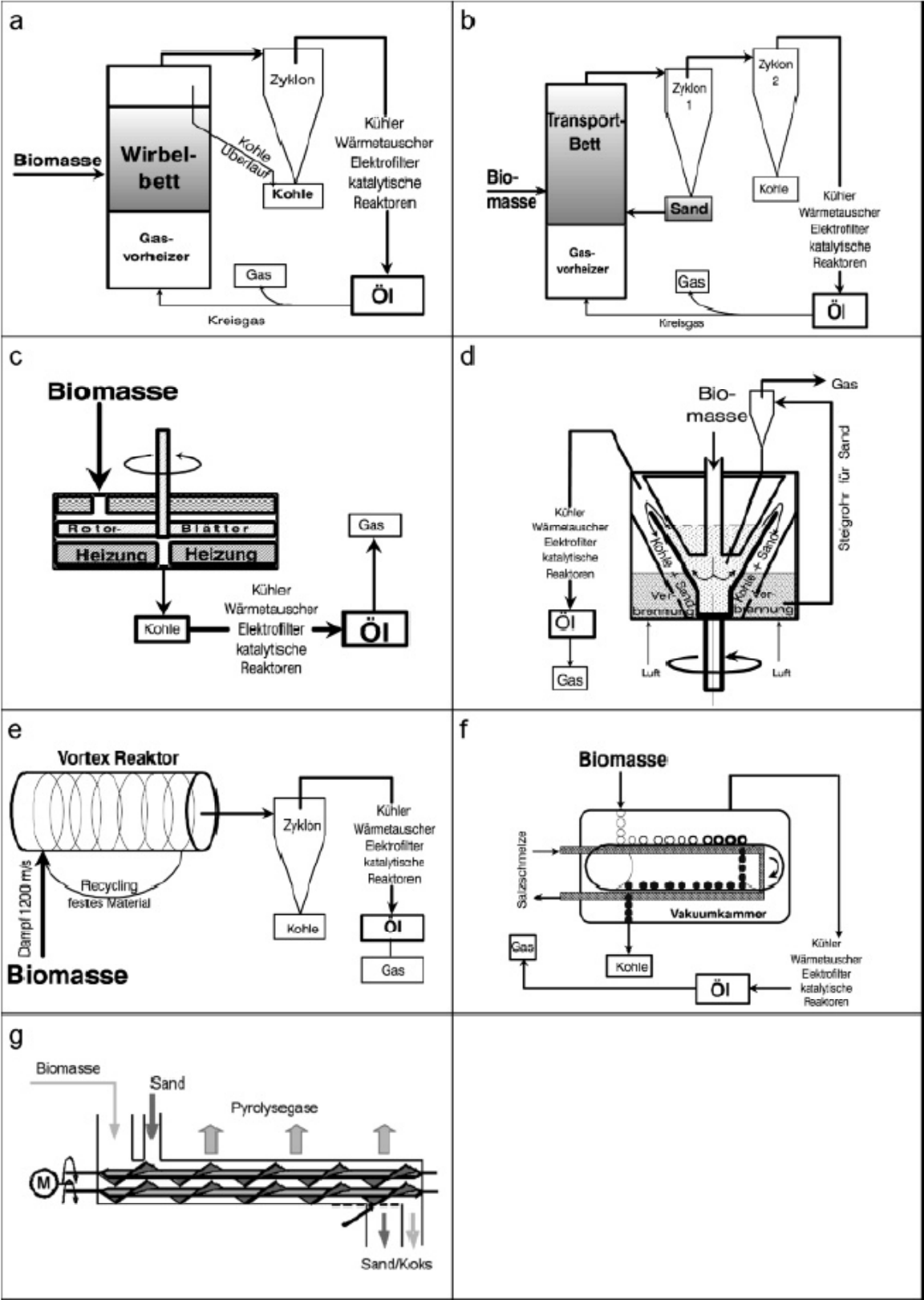


Abbildung 26: Reaktoren zur Flash-Pyrolyse von Biomasse: a, Reaktor mit stationärer Wirbelschicht, b, Reaktor mit zirkulierender Wirbelschicht, c, d, e, Reaktoren mit ablativer Wirkung, f, Reaktor unter Vakuum, g, Doppelschnecke, M Motorantrieb Schematische Darstellung verschiedener Pyrolysetypen nach Kaltschmitt und Meier [63] [64]

4.1.2 Temperaturbereich, Verweilzeit und Aufheizrate

Die Faktoren Temperaturbereich, Verweilzeit und Aufheizrate der Biomassepartikel sind für Pyrolysesysteme ebenso charakteristisch wie die Reaktorgeometrie.

Tabelle 15: Pyrolyseprozesse und ihre variablen Parameter nach Huber [65]

Pyrolyseprozess	Verweilzeit	Temperatur [°C]	Aufheizrate	Hauptprodukte
konventionelle Carbonisierung	Stunden bis Tage	300-500	sehr langsam	Biochar
Druck Carbonisierung	15min bis 2 Stunden	450	mittel	Biochar
Konventionelle Pyrolyse	Stunden	400-600	langsam	Biochar, Flüssigkeiten, Gase
Konventionelle Pyrolyse	5-30 min	700-900	mittel	Biochar, Gase
Flash Pyrolyse	0,1-2 s	400-650	hoch	Flüssigkeiten
Flash Pyrolyse	<1 s	650-900	hoch	Flüssigkeiten, Gase
Flash Pyrolyse	<1 s	1000-3000	sehr hoch	Gase
Vakuum Pyrolyse	2-30 s	350-450	mittel	Flüssigkeiten
Druck Hydropyrolyse	<10 s	>500	hoch	Flüssigkeiten

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Temperaturbereiche, die bei Pyrolyseprozessen Anwendung finden. Besonders hervorzuheben ist der Temperaturbereich zwischen 400 und 500°C. Dieser Bereich gilt, bei Verweilzeiten <1 s und bei hohen Aufheizraten als Gebiet mit dem höchsten Verflüssigungspotential [58]. Abbildung 27 stellt dies graphisch dar.

Die Pyrolyse beginnt mit der Zersetzung der einzelnen Komponenten. Der Zersetzungsprozess der Hemizellulose (Xylan) startet etwa bei 240°C [66]. Darunter sind bei Atmosphärendruck ohne Reaktionsmediatoren und Lösungsvermittler kaum Verflüssigungsreaktionen zu erwarten. Bei Temperaturen unter 350°C ist Kohle mit hohem Sauerstoffgehalt das Hauptprodukt. Über 550°C beginnt der Bereich der Vergasungstechnologie. Dieses

Themengebiet wird im Kapitel Vergasen und Fischer-Tropsch Reaktion eingehender behandelt.

Die kurze Verweilzeit ist aus zwei Gründen notwendig. Erstens kommt es bei zu langen Verweilzeiten zu einer Zersetzung von bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten. Diese vollziehen weitere Degradationsschritte hin zu gasförmigen Produkten und Wasser [67]. Zweitens kommt es nach "der initialen Stufe der Depolymerisierung und Zerlegung der Biomasse" in kleinere Molekülbausteine „zu einer Rekondensierung, Rezyklisierung und Repolymerisierung“ [68], wenn diese Einzelkomponenten zulange hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

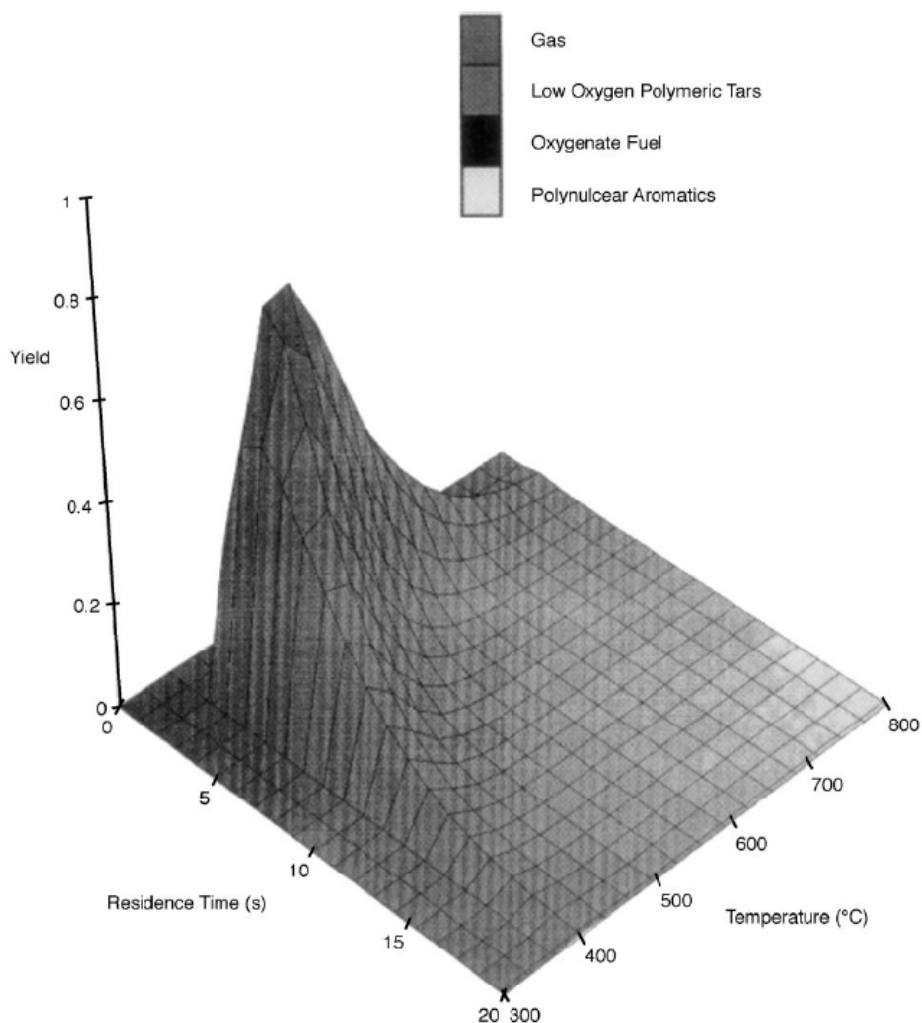


Abbildung 27: Ausbeute an flüssigen Produkten bei der Flash-Pyrolyse nach Bridgwater [58]

4.1.1 Produkte

Die Produkte der Pyrolyse können unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung in drei Kategorien eingeteilt werden. Diese sind bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase, Biocrudeoil und Biochar (biogene Kohle). Nach diesen Kategorien sollen die Produkte hier beschrieben werden.

4.1.1.1 Bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase

Die Bildung von Gasen während einer Biomassepyrolyse ist von den in Abbildung 25 gezeigten Faktoren abhängig. So ist auch der Übergang von Pyrolyse zu Vergasung fließend. Abbildung 28 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Kohle beziehungsweise Gasbildung.

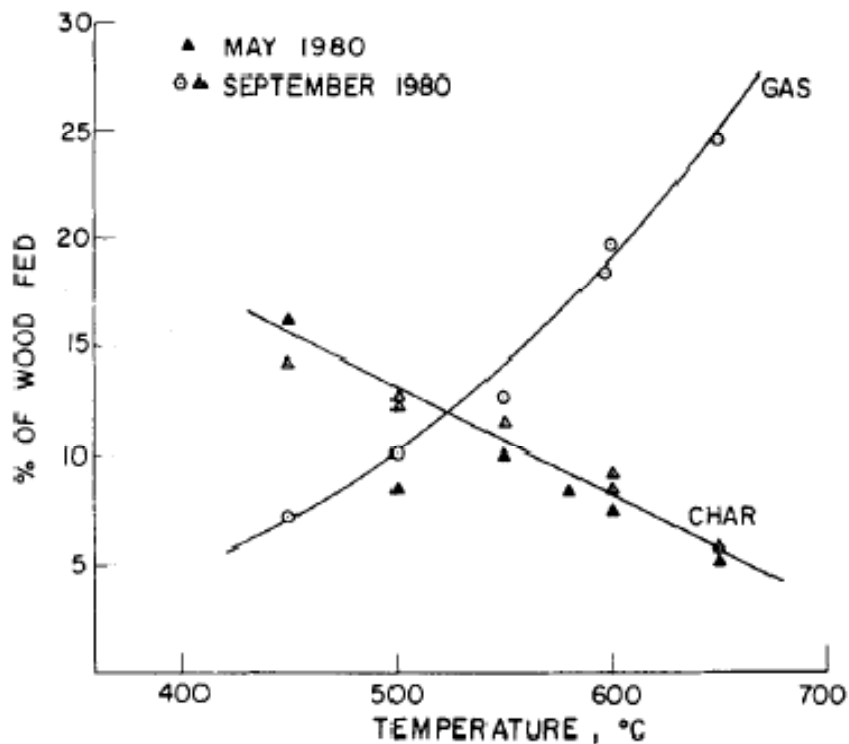


Abbildung 28: Gas und Biochar Bildung als Funktion der Temperatur. [69]

Abhängig vom Pyrolyseprozess ist der Einfluss der Temperatur auf die Gasmengenausbeuten sehr unterschiedlich. Bridgwater beschreibt eine verstärkte Ausbeute an Gasen erst ab 500°C und nicht schon ab 400°C [58]. Zusätzlich zur gebildeten Gasmenge ändert sich auch die Gaszusammensetzung, wie in Abbildung 29 verdeutlicht wird. Die Gaszusammensetzung hängt in erster Linie von der Temperatur und weniger von der Biomasse ab. Das Boudouard Gleichgewicht hat auf die Hauptkomponenten des Gases, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid,

einen höheren Einfluss als die eingesetzte Biomasse. Die Anzahl der Gaskomponenten ist nicht sehr hoch, denn Lignocellulose besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und diese Elemente sind der Ursprung der gebildeten Gase. Wenn stickstoff- oder schwefelreiche Biomasse eingesetzt wird (Proteine), kann sich das Gasspektrum deutlich ändern. Bei Wirbelschichtreaktoren wird das Spektrum durch das zusätzliche Trägergas noch verändert. Bei diesen Prozessen muss das Trägergas, meist Stickstoff, noch von den gebildeten Gasen abgezogen werden. Dieser Schritt ist bei großtechnischen Umsetzungen aufwändig und schwierig.

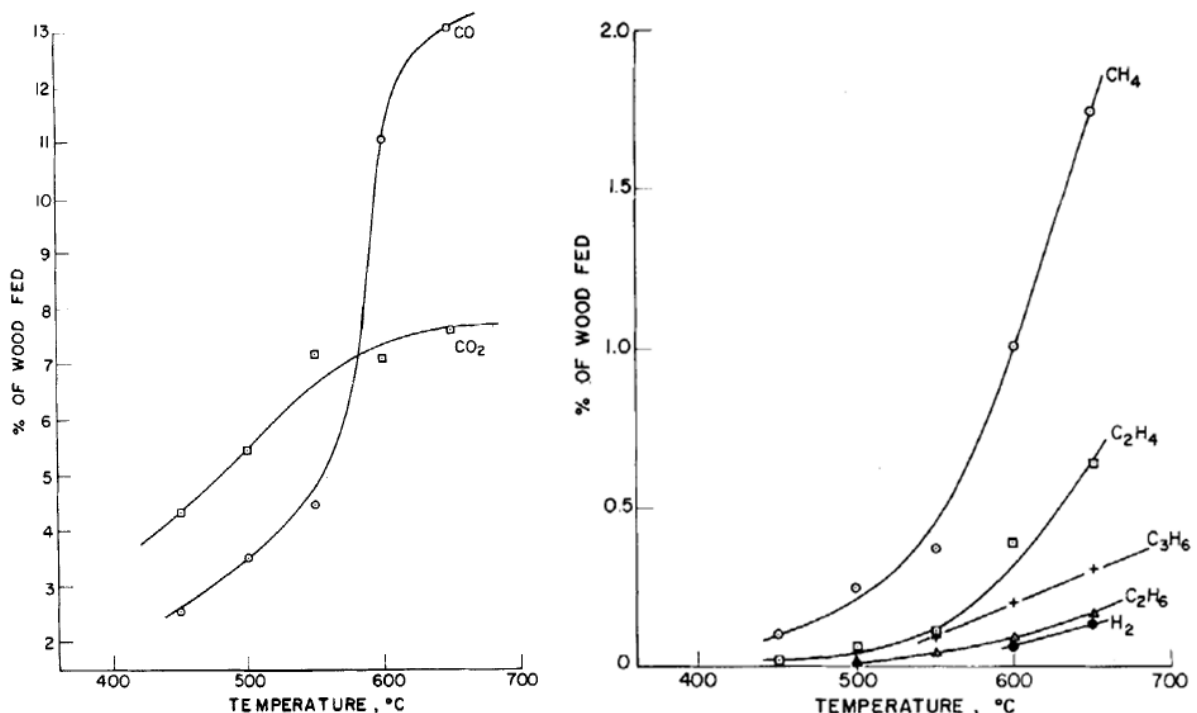


Abbildung 29: Gebildete Gasbestandteile abhängig von der Temperatur [69]

4.1.1.2 Biochar

Biochar (biogene Kohle aus verschiedensten Pyrolyseprozessen) ist bei der Pyrolyse zur Schaffung von flüssigen Treibstoffen und Energieträgern ein ungewünschtes Nebenprodukt, diese verringert die Ausbeute an Flüssigkeiten. Den direkten Zusammenhang zwischen Gasbildung und Kohleformierung zeigt Abbildung 28. Die Tatsache, dass es sich dabei, abhängig von der Pyrolysetemperatur, um einen hochenergetischen Wertstoff handelt, der schwefel- und stickstoffarm ist, hat das Augenmerk vieler Pyrolysetechniker auf Biochar gelegt. Die Substanz ist mit dem Brennwert von Braunkohle vergleichbar [70], hat aber den Vorteil, dass sie relativ arm an Asche ist. Vor allem langsame Pyrolysen werden auf das Primärprodukt Biochar ausgelegt. Dabei variieren die Ausbeuten von Biochar z.B. bei

Algenbiomasse zwischen 37 und 63% [71]. Beim Hamburger Wirbelschichtverfahren hingegen werden üblicherweise Kohlemengen von unter 10% bezogen auf die Gesamtausbeute erhalten, da dieser Prozess auf Verflüssigung abzielt [63]. Diese Biochar Ausbeute repräsentiert die schnelle oder Flashpyrolyse hinsichtlich Reaktortyp und Betriebstemperatur sehr gut.

Eine mögliche Anwendung ist, abgesehen von der thermischen Verwertung, die sogenannte „Carbon Sequestration“ mit Biochar. Dabei wird Biochar in der Erde vergraben, um den Gehalt der Atmosphäre an Kohlendioxid zu senken [72] und die Eigenschaften des Bodens hinsichtlich Wasserspeicherfähigkeit und der Bildung organischen Materials aufzuwerten [73].

4.1.1.3 Biocrudeoil

Biocrudeoil (Biocrude oder Pyrolyseöl) ist das derzeit wichtigste Produkt der unterschiedlichen Biomasse-Verflüssigungswege. In ihm findet sich die komplette organische Chemie der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bis auf Peroxverbindungen wieder, die aufgrund der niedrigen Dissoziationsenergie der Sauerstoff-Sauerstoff Bindung zu instabil sind. Biocrudeoil kann man auf unterschiedliche Art und Weise kategorisieren. Prinzipiell ist die Zusammensetzung von Biocrudeoil von der Herstellungsvariante und den in Abbildung 25 gezeigten Parametern abhängig. Es ist eine dunkle bis schwarze, mehr oder weniger zäh fließende, nach Lagerfeuer riechende Flüssigkeit. Die einfachste Möglichkeit ist jedoch die Charakterisierung nach den Elementen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff.

Tabelle 16: Zusammensetzung von Biocrudeoil nach den Elementen

Element	Czernik [74] [w%]	Gerdas [75] [w%]	Garcia [76] [w%]
C	54-58	36,62	39,7
H	5,5-7,0	8,54	6,5
N	0-0,2	<0,27	0,1
O	35-40	54,57	53,6

Tabelle 16 zeigt elementare Biocrudeoil Zusammensetzungen von verschiedenen Rohstoffen und Pyrolyseprozessen.

Tabelle 17: Physikalisch Chemische Eigenschaften von Biocrudeoil

Parameter	Einheit	Czernik [74]	Bayerbach [77]	Meier [63]
Wassergehalt	[w%]	15-30	26,4	20
pH		2,5	2,4	2,5
Dichte	[g/cm ³]	1,2	-	1,2
Brennwert	[MJ/kg]	16-19	-	20

Tabelle 17 zeigt die unterschiedlichen Mengen an Wasser, die im Biocrudeoil enthalten sein können. Der Wassergehalt hängt, wenn man von atro Biomasse ausgeht, hauptsächlich von den Faktoren Temperatur und Verweilzeit ab. Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist, können Sekundärreaktionen weiteres Reaktionswasser bilden. Die einzige Eigenschaft in der sich fast alle Biocrudes ähneln ist der pH-Wert. Dieser wird durch die hohe Konzentration an Essigsäure verursacht. Diese bildet sich aus den Kohlenhydraten der Lignocellulose oder entsteht bei der Spaltung von Estern. Alle Biocrudes haben einen niedrigen pH-Wert von etwa 2,5. Bei hohen Verflüssigungsraten und dem damit verbundenen niedrigem Wassergehalt haben die Öle auch annähernd den Brennwert von atro Holz.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum der flüssigen Produkte ist neben den elementaren und chemischen Eigenschaften auch die molekulare Zusammensetzung. Ein zentrales, wenn auch wenig erwünschtes Molekül, ist das Wasser. Darüber hinaus geben Abbildung 32 und Abbildung 33 einen Vorgeschmack auf den Variantenreichtum der einzelnen Biocrudes. Mit GC-MS Standardanalysen können mehr als 250 verschiedene Verbindungen nachgewiesen werden. Die Pyrogramme von Zellulose und Buchenholzlignin zeigen, dass der Einfluss der Biomasse auf die molekulare Zusammensetzung beträchtlich ist. Aber ein GC-MS gibt lediglich teilweisen Aufschluss über die molekulare Zusammensetzung des Biocrudeoil. Wichtige Bestandteile von diesem sind Di- Tri- und Oligomere, welche Abbauprodukte der einzelnen Biopolymere sind [77]. Diese sind nur mit erheblichem analytischen Aufwand charakterisierbar.

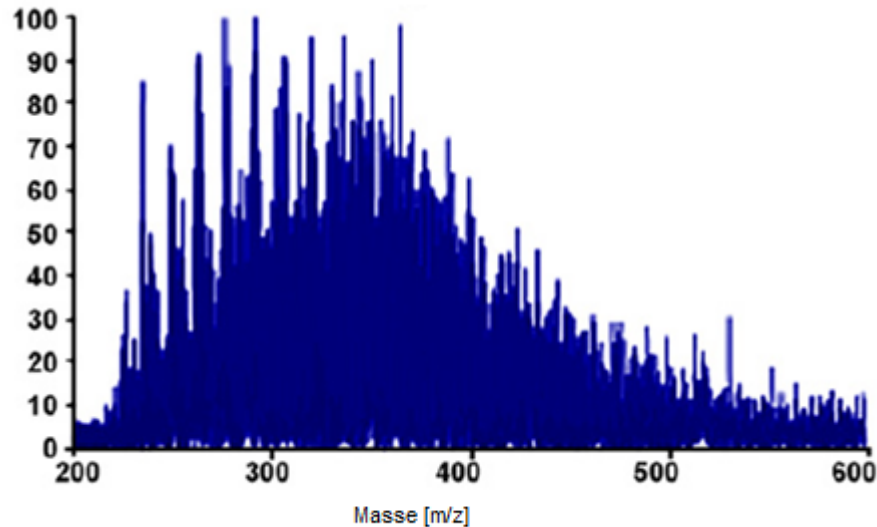


Abbildung 30: MALDI TOF Spektrum eines Algenpyrolyseöls [71]

Abbildung 30 zeigt das TOF-Spektrum eines Algenpyrolyseöls. Ab einer Molekülgröße von etwa 200 Da kann ein GC-MS kaum Auskunft über die Zusammensetzung von Biopolymeren geben, da diese sich vermutlich beim Verdampfungsprozess im GC zersetzen. Da es für TOF-Spektrometer keine Software für Bruchstück-Erkennungs-Bibliotheken gibt, kann man mit Hilfe von diesem maximal Aussagen über die Teilchengröße treffen. Auskunft über Bindungsklassen gibt in diesem Fall die FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie) und die NMR-Spektroskopie (Nuklear Magnet Resonanz Spektroskopie). Abbildung 31 zeigt einen FTIR Fingerprint eines Pyrolyseöls, das aus den Abfallstoffen der Olivenölindustrie hergestellt wurde.

Zusammenfassend kann man sagen, dass man mit relativ einfachen Mitteln ein Biocrudeoil grob charakterisieren kann, genaue und exakte Angaben über die Zusammensetzung der Substanzen sind aber extrem schwierig und aufwändig. Diese komplexe Zusammensetzung führt zu eingeschränkten Einsatzmöglichkeiten. Derzeit wird intensiv versucht den pH Wert und den Wassergehalt zu senken [78].

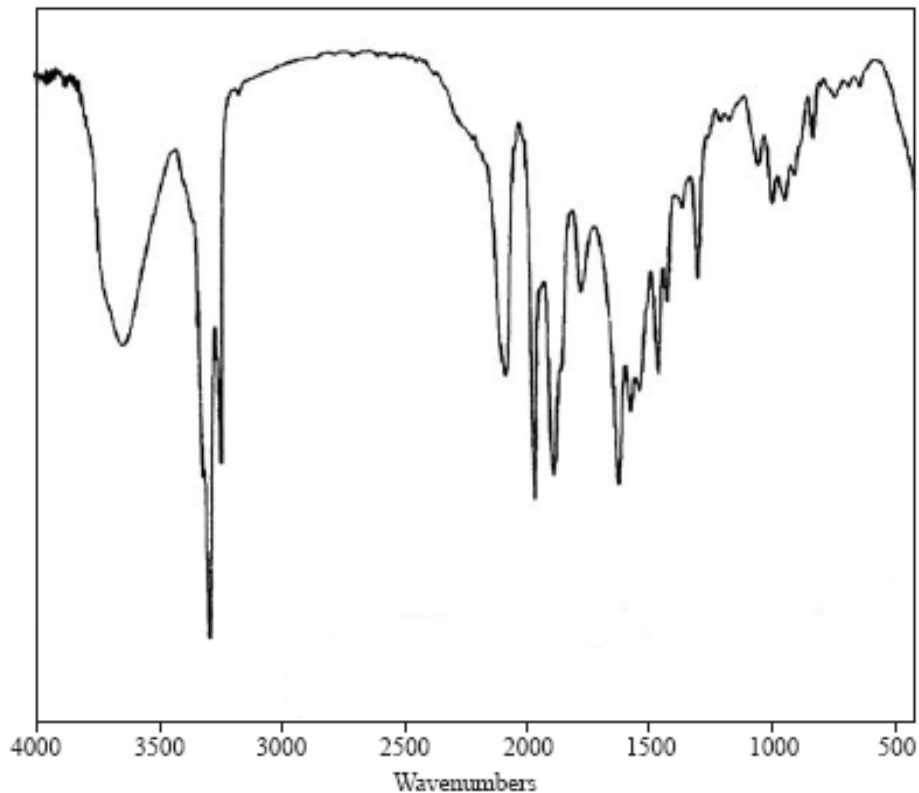


Abbildung 31: Infrarot Spektrum von Olivenöl Produktionsrückständen [79]

4.1.2 Biomassen

Lignocellulose ist keine Voraussetzung als Rohstoff für eine Pyrolyse. In Mitteleuropa ist das schnell wachsende Weichholz der Fichte eine regional verfügbare Ressource. Deswegen ist Fichtenholz der Rohstoff der Wahl für diese Arbeit. Die zu pyrolysierenden Rohstoffe hängen nur von der Verfügbarkeit ab. Bei den drei Produktkategorien Kohle, Gas, Biocrudeoil findet man den stärksten Einfluss der Biomasse auf das erzeugte Biocrudeoil [80].

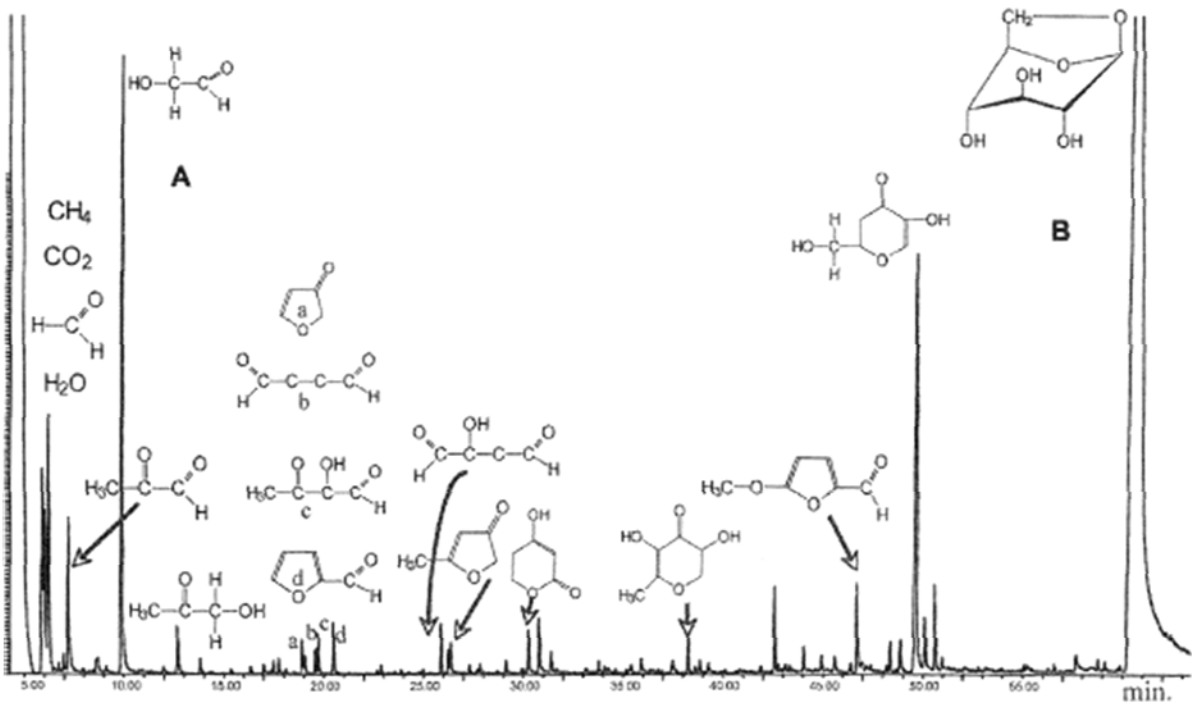


Abbildung 32: Pyrogramm von reiner Zellulose [81]

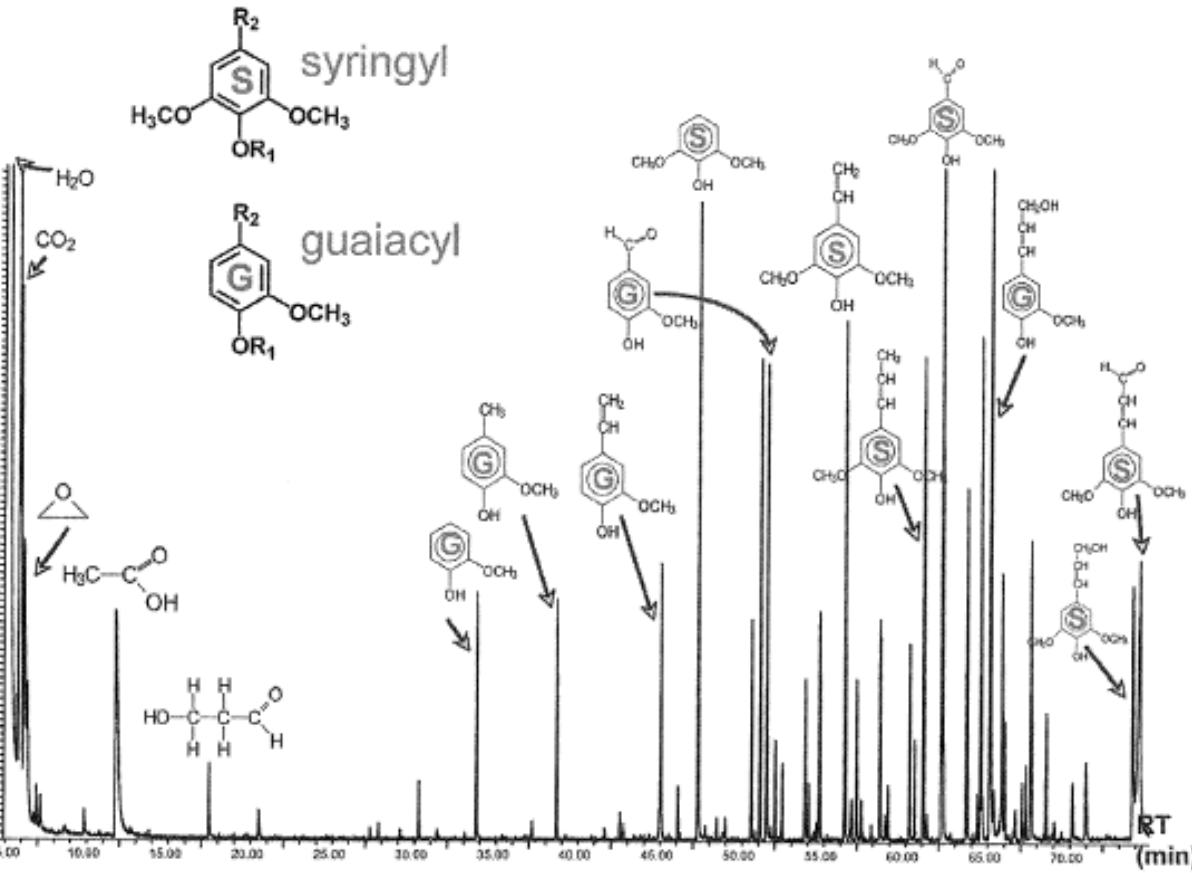


Abbildung 33: Pyrogramm von Buchenholzlignin [81]

In Abbildung 32 und Abbildung 33 wird der Einfluss der Basiskomponenten Lignin und Zellulose in der Pyrolyse im Py-MS

verdeutlicht. Der „Fingerprint“ von pyrolysierbaren organischen Komponenten wird wiedergegeben. Es zeigt, wie unterschiedlich die Fingerprints von zwei der drei Hauptkomponenten von Lignocellulose sind. Aus Kohlenhydraten werden erwartungsgemäß Polyole, Säuren Aldehyde und Ketone gebildet, während das Lignin zur Bildung von Derivaten seiner Monomere führt, wie in Abbildung 23 gezeigt wird. Zusätzlich zu den verschiedenen Konzentrationen der Komponenten Lignin, Hemizellulose und Zellulose kommt die Tatsache, dass auch Biomassen wie Rapspresskuchen pyrolysiert werden können. Die verbliebenen Fette bilden mit den anderen Pyrolyseprodukten ein Biocrudeoil mit bis zu 72,8% Kohlenstoff [82]. Ölpalmschalen liefern bei 433°C etwa die selbe Menge Biocrudeoil wie die Flüssigphasenpyrolyse [83]. Selbst die Bagasse, Reste der Zuckerrohrindustrie, kann allein oder mit Rückständen aus der Petrochemie im Vakuum pyrolysiert werden. Diese Methode zeigt, abhängig von den Versuchsparametern, Verflüssigungsraten von 5-85% [84]. Auch die Pyrolyse von Sonnenblumenpresskuchen liefert bei 550°C mehr als 50% flüssige Produkte [85]. Selbst die Abfälle der Fischereiindustrie können pyrolytisch verwertet werden, und diese bilden bei 525°C Biocrudeoil Ausbeuten über 70% [86].

4.2 Vergasen und Fischer-Tropsch Reaktion

Die Verflüssigung von Biomasse über die Vergasung mit gekoppelter Fischer-Tropsch Reaktion ist „eine sehr flexible Technologie hinsichtlich der Biomasse. Die Technologie ist aber nicht leicht umzusetzen“ [87]. Darüber hinaus kann man mit diesen Mechanismen auch Erdgas und Kohle verflüssigen [88] [89].

4.2.1.1 Herstellung von Synthesegas

Die Formeln 1 bis 4 [18] geben die stöchiometrische Bildung von Synthesegas wieder.



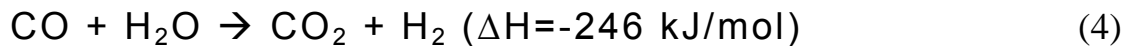
Formel (1) ist die partielle Verbrennung von Kohlenstoff.



Formel (2) wird als heterogene Wassergasreaktion beschrieben.



Formel (3) ist das Boudouard Gleichgewicht. Dieser Reaktionsschritt ist einer der Gründe, wieso Vergasungen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden.

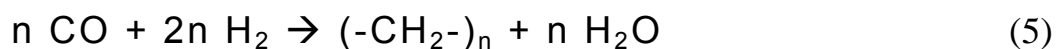


Formel (4) ist die homogene Wassergasreaktion. Die Mechanismen führen zu einem Synthesegas. Durchgeführt werden diese Schritte in verschiedensten Reaktoren. Da wären die allothermen Vergaser zu nennen die durch externe Energiezufuhr beheizt werden oder die autothermen, die durch die Verbrennung eines Teils des eingesetzten Materials (Gas, Kohle oder Biomasse) die benötigte Energie bereitstellen. Darüber hinaus können die Vergasungsmittel variiert werden und die Reaktionen können im Festbett, in der Wirbelschicht oder im Flugstromvergaser durchgeführt werden [90].

Großen technischen Aufwand bereitet weniger die Synthesegas-erzeugung als die Aufbereitung des Gases während und nach der Reaktion auf die notwendige Qualität. So muss der Schwefelgehalt des Gases auf unter 0,1 ppmv gesenkt werden [91].

4.2.1.2 Fischer-Tropsch Reaktion

Die Fischer-Tropsch Reaktion soll nur als Beispiel für die Verwendung von Synthesegas herangezogen werden. Synthesegas kann bei anderer Zusammensetzung auch zu Methanol oder Dimethylether verarbeitet werden. [92] [93]



Formel (5) gibt die Stöchiometrie der Fischer-Tropsch Reaktion wieder. Die Produkte der Reaktion sind Benzin, Diesel, Olefine, Alkohole und Schmieröle [91]. Die Fischer Tropsch Reaktionen werden in Hoch und Tieftemperaturvarianten zwischen 310-340°C und zwischen 210-260°C durchgeführt. Dabei werden verschiedenste Katalysatoren eingesetzt. Die ersten Fischer-Tropsch-Reaktionen waren während des zweiten Weltkriegs durch Kobalt katalysiert [94]. Nach der Fischer-Tropsch Synthese müssen Teile der Produkte wie in der Erdölraffinerie nachbehandelt werden [95]. Heutzutage kann Fischer-Tropsch Diesel preislich noch immer nicht mit fossilem Diesel

konkurrieren [96]: Diese Tatsache resultiert aus den hohen Investitionskosten von mehr als 800 Mio Euro für eine 200.000 jato. Anlage [97]. Das ist der Hinderungsgrund für die Durchsetzung dieser Technologie. Eine schlüsselfertige Biodieselanlage kostet für die Selbe Menge an erzeugtem Kraftstoff weniger als 4% der Investitionskosten einer Fischer-Tropsch Anlage [98].

4.3 Kohle Direktverflüssigung

Kohledirektverflüssigung beschreibt nicht das pyrolytische Austreiben von Gasen und Flüssigkeiten aus Kohle in verschiedenen Inkohlungsstadien [99], sondern die sogenannte Sumpfphasenhydrierung. „Das Ziel der Sumpfphasenhydrierung ist die Umsetzung des hochpolymeren Feststoffs Kohle“ ... „in ein für die Weiterverarbeitung in der Gasphase geeignetes Gemisch“ [19][19]. Die Sumpfphasenhydrierung basiert auf der Hydrierung der Steinkohle nach dem Bergius-Pier Verfahren. Bei diesem wird bei 700 bar und 480°C Steinkohle umgewandelt [100]. Bei der Sumpfphasenhydrierung wird Kohle in einem Anreibeöl dispergiert und dann unter hohem Wasserstoffdruck und hohen Temperaturen hydriert.

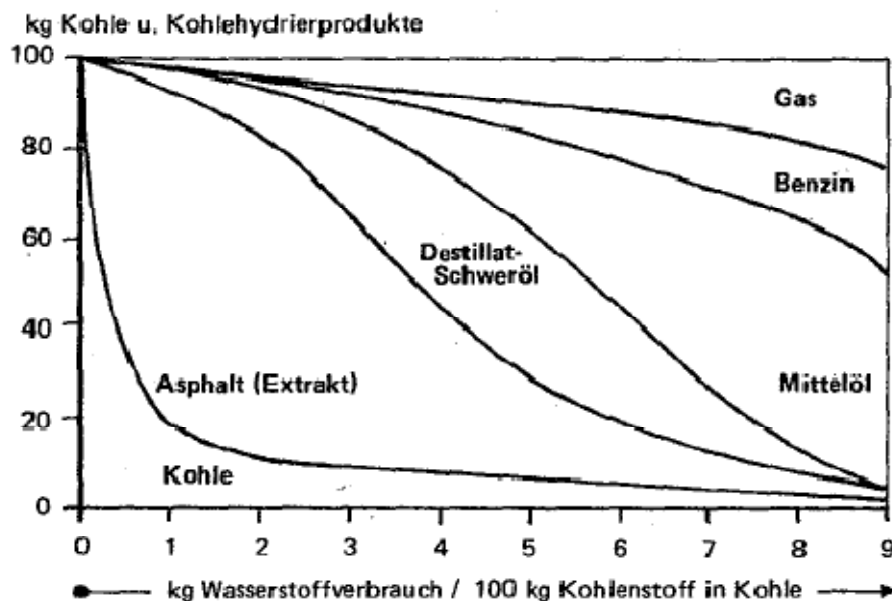
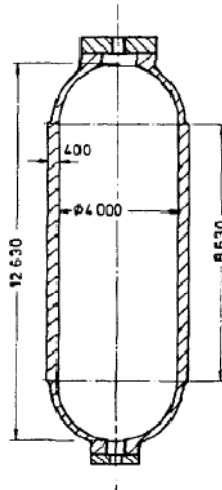


Abbildung 34: Produkte der Sumpfphasenhydrierung [19]

Abbildung 34 zeigt die Produkte der Sumpfphasenhydrierung. Abhängig von der Menge an aufgewendetem Wasserstoff wird Kohle zu mehr oder weniger wasserstoffreichen Verbindungen umgesetzt. Durchgeführt werden diese Reaktionen in kontinuierlichen Rührkesseln [101] oder in modifizierten Blasensäulen wie in Abbildung 35 gezeigt wird. Bei der Hydrierung werden verschiedenste

Katalysatoren verwendet. Meistens sind diese schwefelhaltig [102]. Ebenso werden Metallsalzkatalysator/Wassergemische verwendet, diese Salze werden in situ für die Reaktion auf der Kohle ausgefällt [103].



$$V_{\text{Reaktor}} = 142 \text{ m}^3$$

Abbildung 35: Modifizierte Blasensäule für die Sumpfphasenhydrierung mit 142 m^3 Reaktorvolumen [100]

5 Grundlagen

Die Analytik für die qualitative und quantitative Bewertung der Edukte und Produkte der Flüssigphasenpyrolyse ist äußerst aufwendig. Es werden die analytischen Messmethoden, deren praktische Anwendung und Auswertung, sowie die thermodynamischen Grundlagen beschrieben.

5.1 Analytische Messsysteme

Ohne besondere Gewichtung werden die Messsysteme erklärt und die Auswertung und Anwendung der Daten beschrieben.

5.1.1 Gaschromatographische Analysen

Die Analysen mit dem Gaschromatographen werden in drei Abschnitte gegliedert, die Multikomponentenbestimmungen, die Wassermessung und die Siedebereichsanalyse.

5.1.1.1 Multikomponentenbestimmung mit dem GC-MS

Mit dem GC-MS (Gaschromatograph-Massenspektrometer) werden alle flüssigen Produkte vermessen. Das betrifft bei der Flüssigphasenpyrolyse sowohl die biogenen wässrigen wie auch die fossilen Kohlenwasserstoffgemische. Das Messsystem ist in Tabelle 18 beschrieben.

Tabelle 18: GC-MS Konfiguration

Gerät	5890 Series Gaschromatograph von HP
Säulen	WCOT fused Silica CP-Sil 8 CB low Bleed/MS 30m*0,25mm*0,5µm DB 1701 60m*0,25mm*0,25µm
Detektor	MS 5971 A, Quadrupolmassenspektrometer

Die Auswertung erfolgt qualitativ und quantitativ. Für die biogenen Produkte werden die in Tabelle 19 beschriebenen Substanzen in verschiedenen Konzentrationen kalibriert.

Tabelle 19: Kalibrierte Substanzen

Retentionszeit [min]	Verbindung
5,13	Ameisensäuremethylester
7,57	2,3-Butandion
8,93	Hydroxyacetaldehyd
10,07	Essigsäure
11,52	Hydroxypropanon
15,22	Glycol
15,54	1-Hydroxy-2-butanon
18,30	Furfural
24,37	5-Methylfurfural
25,61	2-(5H)-Furanon
27,50	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
29,47	2-Methoxyphenol/Guaiacol
33,51	2-Methoxy-4-methylphenol
36,60	4-Ethyl-2-methoxyphenol
37,79	1,4:3,6-Anhydro- α -D-glucopyranose
39,49	2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol/Eugenol
39,61	2-Methoxy-4-propylphenol
39,79	Hydroxymethylfurfural
40,01	1,2-Benzendiol
41,40	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol/Isoeugenol
43,92	Vanillin
48,06	2-Methoxy-4-propylphenol
51,06	1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose

5.1.1.2 Wasserbestimmung mit dem GC-WLD

Da die Wasserbestimmung im Biocrudeoil nach Karl-Fischer durch Ketone und Aldehyde beeinflusst wird, ist der GC mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor eine sehr zeiteffiziente, präzise und schnelle Alternative. Die Ausstattung wird in Tabelle 20 beschrieben [78].

Tabelle 20: GC Konfiguration

Gerät	GC 7890 A von Agilent
Säule	HP Innovax 30m x 0,530mm x 1µm
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor Flammenionisationsdetektor

Der FID (Flammenionisationsdetektor) ist der Kontrolldetektor für den WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor), um sicher zu stellen, dass der detektierte Wasserpeak frei von Kohlenwasserstoffen ist.

5.1.1.3 Simulierte Destillation

Die Beschreibung von Multikomponenten Kohlenwasserstoffgemischen gelingt sehr schwer über den Weg der Speziesbestimmungen. Das GC-MS kann in den benötigten hohen Temperaturbereichen nicht mehr eingesetzt werden. So werden physikalische Eigenschaften wie der Siedepunkt oder Siedebereich verwendet um Vielstoffgemische zu charakterisieren. Da fraktionierte Destillationen sehr aufwendig sind, werden die Gemische über den Weg der simulierten Destillation (Sim Dis) bestimmt. [104] Tabelle 21 beschreibt das Gerät.

Tabelle 21: GC Konfiguration

Marke	7890 A von Agilent
Säule	MXT-2887 Restek 10m x 0,53mm x 2,65µm
Detektor	Flammenionisationsdetektor

5.1.2 Spektroskopische Methoden

In erster Linie wird die ATR-IR (attenuated total reflection infrared spectroscopy) Spektroskopie verwendet. Zusätzlich kommt die Raman Mikroskopie zum Einsatz. Der Vorteil der Schwingungsspektroskopie (IR- und Raman-Spektroskopie) ist, dass die Anregung der Normalschwingungen (Eigenschwingungen) von Molekülen beobachtet wird. Daraus können Informationen über schwingende Gruppen im Molekül abgeleitet werden [105] und das ohne eine Trennung der Komponenten.

5.1.2.1 ATR-IR Spektroskopie

Die Infrarot Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion und die Interpretation der Spektren wird am Institut für Elektronenmikroskopie der TU-Graz durchgeführt. Tabelle 22 beschreibt das Analysengerät.

Tabelle 22: ATR-IR Spektroskop

Gerät	Bruker equinox 55
ATR-Einfachreflexionseinheit	„Miracle“ (Pike Technologies) mit Diamant- bzw. Germaniumkristall
IR-Mikroskop	Bruker HYPERION 3000
ATR-Objektiv	20x mit Germanium-Kristall (Messfläche: 100 µm Durchmesser)

5.1.2.2 Raman Mikroskopie

Wie die ATR-IR Spektroskopie wird auch die Raman Spektroskopie vom Institut für Elektronenmikroskopie der TU-Graz mit dem in Tabelle 23 beschriebenen Raman Mikroskop durchgeführt.

Tabelle 23: Raman Mikroskop

Gerät	Renishaw System 2000 mit HeNe-Laser (633 nm, 17 mW).
Messfleckdurchmesser	1-2 µm.

5.1.3 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie, in diesem Fall die Rasterelektronenmikroskopie (REM) schafft einerseits die Möglichkeit, hochaufgelöst die Oberflächen von Materialien zu betrachten, andererseits kann mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ortsaufgelöst die elementare Zusammensetzung von Materialien bestimmt werden.

5.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen (REM) werden am Institut für Elektronenmikroskopie 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 Topographiekontrast, RE-(Rückstreu-Elektronen) Abbildungen zeigen den Materialkontrast [106].

5.1.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen (EDX) wurden ebenfalls am Institut für Elektronenmikroskopie der TU-Graz gemacht. Für diese Messungen wird das FEI Quanta 200 ESEM (environmental scanning electron microscope) mit einem EDAX Genesis EDX verwendet. Alle REM-Aufnahmen und EDX-Analysen werden mit einer Anregungsenergie von 10 keV aufgenommen. SE Abbildungen zeigen den Topographiekontrast und die RE Abbildungen zeigen den Materialkontrast. Die Probe wird unverändert und unbedampft im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Für die Messungen wird über den Querschnitt von einem Holzkohlepartikel eine Spektrenserie erstellt, die einem „Linescan“ aus Einzelspektren über die Breitseite des Längsschnitts entspricht. Jedes Einzelspektrum erfasst ca. 1 mm² Fläche [107].

5.1.4 Gelpermeationschromatographie

Die wichtigste Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ist neben den massenspektrometrischen Methoden die GPC (Gelpermeations- oder Größenausschlusschromatographie). Die Messungen werden am Institut für Chemische Technologie von Materialien durchgeführt. Der GPC-Aufbau wird in Tabelle 24 beschrieben [108].

Tabelle 24: GPC Aufbau

Entgaser und Laufmittel	ERC 3315a und THF (Tetrahydrofuran)
Pumpe	L6000A von Merck-Hitachi
Vorsäule	Vorsäule von PSS (Polymer Standards Service) 5µm, 8x 50 mm
Säulen	3 Trennsäulen von PSS, SDV 5µm, 8x 300 mm 500 Angström 100 Angström 50 Angström
Detektor	Differential Refractometer/Viscosimeter von Viscotek

5.1.5 Elementaranalyse

Das Gerät ist ein vario Macro CHN Elementaranalysator von der Firma Elementar Analysensysteme GmbH. Mit diesem Gerät wird der Gehalt der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Der Elementaranalysator arbeitet mit einer katalytischen Rohrverbrennung der Proben. Die Fremdgase werden abgetrennt. Die Messkomponenten sind Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff und werden im Gerät mit Hilfe von Adsorption/Desorption an Säulen separiert und dann mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vermessen. Ausgewertet wird mit der Software VARIOEL mit den Versionen für die Verbrennung und die Messung:

- Meß.-Mod.:V7.10
- Vbr.-Mod.:V10.03

Die Ergebnisse können ohne weitere Auswertungsschritte in die Ergebnisberechnung übernommen werden [109].

Die Elementbilanzen werden für die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff erstellt. Sauerstoff wird durch die Subtraktion der drei gemessenen Elemente und der abgezogenen Asche von 100% berechnet.

5.1.6 Dichtemessung

Die Dichte wird mit dem digitalen Dichtemesser DMA 40 der Firma Anton Paar GmbH gemessen. Die Dichtemessung basiert auf einer elektronischen Schwingungsdauermessung. Ein hohler gläserner Schwingkörper wird zu einer ungedämpften Schwingung angeregt. Er

wird von einem Kryostat konstant auf 20°C temperiert. Durch Einleiten der zu vermessenden Flüssigkeit in den Schwingkörper kann durch die Frequenzänderungen des Schwingkörpers mit einer Kalibrationsgerade die Dichte ermittelt werden [110].

5.1.7 Potentiometrische Säure-Basen Titration

Die Säure-Basen Titration ist eine einfache sehr präzise Messmethode zur quantitativen Säurebestimmung. Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird sie hauptsächlich zur Vermessung der gebildeten kurzkettigen Carbonsäuren verwendet. Tabelle 25 zeigt den Messaufbau.

Tabelle 25: Versuchsaufbau für die potentiometrische Säure-Basen Titration

Gerät	Tim 900 Titrationsmanager ABU 93 Triburette SAM 55 Sample Station
Arbeitselektrode	PH G201-7 (pH-Glaselektrode)
Referenzelektrode	Ref-201 (gesättigte KCl-Elektrode)
Auswertungssoftware	TIM Talk

Für die Arbeit mit dieser Zweistabmesskette werden die Proben mit 0,1N KOH-Lösung titriert.

5.1.8 Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer wurde volumetrisch nach EN ISO 12937 Annex B mit dem in Tabelle 26 beschriebenen Gerät durchgeführt.

Tabelle 26: Titrationsgerät für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer

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

Wie im Abschnitt Analytische Messsysteme beschrieben, gibt es bei der Analyse von Biocrudeoil Probleme durch Wechselwirkungen der organischen Inhaltsstoffe und der Lösungsmittel. Sofern es möglich war, wurde der Wassergehalt mit GC-WLD bestimmt.

5.1.9 Bestimmung der bei 20°C nicht kondensierbaren Gase

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Gaskomponenten ist für diesen Reaktor eine komplexe Problemstellung. Abhängig von den Versuchsparametern, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, werden zwischen 8 und 30 NI (Norm Liter) Gas produziert. Da das Reaktionssystem vor Versuchsbeginn mit Stickstoff inertisiert wird, befindet sich im Reaktor eine reine Stickstoff-Atmosphäre. Diese wird dann im Verlauf des Versuchs mit Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und flüchtigen Kohlenwasserstoffen angereichert. Erst nach etwa 150 g zugegebener Biomasse erreicht das Abgas eine konstante Zusammensetzung. Ein Standardversuch ist jedoch auf eine Biomassemenge von 100 g ausgelegt. Dadurch sind spezielle Versuchsabläufe notwendig um die Gaszusammensetzung zu bestimmen. Die Gaszusammensetzung wird bei $T=350^{\circ}\text{C}$ und erhöhter Fichtenholz Chargierung durchgeführt.

5.1.9.1 Kontinuierliche Gasmessung

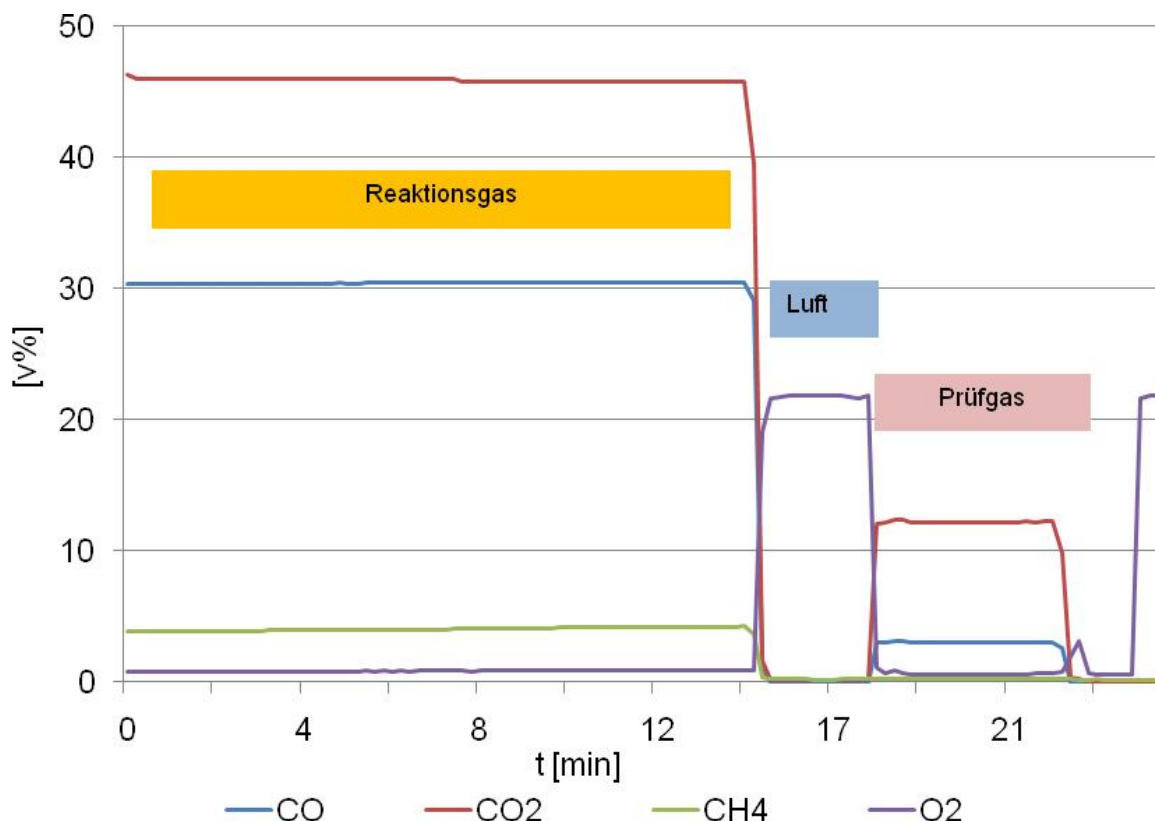


Abbildung 36: Messungen vom Reaktionsgas, Luft und Prüfgas mit dem Advance Optima

Die Gasmessung wird mit einem Hartmann+Braun Advance Optima Infrarot und Wärmeleitfähigkeistmessgerät durchgeführt. Es werden

die Komponenten Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Sauerstoff vermessen. Abbildung 36 zeigt die Messung des Reaktionsgases, von Luft und von einem Prüfgas. Mit den Luft- und Prüfgasmessungen kann das Messgerät kalibriert und korrigiert werden.

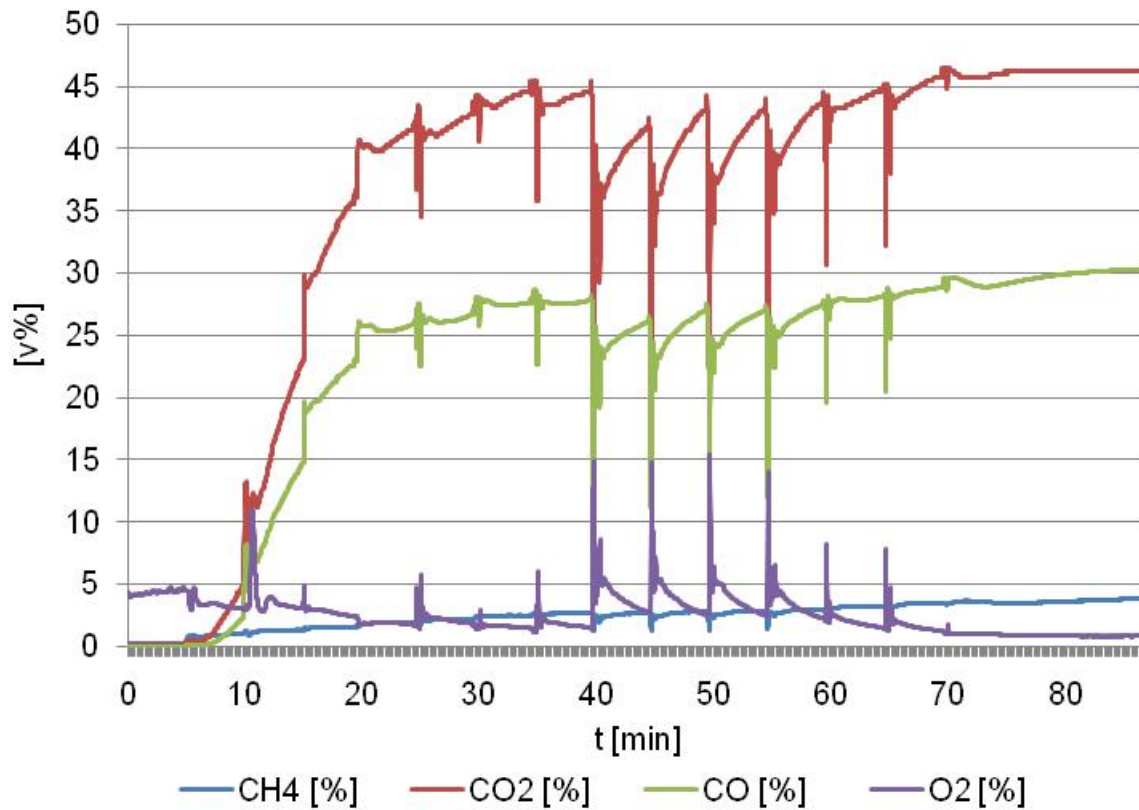


Abbildung 37: Kontinuierlich Bestimmung der Gaskomponenten bei $T=350^{\circ}\text{C}$

Abbildung 37 gibt die Schwierigkeit von kontinuierlichen Gasmessungen wieder. Jede Charge Biomasse trägt nicht kontrollierbar Stickstoff von der Inertisierung und etwas an der Biomasseoberfläche adsorbierten Sauerstoff ins Reaktorsystem mit ein. Durch Komprimieren der Biomasse im Zugaberohr kann man diese Effekte minimieren.

Der Vorteil dieses Messaufbaus ist die dauerhafte Überprüfung der wichtigsten Gaskomponenten und deren Veränderung mit der Zeit.

5.1.9.2 Diskontinuierliche Gasmessung

Nach der Sicherstellung eines konstanten Gasstroms aus dem Reaktor mit dem kontinuierlichen Messsystem können Gasproben gezogen werden. Diese Gasproben werden von der Firma ASG Analytik Service Gesellschaft mit einem AC Hi-Speed RGA Gaschromatograph vermessen. Dabei wird das Gasgemisch mit Hilfe

von Ventilschaltungen und gepackten Säulen vorgetrennt, dann über Kapillarsäulen weiter separiert und schließlich werden die Gaskomponenten mit drei gleichzeitig arbeitenden Detektoren (zwei WLD, einem FID) nachgewiesen. Messaufbau erfüllt die Norm DIN 51666 [111]. Mit diesem Analysensystem können wesentlich mehr Gase bestimmt werden und die Genauigkeit ist größer als die des kontinuierlichen Gasmessgeräts.

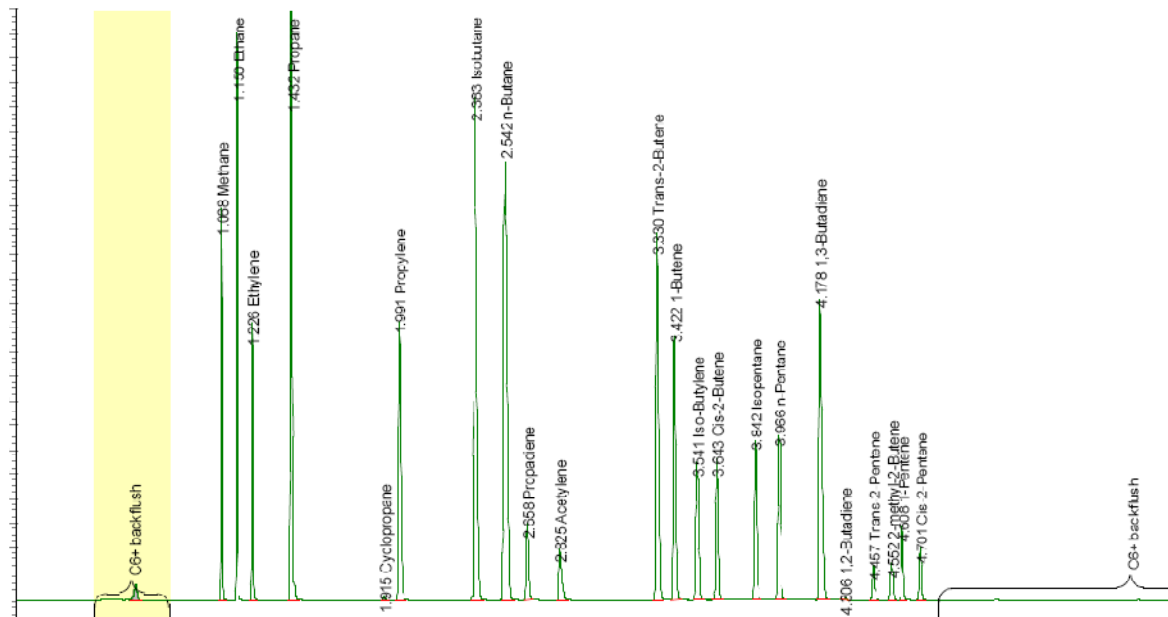


Abbildung 38: Chromatogramm der flüchtigen Kohlenwasserstoff-Komponenten des Reaktionsgases; von links nach rechts sind dies; Methan, Ethan, Ethen, Propan, Cyclopropan, Propen, Isobutan, *n*-Butan, Propadien, Ethin, *trans*-2-Buten, 1-Buten, Isobutylen, *cis*-2-Buten, Isopentan, *n*-Pentan, 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, *trans*-2-Pentane, 2-Methyl-2-buten, 1-Penten, *cis*-2-Penten

Abbildung 38 zeigt die Komplexität des Reaktionsgases, diese Information geht bei der kontinuierlichen Messung verloren. Die Gaszusammensetzung und Gasmenge des Reaktionsgases wurde bei allen Massenbilanzen mit diesem Messergebnis berechnet.

5.1.10 Beschleuniger Massenspektrometrie

Bei der Verwendung von biogenen und fossilen Rohstoffen können bei der Pyrolyse gleiche Moleküle mit verschiedenem, biogenen oder fossilen, Ursprung entstehen. Um die Stoffströme in biogene und fossile Teile zu trennen, müssen diese ihrem Ursprung zugeordnet werden. Die derzeit eleganteste Methode ist die Beschleuniger Massenspektrometrie. Bei dieser werden Isotope nach ihren Molekulargewichten im Massenspektrometer aufgetrennt [112]. Für diese Arbeit werden die Messungen bei Beta Analytics in London nach ASTM D6866 [113] durchgeführt [114].

5.2 Thermodynamische Grundlagen

Jede chemische Reaktion unterliegt den Regeln der Thermodynamik. Holz ist ein metastabiles System, das nur von der Aktivierungsenergie daran gehindert wird, dass es sich an der Luft mit Sauerstoff zu gasförmigen Oxiden zersetzt. Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird Holz in kurzer Zeit sehr viel Energie in Form von Wärme unter Ausschluss von Luft zugeführt. Dabei treten drei Reaktionstypen auf. Eine jeweils partielle Vergasung, Verkohlung und Verflüssigung. Mit theoretischen Berechnungen wurde gezeigt, dass Pyrolyse im Bereich der Verflüssigung bei 350°C mit einer Reaktionsenthalpie zwischen -540 bis -1400 kJ/kg ein exothermer Vorgang ist [115].

Geprüft wird der Energiehaushalt des Reaktionssystems über zwei Wege, erstens eine Energiebilanz mit Modellierung und zweitens der Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den einzelnen Standardbildungsenthalpien.

5.2.1 Bestimmung der Reaktionsenthalpie durch Energiebilanz und Modellierung

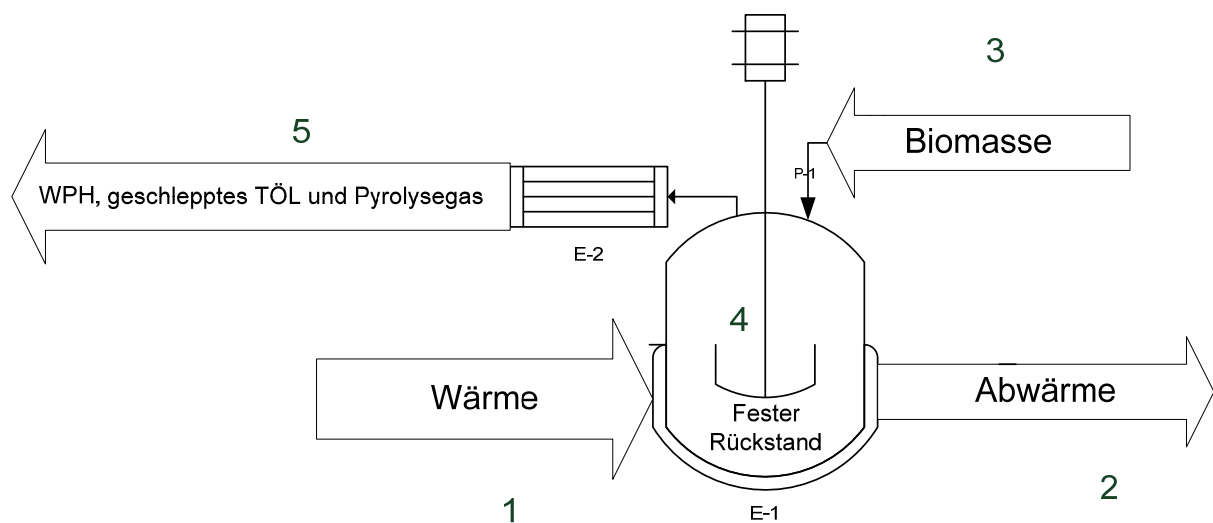


Abbildung 39: Schematische Darstellung einer Flüssigphasenpyrolyse

Für die Energiebilanz wird als erstes das Reaktionssystem festgelegt. Abbildung 39 zeigt den energetischen Ablauf einer Flüssigphasenpyrolyse. Der Reaktor wird erwärmt (1) bis er die Reaktionstemperatur erreicht. Im stationären quasiisothermen Zustand wird genau so viel Energie zugeführt wie der Reaktor an die Umgebung abgibt (2). Bei der Biomassezugabe (3) wird Biomasse in festen Rückstand (4), WPH und Pyrolysegas (5) umgewandelt. Die im Reaktor gebildeten polaren flüssigen Produkte bilden mit dem

Trägeröl ein Azeotrop und werden aus dem Reaktor in der Gasphase abgeführt.

Für die Energiebilanz müssen folgende Berechnungen und Vereinfachungen getroffen werden:

- Die für die Pyrolyse nötige Energie wird durch Standardversuche und Blindversuche (es wird das Trägeröl erwärmt aber keine Biomasse zugegeben) bestimmt.
- Die Biomasse wird instantan in ihre Produkte umgeformt und das bei Standardbedingungen von 20°C. Dann werden alle Äquivalente der Biomasse (WPH, Gas und fester Rückstand) auf 350°C erwärmt und bis auf den festen Rückstand aus dem Reaktor abgeführt.

Mit den getroffenen Annahmen kann die Reaktionsenthalpie der Flüssigphasenpyrolyse wie in Gleichung (6) beschrieben werden:

$$H_{FPP} - H_{Blindversuch} - \Delta H_{\text{fester Rückstand}} - \Delta H_{\text{Gas}} - \Delta H_{\text{flüssige Produkte}} = \Delta H_{\text{Reaktionsenthalpie}} \quad (6)$$

5.2.1.1 $H_{FPP} - H_{Blindversuch}$: Bestimmung der ins System eingetragenen Energie und die Verluste durch die Oberfläche

Die zugeführte Energie während einer Flüssigphasenpyrolyse wird über das Prozessleitsystem aufgezeichnet. Abbildung 40 zeigt die zugeführte Energie während einer Pyrolyse und eines Blindversuchs. Die leichten Wellen bei der Pyrolyse sind die Zeitpunkte der Biomassezugabe. Um die Temperatur bei der Biomassezugabe auf 350°C zu halten, wird mehr Energie in den Pyrolysereaktor eingetragen.

Bei einem Blindversuch wird keine Biomasse zugegeben und die aufgezeichnete Energiemenge entspricht dem Energieverlust über die großteils isolierte Reaktoroberfläche.

³ H_{FPP} zugeführte Energie während der Flüssigphasenpyrolyse mit Biomasse, $H_{Blindversuch}$ zugeführte Energie während eines Versuchs ohne Biomasse, $\Delta H_{\text{fester Rückstand}}$ durch den festen Rückstand aufgenommene Energie, ΔH_{Gas} durch das Gas aufgenommene und aus dem System abgeführte Energie, $\Delta H_{\text{flüssige Produkte}}$ durch die flüssigen Produkte aufgenommene und aus dem System abgeführte Energie

Abbildung 40 zeigt ebenfalls die zugeführte Energie während eines Blindversuchs. Die Steigung der Geraden ist absolut linear und zeigt, dass das System stationär ist.

Tabelle 27 zeigt den Unterschied zwischen zugeführter Energie und abgegebener Energie während einer Pyrolyse. Der zusätzliche Energieverbrauch bei einer Pyrolyse im Vergleich zu einem Leerversuch beträgt 80 kJ.

Tabelle 27: Energieeintrag bei stationärem Betrieb

Versuchsart	Eingetragene Energie
	[kJ]
Blindversuch	1099
Flüssigphasenpyrolyse	1179

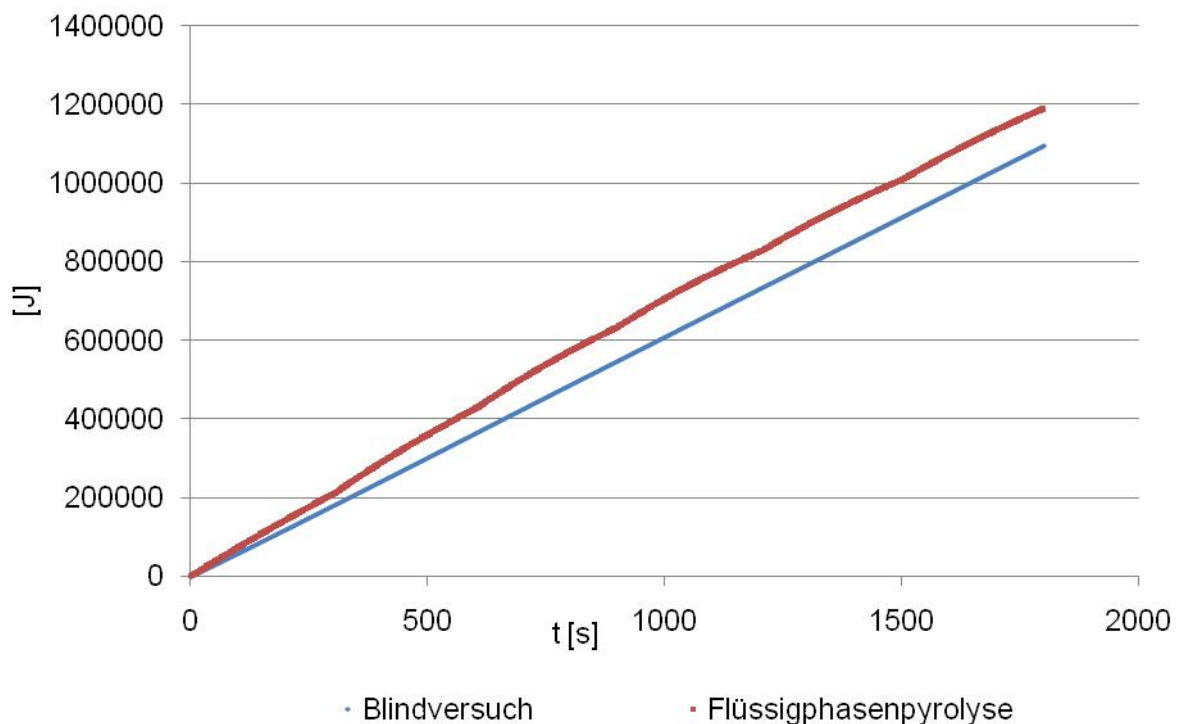


Abbildung 40: Zugeführte Energie während der Flüssigphasenpyrolyse und eines Blindversuchs

5.2.1.2 $\Delta H_{\text{fester Rückstand}}$: Abgeführte Energie durch den festen Rückstand

Für die vereinfachte Berechnung der Energiebilanz wird angenommen, dass sich die Biomasse instantan zu WPH, festen Rückstand und Reaktionsgas umformt.

Da die spezifische Wärmekapazität (C_p) von diesem festem Rückstand nicht bekannt ist wird ein Literaturwert von Braunkohle herangezogen: $c_p=2,847 \text{ J}/(\text{kg K})$ [116]. Die Energie die für die Erwärmung vom festen Rückstand von 20 auf 350°C benötigt wird, wird nach Gleichung 7 berechnet.

$$Q=m \cdot c_p \cdot \Delta T \text{ [kJ/kg]} \quad (7)$$

5.2.1.3 ΔH_{Gas} : Abgeführte Energie durch das Reaktionsgas

Durch die genaue Kenntnis der Zusammensetzung des Reaktionsgases kann man den Energieinhalt von diesem mit der Software CHEMCAD [117] [118], berechnen. Es wird von einer Bildung des Gases bei 20°C ausgegangen und dieses wird auf 350°C erhitzt.

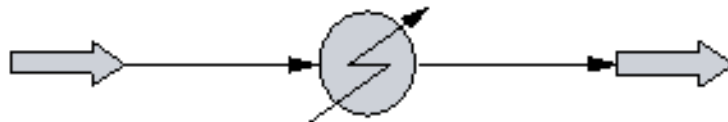


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Berechnung der Wärmekapazität des Reaktionsgases

Abbildung 41 zeigt wie mit CHEMCAD der Prozesse simuliert wird. Es wird ein Reaktionsgasstrom in einem Wärmetauscher erhitzt.

5.2.1.4 $\Delta H_{\text{flüssige Produkte}}$: Abgeführte Energie durch flüssige Produkte und geschlepptes Trägeröl

Es ist nicht möglich die Verflüssigung von Biomasse und den damit verbundenen azeotropen Abtransport des Trägeröls direkt darzustellen. Um diesen Vorgang simulieren zu können bedarf es eines kleinen Umwegs. Abbildung 42 zeigt die Vorgangsweise. Es wird eine Mischung aus WPH und Trägeröl als Eingangsstrom definiert. Dieser wird augenblicklich auf 350°C erwärmt und dann in einer Kolonne getrennt. Dieser Trennschritt dient der Feststellung, dass in der Simulation die gesamte Trägeröl- und WPH-Mischung

azeotrop in die Gasphase übertritt, so wie das in der Flüssigphasenpyrolyse in der Realität geschieht.

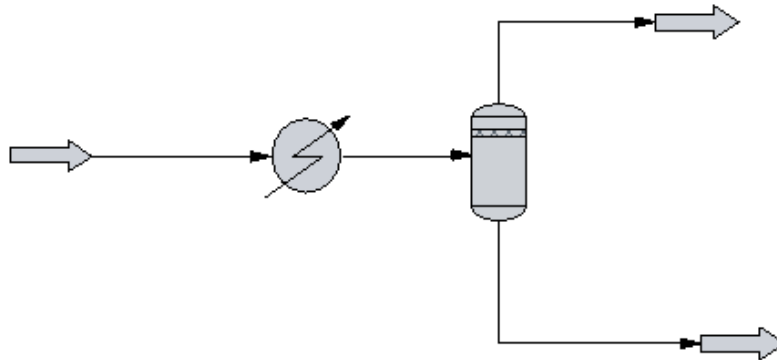


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Berechnung der Wärmekapazität der WPH und des geschleppten Trägeröls

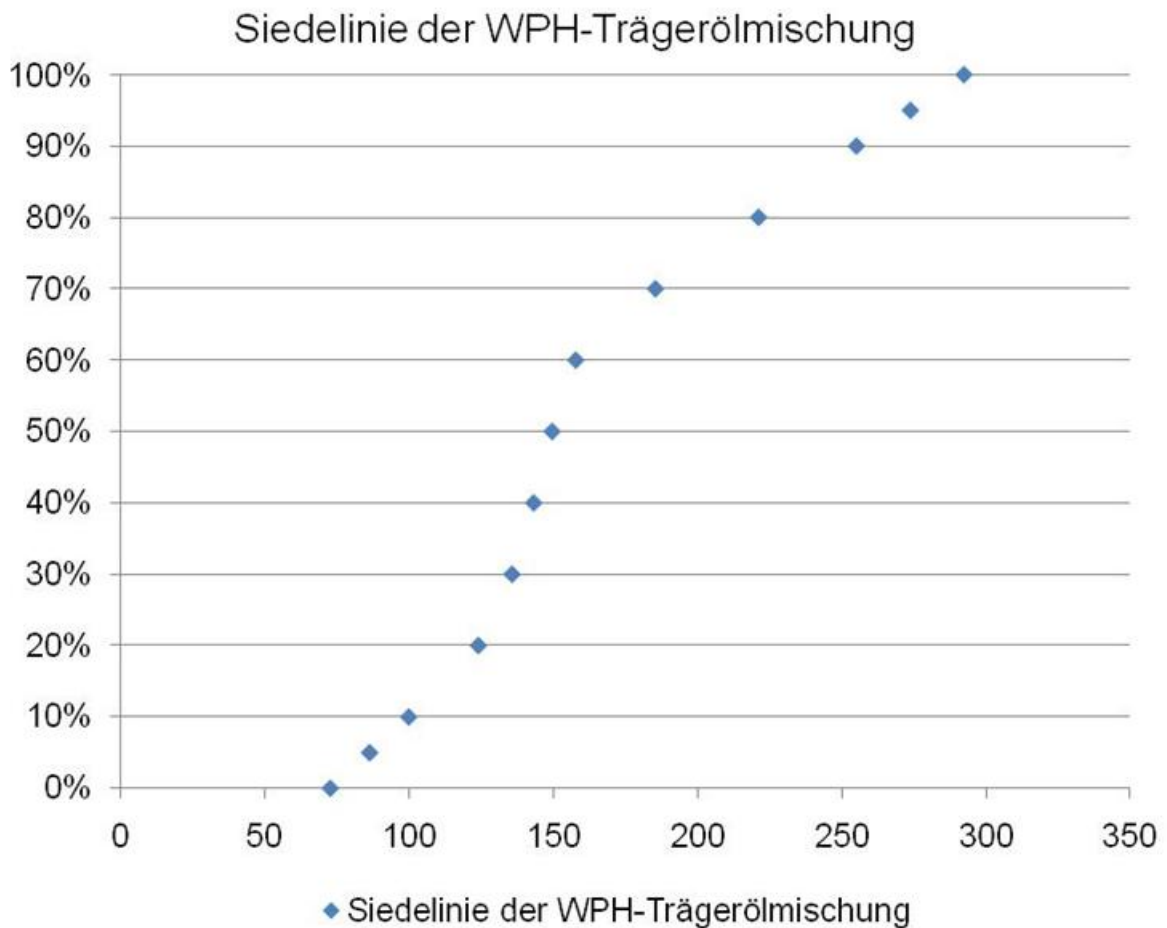


Abbildung 43: Siedelinie des simulierten WPH-Trägerölgemischs nach ASTM D 86-10a [119], [118]

Abbildung 43 zeigt die Siedelinie des WPH-Trägerölgemisches mit CHEMCAD nach ASTM D 86-10a [119] simuliert. Es wird der

Siedeverlauf gezeigt, und dass die Mischung bereits bei 292,5°C völlig gasförmig ist.

5.2.2 Bestimmung der Reaktionsenthalpie über die Verbrennungsenthalpie

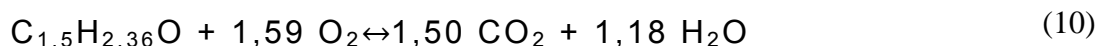
Eine wesentlich einfachere und auch exaktere Methode für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie (ΔH°_R) ist der Weg über die Berechnung der Verbrennungsenthalpie. Die Verbrennungsenthalpie kann man mit einem Bombenrohrkalorimeter als Brennwert bestimmen oder berechnen. Berechnet wird zuerst der Heizwert nach DIN 51900 (Δh_u), wie in Gleichung (8) gezeigt [120].

$$\Delta h_u = 35 \cdot C + 94,3 \cdot H + 10,4 \cdot S + 6,3 \cdot N - 10,8 \cdot O - 2,44 \cdot H_2O \quad [\text{kJ/kg}] \quad (8)^4$$

Wie in Gleichung (9) gezeigt wird, kann der Heizwert (früher auch unterer Heizwert genannt) durch die Addition der Verdampfungsenthalpie des im Material gespeicherten Wassers und des während der Reaktion gebildeten Wassers in den Brennwert (Δh_o) umgerechnet werden [45].

$$\Delta h_o = \Delta h_u + (8,937 \cdot H_2 + m \cdot H_2O) \cdot \Delta H_{V \text{ H}_2\text{O}} \quad [\text{kJ/kg}] \quad (9)^5$$

Δh_o ist die Verbrennungsenthalpie eines Stoffes. Für die Eingesetzte Biomasse ist die stöchiometrische Gleichung der Verbrennung in Reaktionsgleichung (10) abgebildet.



Nach den Verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden kann man mit dem Brennwert der Biomasse die Standardbildungsenthalpie (ΔH°_f) der Biomasse berechnen [121] [122].

$$\Delta H^\circ_{f(\text{Biomasse})} = -\Delta h_{o(\text{Biomasse})} + 1,5 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{CO}_2)} + 1,18 \cdot \Delta H^\circ_{f(\text{H}_2\text{O})} \quad [\text{kJ/mol}] \quad (11)$$

⁴ C, H, S, N, O und H₂O stellen den Massenanteil des jeweiligen Elements, der jeweiligen Verbindung im Brennstoff dar

⁵ 8,937·H₂ Gebildetes Reaktionswasser bei der Verbrennung
m·H₂O Feuchte im Brennstoff

Mit Gleichung (11) kann man die ΔH°_f von jedem Reaktionsteilnehmer der Flüssigphasenpyrolyse bestimmen. Mit Gleichung (12) kann ΔH°_R der Flüssigphasenpyrolyse berechnet werden [121].

$$\Delta H^\circ_R = \sum \Delta H^\circ_{f(\text{Produkte})} - \sum \Delta H^\circ_{f(\text{Edukte})} \quad [\text{kJ/mol}] \quad (12)$$

6 Experimenteller Teil

Das experimentelle Setup ist die wichtigste Voraussetzung für die Untersuchung der Flüssigphasenpyrolyse. Das Setup betrifft die Konstruktion und den Aufbau der Anlage sowie die Umsetzung der einzelnen Versuche. Veränderungen an der Reaktorkonfiguration werden, wenn nötig, in jedem Kapitel gesondert behandelt.

6.1 Reaktorkonstruktion

Der Reaktor ist ein semikontinuierlicher 0,5 l Rührkesselreaktor mit einem Klöpperbogenboden. Die benötigte Wärme wird durch Strahlung und Leitfähigkeit vom Ofen auf den Rührkessel übertragen. Der Reaktorwerkstoff ist in den thermisch belasteten Bereichen Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4841, dieser zählt zu den hitzebeständigen hochlegierten Stahlsorten [123].

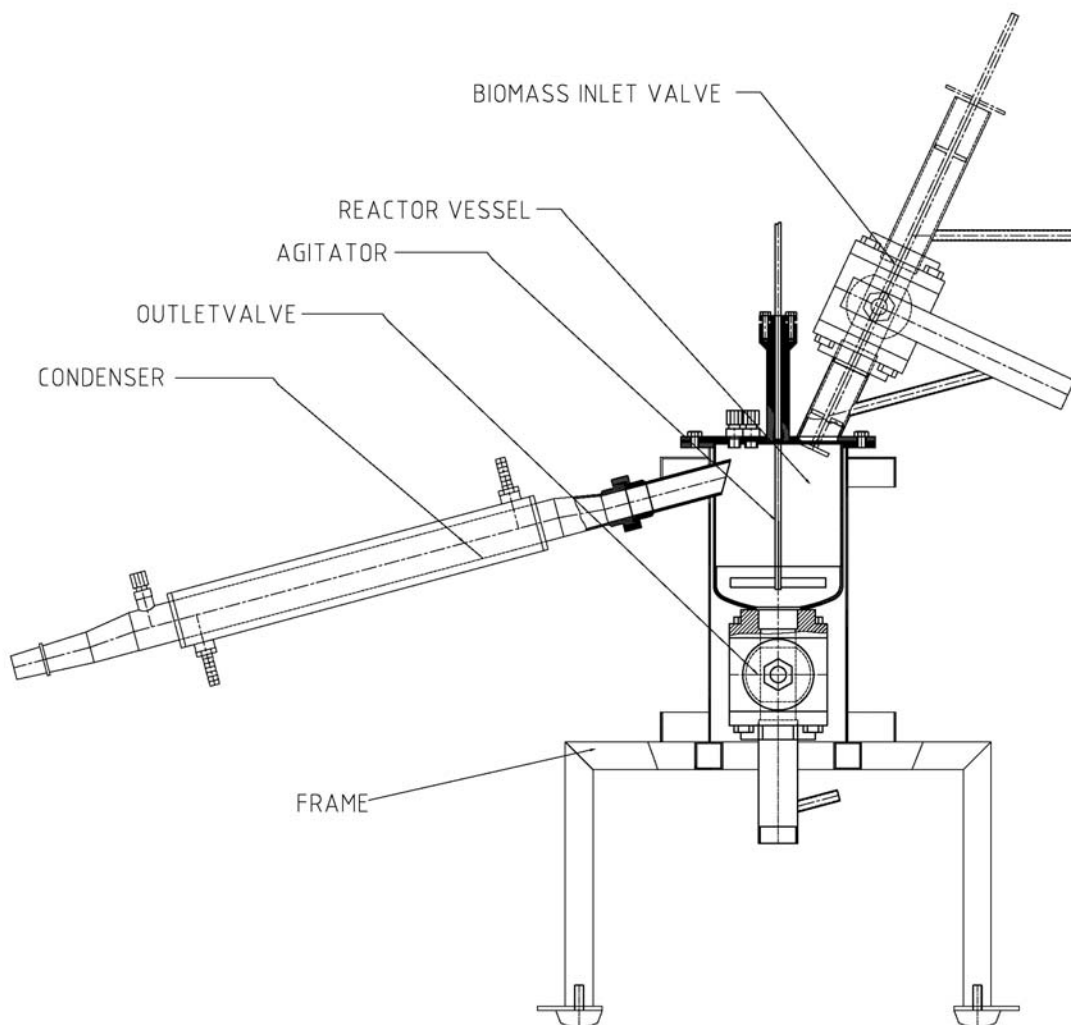


Abbildung 44: Schema des Flüssigphasenpyrolyse Reaktors

Der Rahmen ist aus Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4301, geformt. Befüllt und entleert wird der Reaktor über zwei aufgeschweißte Kugelhähne mit voller Bohrung.

Die metallisch dichtenden PN 40 Kugelhähne können laut Händler bei mehr als 400°C und bei der Arbeit mit pastösen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, die nicht auskristallisieren, eingesetzt werden. Gerührt wird über einen Propellerrührer. Gelagert wird der Rührer mit einem Sintermetallgleitlager und mit einer Stopfbuchse, die als Abdichtung fungiert. Der Kondensator ist mit einer konisch dichtenden Anschraubverbindung am Reaktor fixiert. Der Kondensator ist als Rohrwärmetauscher ausgeführt. Befestigt wird der Reaktor in einem Edelstahlrohr. Um dieses Rohr ist eine Heizleitung gewickelt.

6.2 Versuchsaufbau

Abbildung 45 zeigt den einsatzbereiten Laborreaktor. Der Laborreaktor ist im Heizrohr versenkt. (1) Um den Reaktor befindet sich ein Rohr auf dem die Heizleitung (KMV8, 2116 W) befestigt ist. Darüber befinden sich zwei Isolationsschichten eine aus Mineralwollmatte (MD2 bis 1000°C) und eine Dämmwollschicht mit Aluminiumhülle (2). Die Kugelhähne dienen zum Befüllen und Entleeren. (3) Gerührt wird über ein elektrisches Rührwerk. (4) Inertisiert wird der Reaktor über eine Stickstoffzuleitung, (5) ebenso wie die Biomasseschüttung, (6) bevor diese in den Reaktor eingeworfen wird. Die Temperatur wird an drei Stellen gemessen, im heißen Trägeröl, im Dampfraum darüber (7) und am Ende des Kondensators. (8) Der Kondensator wird mit Wasser gekühlt. (9) Die kondensierten Produkte werden fraktioniert (10), und die nicht kondensierbaren Gase werden über eine Gasmaus und einen Massflowmeter (Red-eye) in das Digestorium geleitet. (11) Eingetragen werden die Produkte durch ein mit Teflon ummanteltes Edelstahlrohr. (12) Entleert werden die im Reaktor verbliebenen Reaktionsprodukte und das Trägeröl, auch im heißen Zustand, in ein separat inertiesierbares Auffanggefäß. (13)

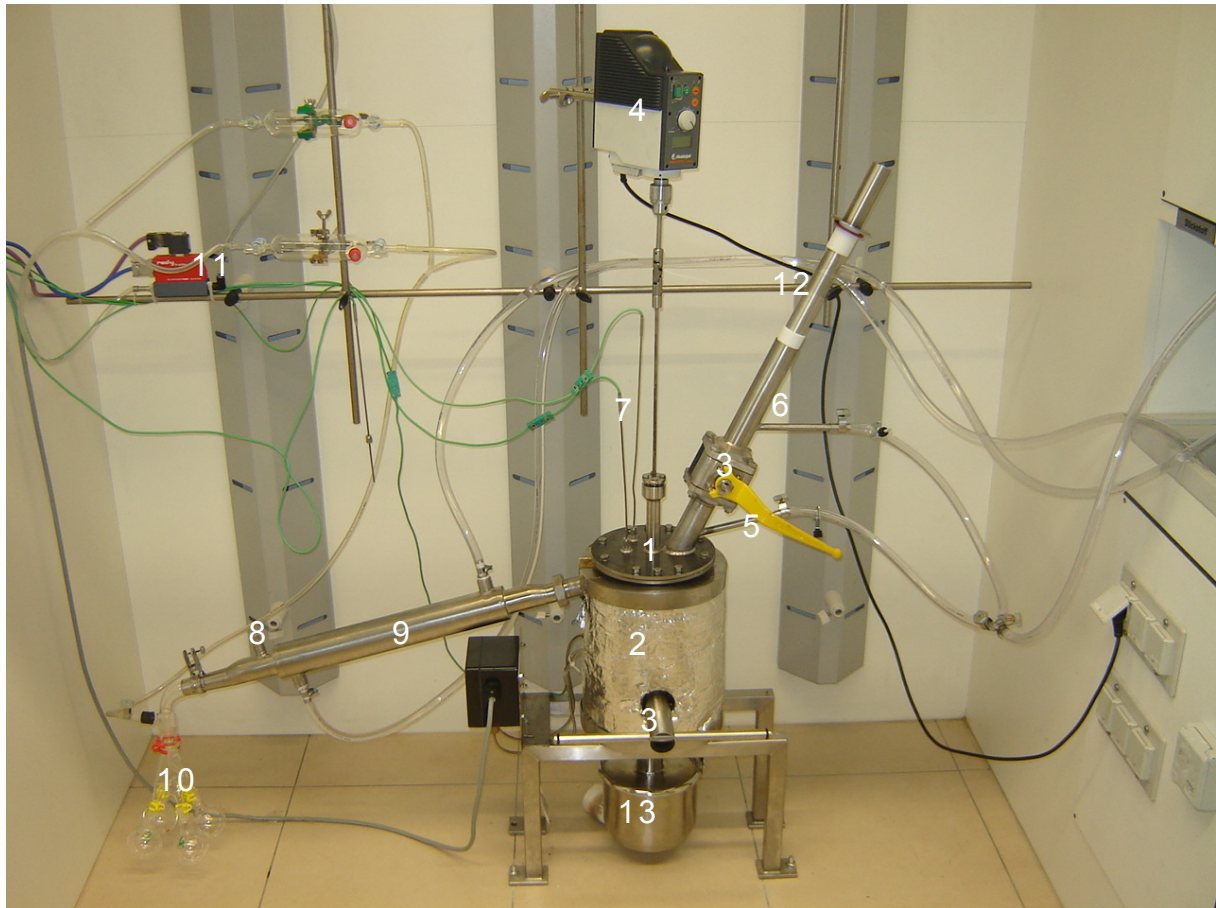


Abbildung 45: Laborreaktor

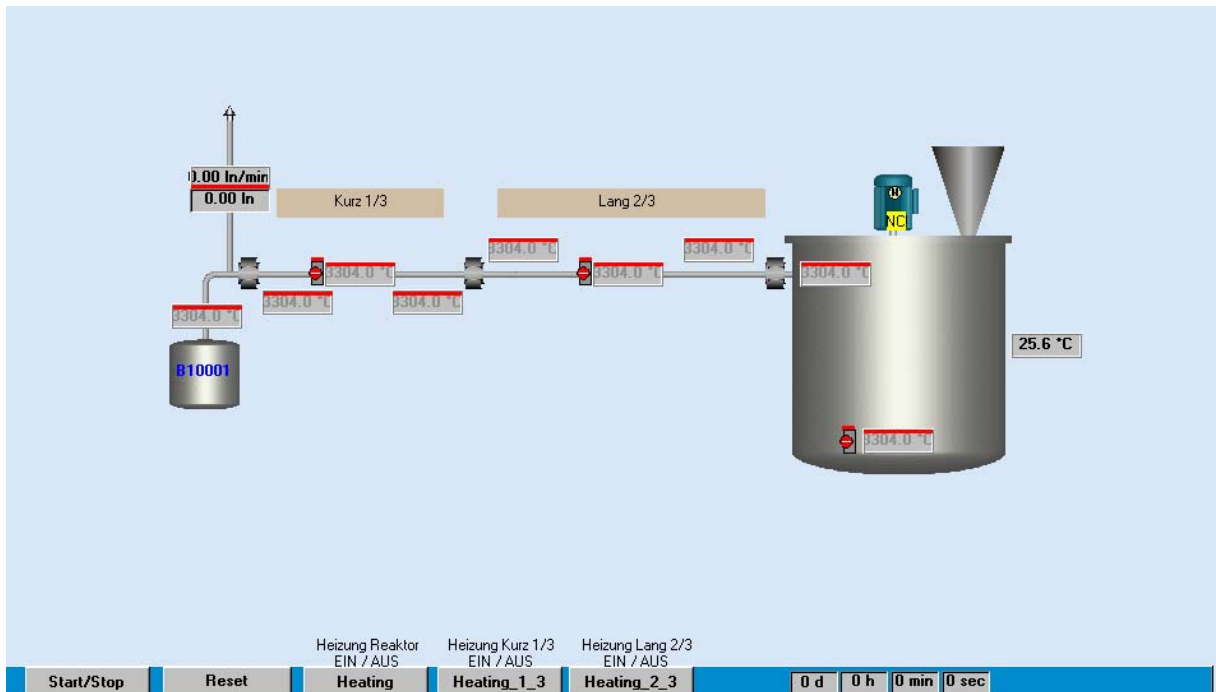


Abbildung 46: Prozessleitsystem

Geregelt wird die Versuchsanlage mit dem Prozessleitsystem (PLS) Automation X der Firma Automation X. Die Benutzeroberfläche wird in Abbildung 46 gezeigt.

6.2.1 Wärmeträgermedium

Im Pyrolysereaktor befindet sich ein flüssiges Wärmeträgermedium das der Flüssigphasenpyrolyse ihren Namen gibt. Dieses dient der Wärmeübertragung von der beheizten Reaktorwand in die Biomassepartikel. Das Wärmeträgermedium hat die selbe Funktion wie Sand und Gas bei Wirbelschichtreaktoren und heiße Oberflächen bei ablativen Reaktoren. Das Trägermedium ist ein Wärmeträgeröl, hergestellt von der Firma Phi Premium Oil Handels GmbH. Seine Eigenschaften sind so gewählt, dass die Wechselwirkungen zwischen Biomasse und Trägeröl analytisch prüfbar sind. Für eine großtechnische Umsetzung ist dieses Trägeröl nicht vorgesehen. Es dient der Betrachtung der technisch wissenschaftlichen Aspekte. Dieses Trägeröl kann leicht substituiert werden [124].

6.2.1.1 Eigenschaften und Zusammensetzung des Trägeröls

Das Trägeröl ist eine Kohlenwasserstoffmischung.

Tabelle 28: Elementare Zusammensetzung des Trägeröls

Element	C [w%]	H [w%]	N [w%]
	86	14	0

Das Trägeröl ist eine Mischung aus unterschiedlich langen n-Alkanen. Die Verteilung von Wasserstoffatomen zu Kohlenstoffatomen entspricht einem Mol Verhältnis von annähernd 2:1 und damit dem von langen gesättigten Alkanen.

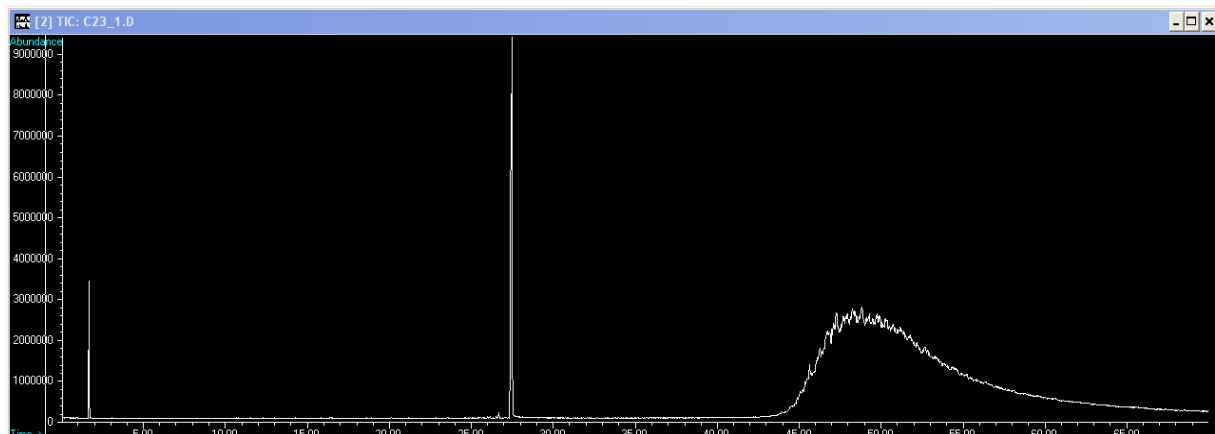


Abbildung 47: GC-MS Chromatogramm des Trägeröls

Abbildung 47 zeigt ein GC-MS des Trägeröls, das keinen Peak sondern eine Welle formt. Der Grund ist die nicht mit dem GC-MS bestimmbare Anzahl von Verbindungen mit ähnlichem Siedebereich.

Aufschluss über das Siedeverhalten gibt die SimDis (Simulated Distillation) am GC.

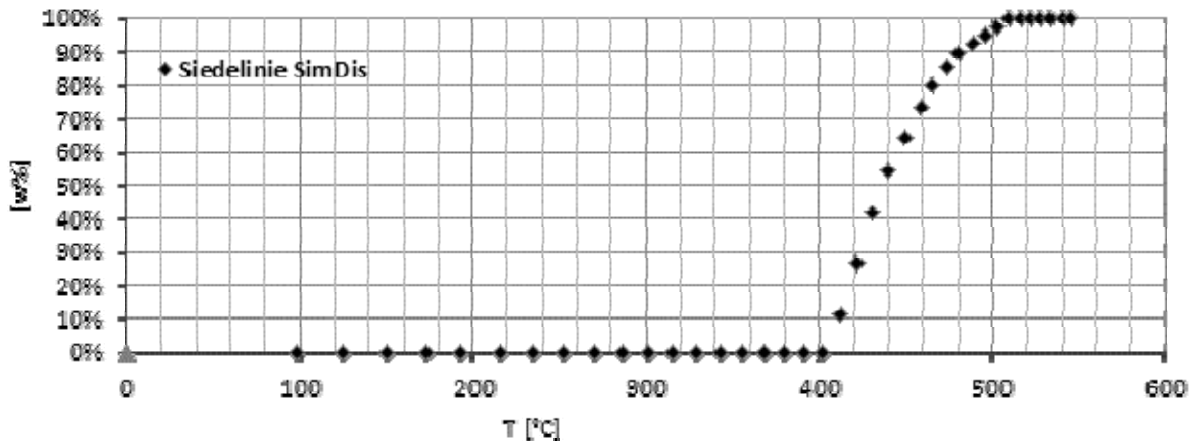


Abbildung 48: SimDis des Wärmeträgers

Die SimDis in Abbildung 48 zeigt, dass der Siedebereich auf weniger als 100°C beschränkt ist, der Siedebeginn liegt bei etwa 400°C. Als Mischung linearer Alkane und mit einem Beginn des Siedeverlaufs ab 400° trifft es exakt die Anforderungen, die an das Trägeröl gestellt werden und diese sind:

- hohe thermische Stabilität
- hoher Sättigungsgrad
- frei von Aromaten
- hoher Siedebereich

Der wichtigste Grund für einen Einsatz von Öl als Wärmeträger ist jedoch die hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe Wärmekapazität im Vergleich zu Stickstoff oder Luft mit denen z.B. Wirbelschichtreaktoren beheizt werden. Das wird in Tabelle 29 und Tabelle 30 gezeigt.

Tabelle 29: Wärmeleitfähigkeit eines Trägeröls [125]

Wärmeleitfähigkeit	[W/mK] bei 350°C
Wärmeträgeröl	~0,100
Luft	0,047

Die große Wärmeleitfähigkeit gewährleistet eine schnelle Wärmeübertragung und die große Wärmekapazität einen quasi isothermen Betrieb. Durch diese Eigenschaften wird die Wärme sehr schnell vom Medium in die Partikel übertragen [124].

Tabelle 30: Spezifische Wärmekapazität eines Trägeröls [125]

Spezifische Wärmekapazität	[kJ/kgK] bei 350°C
Wärmeträgeröl	~2,446
Luft	1,057

6.3 Versuchsdurchführung

Eine hohe Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuche ist wichtig, um das zu garantieren werden alle nach dem selben Versuchsablauf durchgeführt. Abweichungen von diesem Versuchsablauf werden gesondert beschrieben.

Die eingesetzte Biomasse von der Firma Happy Horse wird nach der EN 12880 [126] getrocknet. Dabei wird die Biomasse 24 h bei 105°C im Trockenschrank getrocknet.

Die Holzbiomasse besteht aus feinen Spänen mit max. 2 mm Durchmesser, mit bis zu 2 cm Länge und max. 5 mm Breite. Die Eigenschaften der verwendeten Biomasse werden im Abschnitt 3.2.2.1 Holz beschrieben. Im Reaktor werden 500 g Trägeröl vorgelegt, das mit Stickstoff überlagert wird, bis sich eine inerte Atmosphäre einstellt.

Der Versuchsablauf nach der Inertisierung wird anhand des Protokolls des Prozessleitsystems in drei Phasen in Abbildung 49 dargestellt. Der Reaktor wird auf 350°C aufgeheizt. Nach 1 h und 20 min erreicht der Reaktor eine konstante Betriebstemperatur und die Flüssigphasenpyrolyse wird in einem Temperaturbereich von 350°C \pm 2°C durchgeführt. Die Biomasse wird in sechs Chargen zu je 16,6 g geteilt und in 5 min Intervallen zugegeben. 5 min nach der letzten Charge wird die Heizung abgeschaltet und der Reaktor durch die Umgebungsluft abgekühlt.

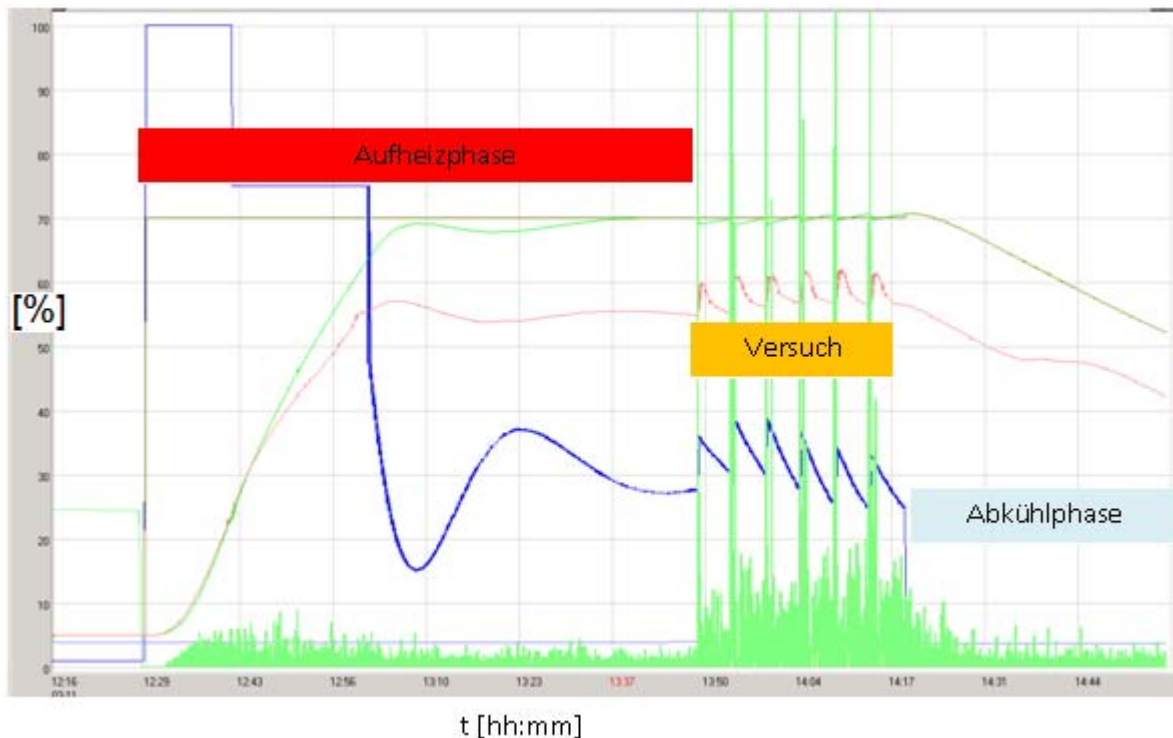


Abbildung 49: Protokoll des PLS; dunkelgrün: Trägeröltemperatur, blau: Leistung, rot: Dampfraumtemperatur, hellgrün: Gas l/min

Bei der Flüssigphasenpyrolyse entstehen drei Hauptprodukte. Bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase, flüssige Produkte und ein fester Rückstand. Die Gasmenge wird mit einem in Abbildung 45 gezeigtem Massflowmeter aufgezeichnet. Die flüssigen Produkte werden bei $\sim 20^{\circ}\text{C}$ kondensiert und können fraktioniert gesammelt werden. Die festen Rückstände werden nach dem Versuch aus dem Trägeröl filtriert und anschließend in einer Soxhlettapparatur extrahiert, um die Trägerölrückstände aus dem festen Rückstand zu extrahieren.



Abbildung 50: Wässrige Produkte (untere schwarze Phase WPH) und Trägerölphase (obere braune Phase) der Flüssigphasenpyrolyse

Bei der Flüssigphasenpyrolyse werden immer zwei Phasen an flüssigen Produkten gewonnen, wie in Abbildung 50 gezeigt wird. Eine wässrige Phase und eine Trägerölphase. Die wässrige Phase (WPH) besteht aus flüssigen CHO-Produkten und Reaktionswasser. In der Trägerölphase befinden sich azeotrop geschlepptes Trägeröl, sowie biogene Produkte, die auch für die Braunfärbung des Trägeröls verantwortlich sind.

7 Biomasse Abbau bei 350°C

Der Abbau der Biomasse bei 350°C wird von der Wechselwirkung der Biomasse mit dem Trägeröl und den Abbaumechanismen der Biomasse bestimmt. Darüber hinaus zeigt die Prozessführung hinsichtlich Temperatur und Reaktorassembly großen Einfluss auf die Produkte. Es werden die Produkte der Flüssigphasenpyrolyse und die Flüssigphasenpyrolyse selbst mit den grundlegenden Möglichkeiten und Ergebnissen von pyrolytischen Reaktionssystemen aus Kapitel 4.1 Pyrolyse verglichen. Es wird das grundlegende Verhalten von Lignocellulose als Verbundmaterial und ihrer Einzelkomponenten bei der Flüssigphasenpyrolyse diskutiert. Es wird in jedem Abschnitt das Ergebnis der Pyrolyse der Einzelkomponenten (Hemizellulose, Zellulose, Lignin und Glucose) mit den Daten der Fichtenholzpyrolyse verglichen.

7.1 Pyrolyse von Fichtenholz bei 350°C

Fichtenholz ist das Beispiel dieser Arbeit für den Verbundwerkstoff Holz. Für die Bilanzierung der Stoffströme sind die Wechselwirkungen zwischen den Abbauprodukten der Biomasse und dem Trägeröl ein entscheidender Faktor. Bei der Betrachtung der Produkte WPH, fester Rückstand und Gas kann man die Massenbilanz bis auf 94% der eingesetzten Produkte schließen. Einige der gebildeten flüssigen Produkte lösen sich in dem im Reaktor verbleibenden Trägeröl und dem geschleppten Trägeröl. Es können durch C¹⁴-Analysen und GC-MS Messungen ein Teil der biogenen Substanzen bestimmt werden. Durch diese Analysen kann der in den apolaren flüssigen Phasen gelöste biogene Anteil der Biomasse mit maximal 3% bestimmt werden.

7.1.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz wird in Abbildung 51 wiedergegeben und ist der charakteristische Wert für die Biomasseumsetzung in der Flüssigphasenpyrolyse.

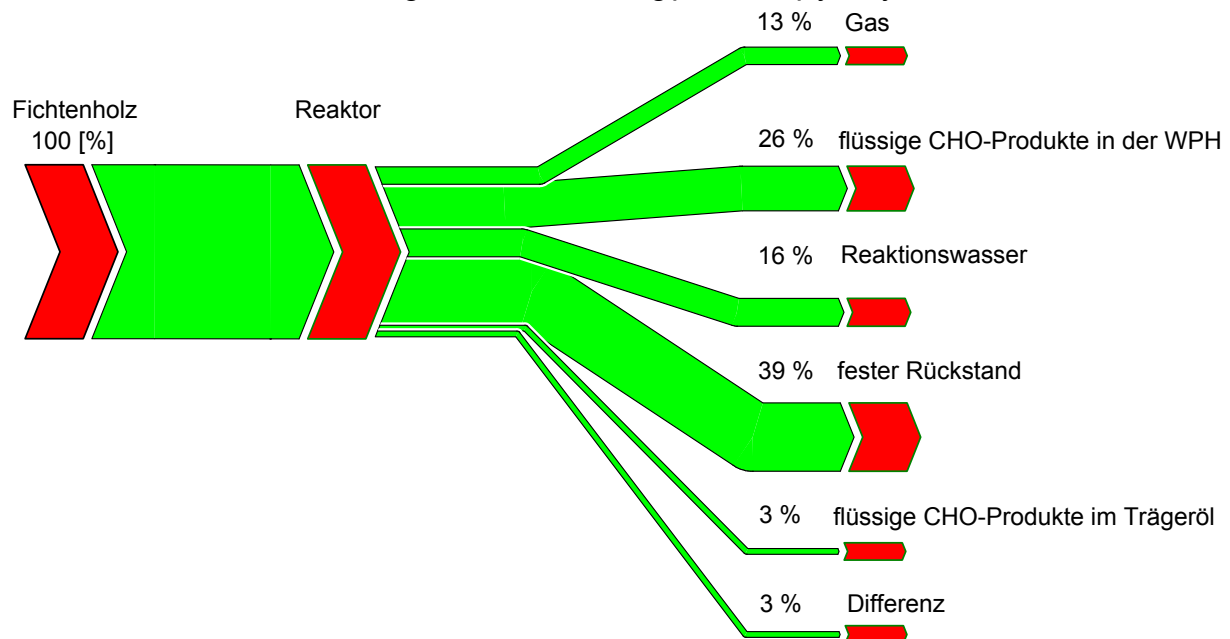


Abbildung 51: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei $T=350^{\circ}\text{C}$

7.1.2 Komponenten der bei 20°C nicht kondensierbaren Gase

Pro Standardversuch (100 g Biomasse in sechs 16,6 g Chargen in einem Zeitintervall von 30 min in 500g Trägeröl) werden zwischen 13 und 15 NI Gas produziert. Die Menge ist zu klein um den vorhandenen Stickstoff von der Inertisierungsphase völlig zu verdrängen. Das heißt, für eine Gasmessung muss ein Versuch durchgeführt werden, bei dem solange Biomasse in 16,6 g Chargen eingetragen wird, bis die Gaszusammensetzung konstant ist. Das geschieht nach ca. 120 bis 180 g wie Abbildung 52 zeigt.

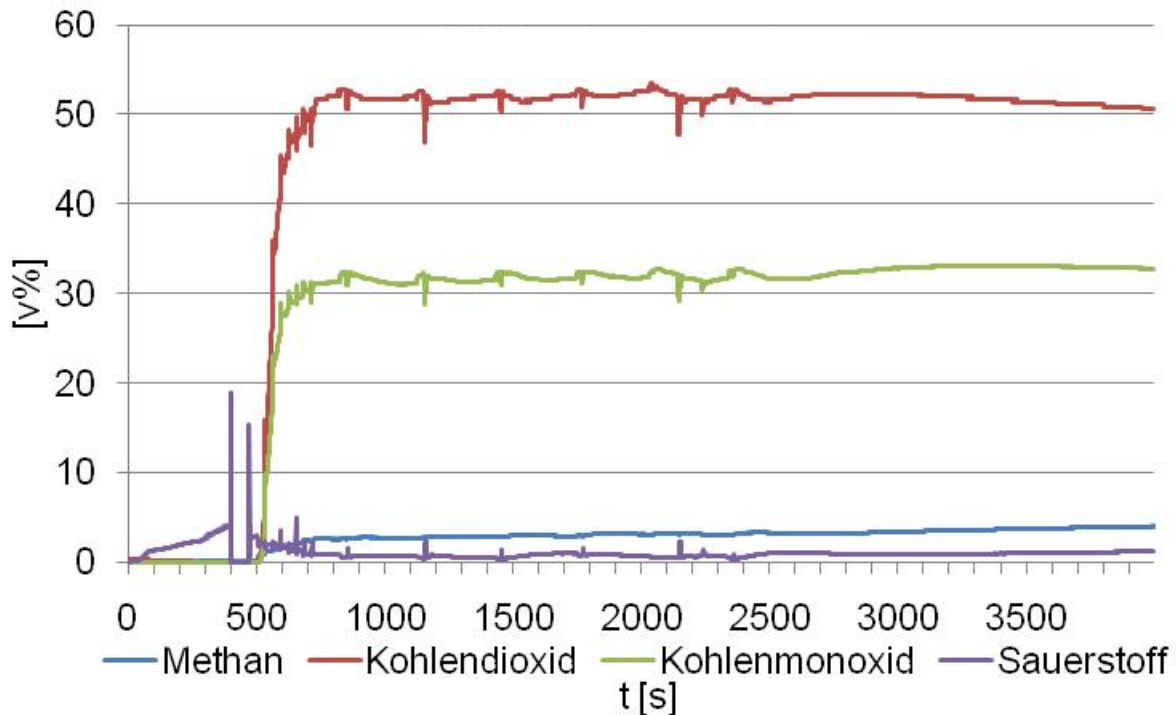


Abbildung 52: Kontinuierliche Gasmessung bei T=350°C

Die in Abbildung 52 zwischen 400-500 s deutlich erkennbaren Gas Peaks stammen aus der Inertisierung. Danach wird Biomasse chargiert. Jede Charge zeigt dabei kleine Spitzen, da mit der inertisierten Biomasse Stickstoff und etwas Sauerstoff mitgeschleppt werden. Dadurch werden die anderen Reaktionsgase verdünnt. Um die Ergebnisse des kontinuierlichen Messsystems zu validieren, werden diese mit einem diskontinuierlichen auf GC-FID/WLD basierenden Messsystem überprüft.

Tabelle 31: Gaszusammensetzung nach DIN 51666 durchgeführt von ASG

Gas	[v%]	Gas	[v%]	Gas	[v%]
Wasserstoff	0,55	Ethen	0,23	Sauerstoff	2,29
Methan	2,38	Propan	0,22	Stickstoff	13,6
Ethan	0,37	Propen	0,23	Kohlenmonoxid	33,0
Kohlendioxid	46,1	Propadien	0,18	Kohlenwasserstoffe > Hexan	0,48

Die Gaszusammensetzung variiert abhängig vom Messsystem. Alle folgenden Berechnungen der Gaszusammensetzung werden auf GC basierenden Daten durchgeführt. Dies gilt auch für den Brennwert in Tabelle 32.

Tabelle 32: Berechneter Brennwert der nicht kondensierbaren Gase

	[kJ/kg]
Brennwert	4.046

7.1.3 Flüssige Produkte-WPH

In Abbildung 51 werden die flüssigen Produkte in zwei verschiedene Stoffströme, Reaktionswasser und flüssige CHO-Produkte, geteilt. Tatsächlich werden diese, wie in Abbildung 50 gezeigt wird, als eine Phase gewonnen. Bei den meisten Pyrolysesystemen werden diese flüssigen Produkte, wie in Abschnitt 4.1.1.3 Biocrudeoil besprochen, als Biocrudeoil bezeichnet. Die flüssigen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse haben andere chemische und physikalische Eigenschaften wie das in der Literatur beschriebene Biocrudeoil. Tabelle 33 und Tabelle 35 zeigen den Vergleich der Versuchsdaten mit Literaturdaten.

Tabelle 33: Vergleich von Biocrudeoil mit den flüssigen Produkten der Flüssigphasenpyrolyse

Element	Czernik [74] [w%]	Flüssigphasenpyrolyse [w%]
C	54-58	31,5
H	5,5-7,0	8,5
N	0-0,2	0,2
O	35-40	59,8

Der Hauptunterschied liegt in der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration. Der hohe Sauerstoffgehalt resultiert aus dem hohen Wassergehalt. Aus diesem Grund werden die wasserreichen polaren flüssigen Produkte im Oberbegriff WPH (wässrige Phase) zusammengefasst, um einer Verwechslung mit Biocrudeoil aus der Flash- oder schnellen Pyrolyse zu vermeiden. Tabelle 34 zeigt den Vergleich von Literaturdaten mit eigenen Messdaten.

Tabelle 34: Vergleich von Biocrudeoil mit den flüssigen CHO-Produkten der Flüssigphasenpyrolyse

Element	Czernik [74] [w%]	Flüssige-CHO Produkte [w%]
C	54-58	51,5
H	5,5-7,0	6,7
N	0-0,2	0,4
O	35-40	41,4

Erst nach der Abtrennung des Reaktionswassers ist eine Ähnlichkeit zwischen den flüssigen CHO-Produkten und von Biocrudeoil feststellbar. Die Tatsache dass der Kohlenstoffgehalt der flüssigen CHO-Produkte niedriger, bzw. der Sauerstoffgehalt höher als der von Biocrudeoil ist, lässt sich durch folgende Ursache erklären. Bei Temperaturen von 350°C wird Lignin kaum verflüssigt, dadurch sind hauptsächlich Kohlenhydrate und deren Derivate in den flüssigen Produkten zu finden. Dadurch haben die flüssigen CHO-Produkte ohne Wasser einen höheren Sauerstoffgehalt als das Biocrudeoil von Flashpyrolysen oder schnellen Pyrolysen.

Tabelle 35: Wassergehalt und Stoffdaten von Biocrudeoil und der WPH

Parameter	Einheit	Czernik [74]	WPH
Wassergehalt	[w%]	15-30	38-40
pH		2,5	2,4
Dichte	[g/cm ³]	1,2	1,13

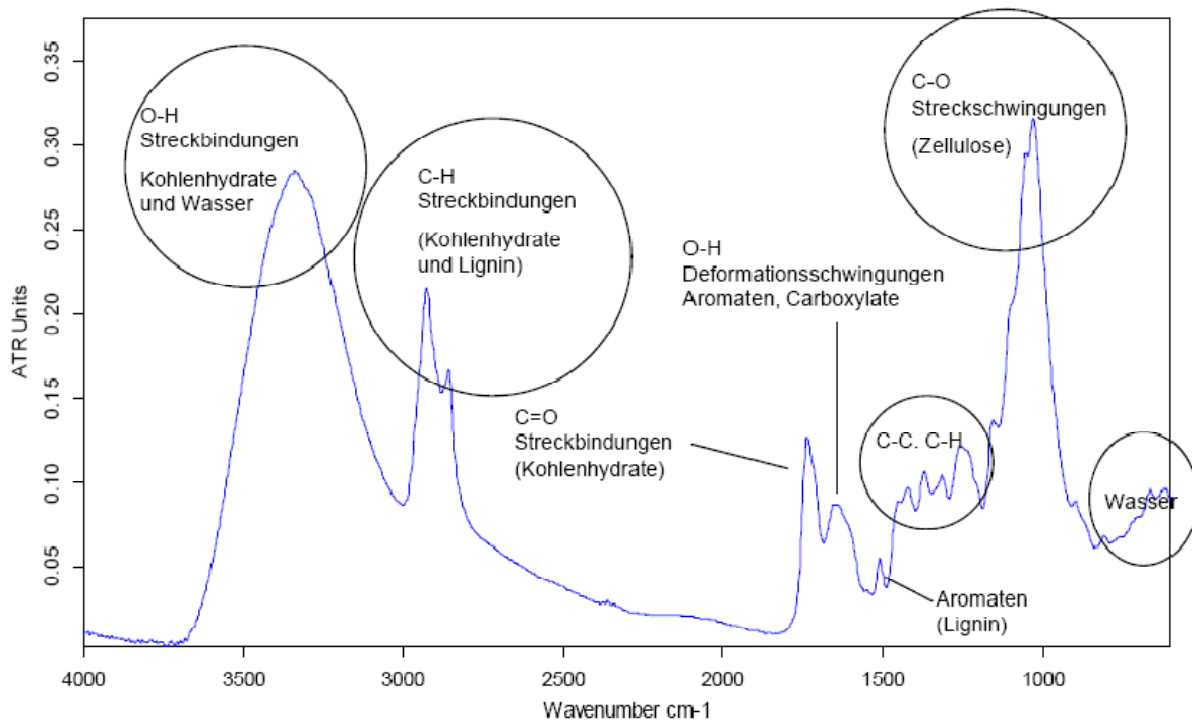


Abbildung 53: ATR-IR Spektrum der WPH

Abbildung 53 zeigt das ATR-IR Spektrum der WPH. Es zeigt die vorherrschenden Bindungen. Einen besseren Überblick über die Herkunft und Zugehörigkeit der Bindungsklassen gibt Abbildung 54. Es wird gezeigt, wie der OH-Peak zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} aus Wasser und Hydroxygruppen die C-H Bande bei 3000 cm^{-1} in der WPH überlagert und wie ausgeprägt dieser Peak im Holz zu erkennen ist. Darüber hinaus wird gezeigt, wie die C=O Bindungen bei ~ 1700 erst durch die Pyrolyse verstärkt werden. Das zeigt eine höhere Konzentration von Zuckerdegradationsprodukte wie Formaldehyd, Hydroxypropanon, Aceton und Furancarboxaldehyd und aller anderen Verbindungen mit Carbonylgruppen. Bei 1000 cm^{-1} nimmt die Intensität der C-O Streckschwingungen ab und zeigt ein vermindertes Auftreten von beispielsweise Halbacetalen wie sie in Zuckern vorhanden sind.

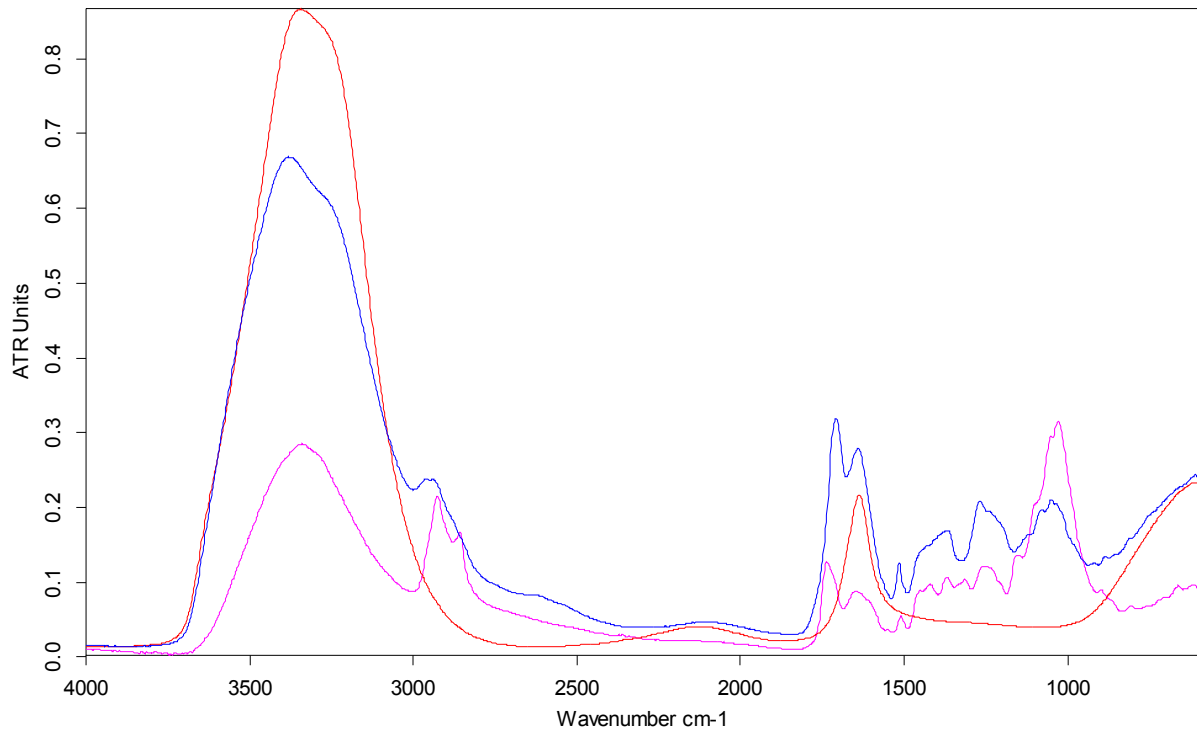


Abbildung 54: Overlay der ATR-IR Spektren von Wasser (rot), WPH (blau) und Holz (pink)

Die meisten der genannten funktionellen Gruppen tragen in der Kombination mit Wasser zu der Polarität der WPH bei. Die große Ähnlichkeit der sauerstoffreichen Verbindungen mit den chemischen Eigenschaften von Wasser macht das alleinige Abtrennen von Wasser aus dem Vielstoffgemisch sehr aufwändig [78].

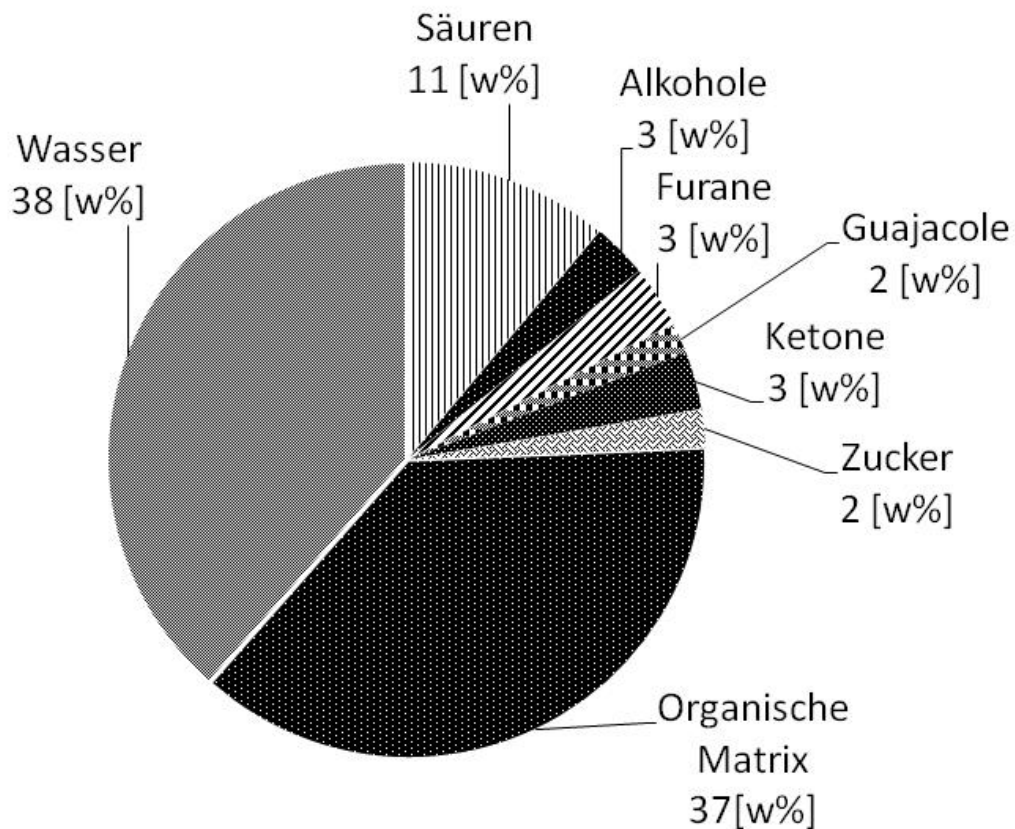


Abbildung 55: Molekulare Zusammensetzung der WPH

Der hohe Wassergehalt der WPH wirkt sich auf die molekulare Zusammensetzung aus. Wenn man die qualitativ und quantitativ bestimmten Verbindungen einzelnen Klassen wie in Abbildung 55 zuordnet, so ist Wasser die größte Einzelkomponente. Die zweitgrößte Komponente sind die quantitativ und qualitativ nicht bestimmbar Bestandteile der organischen Matrix. Die organische Matrix besteht größtenteils aus Verbindungen die im GC-MS auf Grund ihrer Molekülgröße nicht detektierbar sind.

Tabelle 36 zeigt die gebildeten flüssigen CHO-Produkte pro eingesetzter Biomasse. Sie sind nach ihrer Retentionszeit im GC-MS geordnet. Die bestimmten Verbindungen kann man grob in zwei Kategorien teilen. Derivate der Kohlenhydrate und Derivate des Lignins. Bei den Verbindungen mit geringem Molekulargewicht wie Ameisensäure und Essigsäure ist eine Herkunftsangabe schwierig. Diese können in geringen Mengen sowohl aus Lignin als auch aus Kohlenhydraten gebildet werden. Hauptursprung der kurzkettigen Säuren sind jedoch die Kohlenhydrate. Aber Verbindungen mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxylgruppe mit mehr als zwei

Kohlenstoffatomen kann man eindeutig den Kohlenhydraten zuordnen. Während man alle Methoxyphenole und deren Derivate direkt dem Lignin zuschreiben kann. Durch die geringen Ausbeuten an einzelnen Verbindungen im Bereich unter 30g/kg Biomasse ist eine spezifische Extraktion von einzelnen Substanzen sehr aufwändig, darüber hinaus haben die meisten Verbindungen hinsichtlich ihrer Polarität und ihres Molekulargewichts ähnliche Eigenschaften.

Tabelle 36: Quantifizierte flüssige CHO-Produkte pro kg Biomasse

Verbindung	[g/kg]
Ameisensäure	15,3
Methylacetat	1,6
Essigsäure	26,0
1-Hydroxy-2-propanon	13,4
Propansäure	1,0
1,2-Ethandiol	1,7
2-Furancarboxaldehyd	3,9
2-Furanmethanol	0,8
2-(5H)-Furanon	2,3
5-Methylfurfural	1,1
2-Methoxyphenol	1,5
2-Methoxy-4-methylphenol	1,7
5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd	2,5
4-Ethyl-2-methoxyphenol	0,8
2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenol	0,5
Vanillin	0,5
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	1,1
1,6-Anhydro- β -D-glycopyranose	7,5

Der Bereich der organischen Matrix lässt sich mit den angewandten analytischen Messsystemen bedingt beschreiben. Ein Großteil der Verbindungen der organischen Matrix können mit einem GC-MS gar nicht vermessen werden, weil sich viele von diesen Substanzen bei der Verdampfung zersetzen.

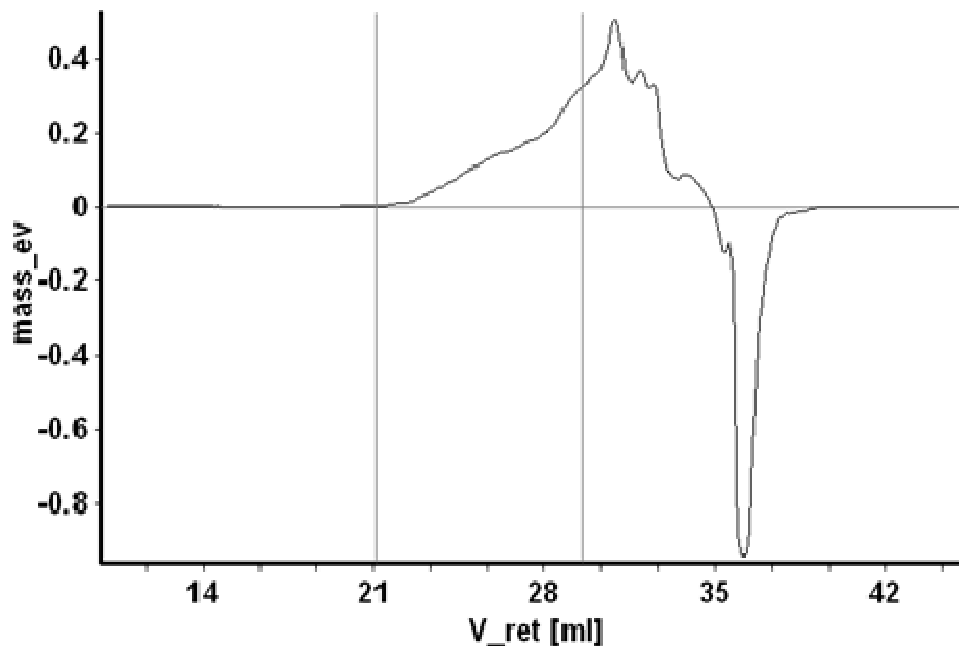
Normalized refractive index chromatogram:

Abbildung 56: GPC Messung der WPH

Die GPC (Gelpermeations- oder Größenausschlusschromatographie) gibt Auskunft über die Molekülgröße. Abbildung 56 zeigt das Chromatogramm der gesamten WPH. Der Abschnitt zwischen 30 und 36 ml Retentionsvolumen spiegelt den Bereich wieder der mit dem GC-MS bestimmt werden kann. Abbildung 57 zeigt den Ausschnitt aus dem GPC-Chromatogramm der mit dem GC-MS nicht bestimmt werden kann. Dieser Bereich kann nicht quantitativ ausgewertet werden, die M_w (Mittlere Molmasse) beträgt 400 g/mol. Das entspricht beispielsweise etwa zwei Glucosemonomeren. Daraus resultiert, dass sich in diesem Bereich die Di-, Tri- und Oligomere der Einsatzstoffe befinden.

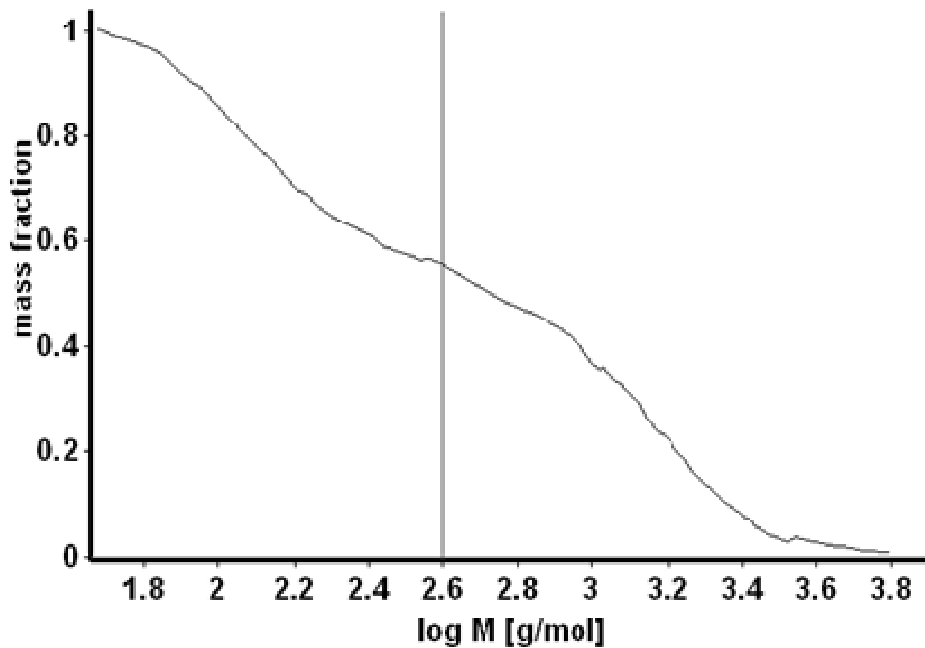


Abbildung 57: Ausschnitt der nicht mit GC-MS bestimmbaren Verbindungen

Wichtige weitere Parameter der WPH sind aus dem Fichtenholz mitgeschleppte anorganische Bestandteile. Der Mineralgehalt des Fichtenholzes wird in Tabelle 9 gezeigt. Bei Wirbelschicht-Pyrolysereaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht sind für die Asche- und Mineralabscheidung zum Beispiel Heißdampffiltersysteme (hot vapour filtration) in Betrieb. Diese sind erstens schwer kontinuierlich zu betreiben und zweitens senken sie die Ausbeute an flüssigen Produkten [59] [127]. Dies ist bei der Flüssigphasenpyrolyse nicht notwendig, da die gesamte Asche in den Kohlepartikeln im Trägeröl verbleibt. Abbildung 58 zeigt die Beladung der WPH mit anorganischen Elementen.

Ergebnisse:					
Al	As	B	Bi	Ca	Cd
< 0,01	< 0,01	0,90	< 0,01	0,73	< 0,01
Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
< 0,01	< 0,01	0,072	0,017	0,025	< 0,01
Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,056	< 0,01	< 0,01
Pb	S	Si	Ti	V	Zn
< 0,01	0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,10

Alle Werte in [mg/g]; Messunsicherheit 20%.

Abbildung 58: ICP-OES Grobscreening der anorganischen Komponenten der WPH

Tabelle 37 zeigt ICP-OES Analysen von Natrium, Kalium, Calcium und Schwefel.

Tabelle 37: ICP-OES Analyse der WPH

Element	WPH [mg/g]
Ca	0,11
K	0,054
Na	0,042
S	0,11

Tabelle 38 gibt den Brennwert der WPH (flüssige CHO-Produkte und Reaktionswasser) an. Dieser beträgt etwa die Hälfte von atro. Fichtenholz. Eine direkte Verwertung als Brennstoff wird durch den hohen Wassergehalt und die Korrosivität, hervorgerufen durch Säurebelastung, erschwert. Deswegen wird derzeit an einer Aufarbeitung der WPH zu „value added products“ gearbeitet [78].

Tabelle 38: Brennwert der WPH

Brennwert	[kJ/kg]
gemessen	11.665
berechnet	11.534

7.1.4 Fester Rückstand

Da es für Biochar keine Qualitätskriterien gibt wird in dieser Arbeit von festem Rückstand der Biomasse gesprochen.

Annähernd 40% der verwendeten Biomasse verbleiben im festen Rückstand. Daraus resultiert, dass die Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C kein Verflüssigungsverfahren im eigentlichen Sinn ist. Die Zusammensetzung des festen Rückstands der Flüssigphasenpyrolyse ist in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39: Elementaranalyse des gebildeten festen Rückstands

Element	Fester Rückstand [w%]
C	74
H	5
N	0
O	21

Die Bildung des festen Rückstands während der Flüssigphasenpyrolyse ist die Anreicherung von Kohlenstoff und eine Abreicherung von Sauerstoff. Ebenso wie der Kohlenstoff werden auch die anorganischen Komponenten angereichert. Der Aschegehalt steigt auf maximal 1,5%. Tabelle 40 zeigt die Anreicherung der Elemente Natrium, Kalium, Calcium und Schwefel.

Tabelle 40: ICP-OES Elementanalyse des festen Rückstands

Element	Fester Rückstand [mg/g]
Ca	0,81
K	1,04
Na	0,058
S	0,18

Der feste Rückstand wird im Vergleich zum eingesetzten Fichtenholz (Tabelle 9) mit anorganischem Material angereichert. In Tabelle 39 wird der Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands gezeigt, wobei mit der Anreicherung von Kohlenstoff auch der Brennwert des festen Rückstands steigt, wie in Tabelle 41 dargestellt wird.

Tabelle 41: Brennwert des festen Rückstands

Brennwert	[kJ/kg]
gemessen	27.329
berechnet	28.410

Produktmenge und Produktzusammensetzung werden nicht von der Partikelgröße, vom eingesetzten Fichtenholz zwischen 630 µm und 10 mm, beeinflusst.

Große Partikel eignen sich besser als feine Späne für die Vermessung mit Spektroskopen und Elektronenmikroskopen. Dadurch eröffnet sich für viele dieser Methoden ein großer Spielraum. Die Bildung des festen Rückstands ist nichts anderes, als die Umwandlung von Kohlenhydraten und Lignin zu einem amorphen Material. Der feste Rückstand wird zuerst mit Hilfe der Ramanspektroskopie vermessen. Abbildung 59 zeigt zwei Aufnahmen. Verglichen werden die Aufnahmen mit einer Messung von Ruß. Es zeigt sich, dass Ramanspektroskopie nur unzureichend Aufklärung über die molekularen Eigenschaften des festen Rückstands gibt.

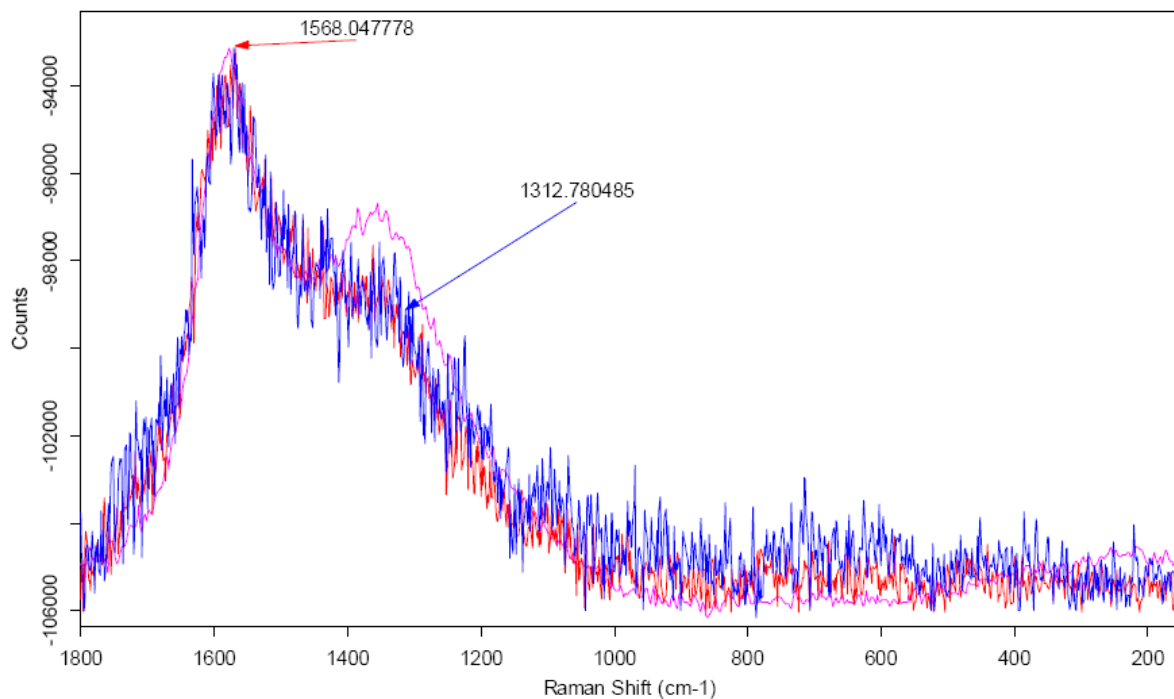


Abbildung 59: Ramanspektrum des festen Rückstands (blau/rot; feste Rückstand, violett; Ruß)

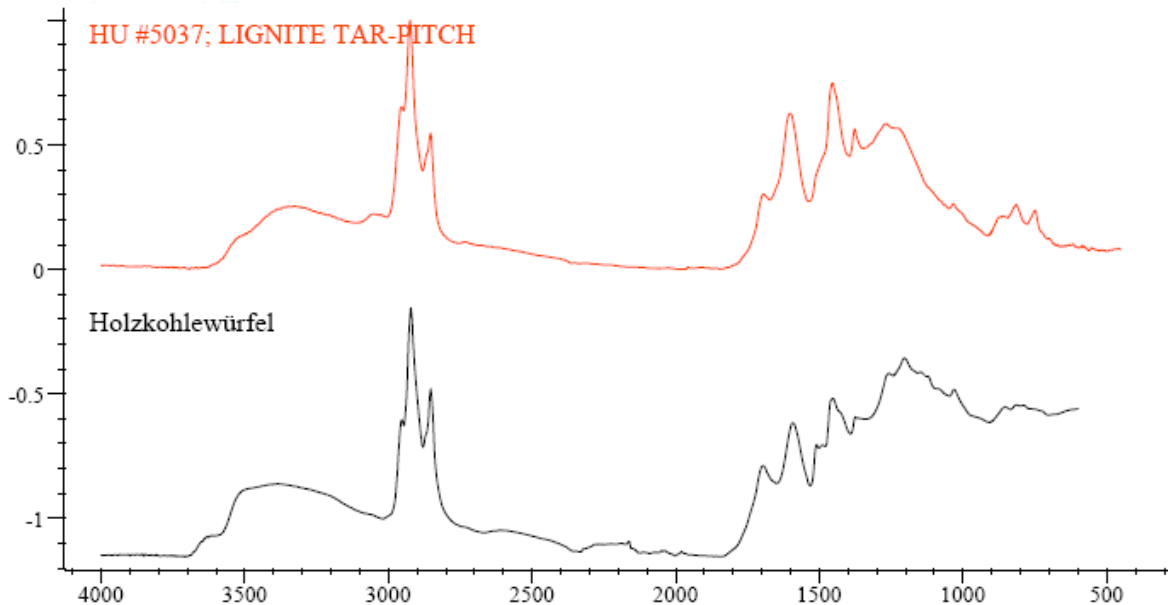


Abbildung 60: ATR-IR Spektrum des festen Rückstands verglichen mit einem Braunkohleerpech (Lignite Tar Pitch)

Wesentlich aufschlussreicher ist die ATR-Infrarotspektroskopie. In Abbildung 60 wird ein Vergleich mit Braunkohleerpech (lignite tar pitch) gezeigt. Die Bindungsbanden werden in Tabelle 42 aufgezählt und ihren funktionellen Gruppen zugeordnet.

Tabelle 42: Banden des ATR-IR Spektrums

Bindungstyp	Wellenzahl
Hydroxygruppen	3500
Aromaten	3000
Aliphaten	2900-2800
Carbonsäuren	1700
Carboxylate	1600
Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen	1300-1200

Das wichtigste Merkmal der Bildung des festen Rückstands ist Inkohlung bis auf das Niveau der Braunkohle, die funktionellen Gruppen des Fichtenholzes bleiben jedoch partiell erhalten. Interessanterweise gleicht der Brennwert des festen Rückstands dem der Steinkohle und nicht der Braunkohle (Vergleich Tabelle 4 und Tabelle 41). Eine Erklärung ist, dass die Braunkohle mehr anorganisches Material enthält als der feste Rückstand der Flüssigphasenpyrolyse. Über den Verlauf der Flüssigphasenpyrolyse geben die folgenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen

Aufschluss. Abbildung 61 ist ein Längsschnitt durch einen 10*10*10 mm Würfel des festen Rückstands, der wabenartige Strukturen zeigt.

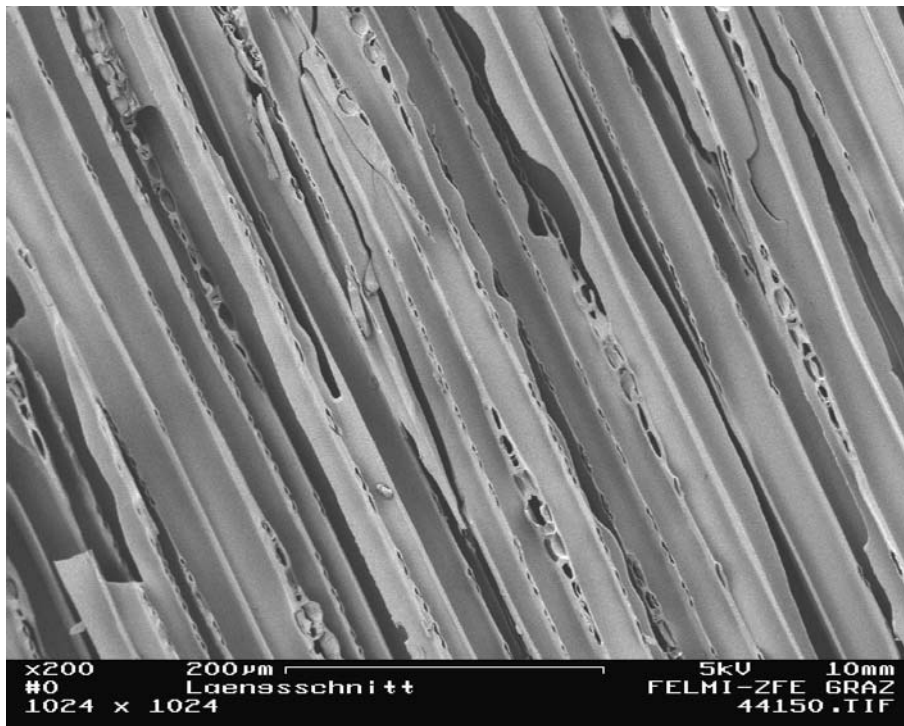


Abbildung 61: Aufnahme eines Längsschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop

Abbildung 62 zeigt einen Querschnitt durch den festen Rückstand mit einer ausgehöhlten leeren Struktur.

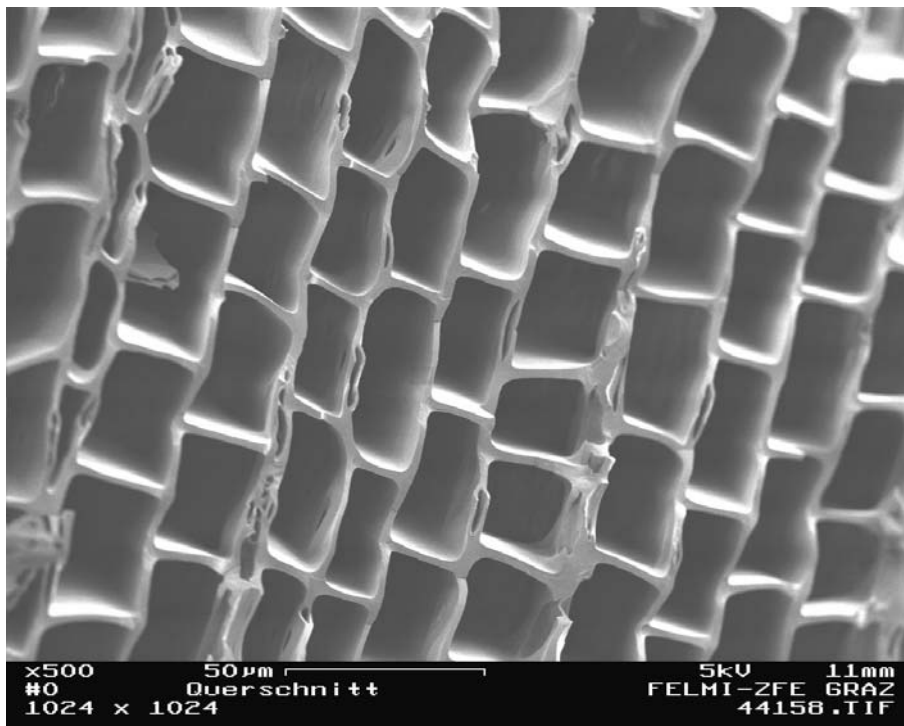


Abbildung 62: Aufnahme eines Querschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop

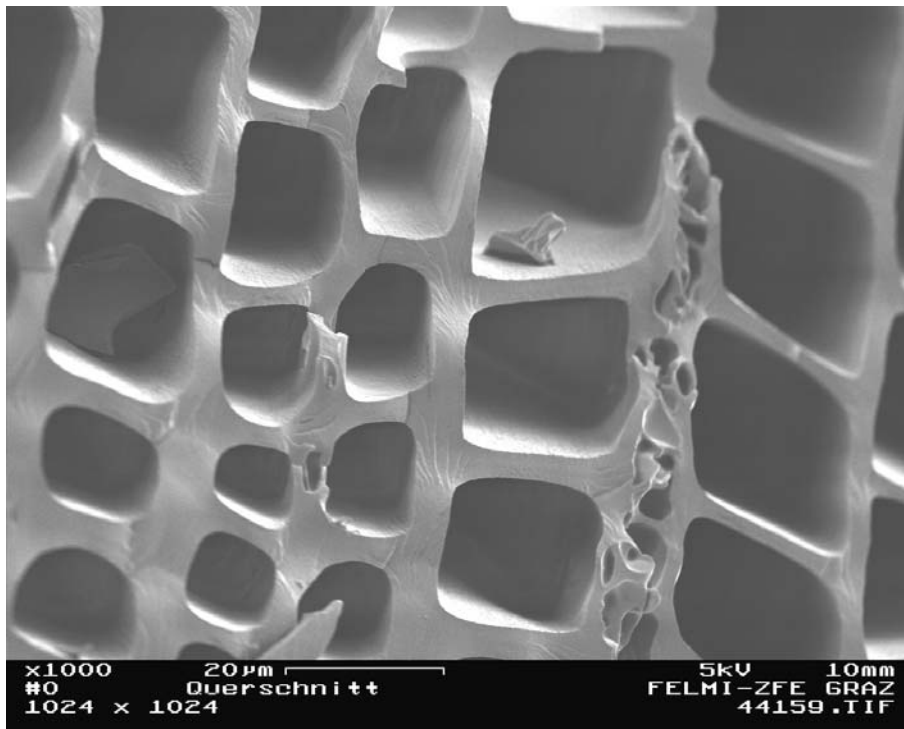


Abbildung 63: Vergrößerte Aufnahme eines Querschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop

Abbildung 63 bestätigt, dass die Waben völlig leer sind. Der Ursprung dieser Struktur liegt im Aufbau der Biomasse. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen die Reste der Holzstruktur. Diese Strukturen sind die Reste der Mittellamelle, Primärwand und Sekundärwand. Wie im Abschnitt

Lignin noch ausführlicher behandelt wird, kann die Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C Lignin nur geringfügig in seine Monomere oder in Bruchstücke des Polymers zerlegen. Da Lignin in der Mittellamelle und der Primärwand am höchsten konzentriert sind, bleiben diese räumlichen Strukturen erhalten. Während der Pyrolyse schrumpfen und inkohlen die Ligninstrukturen. Wie groß die Anteile von Lignin und Kohlenhydraten im verbliebenen Material sind, kann mit den zur Verfügung stehenden Methoden noch nicht festgestellt werden.

7.1.5 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie kann, wie im Abschnitt Thermodynamische Grundlagen beschrieben, über eine Energiebilanz oder den Brennwert berechnet werden. Um die Berechnung des Brennwertes zu validieren werden die Brennwerte auch gemessen.

Tabelle 43: Vergleich der gemessenen und berechneten Brennwerte

Substanz	Gemessen [J/g]	Berechnet [J/g]
Holz	18895	19123
Fester Rückstand	27329	28410
Gas		4046
WPH (flüssige CHO- Produkte + Wasser)	11665	11534

Die Tabelle 43 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Brennwerte. Berechnete und gemessene Brennwerte befinden sich in der selben Größenordnung und können miteinander verglichen werden.

Tabelle 44: Standardbildungsenthalpie der Edukte und Produkte

Substanz	ΔH°_f [kJ/kg]
Holz	-6591
Kohle	-4784
Gas	-1677
WPH	-994

Tabelle 44 zeigt die Standardbildungsenthalpie der Edukte und Produkte für 1 kg Biomasse. Daraus ergibt sich eine Standardreaktionsenthalpie von -864 ± 25 kJ/kg. Der Pyrolysevorgang von Fichtenholz ist somit leicht exotherm.

Zur Validierung dieser Ergebnisse wird eine Energiebilanz erstellt. In Tabelle 45 wird der Energieeintrag während einer Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz und eines Blindversuchs ohne Fichtenholz gezeigt. Dabei wird ein Unterschied von 80 kJ pro 100 g an eingesetztem Fichtenholz festgestellt.

Tabelle 45: Zugeführte Energie während der Flüssigphasenpyrolyse mit Fichtenholz und eines Blindversuchs

Energiebedarf	[kJ]
Blindversuch	1100
Flüssigphasenpyrolyse	1180

Mit den in CHEMCAD berechneten Stoffströmen und den dazu benötigten Energiemengen lässt sich die in Tabelle 46 angeführte Energiebilanz erstellen.

Tabelle 46: Energiebilanz der Flüssigphasenpyrolyse

Zugeführte Energie	Abgeführte Energie	Energie pro Versuch [kJ]
Heizung		80
	Gas	5
	Fester Rückstand	36
	WPH und Wärmeträger	142

Durch die Energiebilanz kann eine exotherme Reaktion von -1020 kJ/kg festgestellt werden. Diese befindet sich in der Größenordnung der bestimmten Reaktionsenthalpie mit dem Brennwert. Im Vergleich zwischen Energiebilanz und der Bestimmung der Reaktionsenthalpie über den Brennwert zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie ist die Bestimmung der Reaktionsenthalpie über den Brennwert zu bevorzugen, da diese über die Berechnungen der Ergebnisse der Elementaranalyse und der Massenbilanz erstellt wird. Darüber hinaus fließen in diese Berechnung keine Simulationen von komplexen Stoffströmen wie des WPH/Trägeröl Azeotrops ein.

7.2 Glucose

Das Monomer der Zellulose, die Glucose, wird ausführlich im Abschnitt Zellulose und Glucose beschrieben. In diesem Abschnitt werden die pyrolysiert Produkte der Glucose mit denen der Biomasse verglichen.

7.2.1 Massenbilanz

Wie in Abschnitt 7.1.2 Komponenten der bei 20°C nicht kondensierbaren Gase beschrieben ist, wurde bei der Pyrolyse von Glucose keine Gaskomponentenbestimmung durchgeführt. Die Massenbilanz wird mit den Messergebnissen der Fichtenholz-

pyrolysegase komplettiert. Dadurch kommt es zu einer Überbewertung des Gasstroms. Es kommt zu einer Abweichung von 2%.

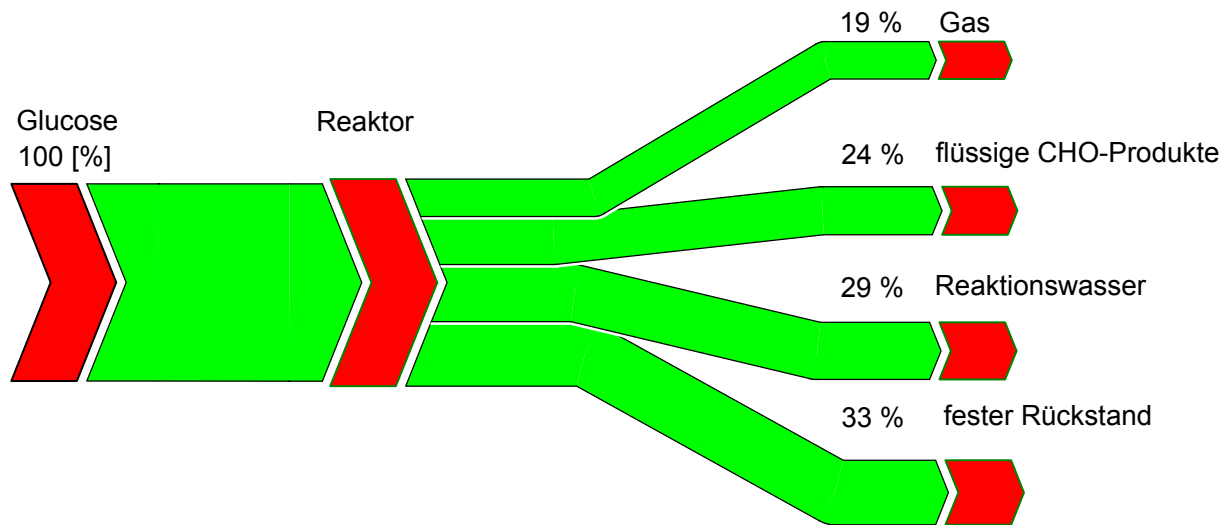


Abbildung 64: Massenbilanz der Pyrolyse von Glucose bei T=350°C

Abbildung 64 beschreibt die Pyrolyse der Glucose in den Grundzügen. Besseren Aufschluss über das Verhalten der Kohlenhydrate bei der Pyrolyse gibt der Vergleich mit Fichtenholz.

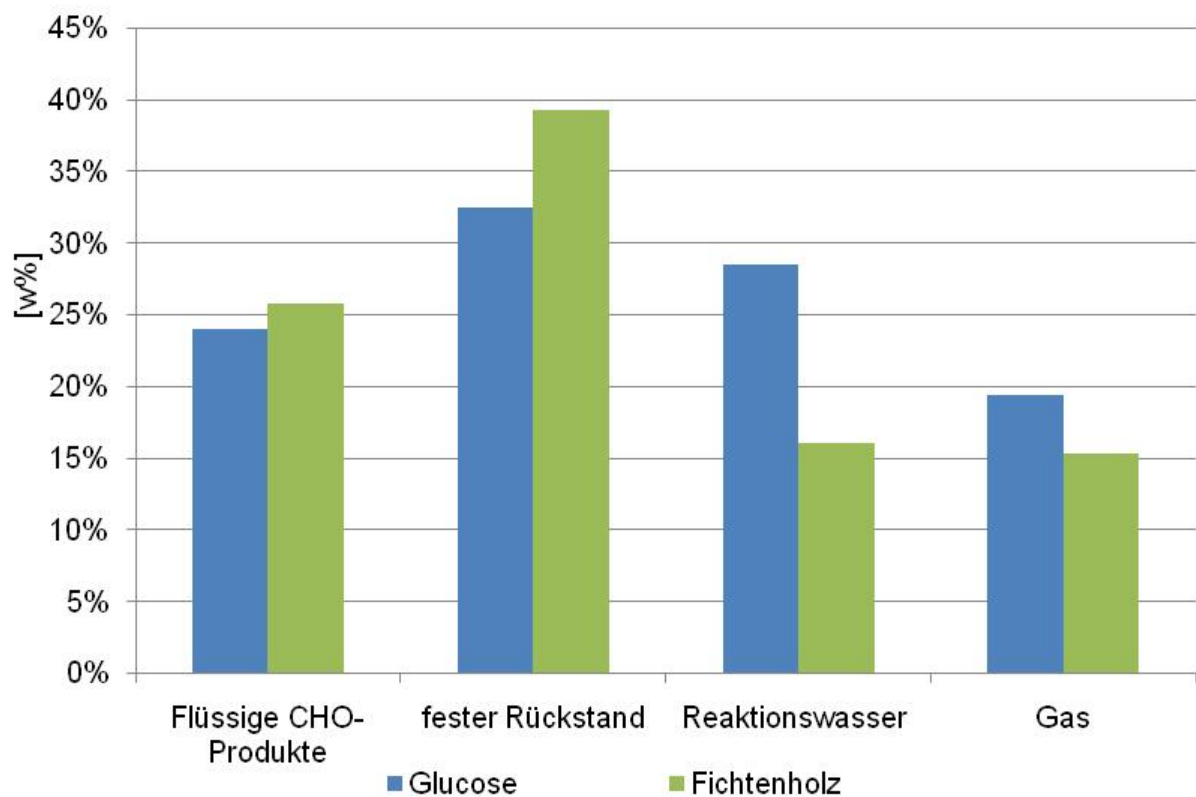


Abbildung 65: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Glucose

Abbildung 65 zeigt, abgesehen von Schwankungen bei den Gaswerten, dass ein wesentlicher Teil des gebildeten Reaktionswassers bei der Pyrolyse von Lignocellulose aus den Kohlenhydraten kommen muss. Der hohe Wassergehalt der WPH führt zu dementsprechend hohen Verflüssigungsraten von annähernd 50%.

7.2.2 Flüssige Produkte-WPH

Tabelle 47 beschreibt den in Abbildung 65 gezeigten Unterschied der Pyrolyse von Holz und Glucose. Die WPH der Glucose ist wasserreicher als die des Holzes.

Tabelle 47: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz und Glucose

Element	Fichtenholz [w%]	Glucose [w%]
C	32	23
H	9	9
N	0	0
O	59	68

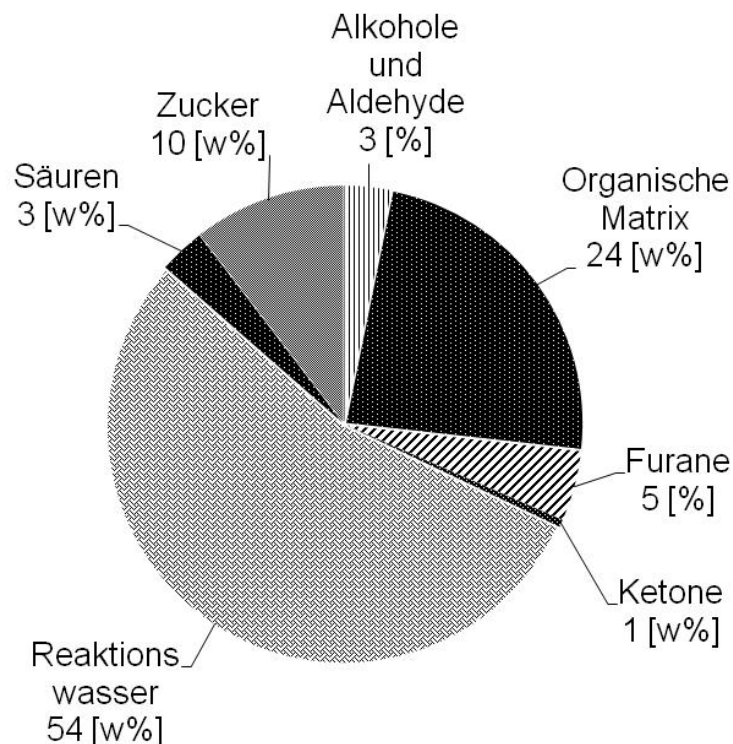


Abbildung 66: Flüssige Produkte der Glucosepyrolyse

Abbildung 66 zeigt die WPH der Flüssigphasenpyrolyse von Glucose. Die Konzentration der Verbindungen wird in Tabelle 48 dargestellt.

Das Merkmal der Pyrolyse von Glucose-Kohlenhydraten ist die geringe Säurekonzentration und die große Konzentration von Anhydrozuckern. Diese liegen in so großen Mengen vor, dass auch furanose Formen nachgewiesen werden können, die bei freien Zuckern weniger bevorzugt vorkommen [48].

Tabelle 48: WPH-Hauptkomponenten der Glucosepyrolyse pro Liter WPH

Verbindung	[g/l]
Methanol	9
Ameisensäure	36
Glykolaldehyd	28
1-Hydroxy-2-propanon	6
2-Furancarboxaldehyde	29
1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glycopyranose	11
5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd	27
1,6-Anhydro- β -D-glycopyranose	91
1,6-Anhydro- β -D-glycofuranose	18
Reaktionswasser	627

Phenole oder Guajacole werden keine festgestellt, diese sind Zersetzungsprodukte des Lignins, wie im Abschnitt Lignin beschrieben wird. Die theoretischen Abbaumechanismen der Glucose werden im Abschnitt Zellulose beschrieben. Bis auf die schrittweise Spaltung der Polymere, sind dies die selben Mechanismen.

7.2.3 Fester Rückstand

Bei der Bildung der WPH gibt es große Unterschiede zwischen Holz und Glucose. Dies hat keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des festen Rückstands. Der feste Rückstand der Glucose ähnelt auf elementarer Ebene dem festen Rückstand von Holz, wie in Tabelle 49 gezeigt wird.

Tabelle 49: Fester Rückstand von Glucose und Fichtenholz

Element	Fichtenholz [w%]	Glucose [w%]
C	74	73
H	5	5
N	0	0
O	21	22

7.3 Zellulose

Die verwendete Zellulose kann nicht direkt im Flüssigphasenpyrolysereaktor umgesetzt werden, da diese ein zu feines Pulver ist. Um größeren Bilanzverlusten zu vermeiden wird dieses als Granulat pyrolysiert.

7.3.1 Massenbilanz

Trotz Granulierung weist die Pyrolyse von Zellulose eine Massenbilanz Differenz von 8% auf, wie in Abbildung 67 zu sehen ist. Diese Differenz ist ein Resultat des Transfers der Zellulose in das Trägeröl und der Bilanzungenauigkeit.

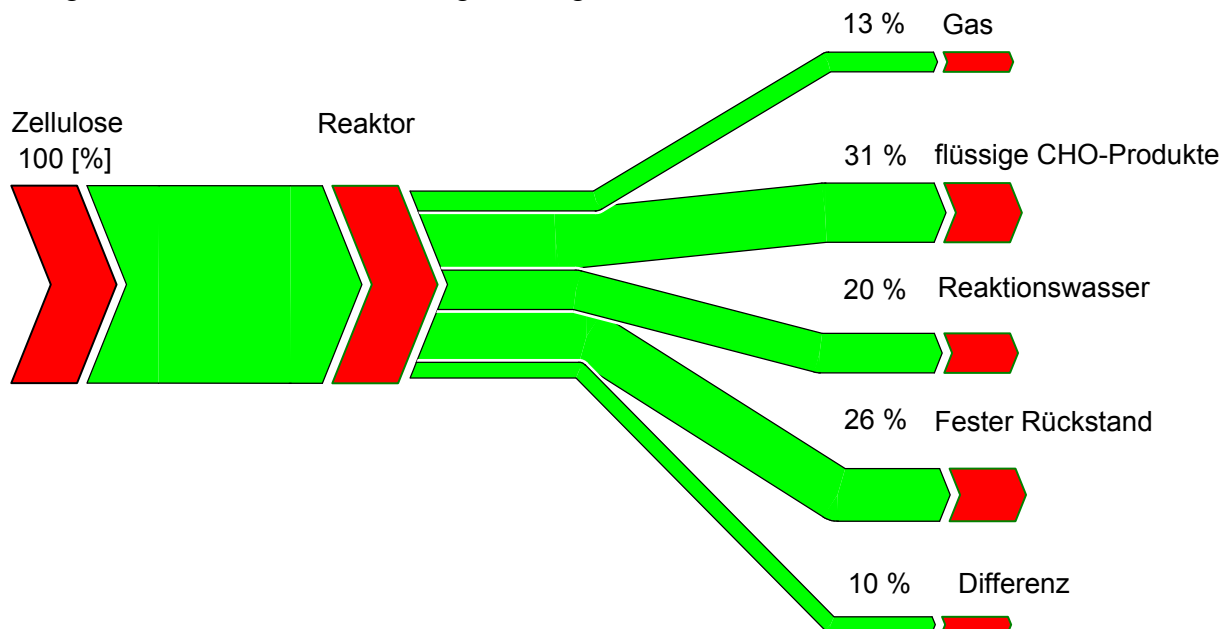


Abbildung 67: Massenbilanz der Zellulosepyrolyse bei T=350°C

Einen ersten Schluss auf Prozessabläufe während der Flüssigphasenpyrolyse lässt Abbildung 68 zu. Darin ist zu erkennen, dass Zellulose besser als Fichtenholz und Glucose verflüssigbar ist. Zellulose bildet während der Pyrolyse weniger Wasser und festen

Rückstand als Glucose. Der Grund für die geringere Wasserbildung liegt darin, dass bei der Kondensation von Glucose zu Zellulose Wasser abgespalten wird. Es ist im Polykondensat weniger Wasser enthalten als im Monomer. Zusätzlich stabilisiert das Zellulosepolymer die radikalischen Abläufe während der Pyrolyse besser und es kommt dadurch zu geringeren Wasser- und Kohlebildung.

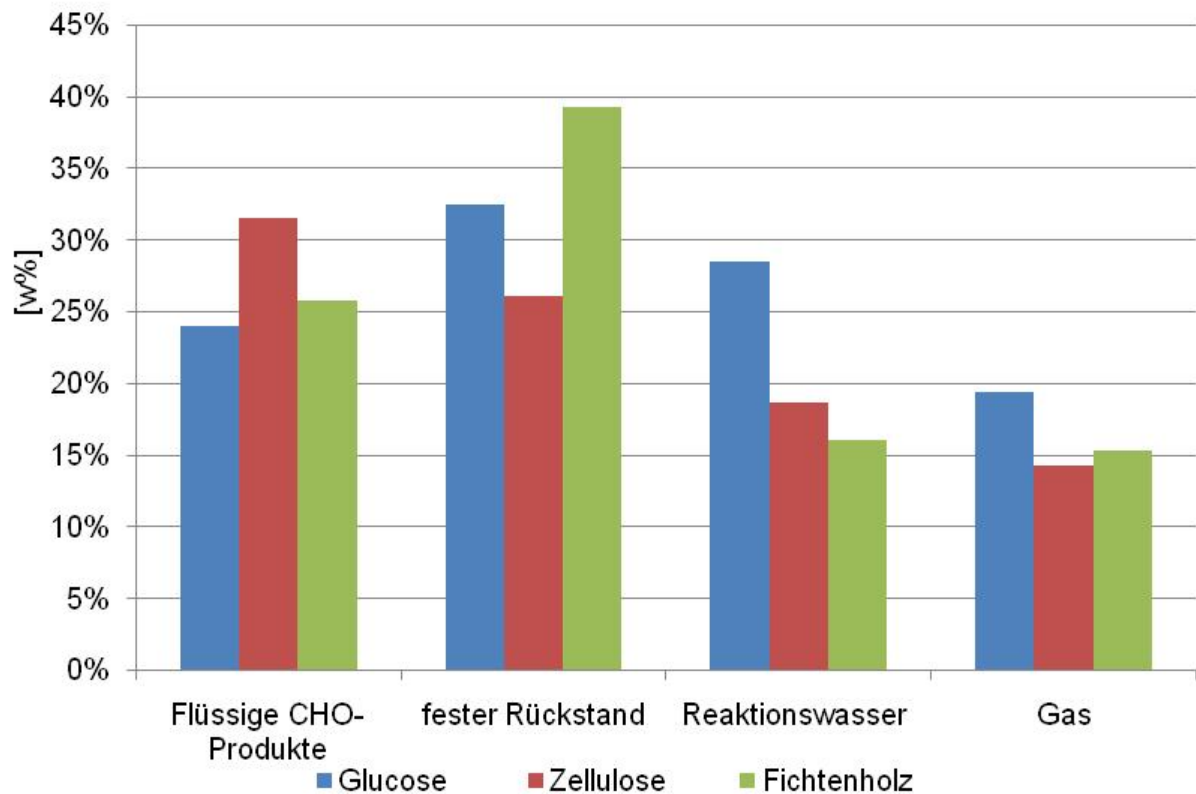


Abbildung 68: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz, Glucose und Zellulose

7.3.2 Flüssige Produkte-WPH

Die flüssigen Produkte der Zellulose werden in Tabelle 50 mit denen von Glucose und Fichtenholz verglichen. Es wird gezeigt, dass die elementare Zusammensetzung der WPH von Zellulose und Holz sehr ähnlich ist, obwohl nur 41% des Fichtenholzes aus Zellulose bestehen.

Tabelle 50: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz, Glucose und Zellulose

Element	Fichtenholz [w%]	Glucose [w%]	Zellulose [w%]
C	32	23	31
H	9	9	8
N	0	0	0
O	59	68	61

Abbildung 69 zeigt die Zusammensetzung der WPH von Zellulose. Es wird wieder die für die Flüssigphasenpyrolyse typische Aufspaltung in organische Matrix und Reaktionswasser abgebildet.

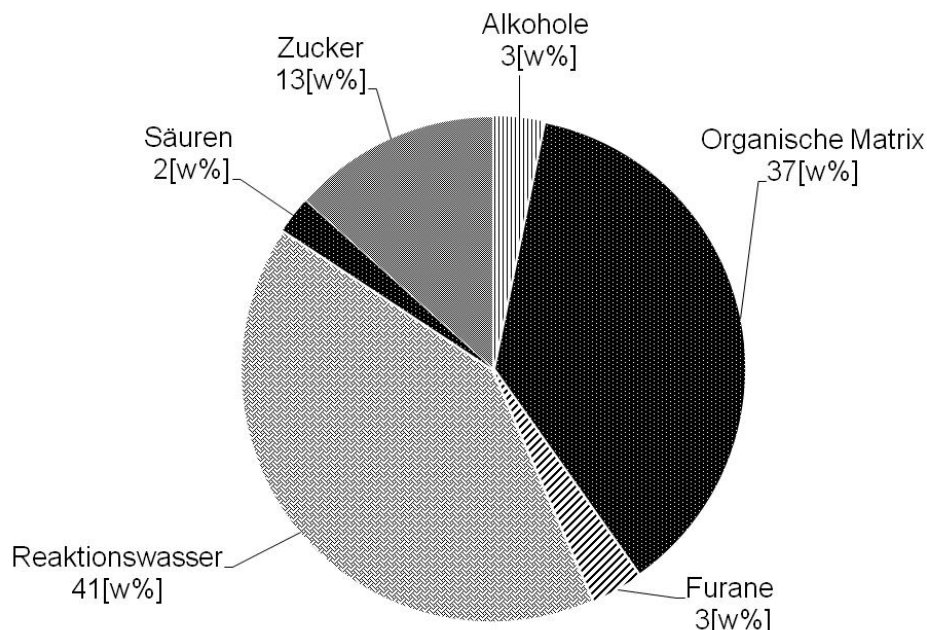


Abbildung 69: Flüssige Produkte der Zellulosepyrolyse

Abbildung 70 lässt erste Schlüsse über die Reaktionswege der Flüssigphasenpyrolyse zu. Bemerkenswert sind die geringen Mengen an gebildeten Säuren. Essigsäure ist eine sehr sauerstoffreiche Verbindung die während der Flüssigphasenpyrolyse nur in kleinen Mengen aus Zellulose-Kohlenhydraten gebildet wird. Die geringe Menge an organischer Matrix bei der Glucose lässt sich sehr einfach erklären. Glucose ist ein kleines Molekül. Es müssten große Moleküle erst während der Pyrolyse gebildet werden. Tatsächlich nimmt die molekulare Größe im Bezug auf das Edukt Glucose ab. Somit werden wenige nicht zuordenbare Substanzen gebildet.

Die geringe Menge an Ketonen ist hinsichtlich der Reaktionswege beim Abbau von Kohlehydraten nicht vorhersehbar gewesen.

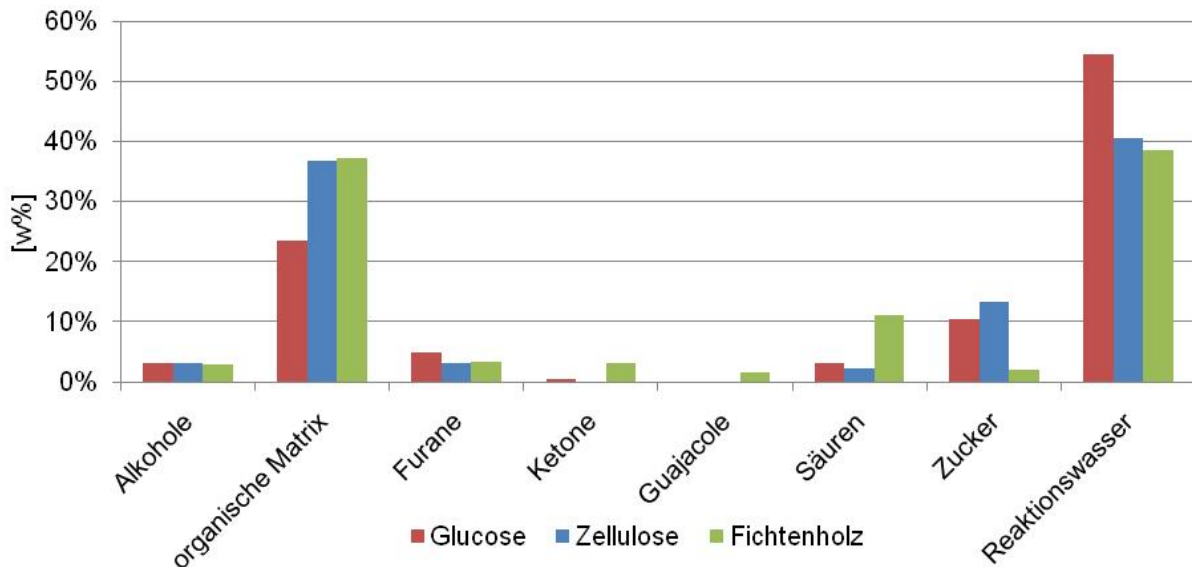


Abbildung 70: Vergleich der flüssigen Produkte von Glucose, Zellulose und Fichtenholz

7.3.3 Fester Rückstand

In Tabelle 51 wird die elementare Zusammensetzung des festen Rückstands der Zellulose gezeigt und mit der von Glucose und Fichtenholz verglichen.

Tabelle 51: Festen Rückstand von Fichtenholz, Glucose und Zellulose

Element	Fichtenholz [w%]	Glucose [w%]	Zellulose [w%]
C	74	73	73
H	5	5	5
N	0	0	0
O	21	22	22

Anhand des gebildeten festen Rückstands kann kein Rückschluss auf die Biomasse gezogen werden. Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird im Zeitintervall von einer halben Stunde auf ein bestimmtes Niveau an Kohlenstoff pyrolysiert. Ein weiteres Anreichern des Kohlenstoffgehalts, bzw. Senken des Sauerstoffgehalts kann nicht charakteristisch auf den Einsatzstoff bezogen werden.

7.4 Hemizellulose

Wie im Kapitel Hemizellulose beschrieben wurde, ist das Polymer aus verschiedenen Komponenten aufgebaut. Da Fichtenholzhemizellulose

nicht verfügbar ist wird Birkenholzhemizellulose verwendet. Die Umsetzung der Hemizellulose gestaltet sich in der Flüssigphasenpyrolyse sehr schwierig. Aufgrund der hohen Reaktivität wird die Chargierung der Reaktivität gemäß abgestimmt. Die Hemizellulose reagiert zu stark (zu große und zu schnelle Reaktion und Gasbildung) um sie in 16,6 g Chargen in den Reaktor einzuwerfen. Wie Abbildung 71 zeigt, wurde die Hemizellulose in 8,3 g Chargen alle 2,5 min zugegeben. Somit wurde die Zeit der gesamten Belastung des Trägeröls und der Biomasse gleich gelassen. Die Chargen sind in Abbildung 71 als dunkelblaue vertikale Peaks über die ganze Anzeige zu erkennen. Diese Peaks resultieren aus der starken Gasbildung im Vergleich zu den anderen pyrolysierten Edukten.

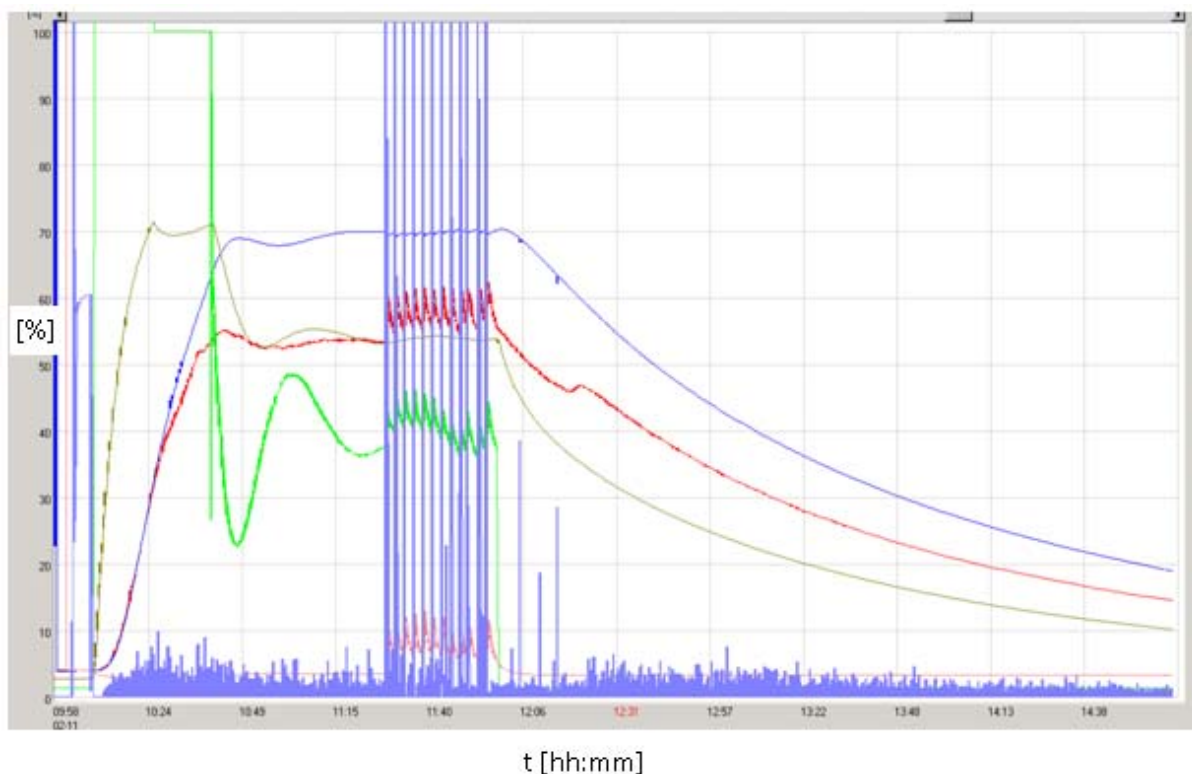


Abbildung 71: PLS Protokoll einer Hemizellulose Flüssigphasenpyrolyse; hellblau im Hintergrund: Temperatur des Trägeröls, grün: Leistung, rot: Temperatur des Dampfraums, dunkelblau: Gasmenge

7.4.1 Massenbilanz

Abbildung 72 zeigt zwei wesentliche Charakteristika der Hemizellulosepyrolyse, eine geringe Verflüssigung und hohe Gasbildung.

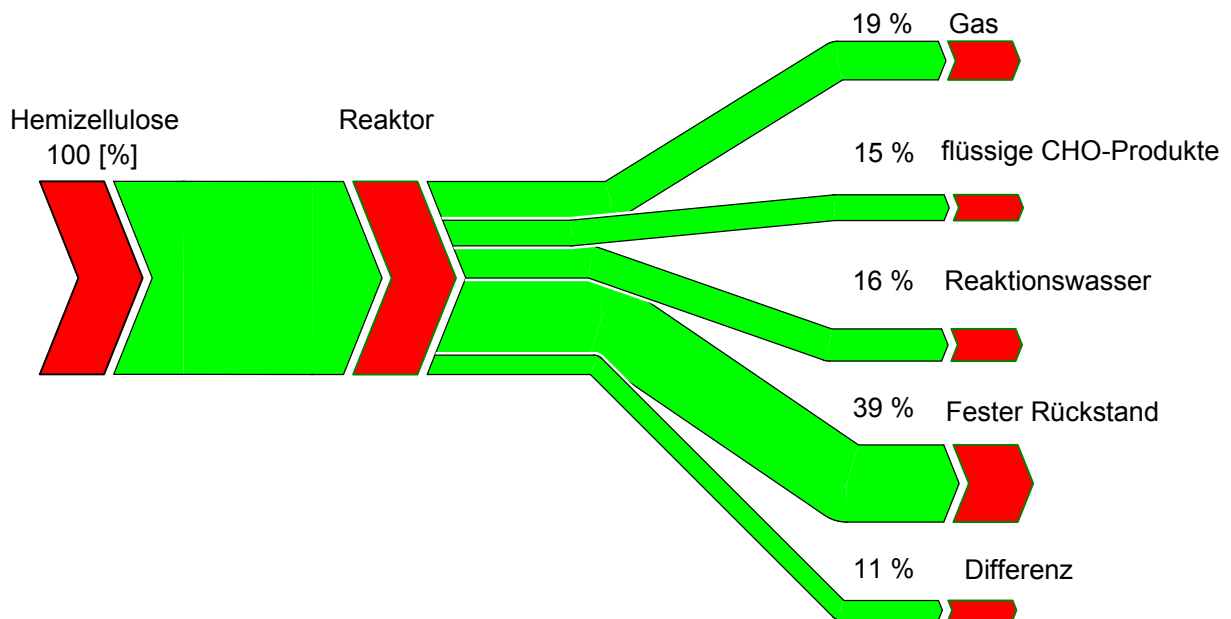


Abbildung 72: Massenbilanz der Hemizellulosepyrolyse bei T=350°C

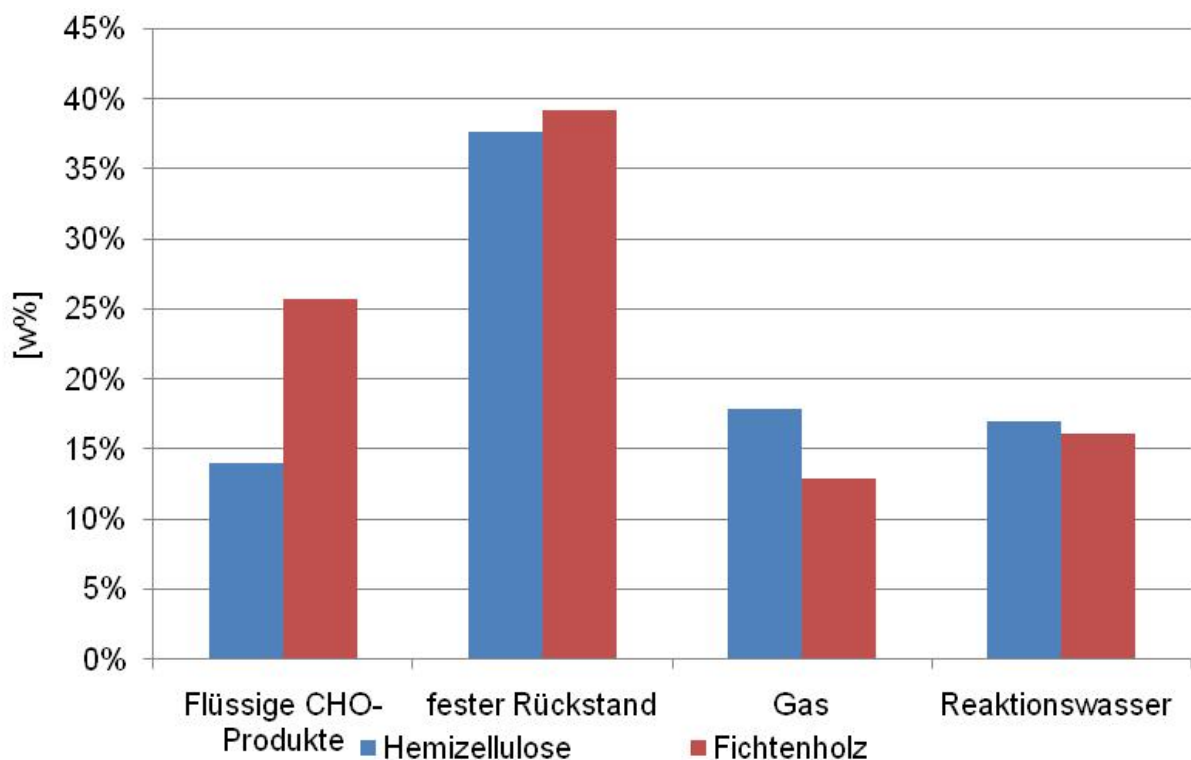


Abbildung 73: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Hemizellulose

Die größeren Gasmengen, wie in Abbildung 73 gezeigt wird, beschreiben die Reaktivität der Hemizellulose sehr gut. Der Grund für die niedrige Biomasseverflüssigung bei gleichzeitiger großer Reaktionsgeschwindigkeit kann durch die Massenbilanz nicht erklärt werden.

7.4.2 Flüssige Produkte-WPH

Der hohe Sauerstoffgehalt der WPH von Hemizellulose zeigt die stärkere Wasserbildung gegenüber der WPH vom Fichtenholz. Man kann in Tabelle 52 erkennen wie gering die Verflüssigung des biogenen Kohlenstoffs ist.

Tabelle 52: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz und Hemizellulose

Element	Hemizellulose [w%]	Fichtenholz [w%]
C	23	32
H	10	8
N	0	0
O	67	60

Abbildung 74 gibt ein besseres Bild über die Verflüssigungsvorgänge. Glucuronoxylan ist nicht verestert, und das erklärt den niedrigen Säuregehalt. Abbildung 75 zeigt wieso kaum Säuren im GC-MS detektiert werden. Säuren sind bis zu einer Retentionszeit von 15 min zu erwarten (die Retentionszeit der Essigsäure liegt bei 10 min Propansäure bei 14 min). In diesem Bereich verdecken aber Ketone und Aldehyde die weniger hoch konzentrierten Säuren.

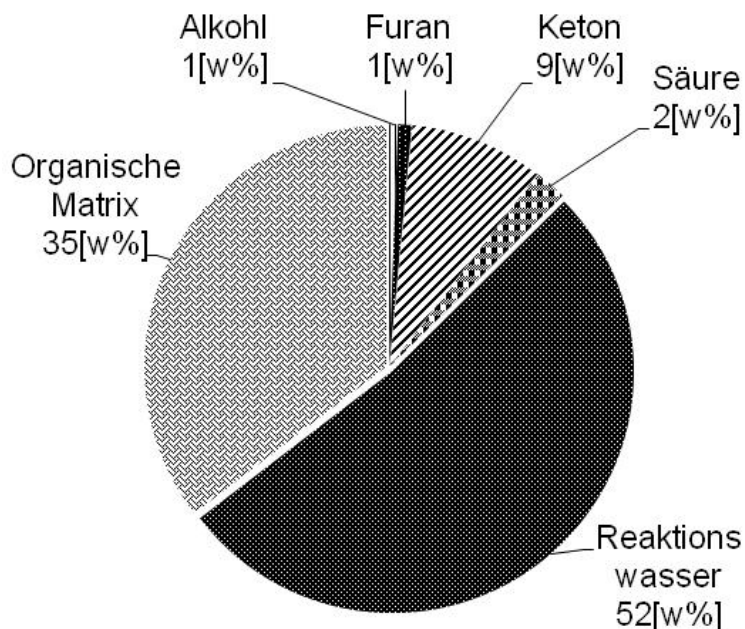


Abbildung 74: Flüssige Produkte der Hemizellulosepyrolyse

Säuren und Aldehyde und Ketone sind in diesem Fall mit angemessenem analytischem Aufwand nicht voneinander trennbar.

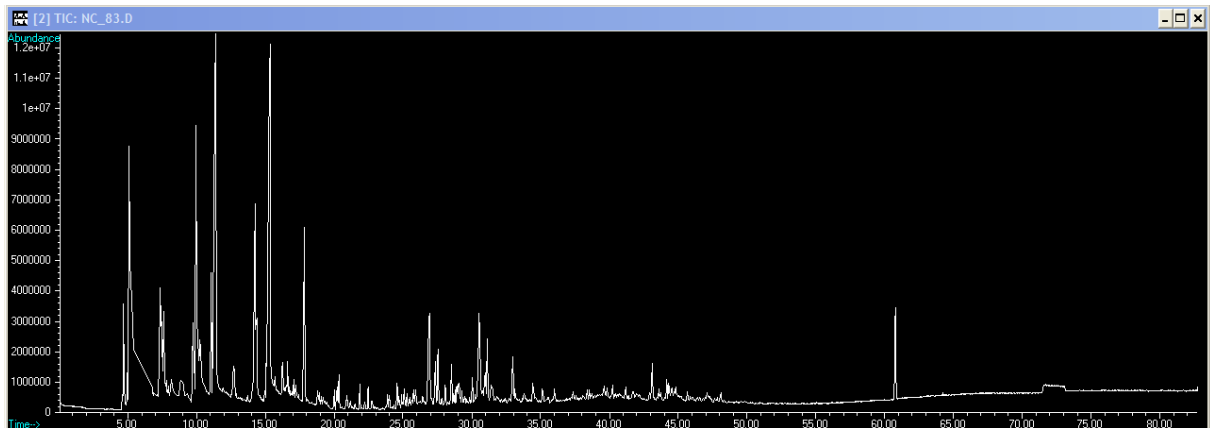


Abbildung 75: GC-MS der WPH von Hemizellulose

Es werden weder Anhydroxylan oder ähnliche Verbindungen, wie Anhydroglucopyranosen bei glucosehaltigen Biomassen, detektiert. Pentosen werden zu einem großen Teil direkt zu Hydroxyketonen pyrolysiert.

7.4.3 Fester Rückstand

Selbst der feste Rückstand trägt dem hohen Sauerstoffgehalt des Xylans Rechnung. Tabelle 53 zeigt eine Differenz von 10% zwischen dem Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands von Fichtenholz und des festen Rückstands der Hemizellulose. Ohne spektroskopische Methoden kann aber über die räumliche Struktur dieser stark sauerstoffhaltigen Kohle nur spekuliert werden.

Tabelle 53: Fester Rückstand von Fichtenholz und Hemizellulose

Element	Fichtenholz [w%]	Hemizellulose [w%]
C	74	64
H	5	5
N	0	0
O	21	31

7.5 Lignin

Lignin wird, wie die Hemizellulose, vor der Zugabe in den Reaktor granuliert. Bei der Pyrolyse entstehen schwefelige Dämpfe. Die Dämpfe entstehen aufgrund der Schwefelverbindungen, die beim Kraft Prozess während der Zellmazeration der Mittellamelle entstehen.

7.5.1 Massenbilanz

Durch die Massenbilanz der Ligninpyrolyse, dargestellt in Abbildung 76, wird ersichtlich, dass Lignin bei 350°C ohne die Unterstützung von Reaktionsmediatoren und Lösungsvermittlern nicht verflüssigbar ist.

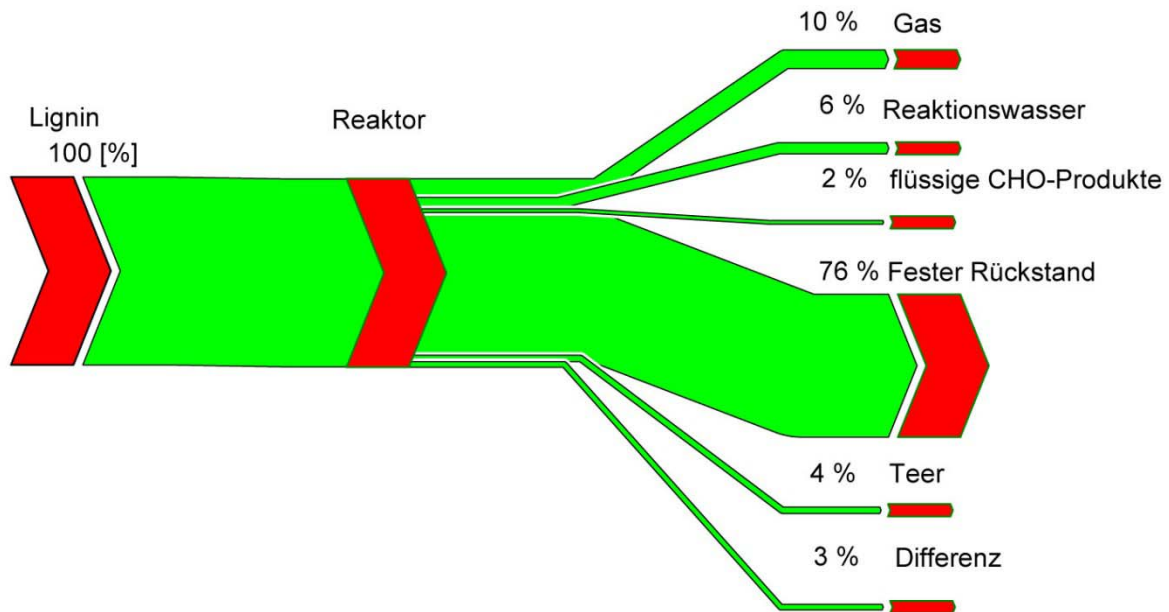


Abbildung 76: Massenbilanz der Ligninpyrolyse bei T=350°C

Eine weitere wichtige Information ist die Bildung einer dritten; nicht in der WPH löslichen, aber dennoch wasserreichen, flüssigen Phase. Diese Phase wird als Teer bezeichnet und kommt bei der Flüssigphasenpyrolyse nur bei der Ligninpyrolyse vor. Die minimale Menge an gebildetem Gas resultiert aus der thermischen Stabilität des Lignins. Das Lignin schmilzt in einem sinterartigen Verkohlungsprozess, bei dem sich die Kohle aber nur gering im Trägeröl löst. Aus diesem Lösungsprozess im Trägeröl stammt auch der, im Vergleich zum Fichtenholz, große Bilanzfehler.

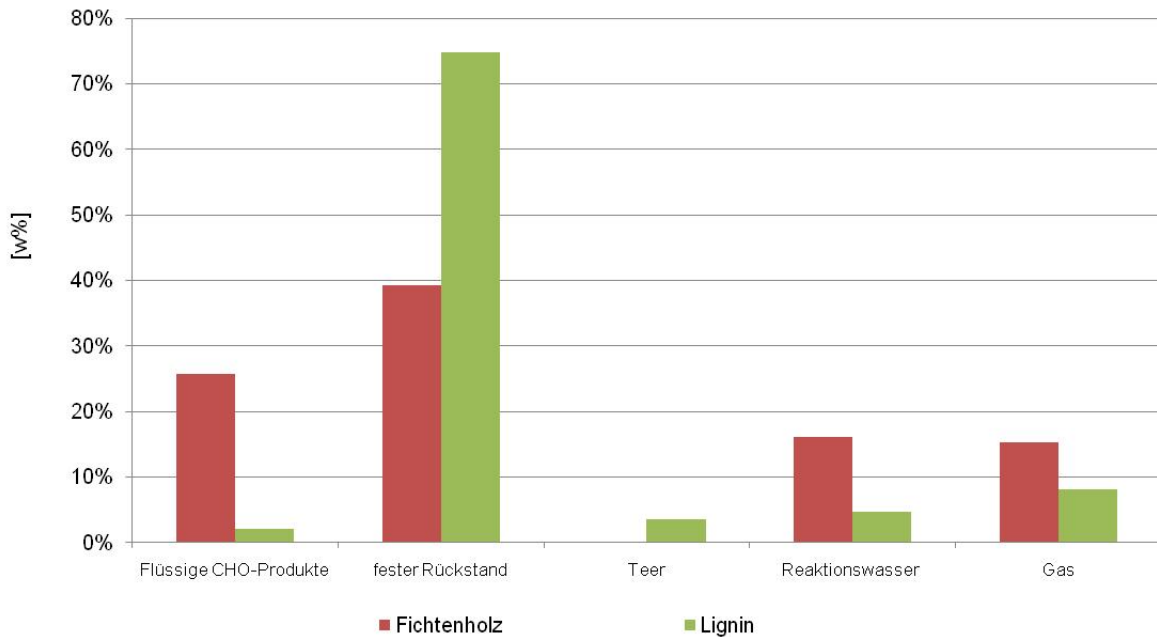


Abbildung 77: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Lignin

Abbildung 77 zeigt, dass alle Parameter, die Verflüssigung beschreiben, bei der Ligninpyrolyse kleiner sind als bei der Fichtenholzpyrolyse. Lignin ist bei 350°C nicht verflüssigbar.

7.5.2 Flüssige Produkte-WPH und Teer

Tabelle 54 zeigt die elementaren Unterschiede der flüssigen Produkte des Lignins und des Fichtenholzes. Die WPH der Ligninpyrolyse besteht zu 69% aus Wasser. Der Teer der Ligninpyrolyse ist eine mit Wasser gesättigte organische Lösung. Der Wassergehalt des Teers beträgt 9%.

Tabelle 54: Flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz und Kraftlignin bei T=350°C

Element	Fichtenholz [w%]	WPH [w%]	Teer [w%]
C	32	9	61
H	9	11	8
N	0	2	1
O	59	78	31

Das GC-MS gibt kaum Aufschluss über die Zusammensetzung der Abbauprodukte des Teers und der WPH. Abbildung 78 zeigt fünf Peaks die man dem Lignin zuordnen kann. Das Py-MS in der Abbildung 33 zeigt wie zahlreich die Verbindungen in

Ligninpyrolyseöl sein können, wenn dieses bei höheren Temperaturen pyrolysiert wird. Abbildung 78 zeigt hingegen wie wenige Verbindungen bei der Flüssigphasenpyrolyse bei $T=350^{\circ}\text{C}$ gebildet werden.

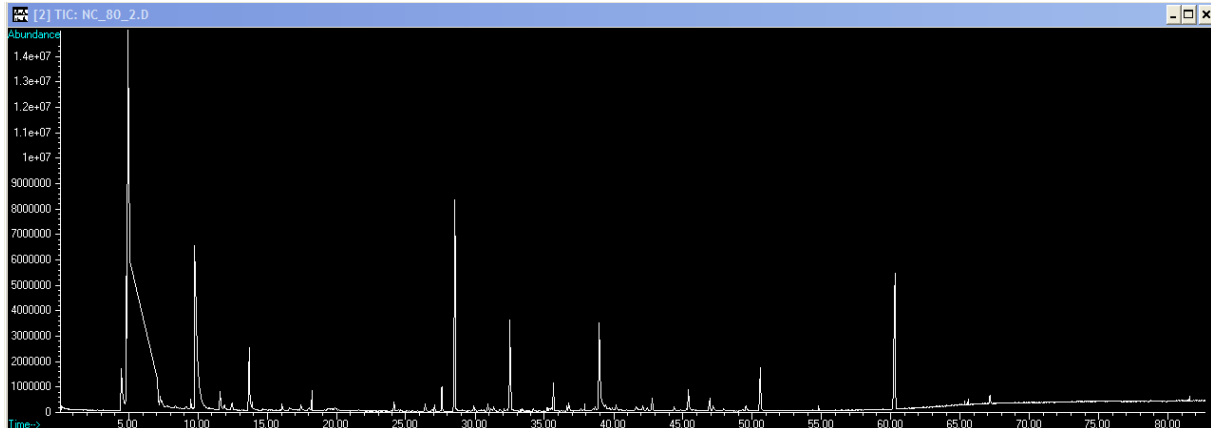


Abbildung 78: GC-MS der WPH von Lignin $T=350^{\circ}\text{C}$

Diese werden in Tabelle 55 gezeigt. Die Abbaukomponenten sind typische Degradationsverbindungen des Lignins. Diesen Verbindungen sehr ähnliche Derivate des Syringylalkohols werden in Abbildung 33 beschrieben.

Tabelle 55: Identifizierte Verbindungen in der WPH des Lignins

Retentionszeit [min]	Verbindung
10,0	Essigsäure
28,5	Guajacol
32,5	2-Methoxy-4-methylphenol
39,0	1,2-Benzendiol
51,0	4-Hydroxy-3-Methoxybenzoesäure
60	Interner Standard

Obwohl fünf typische Ligninderivate der Nadelhölzer gefunden wurden, werden zu wenige Phenol- und Guajacolverbindungen detektiert. Dies erlaubt den Schluss, dass viele Verbindungen im GC-MS nicht detektiert werden. Des Weiteren bilden viele Verbindungen die separate Teerphase und die komplexen stabilen Ligninnetze werden bei der Flüssigphasenpyrolyse bei $T=350^{\circ}\text{C}$ nicht zerstört. Der Teer selbst wurde nicht vermessen, da große Ligninbruchstücke das GC-MS im Langzeitbetrieb beeinträchtigen.

7.5.3 Der feste Rückstand

Der feste Rückstand ist das Hauptprodukt der Ligninpyrolyse. Bei der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wird der Sauerstoffgehalt als die Differenz des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalts von 100 ermittelt. Bei Fichtenholz, Zellulose, Hemizellulose und Glucose hat das kaum Auswirkungen, das Lignin enthält jedoch Schwefelverbindungen und der Schwefelgehalt wird nicht gemessen. Somit sind nur die Messergebnisse des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs aussagekräftig. Die sind den Ergebnissen des Fichtenholzes ähnlich.

Tabelle 56: Fester Rückstand von Fichtenholz und Lignin

Element	Fichtenholz [w%]	Lignin [w%]
C	74	72
H	5	5
N	0	1
O	21	22

Bei der Flüssigphasenpyrolyse werden die Einsatzstoffe, mit Ausnahme der Hemizellulose, bis auf das Niveau von ~72-74% Kohlenstoff pyrolysiert, um einen stabile festen Rückstand zu bilden.

7.6 Simulation der Flüssigphasenpyrolyse aus den Komponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin

Durch die Reduktion von Fichtenholz auf seine drei Hauptkomponenten Hemizellulose, Lignin und Zellulose kann man die Produkte und Produktverteilung von Hemizellulose, Lignin und Zellulose mit der von Fichtenholz vergleichen.

Dafür werden folgende Annahmen getroffen:

- Alle weiteren Komponenten wie Harze und Mineralien werden nicht mit einberechnet
- Die Differenz der Massenbilanz wird paritätisch auf Hemizellulose, Lignin und Zellulose nach Tabelle 7 aufgeteilt

Abbildung 79 zeigt den Vergleich von Fichtenholz und „simuliertem“ Fichtenholz aus den Komponenten Hemizellulose, Lignin und Zellulose. Es wird gezeigt, dass vergleichbare Mengen an Gas und Reaktionswasser produziert werden. Aber die Verflüssigung von Holz zu CHO-Produkten gelingt mit nativem Holz wesentlich besser als mit „simuliertem“ Holz. Das liegt daran, dass sich Lignin in der Einzelkomponentenpyrolyse absolut nicht reaktiv zeigt und verkohlt. Es ist noch inerte als bei der Fichtenholzpyrolyse.

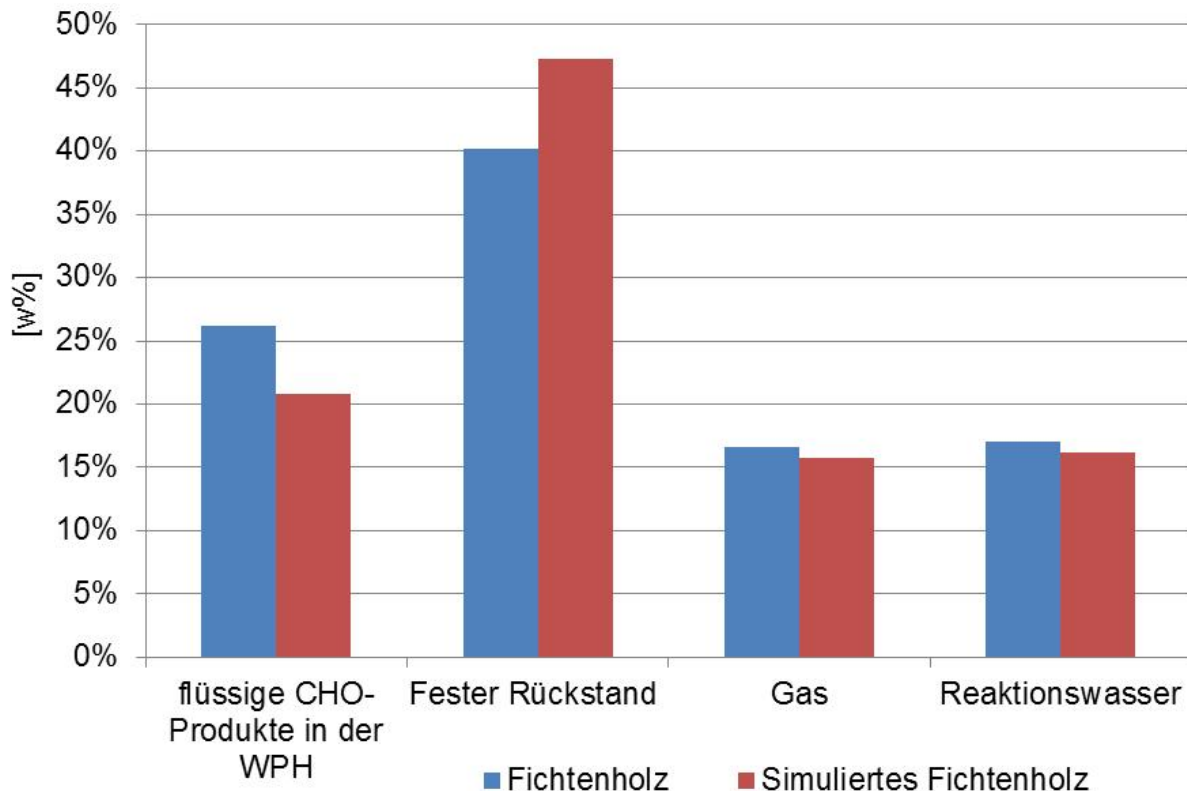


Abbildung 79: Vergleich der Pyrolyse Produkte von Fichtenholz und den seinen Einzelkomponenten

Der Transfer von flüssigen Produkten zu festem Rückstand in dieser Simulation kann durch folgende Hypothese erklärt werden:

Die größte Lignin-Konzentration herrscht mit bis zu 70% in der Mittellamelle. Das meiste Lignin befindet sich jedoch mit 72% in der Sekundärwand. Die Sekundärwand ist von Polyosen durchzogen, die Lignin Konzentration beträgt 23% [47]. Beim Kraftprozess ist das Sekundärwandlignin zugänglicher als das Mittellamellenlignin. Durch diese Zugänglichkeit wird das Lignin der Primärwand im Kraftprozess zu kleineren Bruchstücken zerteilt und lässt sich schlechter aus der Schwarzlauge gewinnen als das Lignin der Mittellamelle. Somit kommt das Kraftlignin hauptsächlich aus der Mittellamelle und ist stärker vernetzt als das eigentliche Fichtenholzlignin das zu 72% aus

Sekundärwandlignin besteht und mit Kohlenhydraten wechselwirkt. Durch die Abwesenheit von reaktiver Hemizellulose und hoher Molekülgröße wird Lignin aus der Mittellamelle bei 350°C in der Flüssigphasenpyrolyse hauptsächlich verkohlt.

8 Einfluss von Reaktionsparametern auf die Flüssigphasenpyrolyse

Die zwei maßgeblichen Parameter bei der Flüssigphasenpyrolyse sind die Temperatur und die Partikelgröße.

8.1 Einfluss der Korngröße auf die Flüssigphasenpyrolyse

Wie im Abschnitt 4.1.1 Reaktortypen beschrieben ist, sind Pyrolyseprozesse vor allem im Bereich der schnellen Pyrolyse sehr durch die Korngröße der eingesetzten Partikel beschränkt. Dieser Einfluss der Korngröße wird in diesem Abschnitt untersucht.

8.1.1 Vorbereitung der Biomasse

Bei der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Biomasse handelt es sich um handelsübliche Fichtenholzleisten mit den Maßen 200*10*10 mm und 200*5*5 mm. Diese wurden mit einer Bandsäge in Würfel mit der Größe 10*10*10 mm und 5*5*5 mm geschnitten. Ein Teil dieser Würfel wurde mit einer Schlagradmühle der Firma Retsch gemahlen und dann in einem Siebturm in zwei weitere Fraktionen geteilt. Diese Fraktionen sind die Korngröße zwischen dem 2 mm und dem 1 mm Sieb (1-2 mm Fraktion) und die Fraktion die kleiner als 630 μm ist (<630 μm). Abbildung 80 zeigt den Siebvorgang und wie die 5*5*5 mm Würfel im 5 mm Sieb Klemmkörner bilden.



Abbildung 80: 5*5*5 mm Würfel im Sieb

Der weitere Versuchsablauf gleicht unabhängig von der Korngröße der Beschreibung der Versuchsdurchführung im Abschnitt 6.3.

8.1.2 Massenbilanz

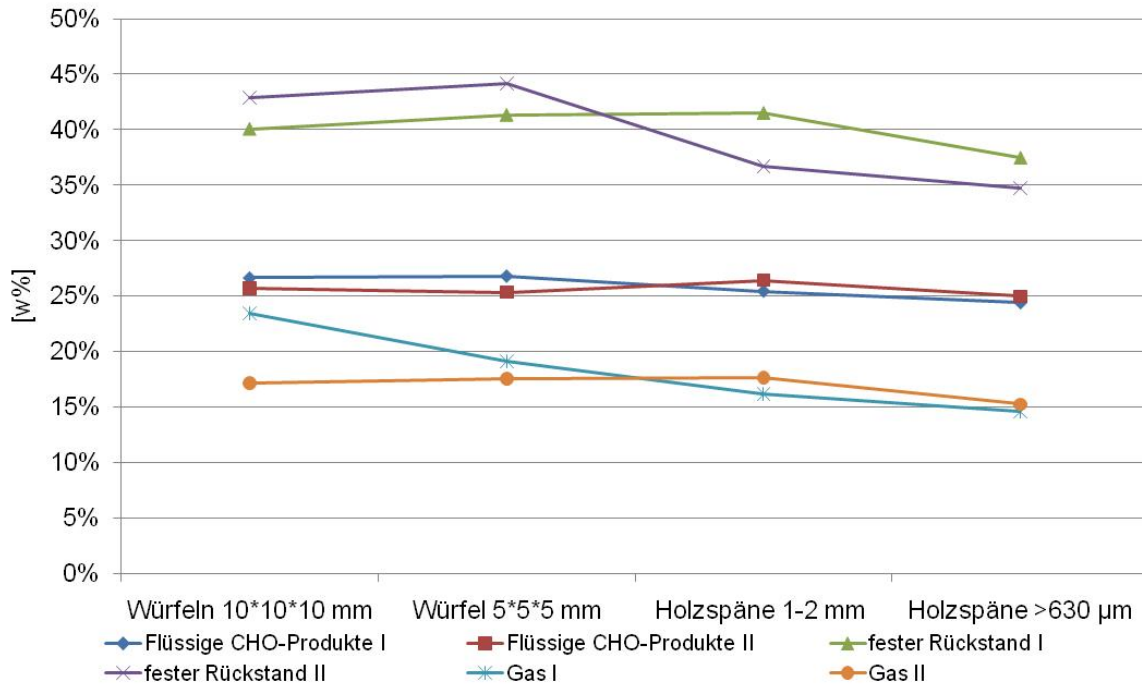


Abbildung 81: Massenbilanz von acht Versuchen mit vier verschiedenen Korngrößen

Abbildung 81 zeigt die Massenbilanz von vier Korngrößen in einer Doppelbestimmung mit der Kennzeichnung I und II. Vor einer Interpretation muss angemerkt werden, dass die Gaswerte berechnete sind. Das hervorstechendste Detail ist die konstante Bildung der flüssigen CHO-Produkte, unabhängig vom flächenabhängigen Wärmetransport in die Partikel. Mit kleinerer Partikelgröße nimmt der feste Rückstand ab. Einfacher erklären kann man das aber mit einem größeren Abrieb der Kohlepartikel und einer schwereren Trennbarkeit bei der Filtration, da sich kleine Rußpartikel schwer durch Filtration vom Trägeröl trennen lassen. Zum derzeitigen Zeitpunkt lässt sich dies aber nicht näher feststellen.

8.1.3 Flüssige Produkte WPH

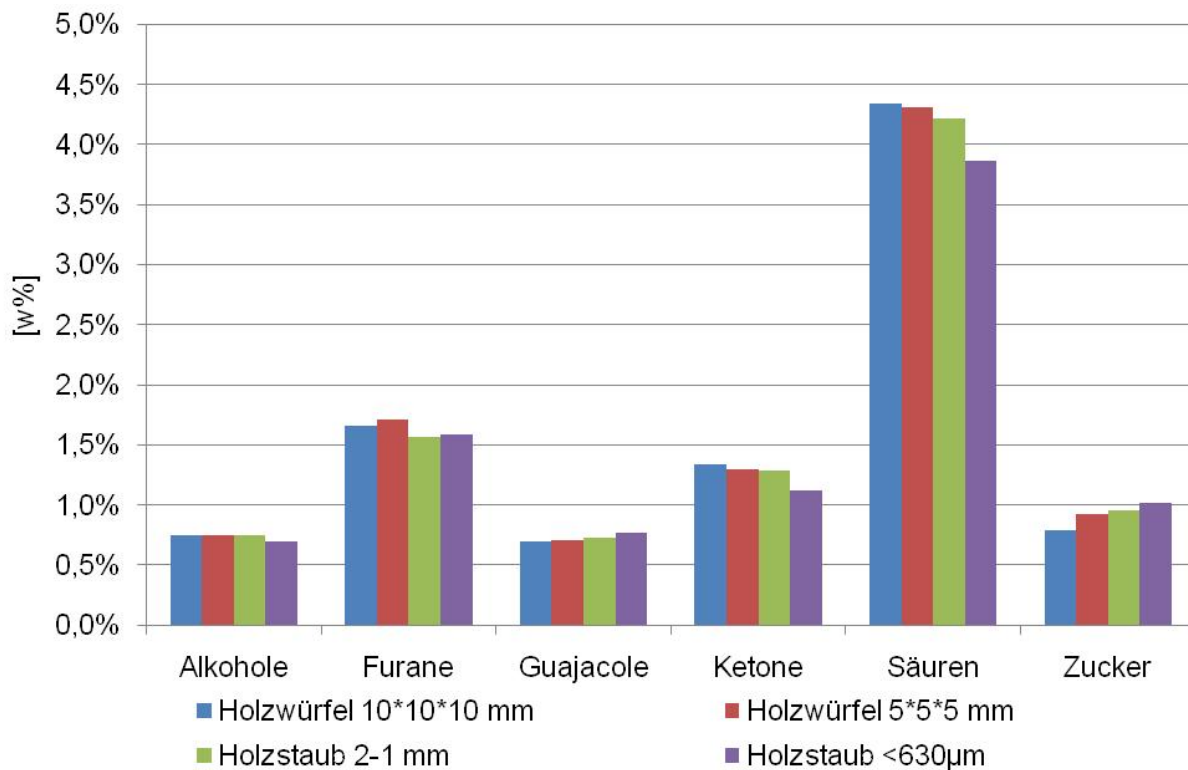


Abbildung 82: Vergleich der flüssigen Komponenten der verschiedenen Korngrößen

Es werden mit kleinerer Korngröße Schwankungen bei der Zuckerbildung und Säure- und Ketonbildung festgestellt. Diese Änderungen können in der Schwankungsbreite der Messgenauigkeit liegen.

Man kann aber auch folgende Überlegung anstellen:

Da die Säuren und Ketone Abbauprodukte des Zuckers sind, kann durch den schnelleren Abtransport des Zuckers aus kleinen Partikeln die Verweilzeit so verkürzt werden, dass diese als ganzes Kohlenhydrat den Reaktionsbereich verlassen können.

Ebenso wie bei den flüssigen CHO-Produkten, hat die Korngröße keinen Einfluss auf die Bildung des Reaktionswassers, wie Abbildung 83 zeigt. Die flüssigen Produkte werden unabhängig von der Korngröße gebildet. Dies spiegelt einen großen Vorteil der Flüssigphasenpyrolyse wieder. Sie ist im Bereich zwischen 10 mm und 630 µm im Bezug auf die Verflüssigung von der Partikelgröße unabhängig.

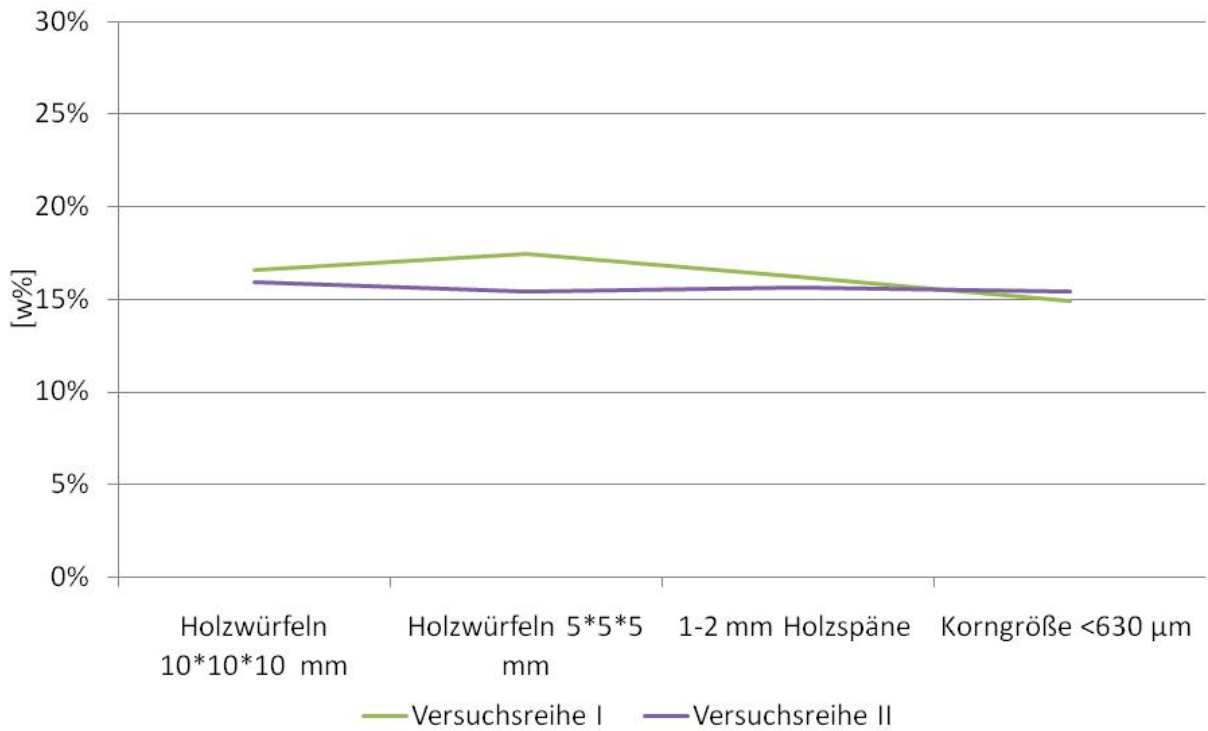


Abbildung 83: Vergleich der Bildung des Reaktionswassers bei verschiedenen Korngrößen

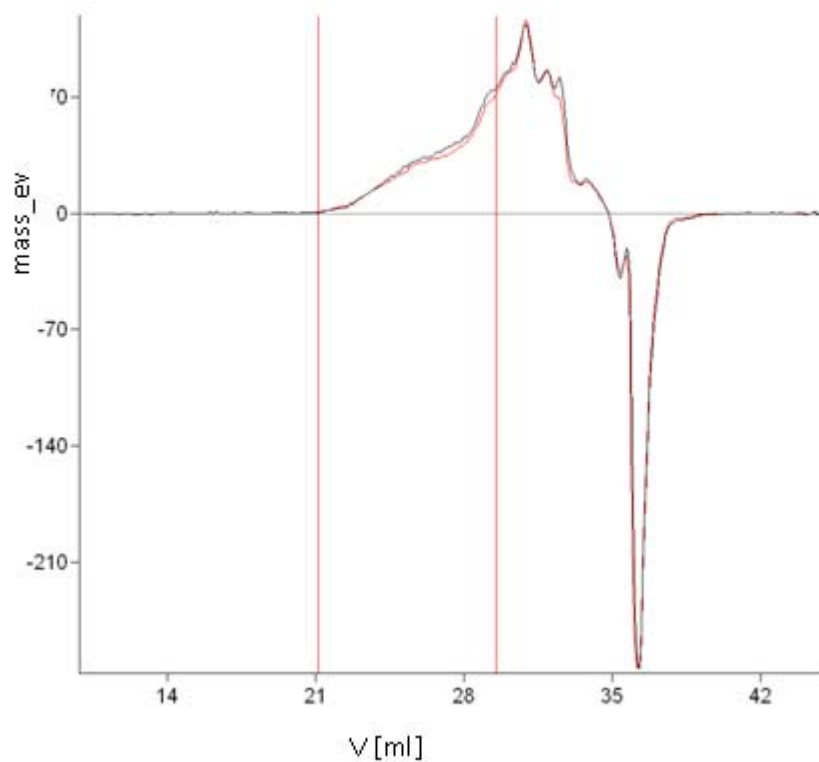


Abbildung 84: GPC Messung der minimalen und maximalen untersuchten Korngröße (rot: 10*10*10 mm; schwarz: <630 µm)

Die in Abbildung 84 gezeigten Vergleichsmessungen bestätigen die Aussage, dass sich die Molekülgröße der flüssigen Produkte in Abhängigkeit von der Korngröße nicht ändert. Vor allem der rot markierte Ausschnitt, der die Moleküle mit einer Korngröße >200 g/mol beschreibt, ist bei den beiden Messungen annähernd ident.

8.1.4 Fester Rückstand

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeichnen das selbe Bild. Die Abweichungen beim Kohlenstoffgehalt zwischen den einzelnen Partikelgrößen des festen Rückstands sind eher in der Ungenauigkeit der Elementaranalyse zu suchen. Man kann diese als gleich bezeichnen.

Tabelle 57: Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands

Korngröße	Kohlenstoffgehalt [w%]
Holzwürfeln 10*10*10 mm	74,48
Holzwürfeln 5*5*5 mm	74,61
Holzspäne 1 - 2mm	74,86
Korngröße <630 µm	74,00

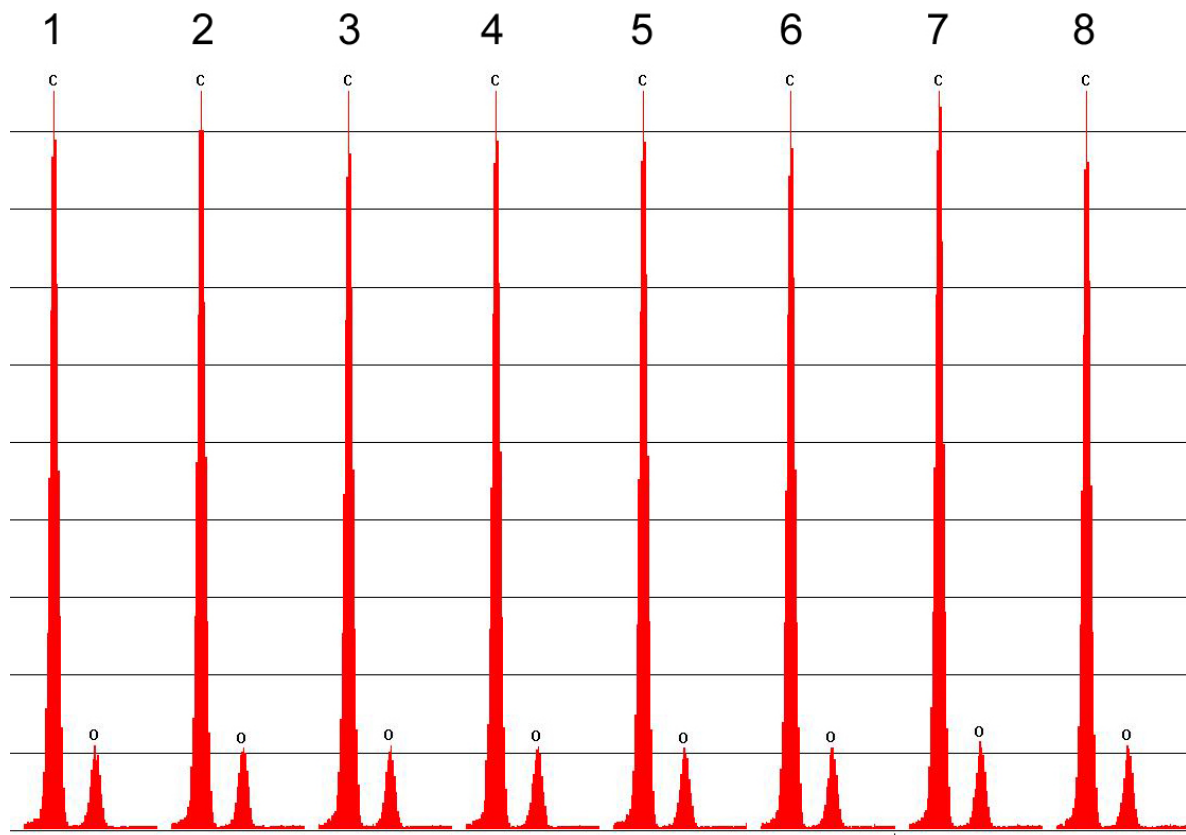


Abbildung 85: EDX Messung durch den Querschnitt des festen Rückstands in einem Würfel

Die selben Trends zeigt die EDX Analyse. Bei der Flüssigphasenpyrolyse von den in Abbildung 80 gezeigten Holzwürfeln entstehen kleinere geschrumpfte Würfel. Im Fall der 10*10*10 mm Würfel haben diese eine Seitenlänge von ~8 mm. Nach der Spaltung dieser Würfel in der Mitte ist der Querschnitt dem EDX zugänglich. Alle acht Messungen wurden in Abständen von 1 mm gemacht. Jede Einzelmessung zeigt den orts aufgelösten Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt. Dieser variiert über das ganze Messspektrum kaum. Damit kann man davon ausgehen, dass der ganze Partikel gleich verkohlt ist. Dieser Inkohlungsgrad ist das Maximum bei dieser Pyrolysetemperatur. Die Pyrolyse ist auch bei Partikeln mit einem Volumen von 1 ccm nach 30 min vollständig abgeschlossen.

8.2 Einfluss der Temperatur auf die Flüssigphasenpyrolyse

Wie auf jede chemische Reaktion hat die Temperatur großen Einfluss auf die Produkte der Flüssigphasenpyrolyse.

8.2.1 Massenbilanz

Die wichtigsten Produkte der Flüssigphasenpyrolyse zeigen bei zwei Produktkategorien Temperaturabhängigkeit, wie in Abbildung 86 gezeigt wird.

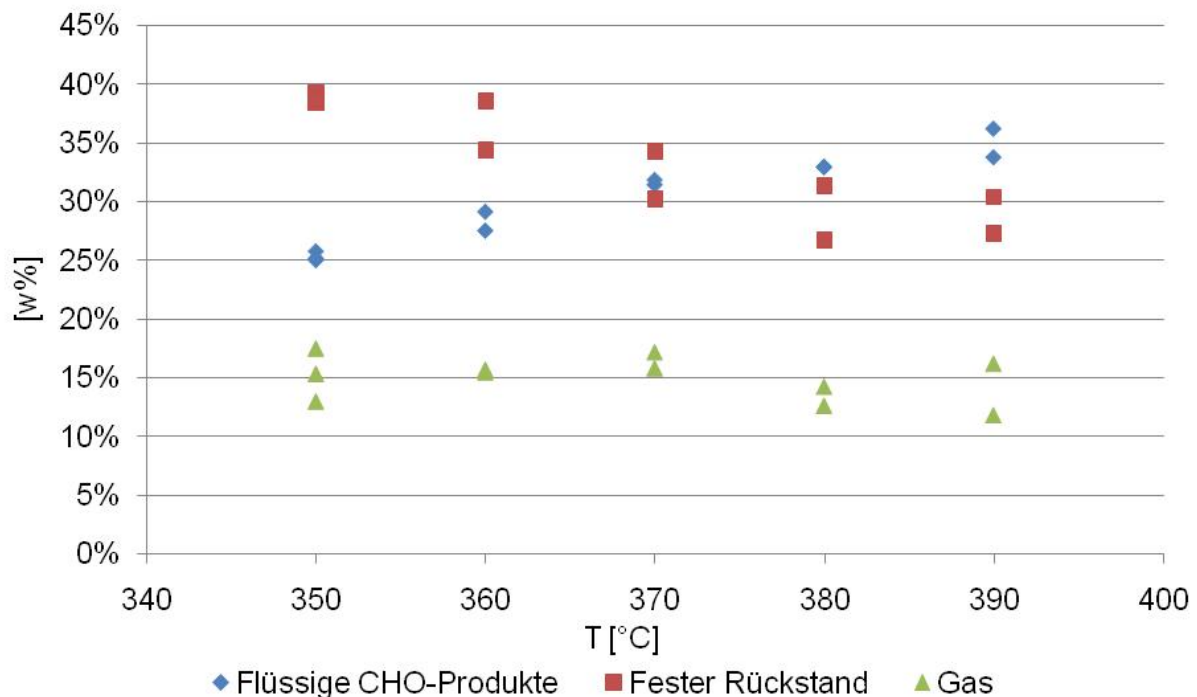


Abbildung 86: Produkte der Flüssigphasenpyrolyse bei verschiedenen Temperaturen

Die Verflüssigungsrates bezogen auf die eingesetzte Biomasse, wird von 25 auf 35% erhöht, während die Bildung des festen Rückstands um etwa 10% gesenkt wird. In der Abbildung 28 und der Abbildung 29 wird gezeigt, dass die Gasmenge erst ab 400°C stark zu steigen beginnt, das heißt, im Temperaturbereich unter 400°C ist der Temperatureinfluss auf die Gasmenge gering. Unter 400°C wird die Verflüssigung bei verminderter Rückstandsbildung gesteigert.

8.2.2 Flüssige Produkte WPH

Durchgehend zeigen alle flüssigen Komponenten einen Temperatureinfluss, wie in Abbildung 87 gezeigt wird.

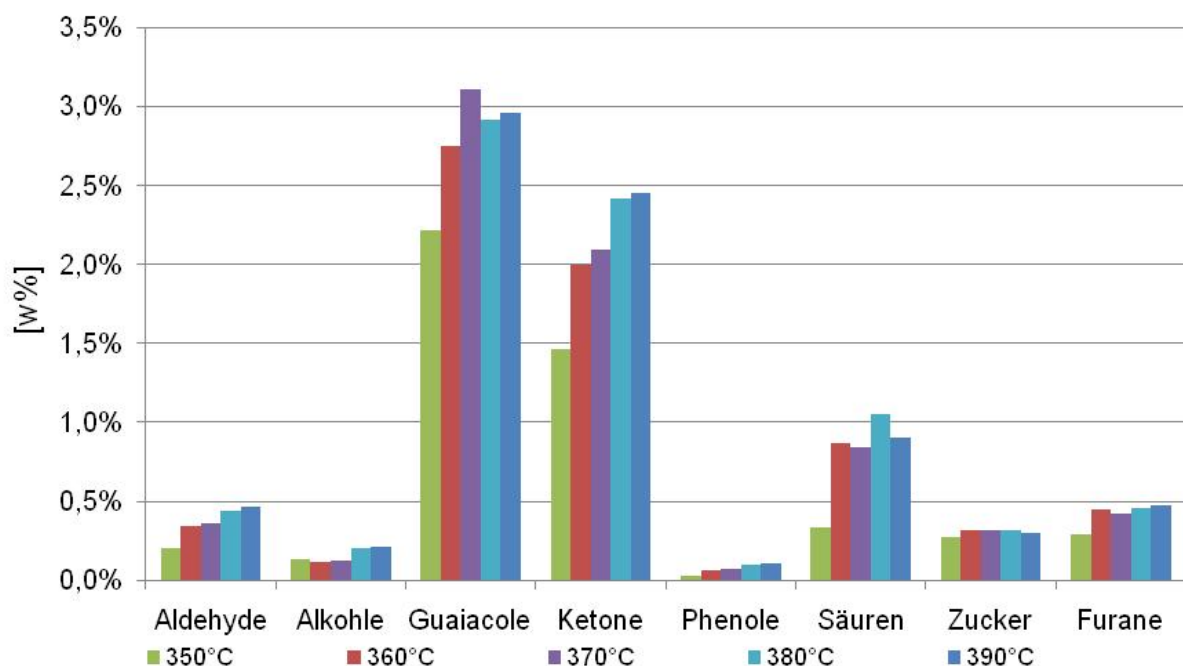


Abbildung 87: Vergleich der flüssigen Komponenten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Die einzige Substanzklasse, auf welche die Temperatur keinen Einfluss hat, sind die Zucker. Das kann zwei Ursachen haben. Die eine ist, dass durch eine Temperaturerhöhung nicht mehr Zucker verflüssigt werden. Die andere Möglichkeit ist, dass in einem ersten Verflüssigungsschritt mehr Zucker aus der Biomasse heraus pyrolysiert werden. Diese zersetzen sich in einem weiteren Reaktionsschritt zu den niedermolekularen Bestandteilen. Dies scheint die wahrscheinlichere Variante zu sein, ist jedoch derzeit nicht belegbar. Einen weiteren Aspekt bei der Temperaturerhöhung zeigt Abbildung 88. Die Mengen an Reaktionswasser liegen in einem Bereich zwischen 15 und 16,5% bezogen auf die Biomasse. Dies gleicht eher einer statistischen Verteilung innerhalb des Mess- und

Wiegefehles. Es ist kein Trend hinsichtlich einer erhöhten Temperatur auf die Reaktionswasserbildung erkennbar. Im Vergleich zu Abbildung 87 kann man daraus schließen, dass bei höheren Temperaturen mehr flüssige CHO-Produkte ohne weitere Wasserbildung bei gleichzeitiger Verringerung des festen Rückstands gebildet werden.

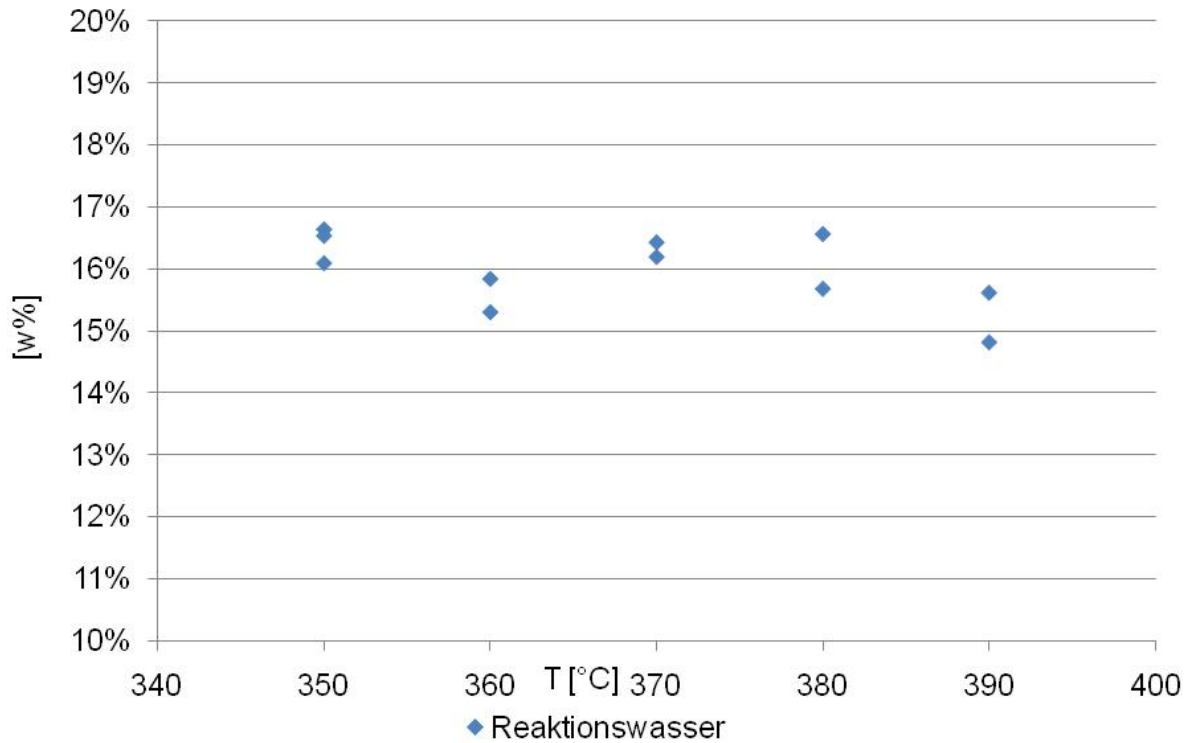


Abbildung 88: Gebildetes Reaktionswasser zwischen 350 und 390°C

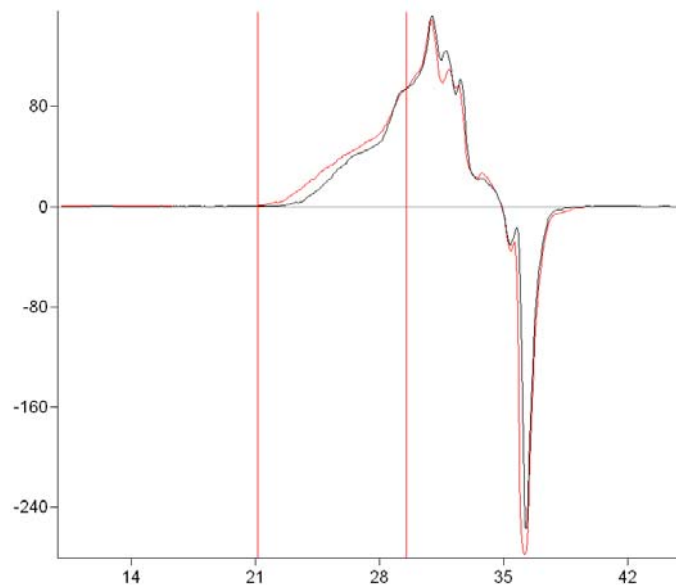


Abbildung 89: GPC Messung der WPH bei minimaler und maximaler Temperatur (rot: 350°C; schwarz: 390°C)

8.2.3 Fester Rückstand

In Abbildung 90 sind zwei Trends ersichtlich. Zum einen wird die Vergleichbarkeit von Parallelversuchen mit steigender Temperatur schlechter. Zum anderen ändert sich die Zusammensetzung des festen Rückstands kaum durch eine Erhöhung der Temperatur. Außerdem wird weniger fester Rückstand mit der selben Zusammensetzung gebildet. Die Verkohlungsreaktion wird durch höhere Temperatur unterdrückt und die Verflüssigung wird gesteigert.

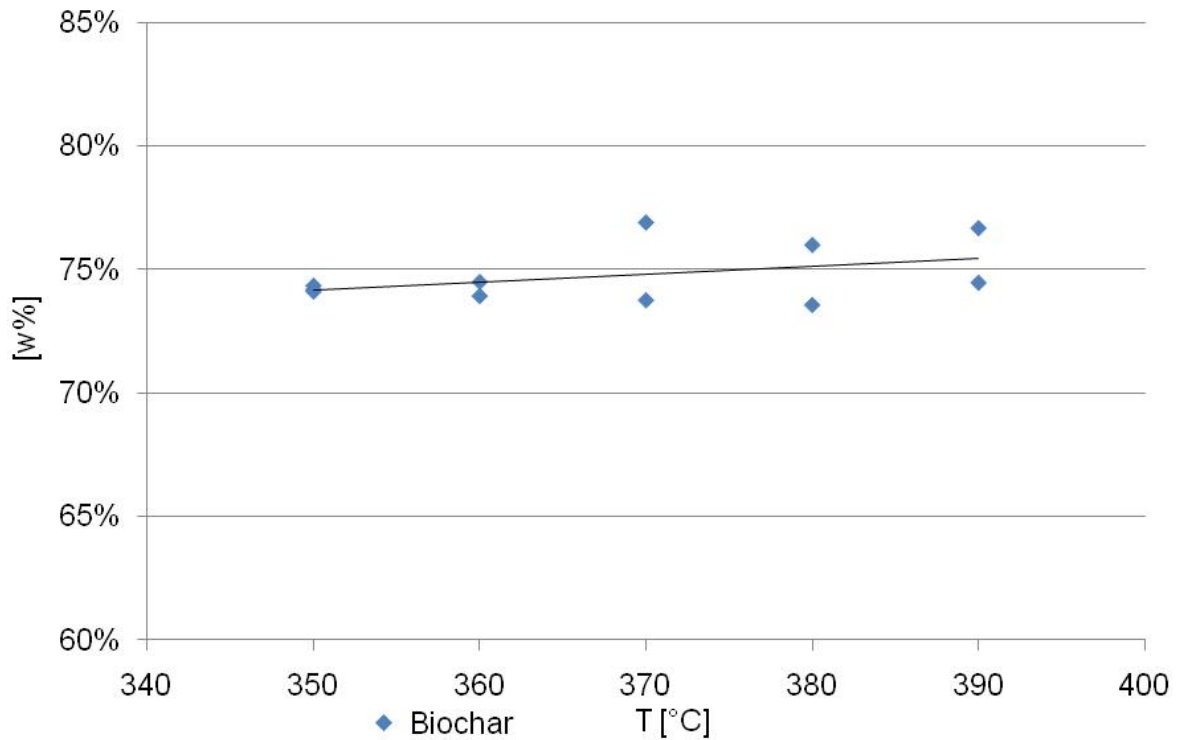


Abbildung 90: Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands

9 Kinetik des Biomasseabbaus

Die Kinetik des Biomasseabbaus ist ein wesentlicher Faktor für das Verständnis und das Scale-Up von chemischen Prozessen.

Eine klassische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, für die Transformation von Biomasse im Sinne eines Stoffes [A] der sich mit der Geschwindigkeit [v] in einer Zeit [t] nach Gleichung (13) verhält, ist aus mehreren Gründen nicht möglich. Die Biomasse kann nur über das Gewicht beschrieben werden. Es ist nicht möglich eine Aussage zu treffen, wie viele Mol Zellulose, Hemizellulose und Lignin eingesetzt werden, wie diese miteinander verbunden sind und wie sich diese dann unter thermischer Belastung verhalten.

$$v = -d[A]/d[t] \quad (13)$$

Darüber hinaus gibt es unzählige Parallelreaktionen und voneinander abhängigen Reaktionen der einzelnen Reaktionsteilnehmer [124], so dass die exakte Abfolge von Reaktionsschritten in dieser Versuchsanordnung nicht identifizierbar ist, aber auch nicht zwingend erforderlich ist.

Die beobachtbaren Faktoren bei der Flüssigphasenpyrolyse sind die Bildung der flüssigen Produkte abhängig von der Zeit und die Veränderung der festen Rückstände der Biomasse hinsichtlich ihres Gewichts und der elementaren und molekularen Zusammensetzung. Die dafür benötigten analytischen Methoden und Versuchsaufbauten werden im Abschnitt Analytische Messsysteme beschrieben.

Die Identifikation der zeitabhängigen Produktbildung und die Erfassung der molekularen und elementaren Vorgänge in den festen Partikeln erfordern zwei verschiedene Versuchsaufbauten und verschiedene Versuchsdurchführung.

9.1 Versuchsaufbau und Bestimmung der flüssigen Produkte abhängig von der Zeit

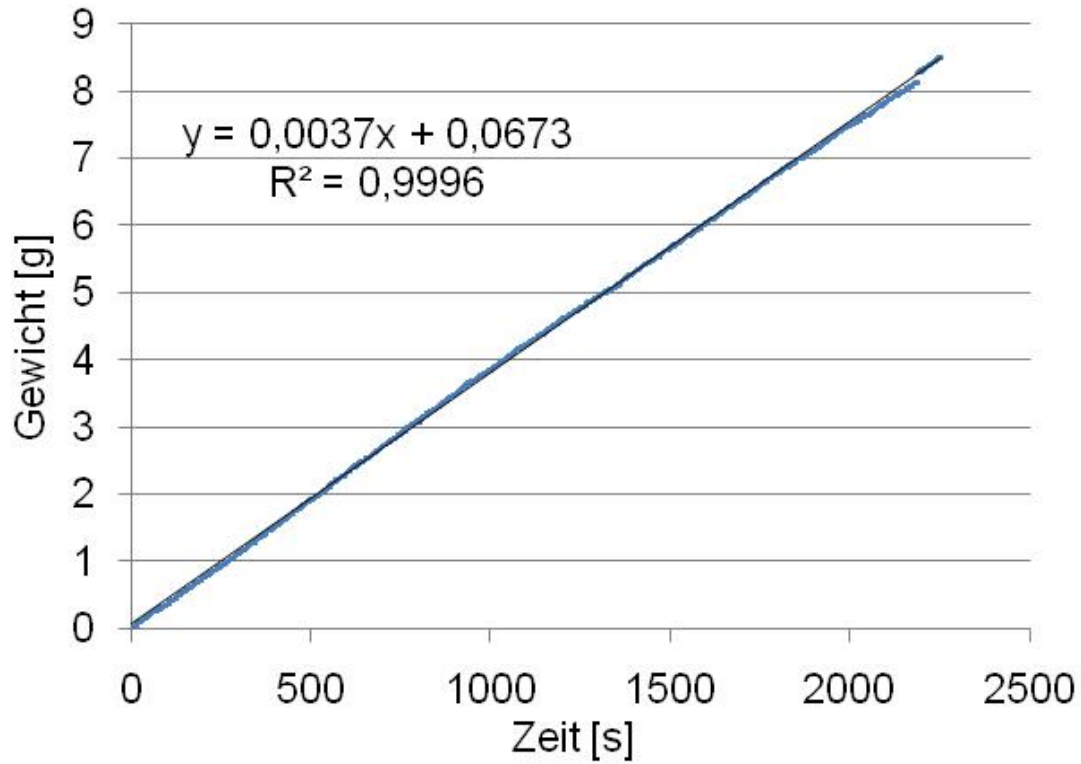
Um die Produkte zu erfassen, werden die flüssigen Produkte in einer Schottflasche auf einer Waage gesammelt. Die Waage ist über eine serielle Schnittstelle mit einem PC verbunden und kann die Gewichtszunahme über die Zeit aufzeichnen. Abbildung 91 zeigt den Versuchsaufbau mit der eingesetzten Waage. Die Waage, Typs GX600, Firma A&D, hat eine Genauigkeit von 0,001 g.



Abbildung 91: Versuchsaufbau zur Bestimmung der flüssigen Produkte

Bei der thermischen Belastung von Kohlenwasserstoffen wird konstant Trägeröl aus dem Reaktor durch Verdunsten und Trägeröldegradation abgeführt. Das führt bei stationärem Betrieb zu einem konstanten Trägerölstoffstrom aus dem Reaktor.

Abbildung 92 zeigt den Trägerölauftrag ohne Biomasse-Chargierung. Es ist ein streng linearer Verlauf der Gewichtszunahme mit der Zeit zu erkennen. Die Trendlinie beschreibt den stetigen Austrag an Trägeröl mit einer Geschwindigkeit von $0,0037 \text{ g/s}$. Dieser Trägerölauftrag ist durch zwei nicht beeinflussbare Faktoren gekennzeichnet. Erstens den Luftdruck, da an Tagen mit höherem Luftdruck und dadurch höherem Siedepunkt weniger Trägeröl ausgetragen wird als an Tagen mit niedrigerem Luftdruck. Eine zweite Fehlerquelle sind Vibrationen. Da die Waage nicht auf einem Waagentisch aufgebaut ist, können durch Erschütterungen leichte Schwankungen der Messergebnisse beobachtet werden. Durch nachträgliche Linearisierung können diese Fehler behoben werden. Voraussetzung für Kinetikversuche ist die einmalige Bestimmung des Trägerölauftrags pro Versuchstag. Die Menge an verdunstetem Trägeröl liegt, abhängig vom Versuch, zwischen $0,002$ und $0,004 \text{ g/s}$.



· Stationärer Betrieb ohne Biomasse

Abbildung 92: Trägerölaustrag aus dem Reaktor ohne Biomassezugabe

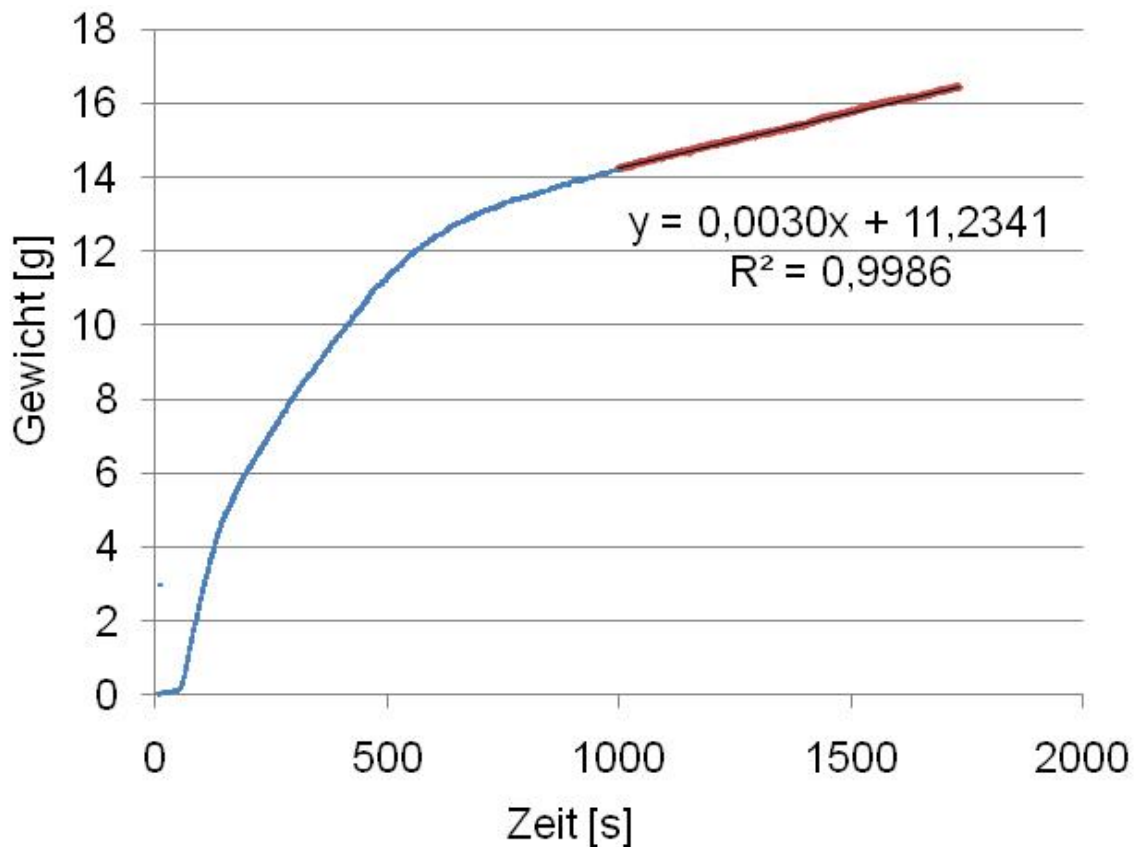


Abbildung 93: Austrag flüssiger Produkte während der Flüssigphasenpyrolyse

Bei der Zugabe von Biomasse überlagert sich der Austrag der tatsächlich gebildeten biogenen Produkte mit dem stetig ausgetragenen Trägeröl und den azeotropen und als Aerosol mitgeschleppten Trägerölmengen. Abbildung 93 zeigt die Messergebnisse der Produktbildungsphase. Im letzten Abschnitt ab 1000 s ist der Trägerölauftrag linear. Die Steigung dieser Geraden liegt in der selben Größenordnung wie der Trägerölauftrag ohne Biomasse. Dadurch kann man sagen, dass in dieser Reaktionsphase ausschließlich Trägeröl ausgetragen wird.

In dieser Aufzeichnung kann nicht zwischen Trägeröl und biogenen Produkten unterschieden werden. Wenn man aus diesem Ergebnis mit Hilfe der Geradengleichung aus Abbildung 93 das stetig ausgetragene Trägeröl abzieht, ergibt das die von der Flüssigphasenpyrolyse ausgetragenen flüssigen Produkte.

9.1.1 Ergebnisse

Durch den Abzug der stetig ausgetragenen Trägerölprodukte wird die auf den Flüssigkeitenaustrag bezogene Reaktion sichtbar. Diese ist eine Mischung aus Trägeröl und WPH. Die isolierte Bildung der WPH kann nicht beobachtet werden.

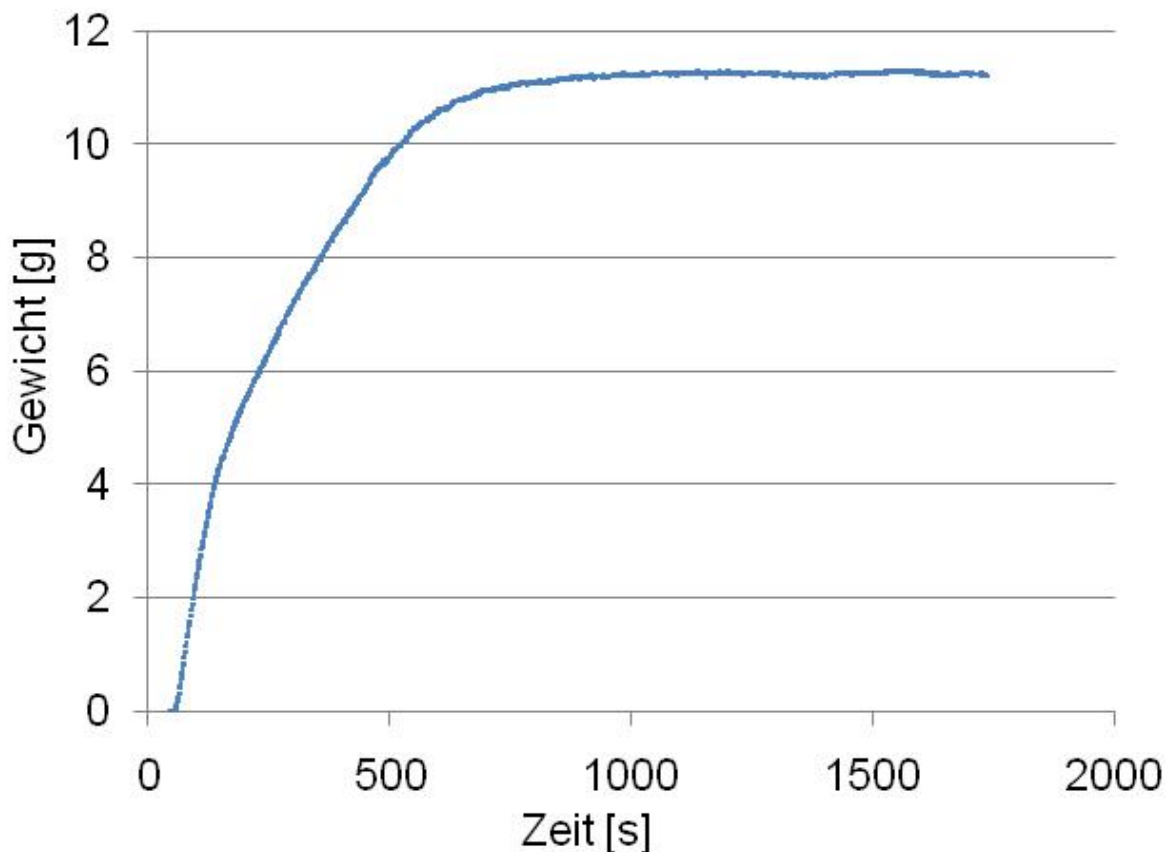


Abbildung 94: Charakteristische Kinetik einer Massenänderung der Flüssigproduktphase der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz

Mit der Annahme, dass azeotropes Schleppen und Aeroslbildung immer gleichzeitig mit der WPH-Bildung einhergehen, kann man davon ausgehen, dass in Abbildung 94 ein um das Trägeröl verstärktes Messsignal der flüssigen Produkte aufgezeichnet wird. Mit Hilfe der Software Table Curve kann man die Reaktionsordnung bestimmen. Für die Bildung der flüssigen Produkte wird eine Reaktion mit überlagerter erster und zweiter Ordnung bestimmt, wie in Abbildung 95 gezeigt wird. Der Fit trifft mit einem Fehlerquadrat von 0,9952 zu. Ebenso argumentierbar ist eine Bestimmung der Reaktion mit erster Ordnung wie sie in Abbildung 96 gezeigt wird. Diese Reaktionsordnung trifft mit einem Fehlerquadrat von 0,9951 nur unwesentlich weniger genau zu. Diese beiden Berechnungen legen die Komplexität der ablaufenden Reaktionen dar.

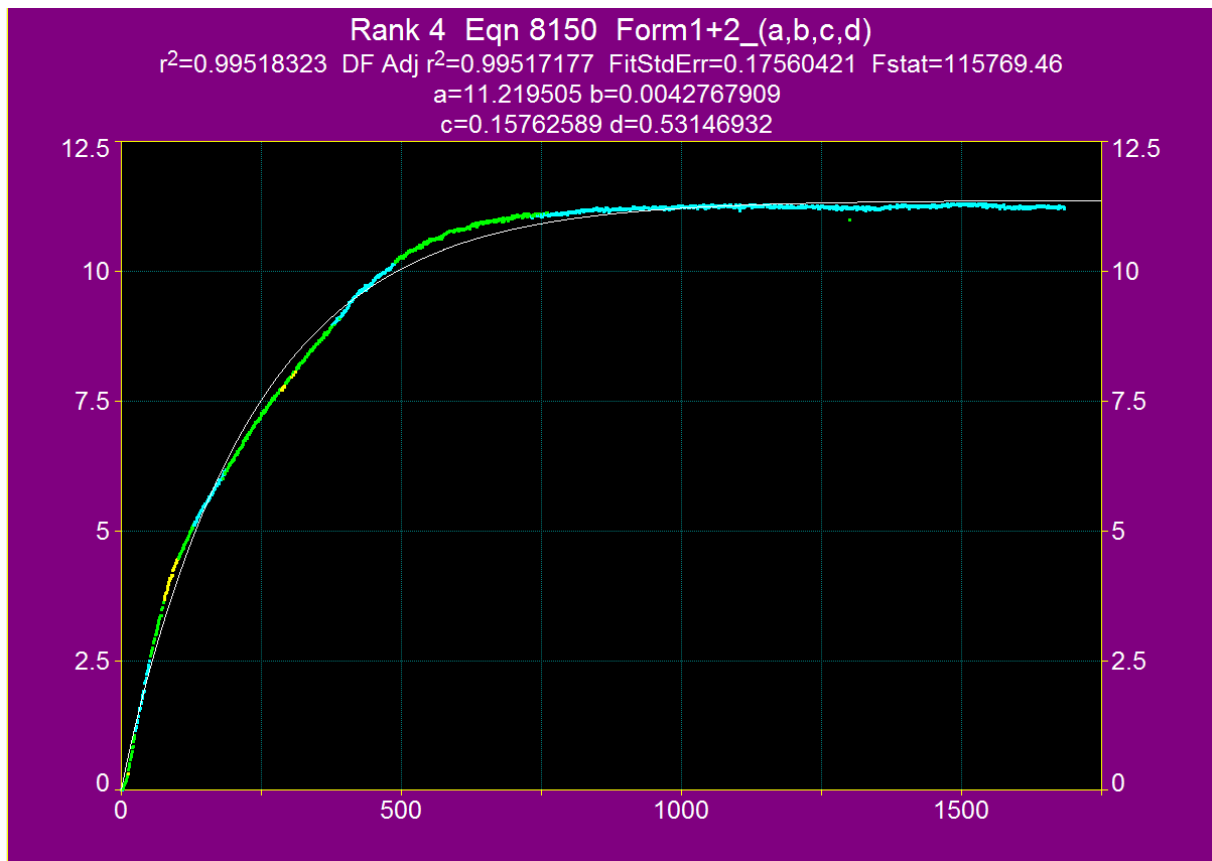


Abbildung 95: Bestimmung der Reaktionsordnung mit Table Curve; erste und zweite Ordnung

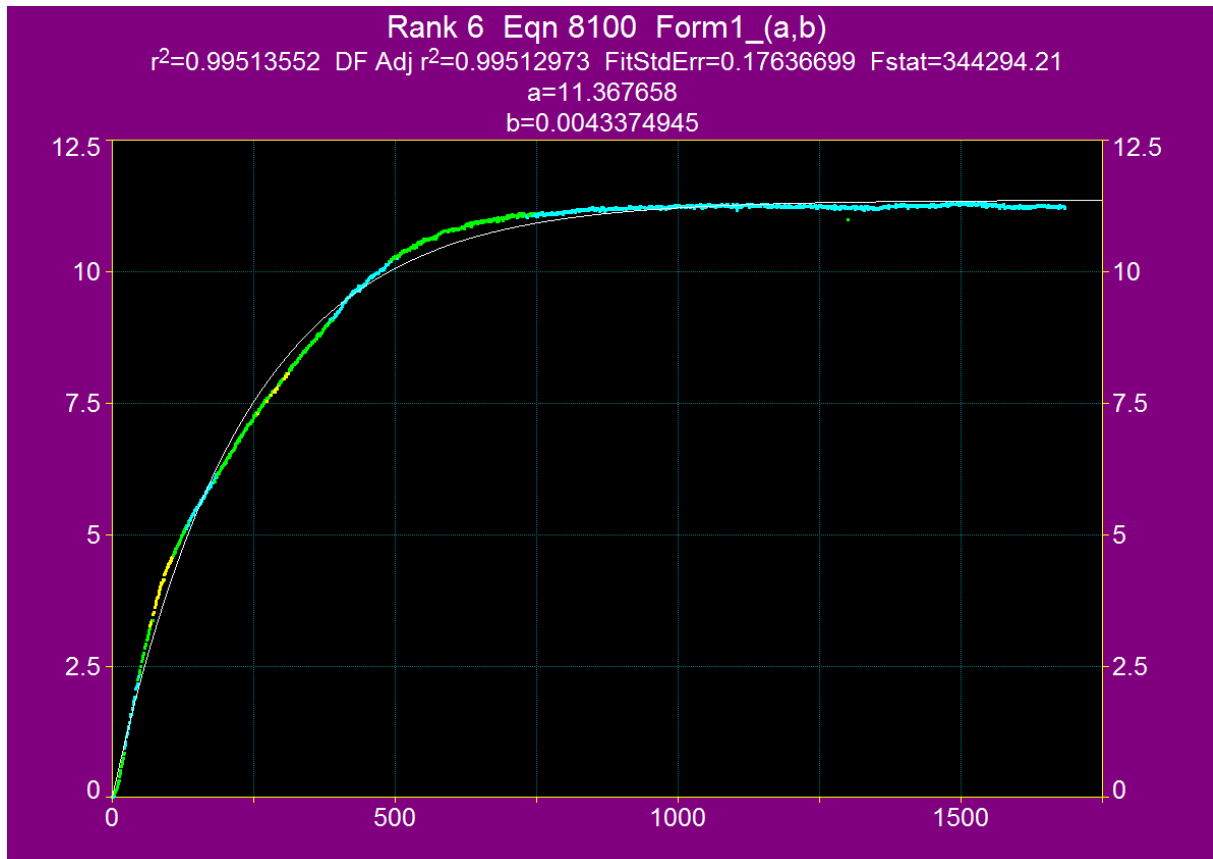


Abbildung 96: Bestimmung der Reaktionsordnung mit Table Curve; erste Ordnung

Ein Ansatz wie man den Prozess beschreiben kann, wird in Abbildung 97 gezeigt. Die gemessene Kinetik kann man in drei Abschnitte gliedern. Eine annähernd lineare Startphase. Eine lineare Produktbildungsphase und einen Reaktionsabbruch nach etwa 700 s. Nach 800 s ist die Bildung von flüssigen Produkten beendet. Da beide Produktbildungsphasen linear sind, kann daraus geschlossen werden, dass bei der gewählten Arbeitstemperatur die Pyrolyse bzw. der Abbau der Molekülstruktur Wärmetransportkontrolliert ist.

Mit diesem Versuchsaufbau kann nicht gezeigt werden zu welchem Zeitpunkt welche Produkte gebildet werden.

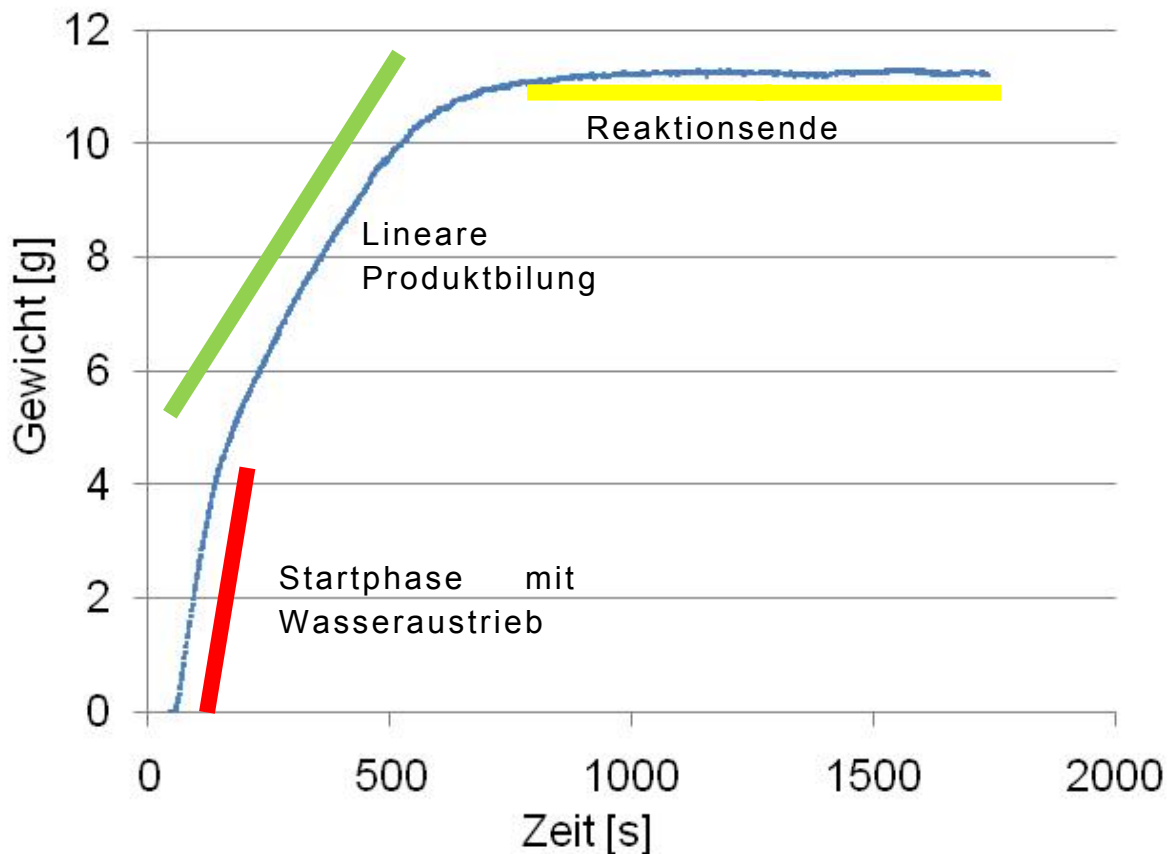


Abbildung 97: Produktbildungsphasen bei der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse

Das Austreiben des in der Biomasse gebundenen nicht durch Reaktion entstandenen Wassers kann in einem vergleichbaren Versuchsaufbau beobachtet werden. Es wird ein Molsieb mit Wasser befeuchtet und danach getrocknet. Das im Molsieb verbliebene Wasser ist an den aktiven Stellen adsorbiert und kann mit dem gebundenen Wasser im Fichtenholz verglichen werden. Abbildung 98 zeigt die Ähnlichkeit des Wasserverlusts von Fichtenholz und dem Molsieb im Bereich der ersten 30-50 s. In diesem frühen Stadium der flüssigen Produktbildung kann durch die ähnliche Bildungsgeschwindigkeit angenommen werden, dass im ersten Schritt bei der Flüssigphasenpyrolyse hauptsächlich das gebundene Wasser ausgetrieben wird. Die in Abbildung 97 gezeigte lineare Phase ist der Bildung von Reaktionswasser und der Bildung von flüssigen CHO-Produkten zuzuschreiben.

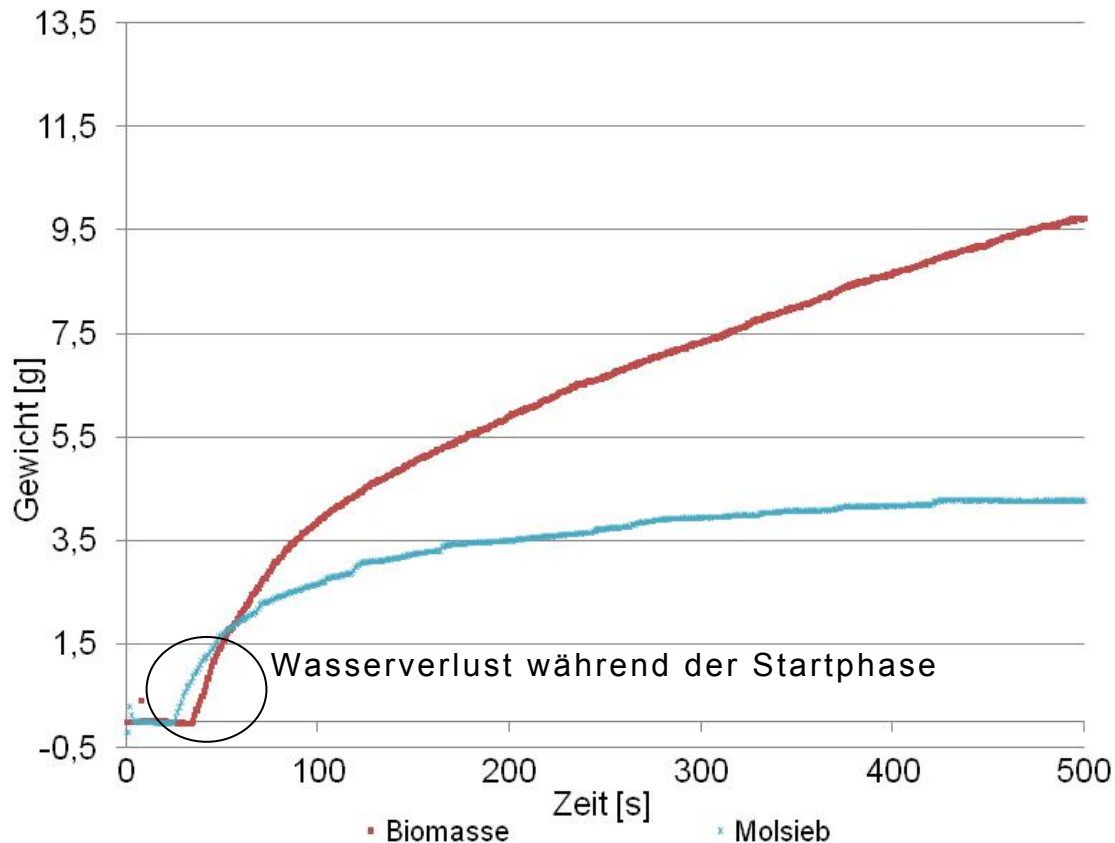


Abbildung 98: Vergleich der Anfangsphasen der Flüssigphasenpyrolyse

9.1.1.1 Einfluss der Partikelgröße auf die Kinetik

Ein wichtiger Faktor der Kinetik bei der Flüssigphasenpyrolyse ist die Partikelgröße. Von der Partikelgröße hängt die Oberfläche ab, die für den Wärmeübergang zur Verfügung steht, wie in Gleichung (14) gezeigt wird [128].

$$Q = A \cdot \alpha \cdot (T_1 - T_2) \quad (14)$$

Die Partikelgröße hat in der untersuchten Größenordnung keinen Einfluss auf die Prozesse der Flüssigphasenpyrolyse. Abbildung 99 zeigt die Kinetik von verschiedenen Korngrößen. Es wird immer die selbe Menge an Produkten gebildet. Die dem Wärmeübergang direkt proportionale Fläche der Partikel hat einen unwesentlichen Einfluss auf die Abläufe der Flüssigphasenpyrolyse. Die Produktbildungsrate der Partikel mit einer Seitenlänge von 5 beziehungsweise 10 mm sind annähernd ident, obwohl die 10 mm Partikel das doppelte Volumen zu Oberflächeverhältnis haben wie die 5 mm Partikel.

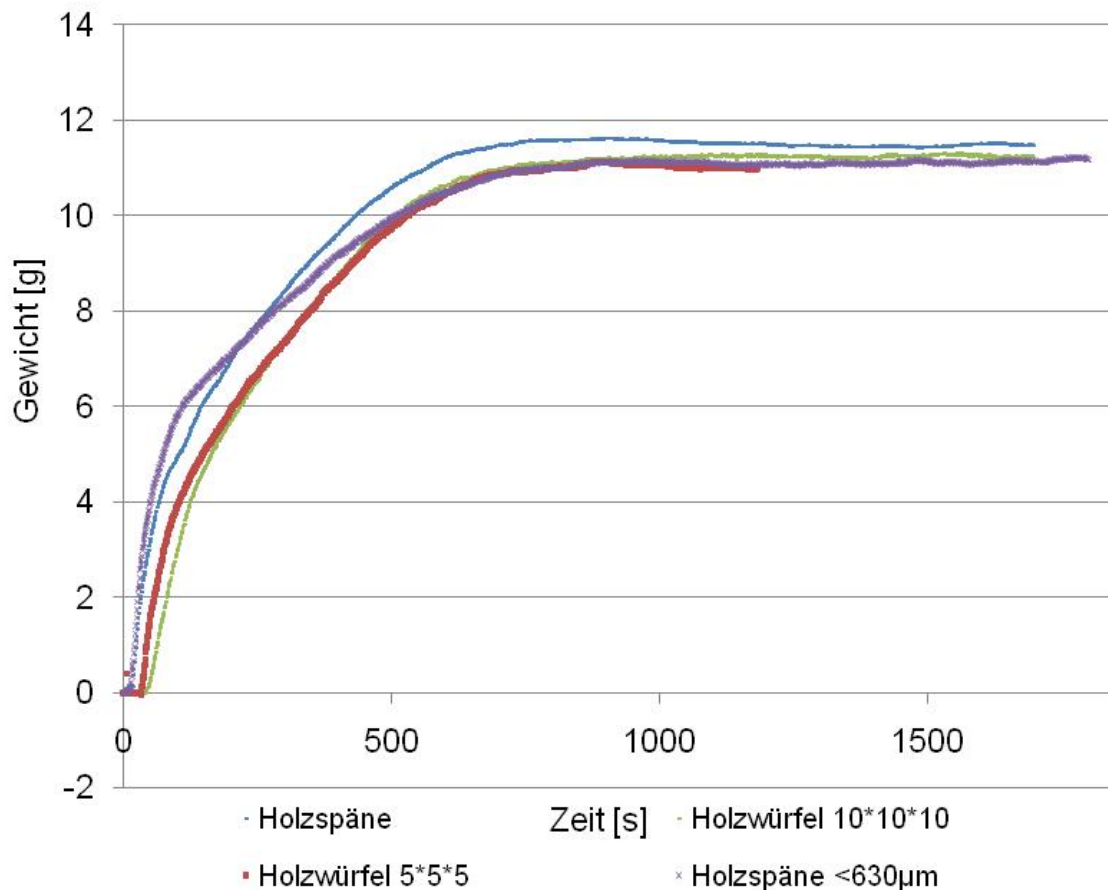


Abbildung 99: Kinetik der flüssigen Produkte bei verschiedenen Korngrößen

Der einzige klar erkennbare Unterschied ist zwischen den Holzwürfeln und den Holzspänen, beziehungsweise dem Pulver ersichtlich. Abbildung 100 zeigt den Zeitraum unmittelbar nachdem die Biomasse mit dem Trägeröl in Kontakt kommt. Die Partikel der kleinsten Korngrößen beginnen mit der Produktbildung zeitgleich, die größeren Würfel folgen um etwa 20 s zeitversetzt, ebenfalls annähernd zeitgleich. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Bildung der WPH durch den Wärmetransport kontrolliert ist.

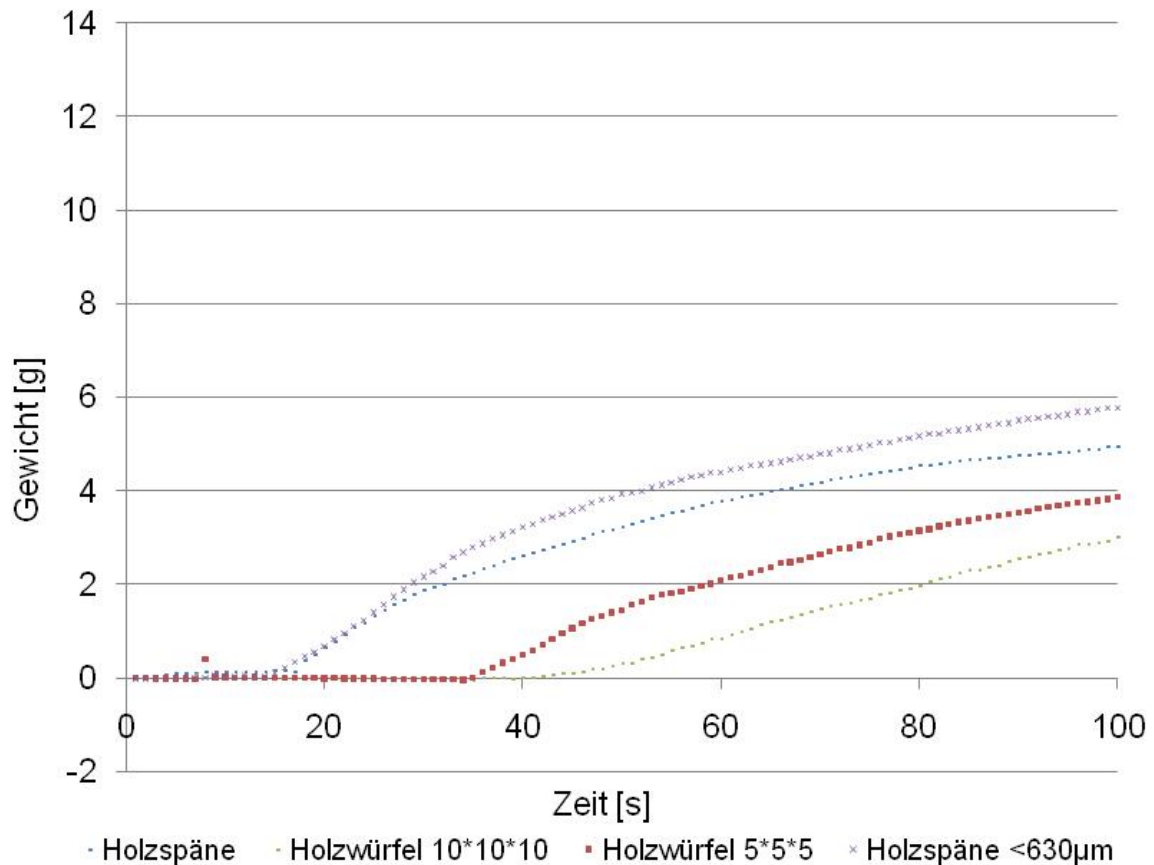


Abbildung 100: Exponentielle Produktbildungsphase

9.2 Versuchsaufbau und Beobachtung des festen Rückstands abhängig von der Zeit

Die Reaktionsfortschritte im Festkörper werden durch die Vermessung über den zentralen Querschnitt im Partikel durchgeführt. Es wird die zeitabhängige Veränderung mit REM, EDX und ATR-IR vermessen.

Die Untersuchung von Vorgängen im Festkörper während der Pyrolyse erfordert einen Versuchsaufbau bei dem alle Reaktionen augenblicklich abgebrochen werden können. Abbrechen bedeutet, dass die festen Partikel in <10 s auf eine Temperatur unter 150°C abgekühlt werden. Auf diesem Temperaturniveau sollten bei trocknem Holz keine Reaktionen ablaufen. Abbildung 101 zeigt den Versuchsaufbau. Durch den Reaktorboden kann das Gemisch aus Trägeröl und festen Biomasserückständen mit Hilfe eines Kugelhahns (1) in einen Behälter (2) abgelassen werden. Dieser Behälter ist mit 1 l Trägeröl befüllt, mit Stickstoff inertisiert und wird in einem Eisbad (3) gekühlt, um einen schnellen Abtransport der Wärme zu gewährleisten. Durchgeführt wurden diese Versuche mit Partikeln in der Größe von

5*5*5 und 10*10*10 mm Seitenlänge. Kleinere Partikel können nicht mit ausreichender Ortsauflösung mit dem REM, EDX und dem ATR-IR vermessen werden.



Abbildung 101: Versuchsaufbau für die Untersuchung von Feststoffreaktionen

Mit der Elementaranalyse können die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffverhältnisse in den Biomassepartikeln beobachtet werden. Das Verhältnis der Konzentration der Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff verhält sich bei der Inkohlung indirekt proportional. Abbildung 102 zeigt, wie bei der Bildung der flüssigen Produkte beobachtet, drei Phasen für die Kinetik der Veränderung der festen Rückstände von Fichtenholz. Einen sprunghaften Anstieg der Kohlenstoffkonzentration zu Beginn der Reaktion. Dieser ist auf den Wasserverlust zurückzuführen. Anschließend folgt eine lineare stetige Phase mit Kohlenstoffanreicherung. Nach 800 s knickt diese Gerade ein und die Inkohlung verlangsamt sich. Der Prozess endet aber nicht bei 800 s wie bei der Bildung der flüssigen Produkte sondern erst bei 1800 s. Es wird der Kohlenstoffgehalt weiter erhöht wie Abbildung 103 zeigt. Dieser letzte Anstieg des Kohlenstoffgehalts in der Biomasse wird nicht durch Verflüssigung sondern durch Gasbildung verursacht.

Kinetik des Biomasseabbaus

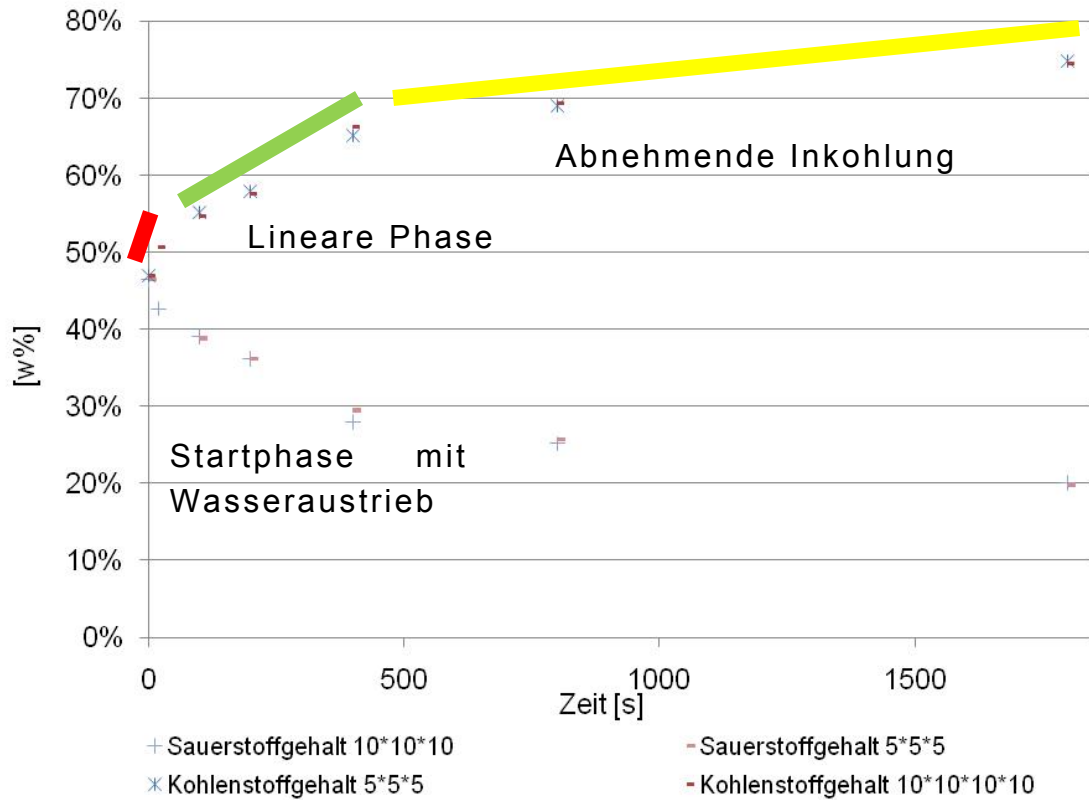


Abbildung 102: Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands der Biomasse abhängig von der Pyrolysedauer

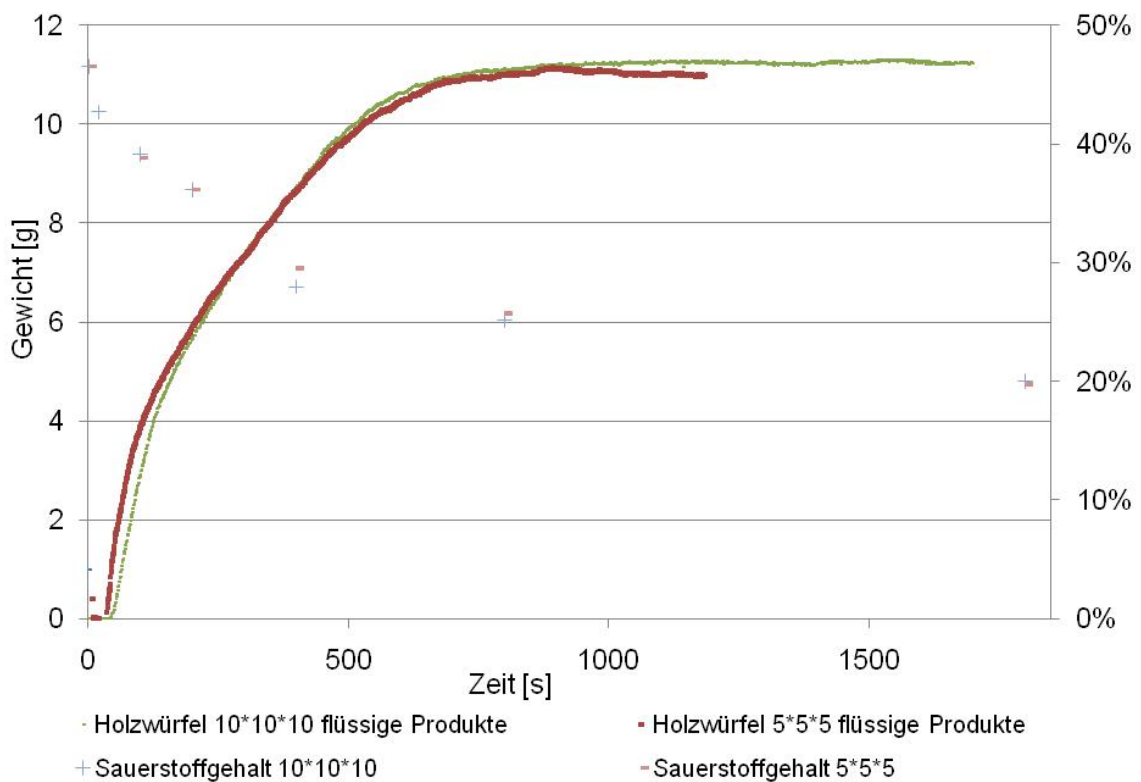


Abbildung 103: Verhalten der flüssigen Produkte und des festen Rückstands während der Flüssigphasenpyrolyse

Durch die Würfelform haben die Biomasse-Partikel eine sehr einfache geometrische Form. Wenn man diese in der Mitte mit einem Skalpell schneidet ist der Querschnitt des Würfels für analytische Analysen zugänglich. Die einfachste Analyse ist eine makroskopische Fotografie.

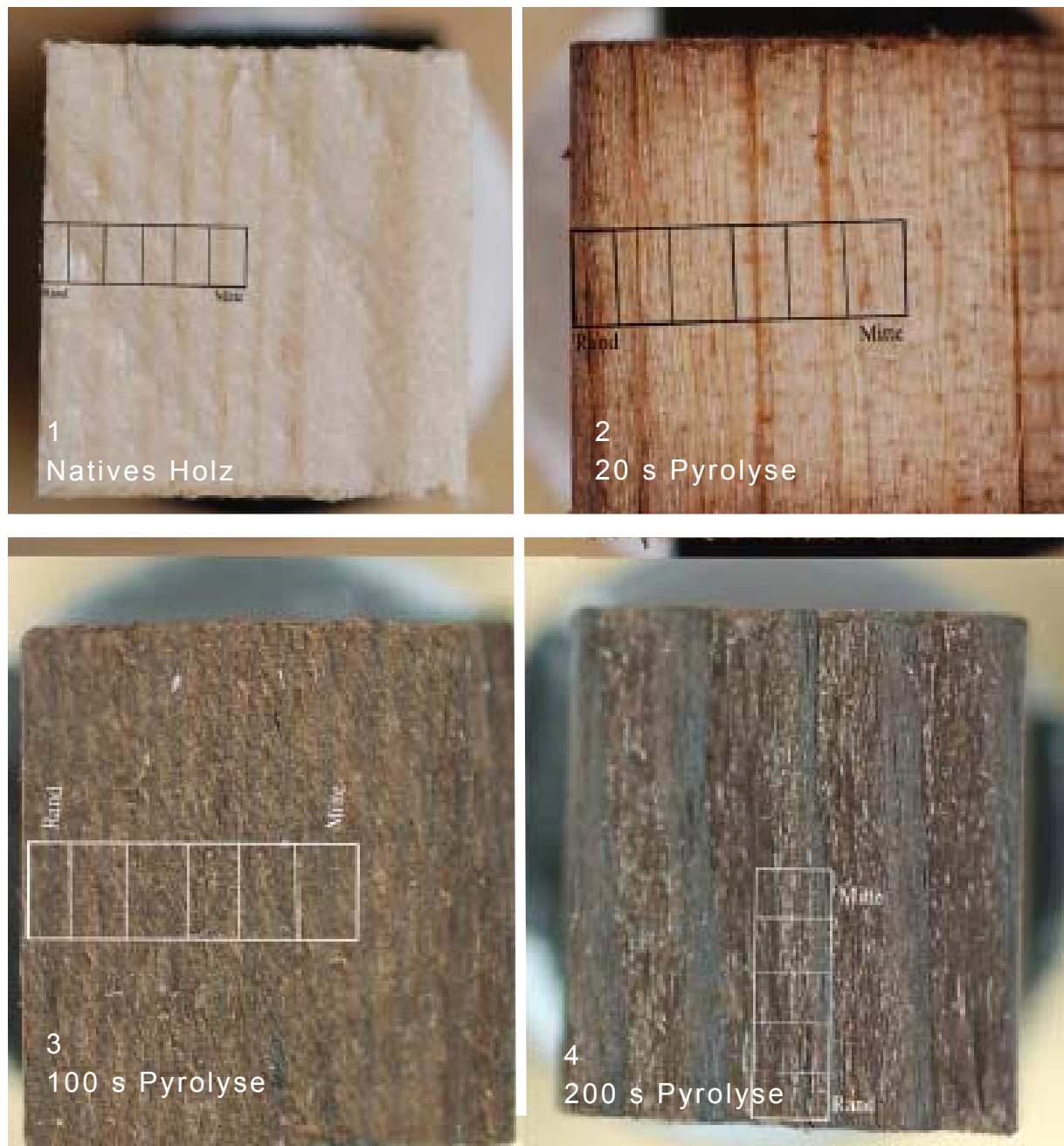


Abbildung 104: Fotos der Querschnitte der pyrolysierten Partikel bei 350°C

Die Abbildung 104 und die Abbildung 105 zeigen den Querschnitt, mit Ausnahme der Abbildungen bei 200 und 800 s bei welchen es sich um den Querschnitt parallel zur Faserrichtung handelt, normal zur Faserrichtung durch die verschiedenen Stadien der Holzpyrolyse. Mit dem freien Auge ist außer bei einer Pyrolysezeit von 20 s kein

ortsabhängiger Unterschied zu erkennen. Diesen Effekt kann man folgendermaßen erklären. Die Partikel fallen in das Trägeröl, die Pyrolyse beginnt.

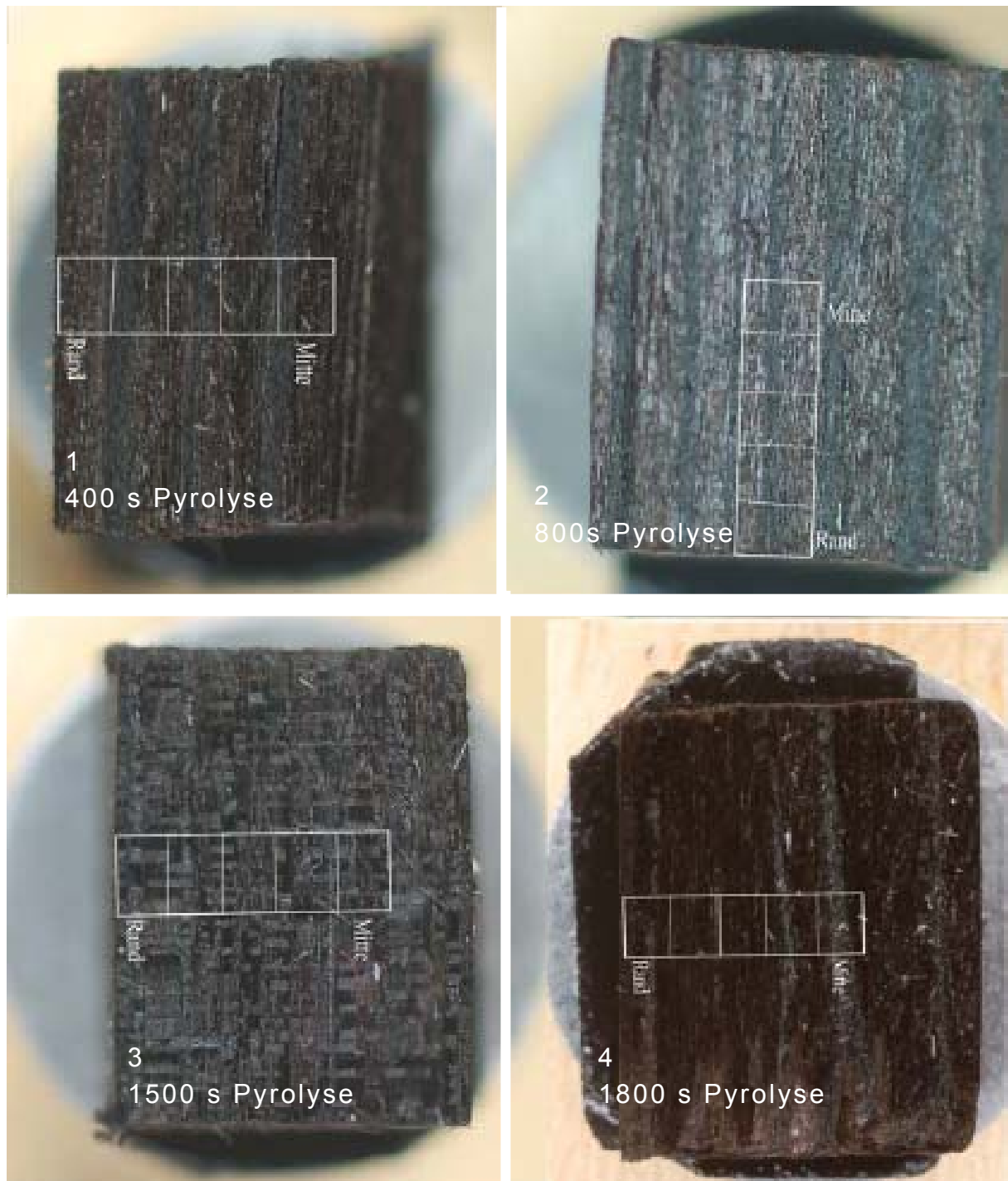


Abbildung 105: Fotos der Querschnitte der pyrolysierten Partikel bei 350°C

Beim Abbrechen der Reaktion im eisgekühlten Trägeröl wird der Nachtransport von Energie unterbunden, aber die bei der exothermen Reaktion entstehende Energie wird zu langsam abgeführt. Somit werden zeitaufgelöste Bilder und Messergebnisse der festen

Biomasserückstände ermöglicht. Ortsaufgelöste Ergebnisse sind mit diesem Versuchsaufbau nicht erzielbar. Bestätigt wird das durch Abbildung 106. Es werden sechs EDX Aufnahmen von links nach rechts gezeigt. Diese entsprechen sechs Punkten vom Rand bis zur Mitte des Partikels, der 20 s pyrolysiert wurde. Der große Peak ist das Kohlenstoff- und der kleine Peak ist das Sauerstoffsignal. Sie ändern sich im halben Querschnitt nicht, obwohl das einer Distanz von ~4 mm im Würfel entspricht und die Pyrolyse Zeit nur 20 s beträgt.

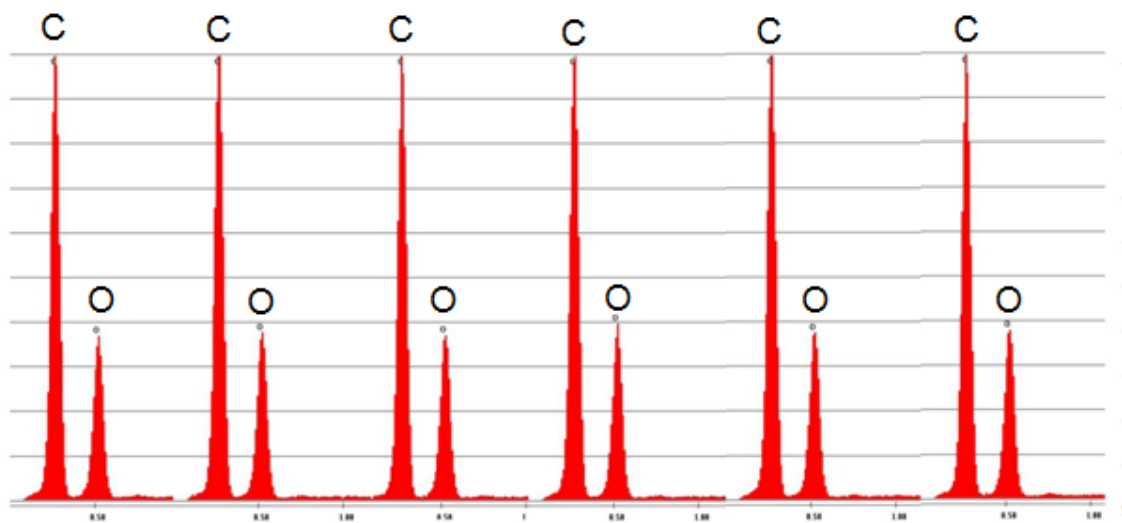


Abbildung 106: EDX Messung gegen die Faserrichtung der Partikel in Abbildung 104-2 mit einer Pyrolysezeit von 20 s

Somit kann gezeigt werden, dass eine Ortsauflösung in großen Partikeln nicht möglich ist. Zeitaufgelöst ist dies schon möglich wie, Abbildung 107 zeigt.

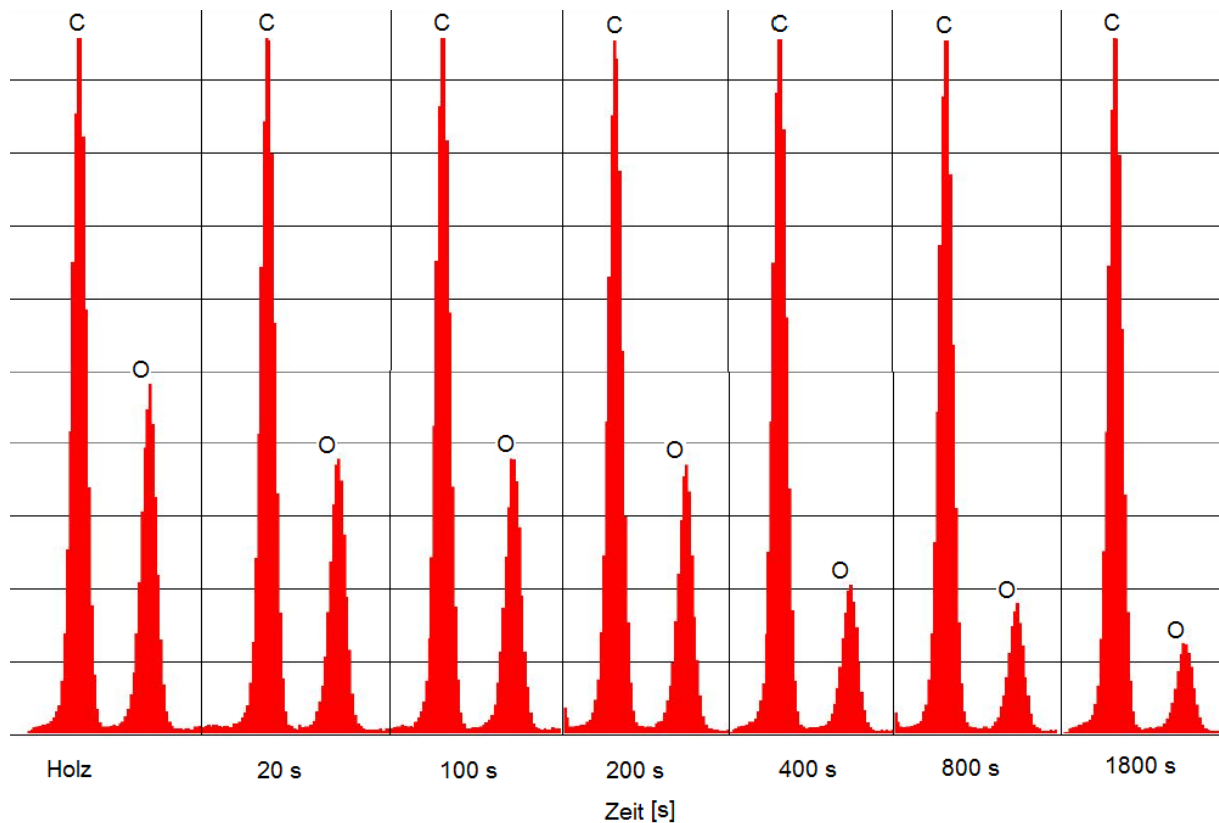


Abbildung 107: Zeitaufgelöste EDX Messungen in den Partikeln

Von links nach rechts wird in Abbildung 107 gezeigt wie das Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis in Richtung des Kohlenstoffs verändert wird. Auch bei der Überprüfung mit dem EDX werden drei Phasen beschrieben. Zuerst eine sprunghafte Änderung unmittelbar nach der Biomasseaufgabe, die das Austreiben des Wassers beschreibt. Nach 400 s kommt es zur eigentlichen Pyrolyse und zur Bildung von flüssigen CHO-Produkten. Am Ende der Pyrolyse wird der Inkohlungsgrad erhöht. Es wird die Sauerstoffkonzentration gesenkt. Ein ähnliches Bild zeigt auch das ATR-IR. Es wird im ATR-IR bei der selben Pyrolysezeit die Veränderungen der bindungsspezifischen Banden detektiert. Für die Interpretation der Spektren wird in Tabelle 58 ein Überblick über die wichtigsten Bindungstypen und die dazugehörigen Wellenzahlen gegeben. Abbildung 108 zeigt das ATR-IR von Holz. Die wichtigsten Banden des Fichtenholzes werden in Tabelle 58 aufgelistet.

Tabelle 58: Bindungstypen und die korrespondierenden Absorptionsbereiche [129], [130]

Bindung	Wellenzahl [cm^{-1}]
O-H	3200-3700
C-H	2850-3200
C=O	1600-1850
C=C	1630-1675
C-O-C	1020-1300

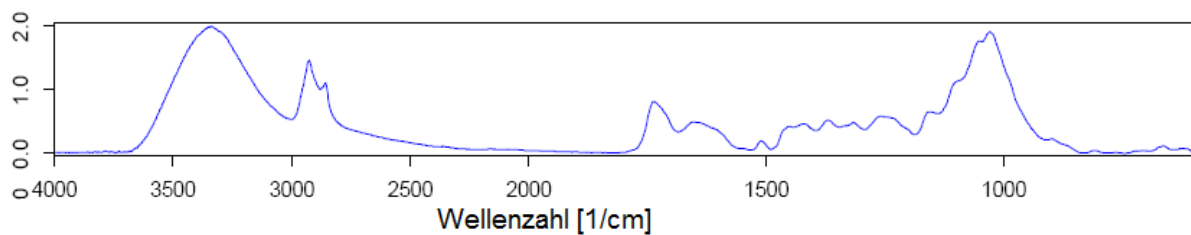


Abbildung 108: ATR-IR von Fichtenholz

Abbildung 109 zeigt die Veränderung von Holz während der Pyrolyse in den ersten 200 s. Es gibt kaum einen Unterschied zwischen Holz und dem festen Rückstand nach 200 s. Zu erkennen ist die Abnahme des Peaks bei 1700 cm^{-1} . Das sind die C=O Doppelbindungen. Dies deutet auf eine Abspaltung von Essigsäure hin. Der kleine Peak bei 1500 cm^{-1} steigt im Verlauf der ersten 200 s an. Das sind die C=C Doppelbindungen und die Aromaten die durch den Verlust an Wasser und flüchtigen Verbindungen angereichert werden. Wechselhaft verhalten sich die C-H Bindungen bei $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. Das hängt mit den unterschiedlichen Konzentrationen der O-H Bindungen zusammen die bei 3200 cm^{-1} unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

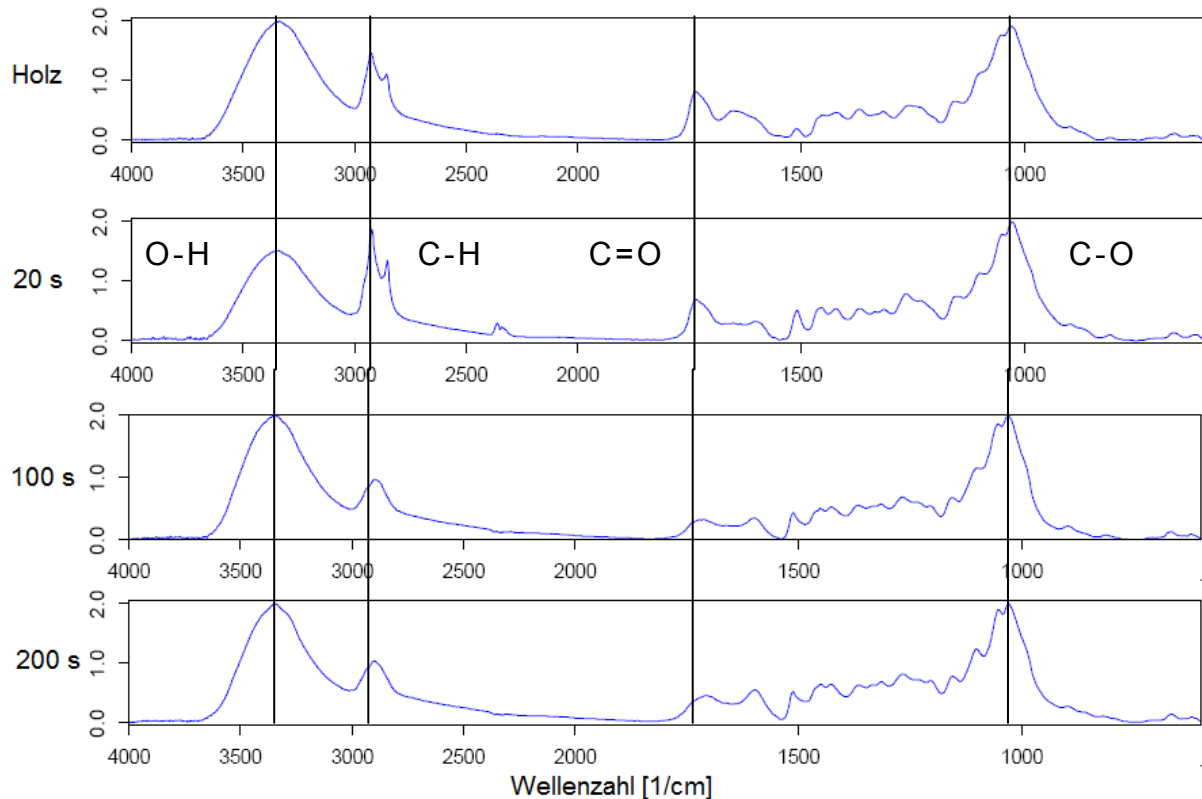


Abbildung 109: ATR-IR-Spektren des Zentrums der Partikel mit einer Pyrolysezeit von 0-200 s

Abbildung 110 zeigt den weiteren Reaktionsverlauf in den Partikeln. Der breite O-H Peak bei $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ wird kleiner wobei sich die unmittelbar daneben liegenden C-H Bindungen, gezeigt durch den Peak bei $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, stärker ausbilden. Eine Interpretation der Vorgänge ist eine Wasserabspaltung von den Kohlenhydraten und markante Alkanbildung. Die zu Beginn der Pyrolyse verschwindenden C=O Bindungen absorbieren wieder stärker bei $1600\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$. Das kann daran liegen, dass die Aldehyde der Kohlenhydrate bis zu Carbonsäuren oxidiert werden. Die Aromaten bei 1500 cm^{-1} absorbieren stärker, was an der Abreicherung von Kohlenhydraten und an der Anreicherung von Lignin liegt. Zusätzlich können sich aus den Kohlenhydraten Aromaten bilden. Der markanteste Vorgang ist das fast völlige Verschwinden der C-O Bindungen zwischen $1020\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ und der starke Anstieg der C-C Deformationsschwingungen zwischen $1100\text{ und }1400\text{ cm}^{-1}$. Das zeigt den Verlust der meisten Kohlenhydratringer und der Methoxygruppen am Lignin. Das ATR-IR der festen Rückstände zeigt wie die Kinetik der flüssigen Produkte, dass die Reaktion nach etwa 800 s abgeschlossen ist. Lediglich am EDX ist zu erkennen, dass sich das C/O Verhältnis noch etwas verschiebt. Das geschieht auf der Basis von Ausgasungsprozessen.

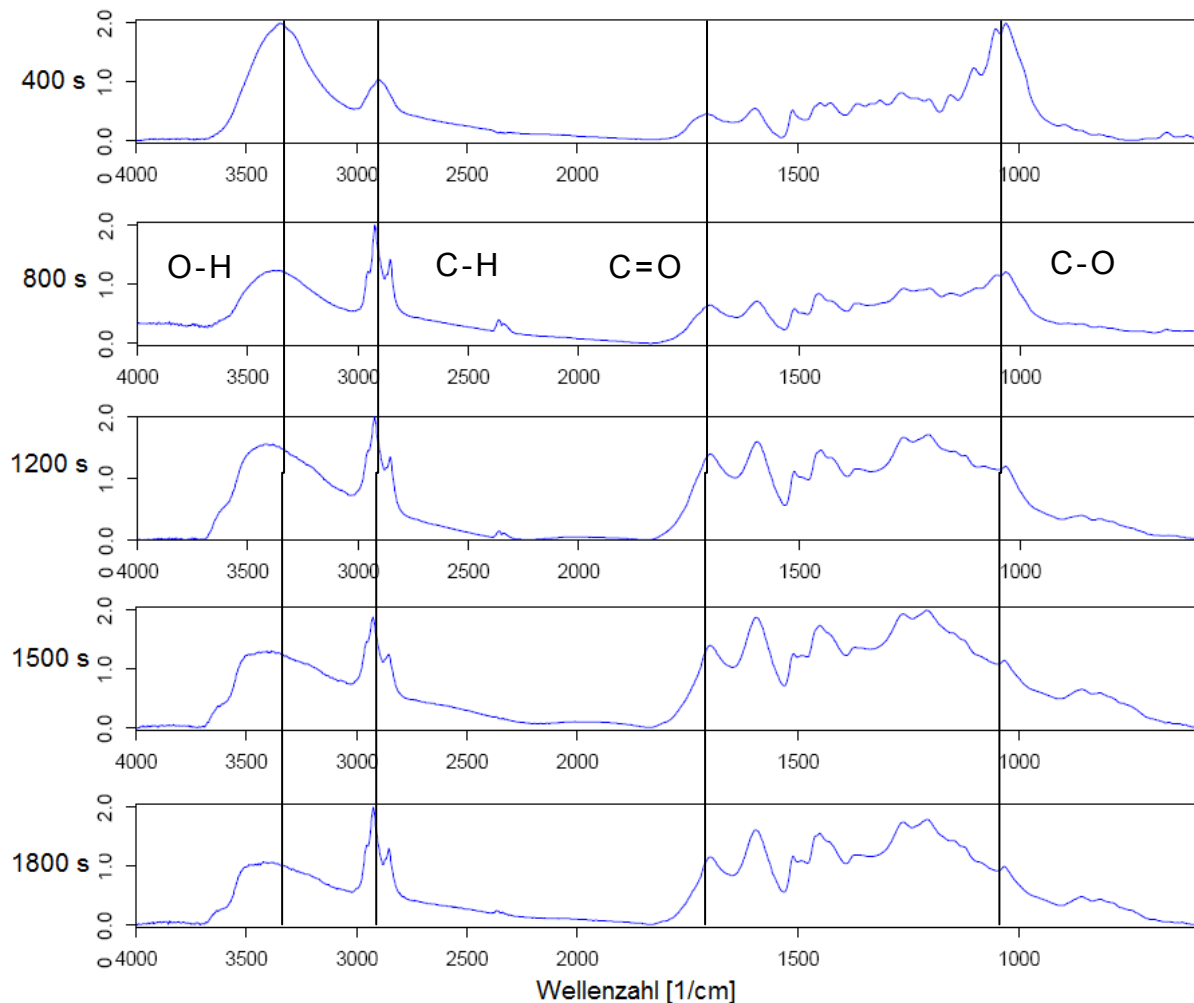


Abbildung 110: ATR-IR-Spektren des Zentrums der Partikel mit einer Pyrolysezeit von 400-1800 s

Mit den einzelnen ATR-IR Spektren kann man auch die relative ATR-Absorption über die Zeit darstellen. In Abbildung 111 wird die relative ATR-Absorption der C-O Streckschwingung dargestellt. Diese Auftragung zeigt den Bereich in dem die C-O Bindungen abnehmen. Bei einem sehr vielfältigen Material wie dem festen Rückstand gestaltet sich das insofern schwierig, in dem größer werdende Peaks andere Überlagern. Im konkreten Fall verschwindet das Signal der C-O Bindungen in den C-C Deformationsschwingungen. Dadurch ist der letzte Bereich negativ. Unabhängig davon wird der reaktive Zeitraum für C-O Bindungen dargestellt. Dieser liegt im Zeitraum zwischen 400 und 1200 s.

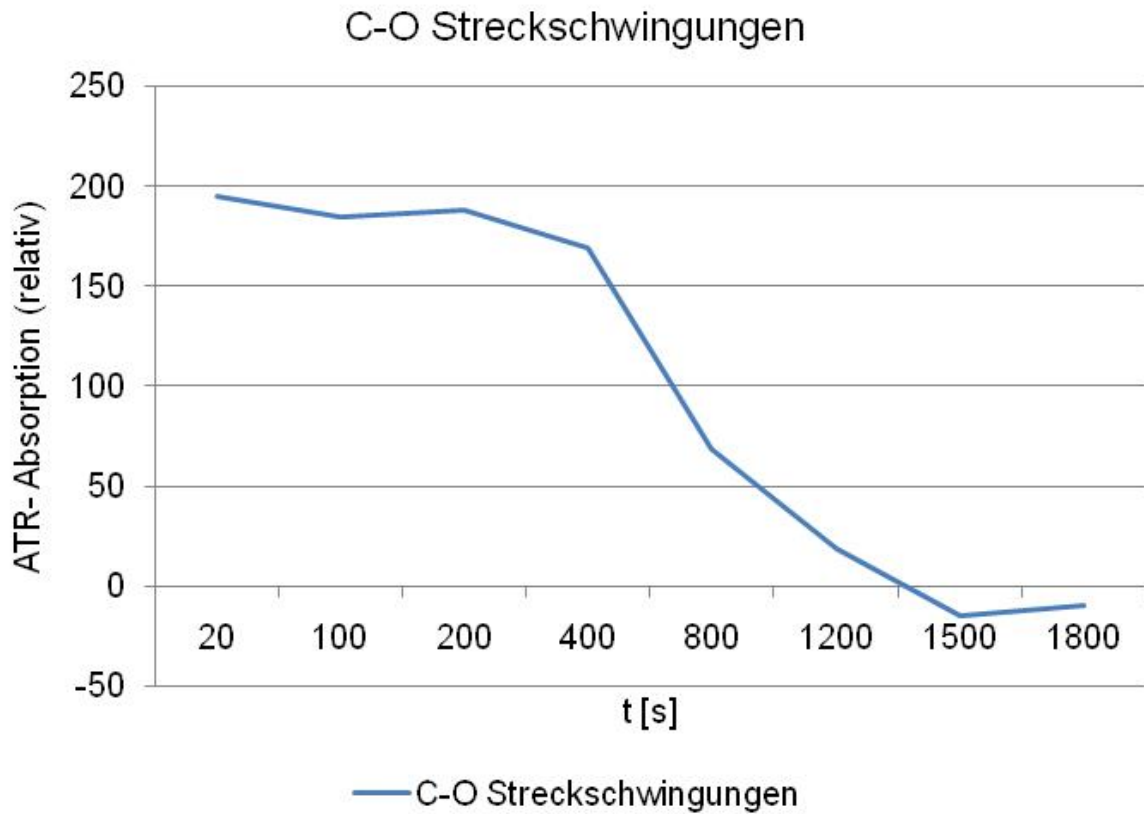


Abbildung 111: ATR-Absorption der C-O Streckschwingung

Unabhängig von der Ortsauflösung kann die optische Veränderung der Rückstandspartikel mit dem REM beobachtet werden. Die Abbildung 112 bis Abbildung 116 zeigen die Veränderung der Holzstruktur während der Pyrolyse.

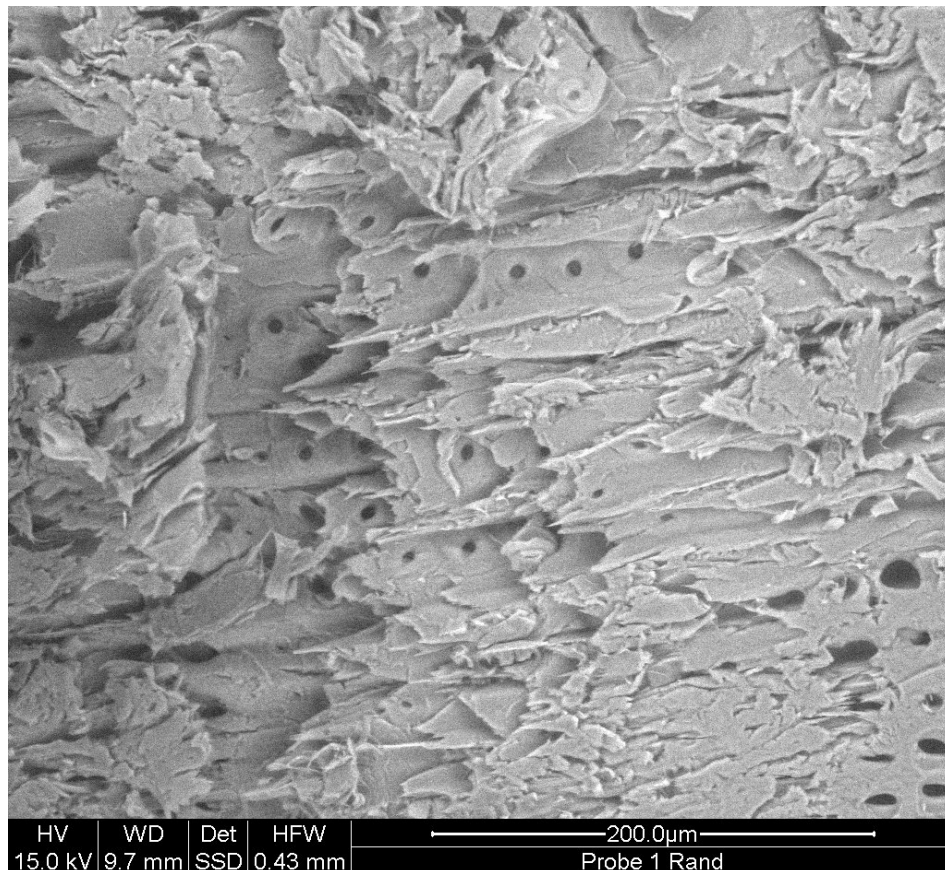


Abbildung 112: Holz im REM

Das Holz wird von einem faserartigen, rauen verwobenen Grundkörper in ein hohles, glattes amorphes Gerüst transformiert. In der Abbildung 113 und der Abbildung 114 ist die raue Oberfläche noch zu erkennen. Die Fasern stehen aus der Wabenstruktur heraus. Durch das Zerschneiden der Partikel mit dem Skalpell kommt es zu kleinsten Zerfaserungen. Dies ändert sich nach 400 s Pyrolysedauer, wie die Abbildung 115 und die Abbildung 116 zeigen. Ab 400 s Pyrolysedauer sind nur mehr große Splitter und kristalline Strukturen erkennbar, die sich optisch von den Strukturen nach 1800 s nicht mehr unterscheiden. Man kann dadurch den Änderungen auf Bindungs- und Elementebene dreidimensionale Strukturen zuschreiben, die man teilweise mit freiem Auge in der Abbildung 104 und der Abbildung 105 sehen kann.

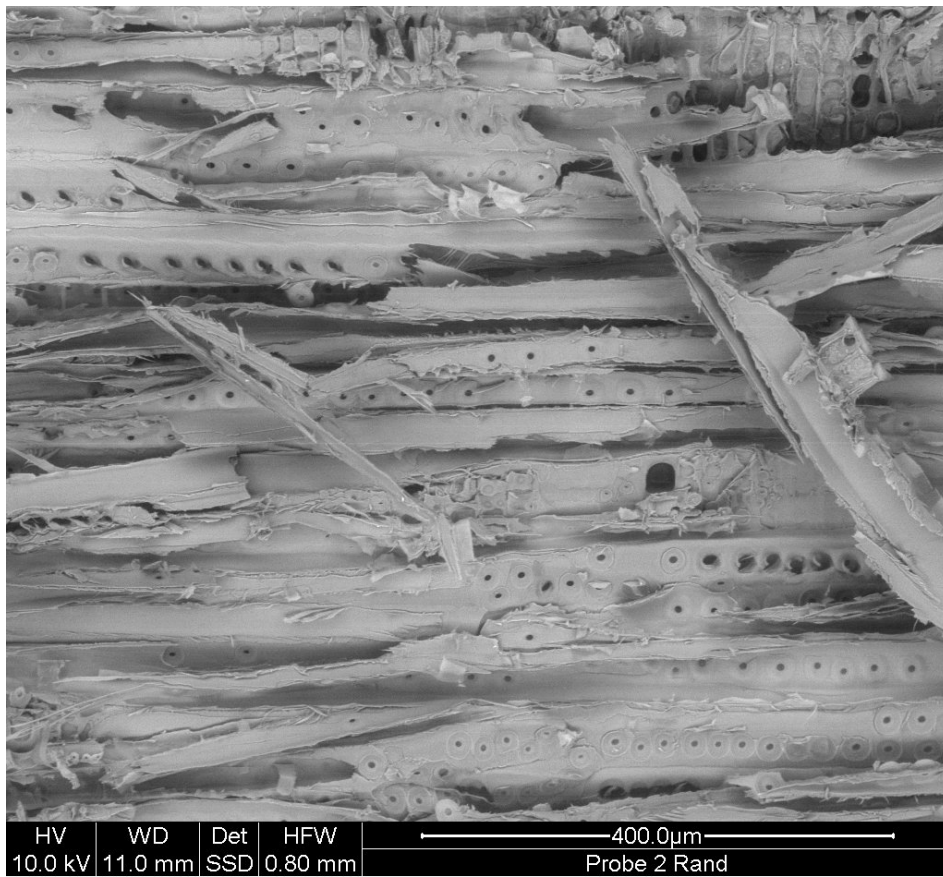


Abbildung 113: Partikel nach 20 s Pyrolyse

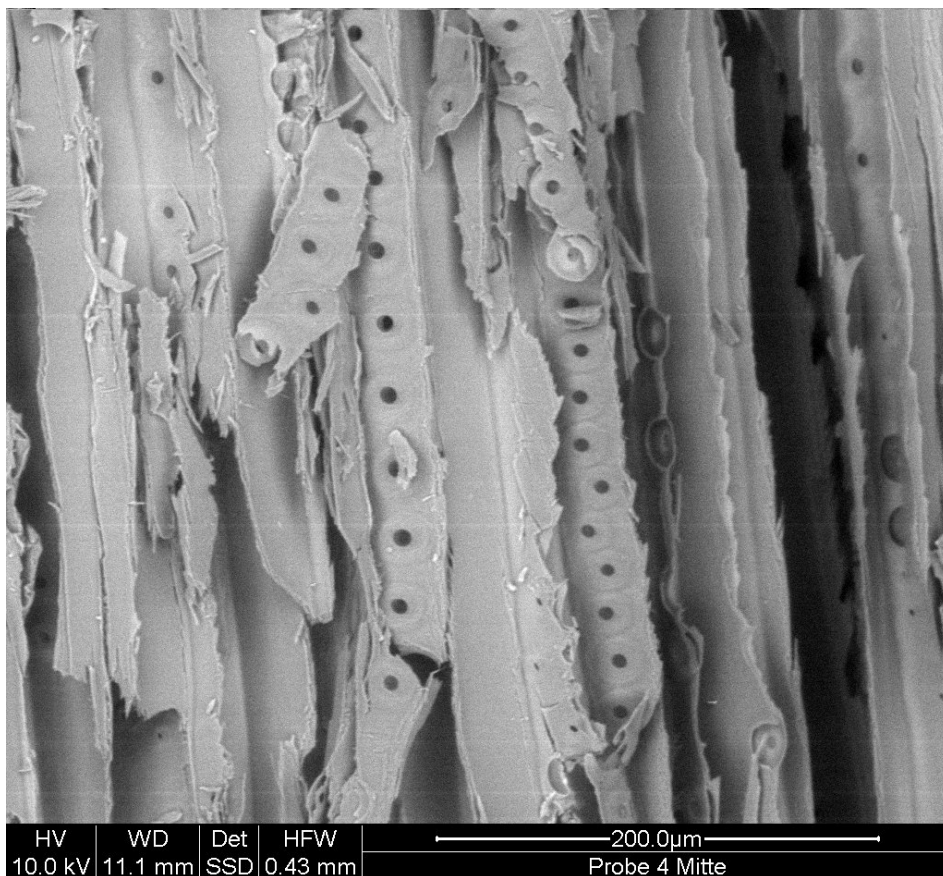


Abbildung 114: Partikel nach 200 s Pyrolyse

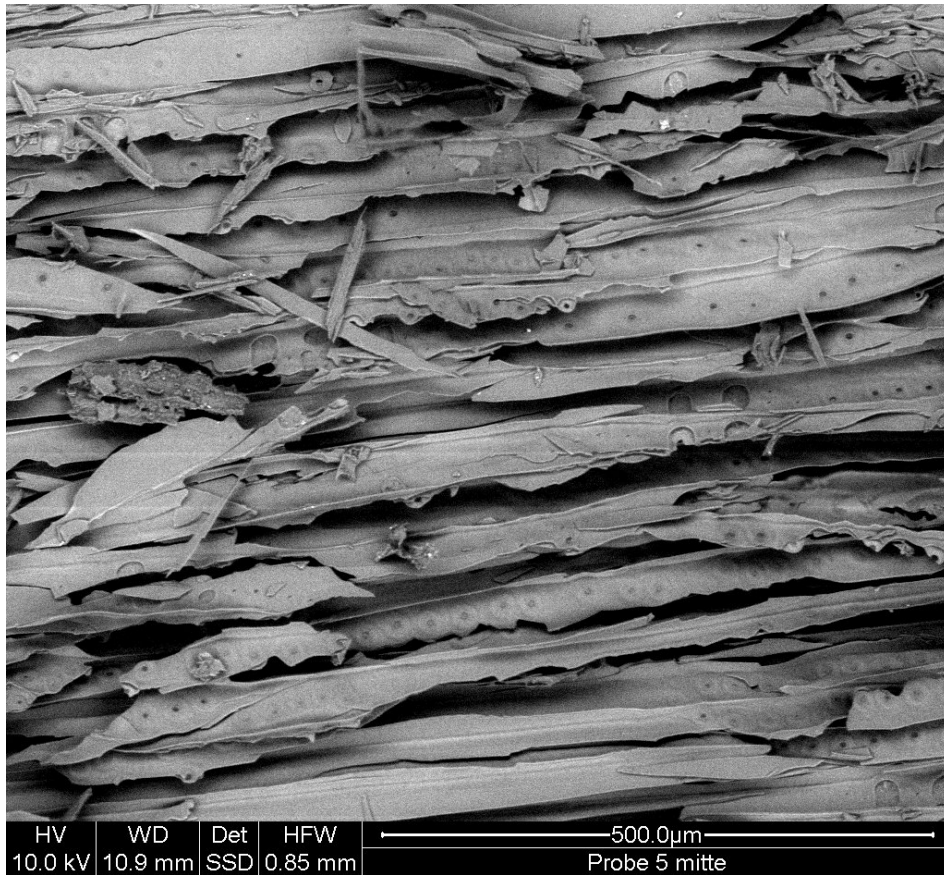


Abbildung 115: Partikel nach 400 s Pyrolyse

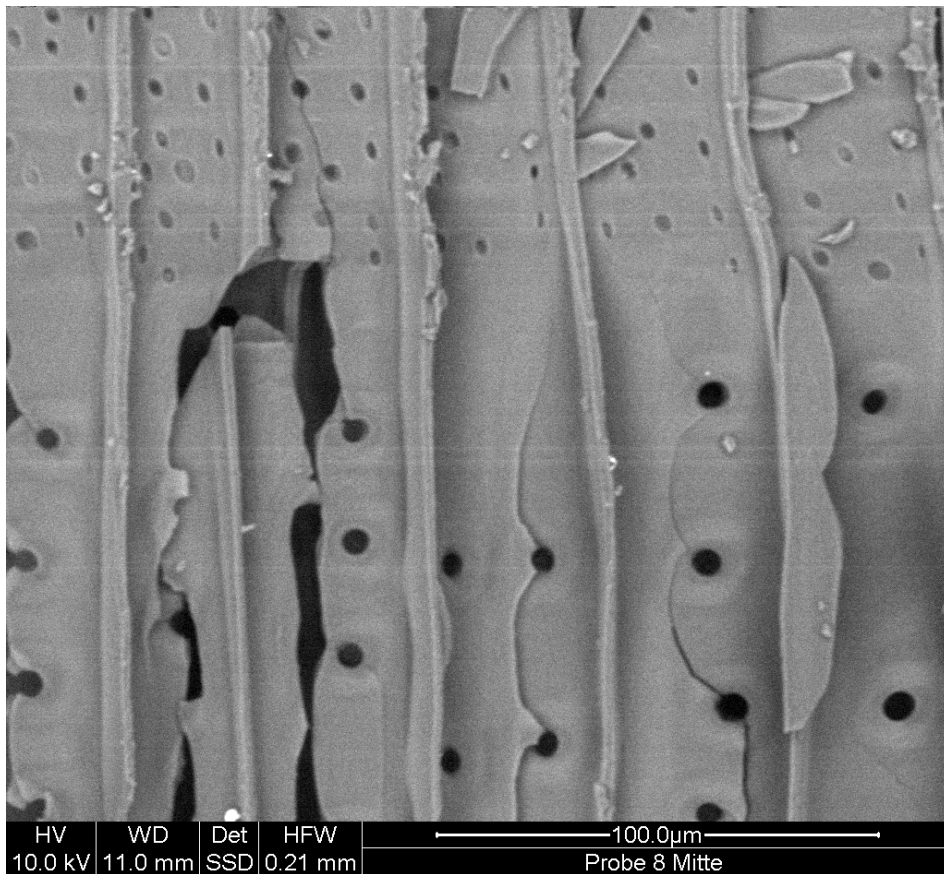


Abbildung 116: Partikel nach 1800 s Pyrolyse

Die Faserstruktur in Abbildung 117 zeigt eine Momentaufnahme aus der Pyrolyse. Wenn man Abbildung 117 mit Abbildung 18 vergleicht, kann man sich ansatzweise vorstellen wie die äußere Ligninstruktur in der Primärwand mit den Kohlenhydraten verzahnt ist. Teile dieser Kohlenhydrate sind auf diesem Bild schon wegpyrolysiert. Die verblieben Strukturen sind die Lignintteile, die mit der Hemizellulose verwachsen waren.

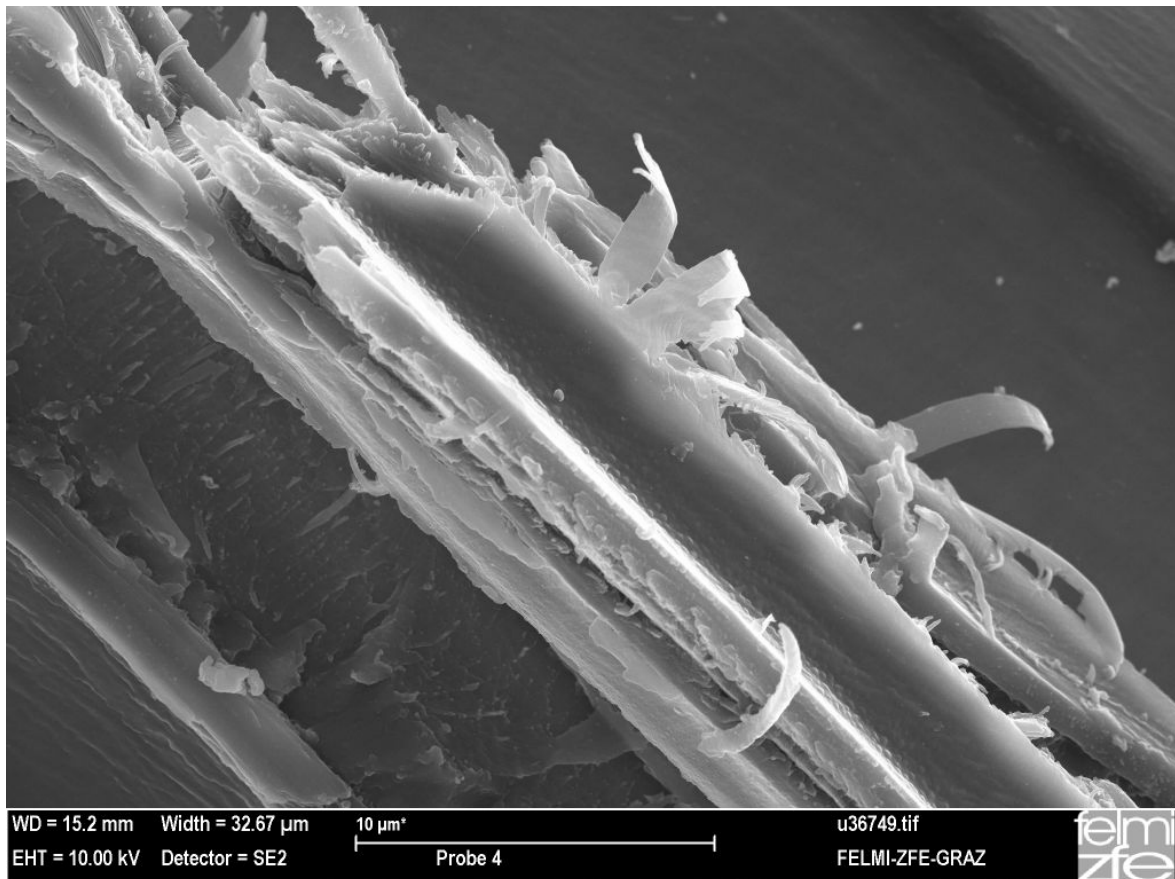


Abbildung 117: Fasern während der Pyrolyse nach 200 s

Abbildung 118 zeigt eine Zellulosefibrille mit verschmorten Enden. In den Holzzellen haben mehrere Fibrillen dieser Größe Platz. Man kann daraus schließen, dass bei der Flüssigphasenpyrolyse nach einer Erwärmungsphase die eigentliche Reaktion bei $T=350^{\circ}\text{C}$ zwischen 200-400 s stattfindet. Davor wird Wasser und Essigsäure abgespalten. Nach einer raschen Transformation kommt es zu einem langsamen Ausgasen des verbliebenen Sauerstoffs als Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

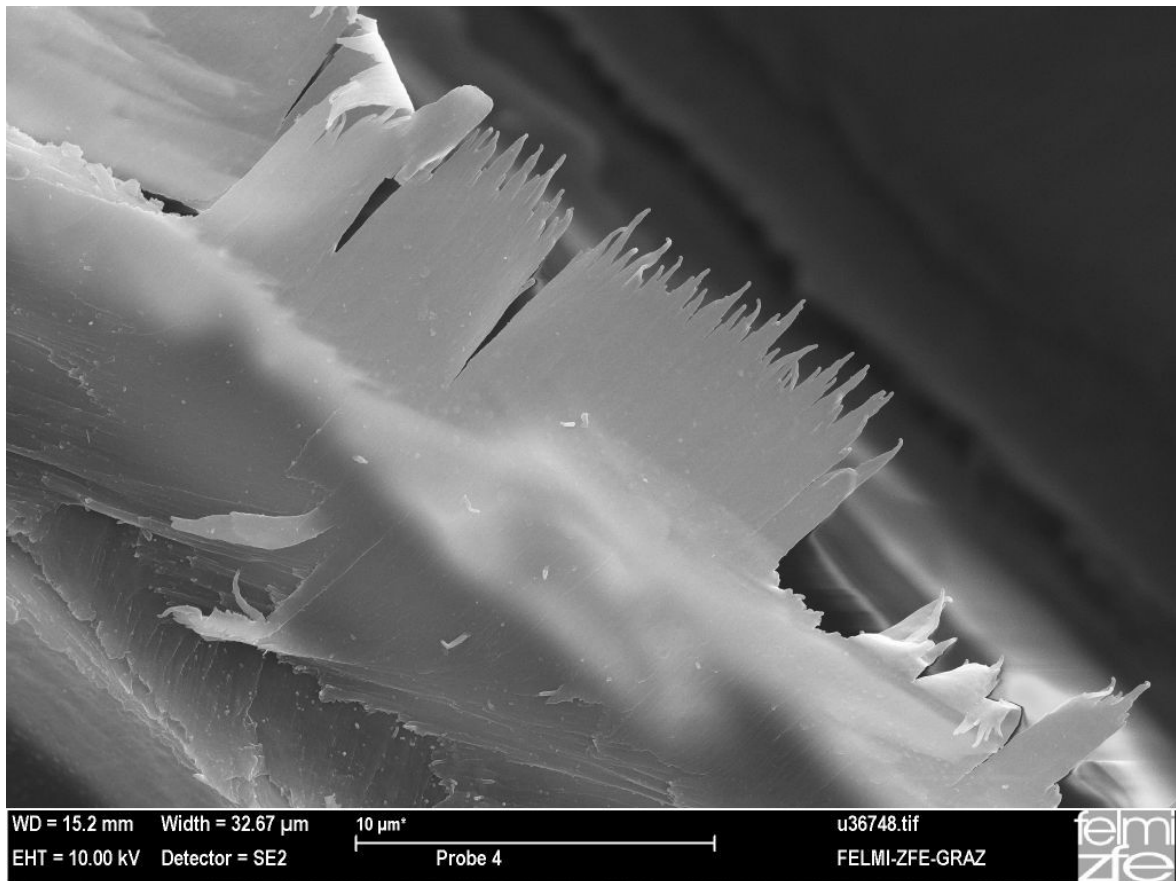


Abbildung 118: Zellulosefibrille

10 Wechselwirkung der Biomasse und der Produkte der Biomasse mit dem Trägeröl

Der systembestimmende Faktor in dieser Arbeit ist das Trägeröl, da seine Eigenschaften die Flüssigphasenpyrolyse definieren.

10.1 Verhalten des Trägeröls bei Standard-versuchen

In Abbildung 119 wird eine Trägerölbilanz bei 350°C gezeigt. Die Daten sind direkt aus einem für die Flüssigphasenpyrolyse charakteristischen Versuch übertragen, die Auftrennung in kondensierbare Trägeröldegradationsprodukte und rezykliertes Trägeröl wurde mit der SimDis am GC bestimmt. Der feste Rückstand wurde mit Hilfe einer Soxhlettapparatur aus dem Trägeröl extrahiert.

Es gibt dabei zwei entscheidende Abschnitte. Die Reaktion mit der Biomasse und die nachträgliche Auftrennung der Komponenten nach den Siedepunkten. In der ersten Stufe wird die Biomasse in die Produkte zerlegt. Dabei löst sich ein Teil der Biomasse im Trägeröl. Gleichzeitig mit diesem Prozess zersetzt sich ein Teil des Trägeröls in bei 20°C kondensierbare und nicht kondensierbare Produkte. Ein Teil der Biomasse bleibt im Reaktor (fester Rückstand) und der Hauptteil wird als Gas und WPH abtransportiert. Die WPH bildet ein Azeotrop mit dem Trägeröl und dieses wird teilweise aus dem Reaktor ausgetragen.

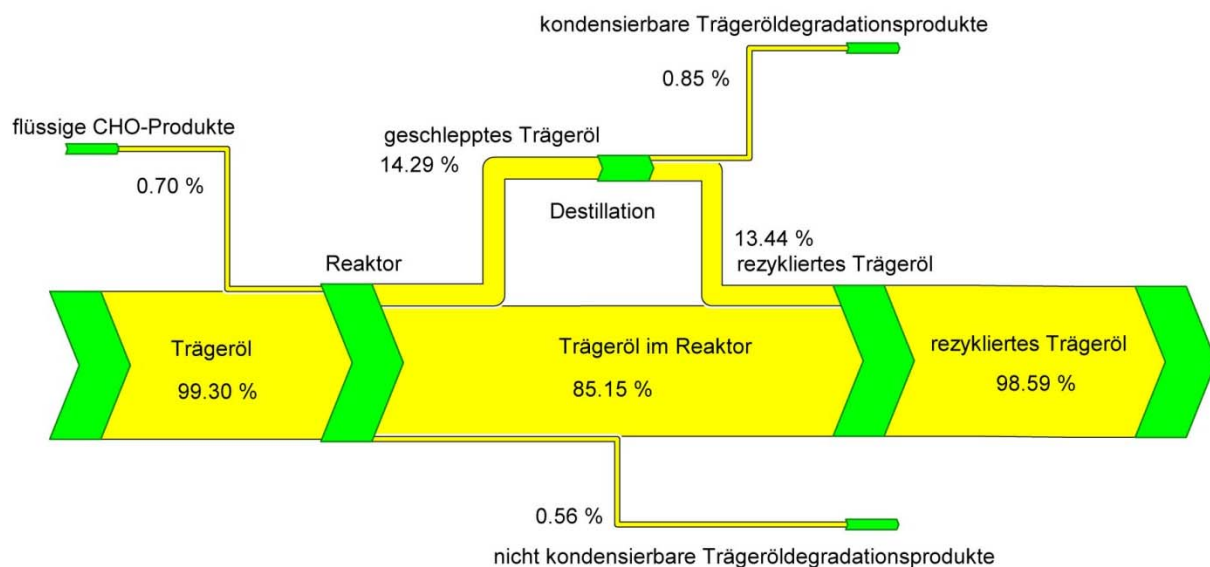


Abbildung 119: Trägerölbilanz T=350°C

10.1.1 Das Trägeröl im Reaktor

Das mit dem festen biogenen Rückstand im Reaktor verbleibende Trägeröl kann, wie die Siedekurven in Abbildung 120 zeigen, als quasi unverändert betrachtet werden. Zur Trennung des biogenen Rückstandes vom Trägeröl genügt eine Vakuumfiltration bei 10 mbar und ein Filterpapier, das 2,5 µm Partikel zurückhält. Der feste Rückstand wird vom Trägeröl durch eine kontinuierliche Extraktion in einem Soxhlett Apparat getrennt. Es ist auch eine thermische Abtrennung denkbar. Dabei ist aber thermische Zersetzung von Trägerölteilen zu erwarten. Somit ist eine kontinuierliche fest-flüssig Extraktion des Trägeröls aus dem festen Rückstand die schonendere Variante.

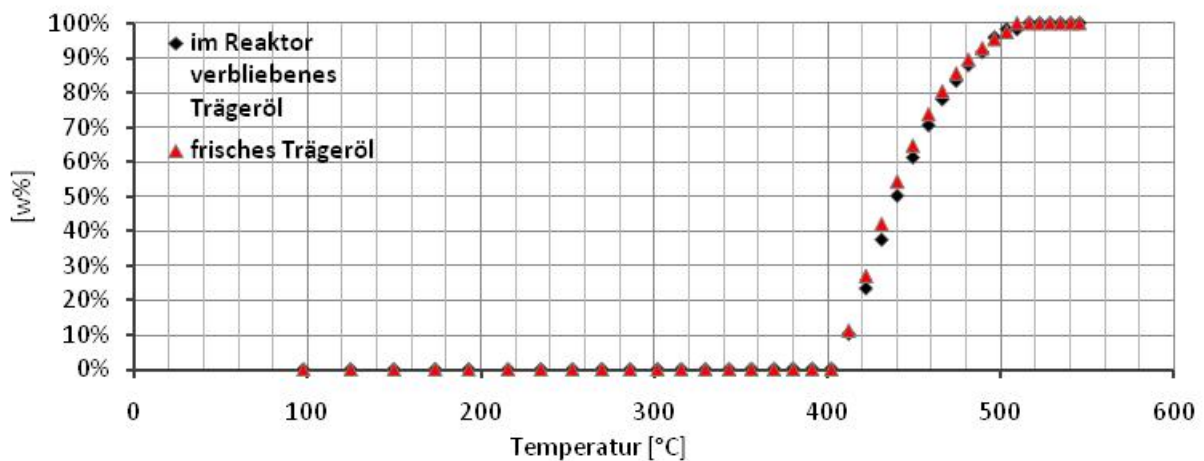


Abbildung 120: Siedelinien des frischen und im Reaktor verbliebenen Trägeröls

10.1.2 Geschlepptes Trägeröl

Die Menge an geschleppten Trägeröl ist von drei Faktoren abhängig. Diese sind die Temperatur, die Biomasse und das Reaktorensemble. Bei einem Versuch bei 350°C und 100 g Biomasse in 500 g Trägeröl werden zwischen 63 und 65% des Gewichts, bezogen auf die Biomasse, an Trägeröl mitgeschleppt. Dieser Vorgang wird nicht nur von azeotroper Destillation verursacht, sondern auch von Schaum und Aerosolbildung begleitet. Im geschleppten Trägeröl befinden sich die kondensierbaren Trägeröl Degradationsprodukte.

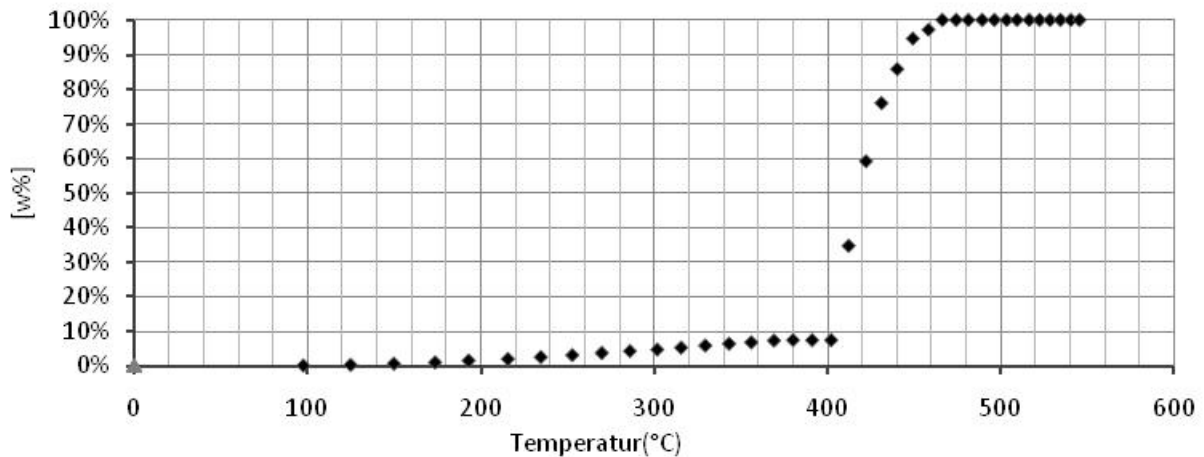


Abbildung 121: Siedelinie des geschleppten Trägeröls

Abbildung 121 zeigt den Siedeverlauf des geschleppten Trägeröls. Wenn man diesen Siedeverlauf mit Abbildung 120 vergleicht, erkennt man, dass bis zu einer Temperatur von $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 7,5% des Trägeröls destilliert werden. Bei der Siedelinie von reinem Trägeröl oder gebrauchtem Trägeröl im Reaktor ist das nicht der Fall. Dieser Bereich bis $\sim 400^{\circ}\text{C}$ stellt die degradierten Trägerölverbindungen dar.

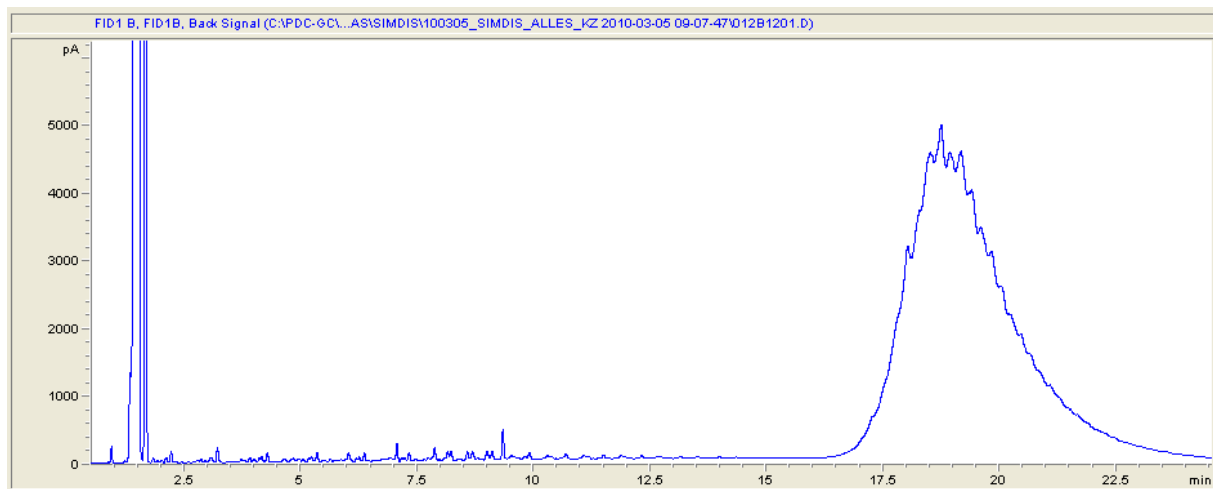


Abbildung 122: GC-SimDis Chromatogramm des geschleppten Trägeröls

Abbildung 122 zeigt das Chromatogramm des geschleppten Trägeröls. Der Peak bei 1 min ist das Lösungsmittel. Die Peaks zwischen 1,5 und 15 min sind die Degradationsprodukte. Die Welle ab 16 min ist charakteristisch für das Trägeröl.

10.1.3 Bei 20°C nicht kondensierbare Trägeröldegradationsprodukte

Die bei 20°C nicht kondensierbaren Trägeröldegradationsprodukte sind die Gase Methan, Ethan, Ethen, Propan, Cyclopropan, Propen, Isobutan, n-Butan, Propadien, Ethin, *trans*-2-Buten, 1-Buten,

Isobutylen, *cis*-2-Buten, Isopentan, n-Pentan, 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, *trans*-2-Pentan, 2-Methyl-2-buten, 1-Penten und *cis*-2-Penten. Ethan und Methan können auch aus der Biomasse gebildet werden. Somit ist eine exakte quantitative Zuordnung zu Biomasse oder Trägeröl nicht möglich.

10.1.4 Bei 20°C kondensierbare Trägeröldegradationsprodukte

Die bei 20°C kondensierbaren Produkte des Trägeröls sind n-Alkane von Pentan bis Eicosan und alle n-Alkene von Penten bis Eicosen zusätzlich findet man auch am zweiten Kohlenstoff methylierte Alkane, die aber durch ihre niedrige Konzentration und mannigfaltiges Auftreten schwer quantifizierbar sind. Pro 1 g Biomasse wird bei 350°C 0,04-0,05 g Trägeröl zu Verbindungen die kleiner als Eicosan sind degradiert ($g \leq C_{20}/gTÖI$). Abbildung 123 zeigt die Peaks der Degradationsprodukte. Der erste breite Peak ist das Lösungsmittel. Danach beginnen mit Heptan als größtem Peak bei 2,2 min die Degradationsprodukte. Die großen Peaks sind die Alkane die kleineren unmittelbar davor die 1-Alkene.

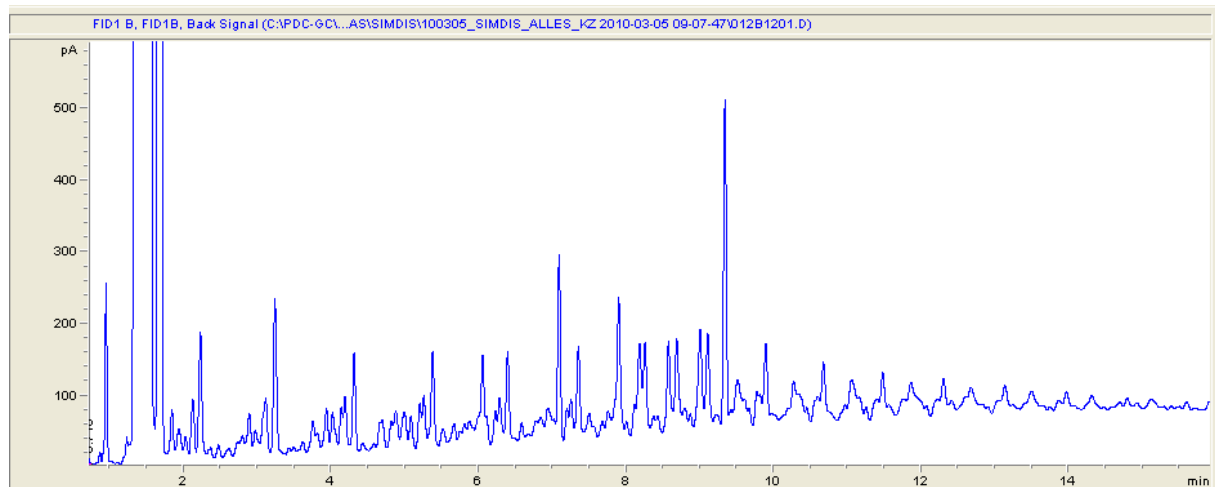


Abbildung 123: Zoom in die Sim-Dis des Chromatogramms aus Abbildung 122

Es kann nicht bestimmt werden, wie hoch der Anteil durch thermisches Cracken oder Radikalübertragung, von der homolytisch gespalteten Biomasse, an der Trägeröldegradation ist. Für einen Einfluss der Biomasse spricht die Tatsache, dass bei Versuchen ohne Biomasse bei denen nur Trägeröl für eine halbe Stunde auf 350°C erhitzt wird, weniger Trägerölspaltprodukte gefunden werden. Auf das Trägeröl bezogen werden bei Versuchen mit Biomasse zwischen 0,0086-0,0091 $g \leq C_{20}/gTÖI$ (g Spaltprodukte die kleiner gleich Heneicosan sind pro g Trägeröl) erzeugt. Bei Versuchen ohne

Biomasse sind es zwischen 0,0014 und 0,0045 g≤C20/gTÖl. Woher die Schwankungen bei der thermischen Belastung von Trägeröl kommen ist nicht zu erklären. Ein Erklärungsansatz ist, dass die Degradationsprodukte bei 350°C im Trägeröl gelöst sind. Nur durch eine Siedepunktserniedrigung, z. B. durch die Bildung eines Azeotrops mit der WPH, können diese vollständiger aus dem Reaktor beim Schleppen heraus gerissen werden.

Ein Aspekt, der für einen geringen Einfluss der Biomasse auf die Degradationsvorgänge spricht, ist die Tatsache, dass erhöhte thermische Belastungszeit des Trägeröls die Menge an Degradationsprodukten ansteigen lässt. Abbildung 124 zeigt einen veränderten Versuchsablauf. Statt einer Aufheizzeit von 1 h und 20 min wird die Biomasse erst nach 4 oder 6 h in 6 Chargen zu 16,6 g in den Reaktor eingeworfen. Dadurch steigt die Menge der Degradationsprodukte. Ohne auf der Seite der Biomasse Änderungen vorzunehmen, kann man die Degradationsrate ändern. Das spricht gegen den kausalen Zusammenhang, dass die Biomasse das Trägeröl spaltet.

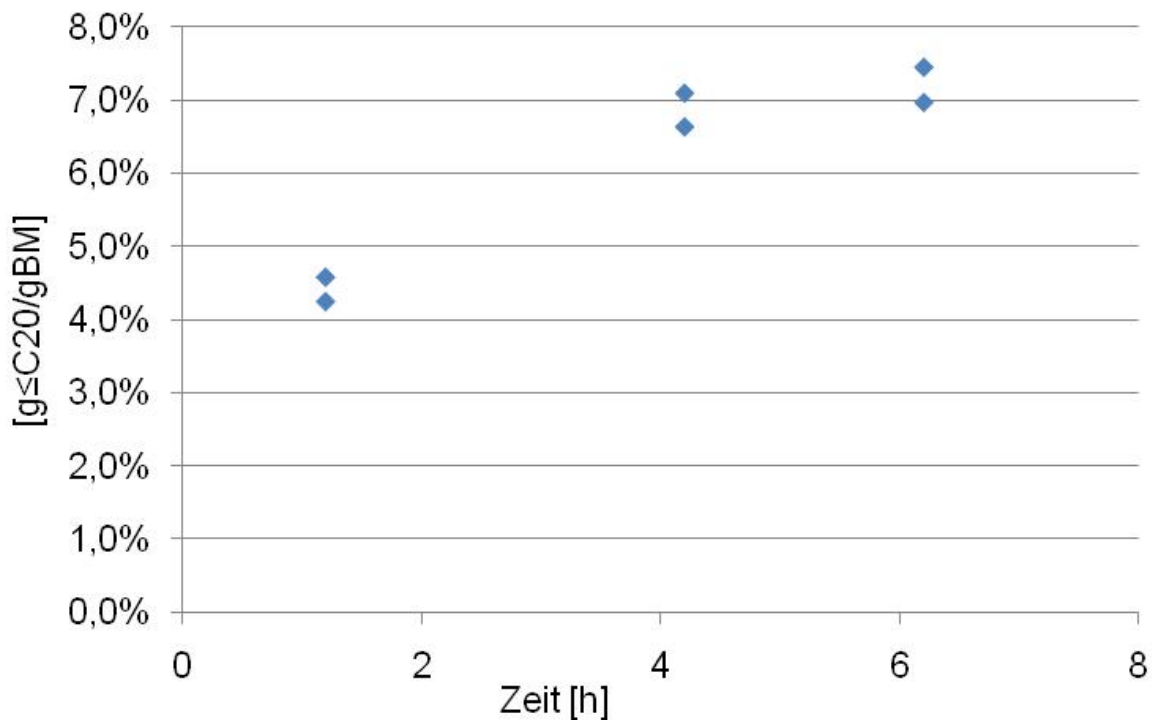


Abbildung 124: Degradationsprodukte in Abhängigkeit der thermischen Belastung des Trägeröls

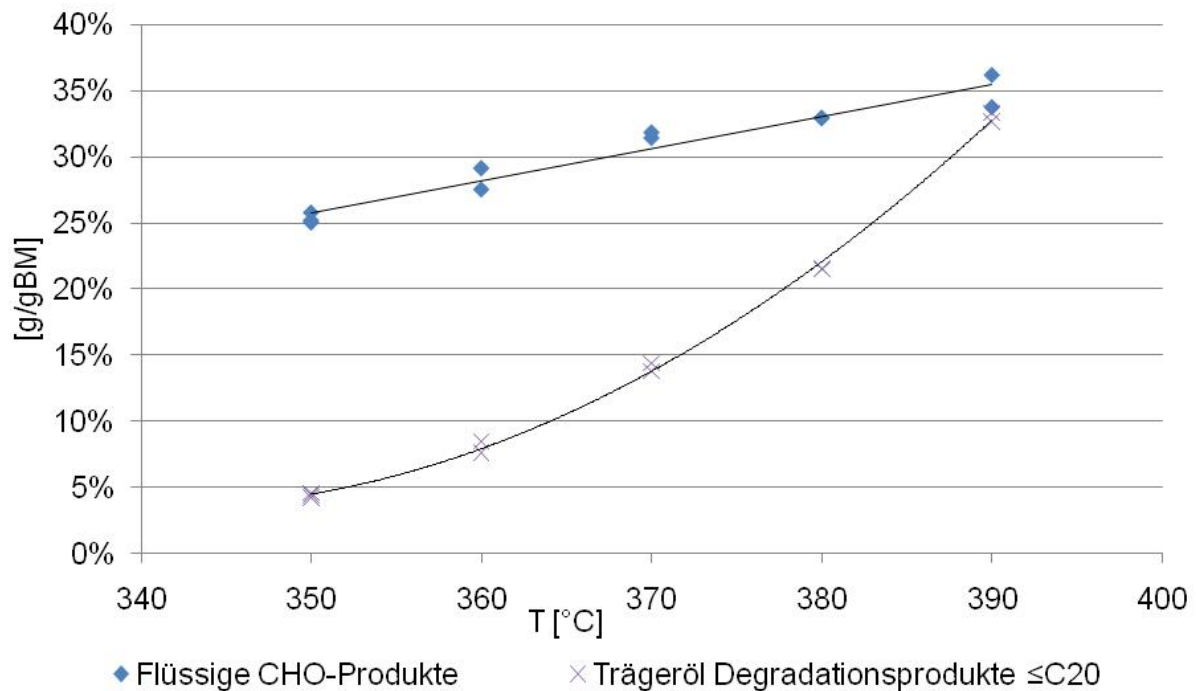


Abbildung 125: Vergleich der Degradationsprodukte und der flüssigen CHO-Produkte abhängig von der Temperatur

Abbildung 125 spricht für die selbe Argumentation. Bei einer Temperaturerhöhung wird die Bildung flüssiger CHO-Produkte von ~25 auf ~35% erhöht. Im selben Temperaturbereich wird die Menge der Degradationsprodukte annähernd versiebenfacht. Die beiden Fits in Abbildung 125 zeigen keinen Zusammenhang. Es ist nicht möglich einen Zusammenhang herzustellen aus dem hervorgeht, dass das Trägeröl von der Biomasse angegriffen wird.

Bei der Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors nach Arrhenius für die Trägeröldegradation findet man einen Frequenzfaktor von $1,02 \cdot 10^9$ g≤C20/gTrägeröl*s und eine Aktivierungsenergie von 170,58 kJ/mol. Die hohe Aktivierungsenergie gibt eine strenge Temperaturabhängigkeit der Reaktion vor.

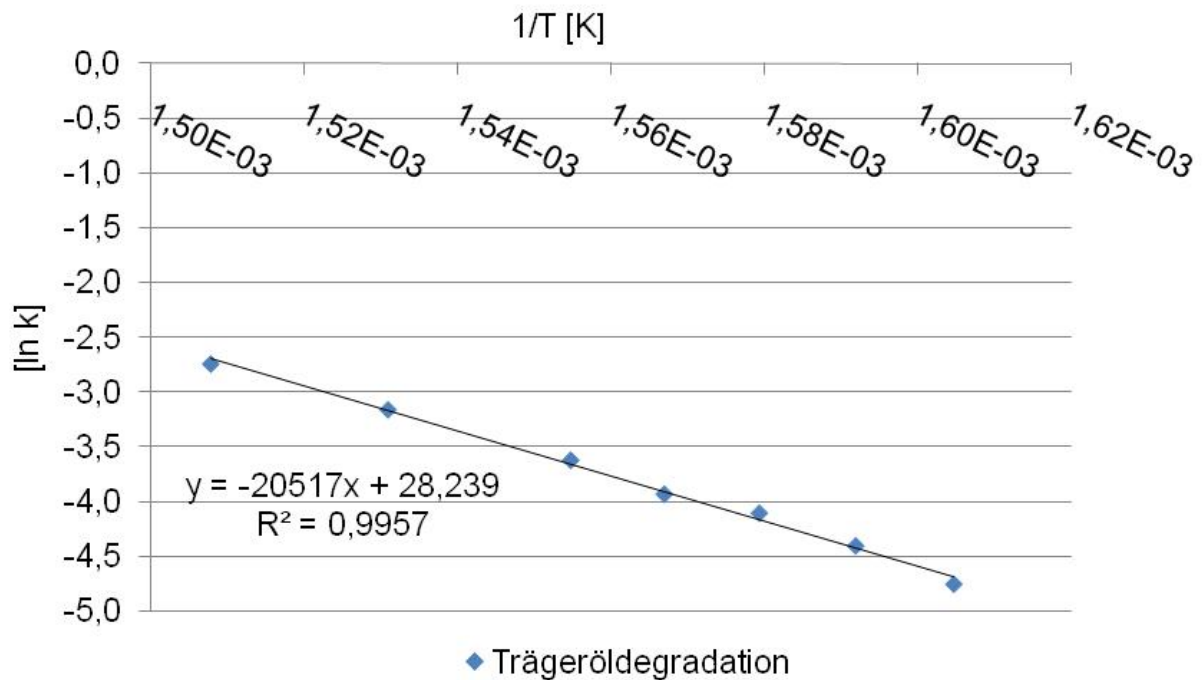


Abbildung 126: Arrhenius Diagramm für die Bildung der Degradationsprodukte

Abbildung 126 zeigt keine Änderungen in der Steigung. Dadurch kann man einen Mechanismenwechsel ausschließen. Ohne einen kontinuierlichen Versuchsaufbau kann man nicht zwischen thermischem Cracken und Cracken durch Biomasseeinfluss unterscheiden.

10.2 Löslichkeit biogener Stoffe im geschleppten Trägeröl

Eine Eigenschaft des Trägeröls ist, dass sich apolare Verbindungen der WPH im geschleppten Trägeröl lösen. Es kommt zu einem Transfer von biogenen Molekülen in das Trägeröl. Abbildung 127 zeigt den quantifizierbaren und qualifizierbaren Anteil der Biomasse die in das Trägeröl bei einem Versuch bei 350°C gelöst wird. Diese Verbindungen sind bezogen auf die WPH relativ apolar. Darüber hinaus sind das hauptsächlich Verbindungen die aus dem Lignin stammen. Lediglich 2,5-Dimethylfuran und 2-Methylfuran kann man den Kohlenhydraten zuordnen. Lignin wird bei der Flüssigphasenpyrolyse am ehesten in Substanzen depolymerisiert, die ähnliche Eigenschaften wie Kohlenwasserstoffe haben. Diese Bausteine sind alle im weitesten Sinne Derivate des Coniferylalkohols wie in Abbildung 23 gezeigt wird.

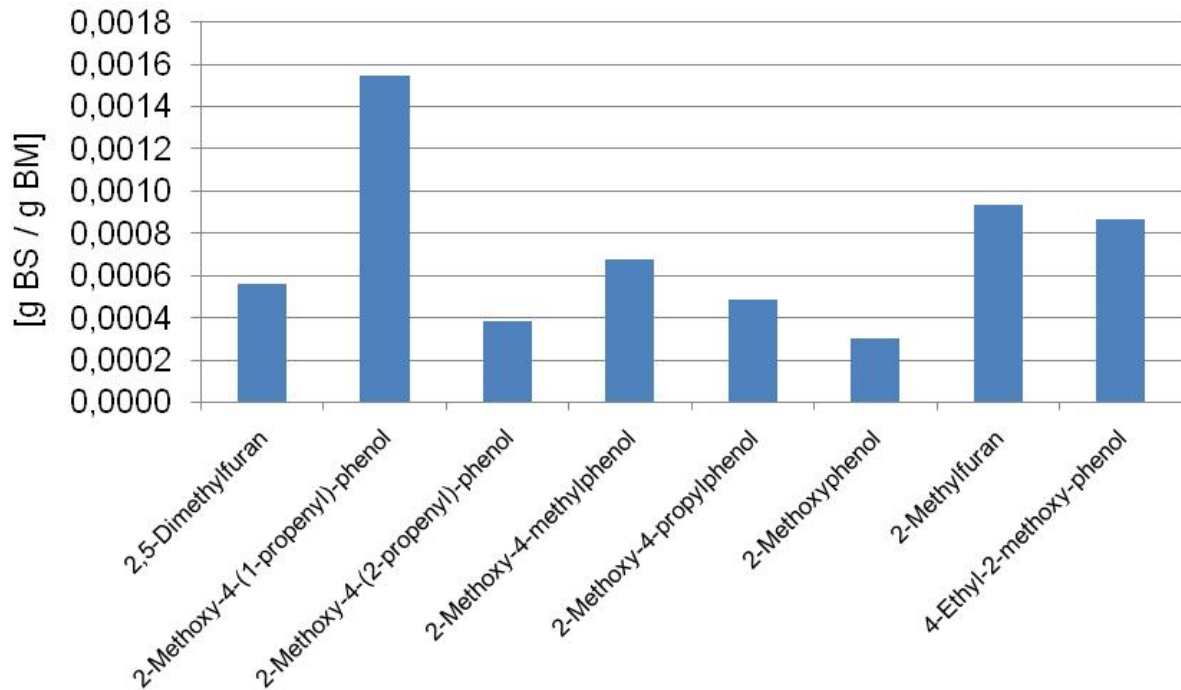


Abbildung 127: Transfer der biogenen Substanzen in das Trägeröl pro eingesetzter Biomasse

Wenn man als Beispiel 2-Methoxy-4-methylphenol betrachtet, kann man Überlegungen über die Verteilung zwischen WPH und geschlepptem Trägeröl anstellen. Es werden 0,0016 g/g BM in der WPH und 0,0007 g/g BM im geschleppten Trägeröl gefunden. Das heißt, dass sich auch diese eher apolare Substanz besser in der polaren sauren WPH löst als in Kohlenwasserstoffen.

Ein weiterer Aspekt des Transfers von biogenen Substanzen in das Trägeröl ist die Teilchengröße. Ab einer bestimmten Partikelgröße werden die Siedepunkte von Verbindungen für das GC-MS zu groß. Vor allem bei sauerstoffreichen polaren Verbindungen mit starken intermolekularen Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, ist der Temperaturbereich des GC-MS schnell überschritten. Dadurch kann man den exakten Transfer von Biomasse in das Trägeröl schwer nachvollziehen.

Wechselwirkungen des Trägeröls

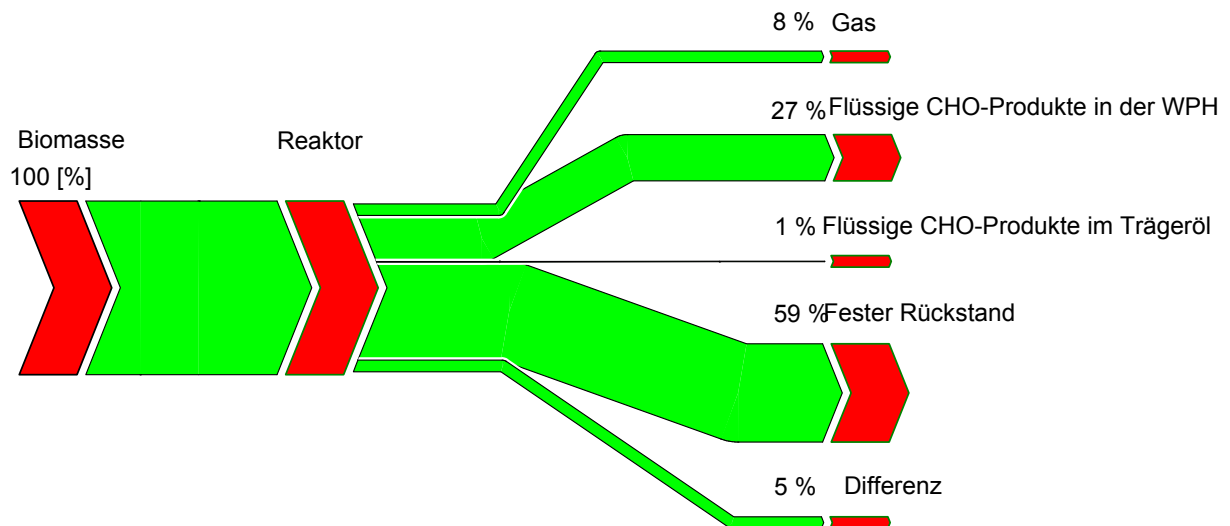


Abbildung 128: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs

Abbildung 128 zeigt die Verteilung des biogenen Kohlenstoffs. Mindestens 1% des biogenen Kohlenstoffs wird im geschleppten Trägeröl gefunden. Das heißt maximal 3% der Biomasse findet man auf diesem Weg in den verschiedenen Kohlenwasserstoffphasen.

11 Zusammenfassung

Aufgabe dieser Arbeit war die Klärung der Mechanismen der Flüssigphasenpyrolyse von Lignocellulose. Diese Herausforderung konnte durch umfassende instrumentell-analytische Begleitung gezielter reaktionstechnischer Versuche gelöst werden.

Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird Fichtenholz in vier Produkte umgewandelt. Diese sind bei 20°C nicht kondensierbare Gase, flüssige CHO-Produkte, Reaktionswasser und fester Rückstand. Die Aufteilung in die einzelnen Produktklassen für die Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C wird in Abbildung 129 dargestellt.

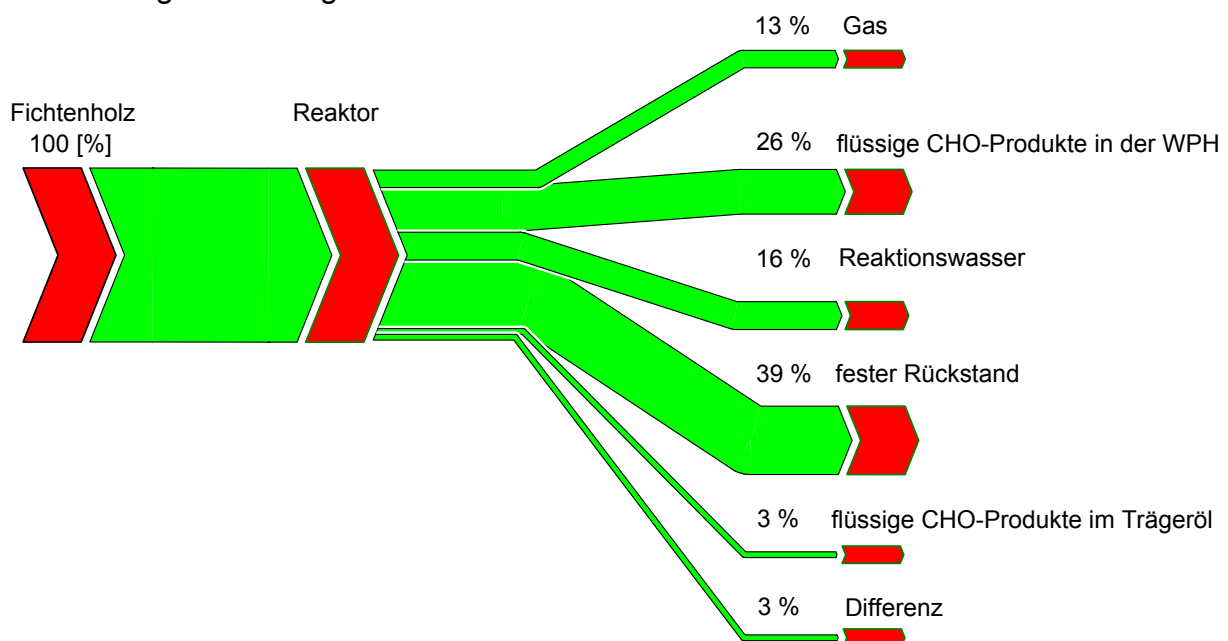


Abbildung 129: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C

Das Gas besteht aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und aus einer Mischung von bei 20°C nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen.

Die flüssigen CHO-Produkte sind eine Mischung aus sauerstoffreichen organischen Verbindungen. Einerseits handelt es sich dabei um niedere Alkohole, Säuren und Ketone bis Coniferylalkoholderivate und Levoglucosan. Andererseits sind das nicht mit dem GC-MS detektierbare Substanzen mit einem mittleren molekularen Gewicht von 400 g/mol. Während des Pyrolyseprozesses lösen sich maximal 3% der Biomasse in das Trägeröl. Die gelösten Produkte sind hauptsächlich Derivate des Coniferylalkohols. Die flüssigen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse sind nicht mit Kohlepartikeln und kaum mit anorganischen Komponenten belastet.

Die Bindungsstruktur des festen Rückstands gleicht dem von Braunkohleerpech (Lignite-Tar-Pitch) und der Brennwert ist mit dem von Steinkohle vergleichbar. Die meisten anorganischen Verbindungen von Fichtenholz bleiben im festen Rückstand gebunden.

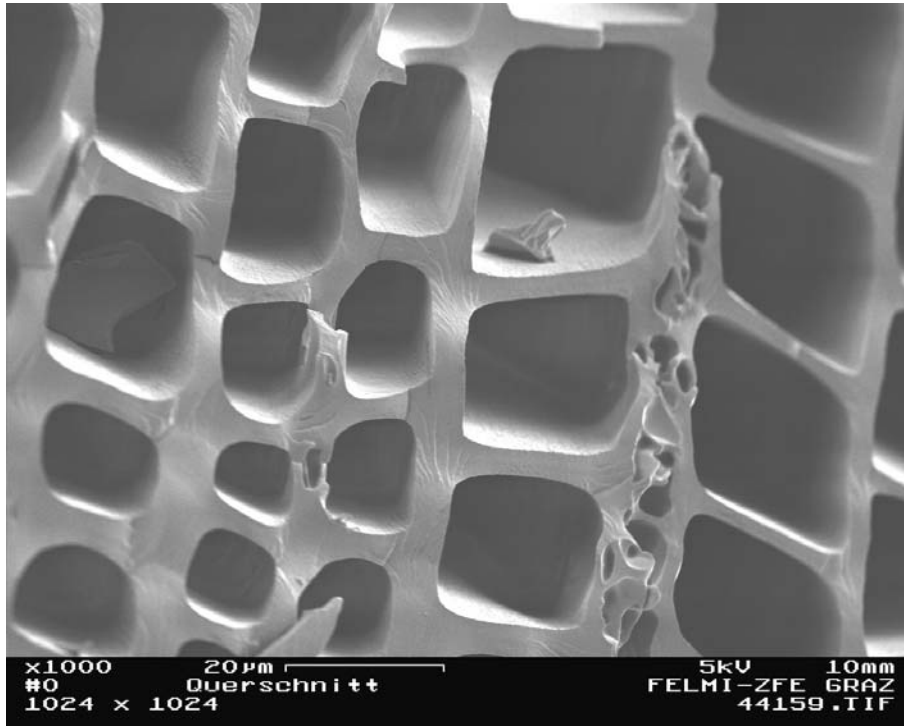


Abbildung 130: Fester Rückstand der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop

Setzt man die Hauptkomponenten von Fichtenholz Zellulose, Lignin, Hemizellulose und Glucose einzeln ein, so reagieren diese während der Flüssigphasenpyrolyse unterschiedlich im Vergleich zu nativen Fichtenholz. Glucose und Zellulose werden zu über 50% in Reaktionswasser und flüssige CHO-Produkte umgewandelt und bilden weniger festen Rückstand als Fichtenholz. Hemizellulose reagiert unter heftiger Gasbildung und wird in geringerem Ausmaß als Glucose und Zellulose verflüssigt. Lignin aus dem Kraftprozess wird als Einzelkomponente bei 350°C kaum verflüssigt. Es verkohlt zu 75% zu festem Rückstand. Natives Lignin wird aufgrund einer weniger ausgeprägten Vernetzung und der Interaktion mit den Polyosen in höherem Ausmaß verflüssigt als aus dem Kraftprozess gewonnenes Lignin. Natives Lignin schmilzt bei 350°C nicht und bildet ein wabenartiges Gerüst (Abbildung 130). Diese Struktur ist charakteristisch für den festen Rückstand von Fichtenholz und hat ihren Ursprung in der Zellstruktur von Fichtenholz.

Die Menge der gebildeten Produkte ist bei der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz von der Pyrolysetemperatur abhängig. Im Bereich zwischen 350 bis 390°C variiert die Produktausbeute, wie in Tabelle 59 dargestellt wird. Die Biomasse wird bei höherer Temperatur stärker verflüssigt, während bei niedriger Temperatur vermehrt fester Rückstand gebildet wird. Die Temperatur hat im Bereich von 350-390°C keinen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung des festen Rückstands. Die Bildung von bei 20°C nicht kondensierbaren Gasen ändert sich zwischen 350-390°C nicht signifikant.

Tabelle 59: Temperatureinfluss auf die Produktbildung

T	flüssige CHO-Produkte	fester Rückstand	Reaktionswasser
[°C]	[w%]	[w%]	[w%]
350	25	39	17
390	36	27	15

Die Partikelgröße der eingesetzten Biomasse hat im Bereich zwischen 630 µm und 10 mm keinen Einfluss auf die Produktverteilung der Flüssigphasenpyrolyse.

Bei der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz wird das Trägeröl bei einer Pyrolysetemperatur von 350°C kaum degradiert. Die Degradationsprodukte sind kurzkettige *n*-Alkane von Pentan bis Eicosan und *n*-Alkene von Penten bis Eicosen. Bei 350°C werden 0,05 g Trägeröl pro 1 g Biomasse degradiert, bei einer Temperaturerhöhung auf 390°C wird pro 1 g pyrolysiertes Biomasse ~0,3 g Trägeröl degradiert. Die Degradation des Trägeröls läuft nach dem Gesetz von Arrhenius ab und ist streng von der Temperatur abhängig.

Die Flüssigphasenpyrolyse ist bei 350°C ein exothermer Prozess. Die Standardreaktionsenthalpie beträgt 864±25 kJ/kg.

Die Bildung der flüssigen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C kann aus reaktionstechnischer Sicht in zwei lineare Phasen unterteilt werden. Zu Beginn der Pyrolyse wird in den ersten 100 s hauptsächlich Wasser abgespalten, anschließend werden in einer zweiten Phase ebenso linear weitere flüssige Produkte gebildet. Die Bildung der flüssigen Produkte ist nach etwa 800 s beendet.

Bei der Bildung des festen Rückstands aus dem Fichtenholz während der Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C sind drei Reaktionsphasen beobachtbar. Es wird zuerst in den ersten 100 s der Sauerstoffgehalt

durch Wasseraustrieb verringert. Dann wird durch die Bildung der flüssigen Produkte dem festen Rückstand Sauerstoff entzogen, diese Phase endet etwa nach 800 s. In der dritten Phase wird der Sauerstoffgehalt im festen Rückstand durch die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid verringert. Während der Bildung des festen Rückstands ist die Abnahme von C-O und O-H Streckschwingungen im ATR-IR beobachtbar. Analog dazu werden C=O Streckschwingungen und C-C Deformationsschwingungen intensiver. Man kann dadurch die Ausbildung der Bindungen des festen Rückstands beobachten.

12 Nachwort

Die Flüssigphasenpyrolyse ist ein einfaches schnell anwendbares Verfahren um Biomasse entweder großteils in biogene Kohle oder mehrheitlich flüssige Verbindungen zu transformieren.

Der Prozess der Flüssigphasenpyrolyse kann von der Torrefaction bis zum thermischen und biogenen Cracken von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Man kann „Biochar“ bei gleicher Qualität produzieren, unabhängig davon ob man große Mengen Trägeröl oder nur marginale Mengen spaltet.

Die Flüssigphasenpyrolyse ist eine Unit-Operation um Sauerstoff aus biogenen Strukturen zu entfernen und die festen Rückstände dieser Strukturen dabei mit Energie anzureichern.

Die flüssigen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz sind keine „ready to market“ Produkte.

Nach der Wasserabtrennung mit destillativen Trennverfahren wird aus den flüssigen Produkten der Flüssigphasenpyrolyse ein wertvoller flüssiger Brennstoff [78].

Die festen Produkte der Flüssigphasenpyrolyse haben wesentlich stärkeres wirtschaftliches Potential als die gasförmigen und die flüssigen Produkte. Der feste Rückstand kann direkt nach der Extraktion des Trägeröls als Brennstoff verwendet werden. Darüber hinaus kann dieser direkt verflüssigt werden. Die direkte Kohleverflüssigung hat von allen Prozessen mit denen man die Produkte der Flüssigphasenpyrolyse behandelt für die Zukunft der Treibstoffherstellung das größte Potential [131].

Man sollte die Flüssigphasenpyrolyse als Prozess betrachten der Biomasserückstände bereitstellt, die arm an Sauerstoff sind, um bei der direkten Kohlehydrierung so wenig Wasserstoff wie möglich durch Wasserbildung zu verlieren.

13 Anhang

13.1 Kurzschreibweise

Abkürzungen	Definition
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion Infrarot Spektroskopie
atro	absolut trocken
Bio.	Billionen
CHO-Produkte	Organische Verbindungen die aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen
DNA	Deoxyribonucleic Acid
DIN	Norm des Deutschen Instituts für Normung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EN	Europäische Norm
FAME	Fattyacidmethylester
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer Tropsch
FTIR	Fourier Transformations Spektroskopie
Gala	Galactose
GC	Gaschromatograph
Glu	Glucose
GPC	Gelpermeationschromatographie
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma optische emissions Spektroskopie
LCC	Lignin-Carbohydrate-Complex
LNG	Liquid Natural Gas
LPG	Liquified Petrol Gas
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation

Abkürzungen	Definition
Man	Mannose
Mio.	Millionen
MS	Massenspektrometer
NI	Norm Liter / im Physikalischen Grundzustand das Volumen von einem Liter (273,15 K, 1013 mbar)
NMR	nuclear magnetic resonance
PLS	Prozessleitsystem
Py-MS	Pyrolysis-MS
REM	Rasterelektronenmikroskop
SimDis	Simulierte Destillation
TOF	Time of Fligth
UV	Ultra Violett
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WPH	wässrige Phase

13.2 Nomenklatur

	Symbole	Einheit	Wert
	ΔH Enthalpieänderung	kJ/mol	
	$\Delta^\circ H_f$ Standardbildungsenthalpie	kJ/mol	
	$\Delta^\circ H_R$ Standardreaktionsenthalpie	kJ/mol	
	Δh_o Brennwert	kJ/kg	
	Δh_u Heizwert	kJ/kg	
	ΔH_v Verdampfungsenthalpie	kJ/kg	
	A Fläche	m ²	
	Å Angström		10 ⁻¹⁰ m
	bar Druck		1*10 ⁵ kg/ms ²
	bl Barrel	1 bbl.	159,11 l
	C_p Wärmekapazität	J/(kg*K)	
	Da Dalton / äquivalent mit einem Unit	Da	1,660*10 ⁻²⁷ kg
	g≤C20/gTÖI Gramm Kohlenwasserstoffe pro eingesetztem Trägeröl die kleiner-gleich Icosan sind		
	H Enthalpie	kJ/mol	

Symbole		Einheit	Wert
m	Masse	kg	
min	Minuten		
M_w	Mittlere Molmasse	g/mol	
N l	Norm Liter		
ppmv	Volumenmischungsverhältniss		10 ⁻⁶ Teile pro Million
Q	Wärmemenge	kJ	
SKE	Steinkohleeinheit	1 t SKE	29,3*10 ⁶ kJ
T	Temperatur	°C	
t	Zeit	s/min/h	
v%	Volumsprozent		
w%	Massenprozent		
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² K	
λ	Wärmeleitfähigkeit	Wm/K	

13.3 Literaturverzeichnis

1. Meadows, D.R., J. Meadows, D., *Limits to Growth The 30-year update A Synopsis*. 2004.
2. Rome, C.o., *The Programme of the Club of Rome on A New Path for World Development*. 2008.
3. Dunlop, I., *Peak Oil, Climate Change & the Future of Energy Supply*. 2009.
4. Röck, H., *Wissenschaft Klima Politik Wohin ändert sich das Klima?* 2010.
5. Sokona, Y., *Climate Change Mitigation: findings and relevant steps of the WGIII Report*. United Nations Climate Change Conference, COP 15, IPCC Side Event"IPCC Findings and Activities and their Relevance for the UNFCCC Process", Copenhagen, Denmark, 8th December 2009, 2009.
6. *DG Research, EUR 22066, Biofuels in the EU, a vision for 2030 and beyond*. Final reoprt of the Biofuels Research Advisory Council, 2006.
7. *EU-Directive 2009/28/EC - Promotion of the use of energy from renewable sources*. Official Journal of the EU, L140/16, 23.April 2009.
8. Schommers, J., *Daimler Roadmap zur nachhaltigen Mobilität*, in 4. BtL Kongress2010: Berlin.
9. Schäfer, H.J., *BtL-Kraftstoffe als Bestandteil nachhaltiger Mobilität* in 4. BtL Kongress2010: Berlin.
10. Times, F., *China überholt Japan als zweitgrößte Wirtschaftsmacht*, in *Finacial Times Deutschland*2010.
11. *BDI-BioDiesel International AG*. www.bdi-biodiesel.com Stand 16.2.2011.
12. Rohstoffe/Ölpreis. <http://www.finanzen.net> 15.02.2011; Available from: <http://www.finanzen.net/rohstoffe/oelpreis>.
13. OPEC, *World Oil Outlook 2008*. 2008.
14. <http://www.opec.org>. OPEC Press Room. 17.02.2011; Available from: <http://www.opec.org>.
15. Weggen, K., G. Pusch, and H. Rischmüller, *Oil and Gas*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
16. Alfke, G., W.W. Irion, and O.S. Neuwirth, *Oil Refining*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
17. Standardization, E.C.f., *EN 590 in Automotive fuels-Diesel-Requirements and test methods*2003.
18. Arpe, H.J., *Industrielle Organische Chemie*. 2007. 6.
19. Franck, H.-G. and A. Knop, *Kohleveredelung*1979, Berlin: Springerverlag.
20. Lappas, A.A., S. Bezergianni, and I.A. Vasalos, *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*. Catalysis Today, 2008. **In Press, Corrected Proof**.

21. Corma, A., et al., *Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst*. Journal of Catalysis, 1995. **153**(1): p. 25-31.
22. Longwell, J.P., E.S. Rubin, and J. Wilson, *Coal: Energy for the future*. Progress in Energy and Combustion Science, 1995. **21**(4): p. 269-360.
23. Hollemann, A.F., N. Wiberg, and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*. 2007.
24. Crelling, J.C., et al., *Coal*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
25. Beitz, W.K., K.-H., *Taschenbuch für den Maschinenbau*, 1990, Springer-Verlag.
26. Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O. Farcasiu, M., *Coal Liquefaction*1980: Academic Press.
27. Hammer, G., et al., *Natural Gas*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
28. Thompson, S.M. and G. Robertson, *Liquefied Petroleum Gas*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
29. Gunstone, F., *Early Forecasts for world supplies of oilseeds and vegetable oil in 2003-04*. Inform, 2003. **14**(11): p. 668.
30. Thomas, A., *Fats and Fatty Oils*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
31. OMV, *Factsheet OMV*, 2011.
32. Schütte, A., *Projektförderung im Bereich Energiepflanzen anbau, ein Überblick*, in *GülzowerFachgespräche*2009, Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe. p. 25-39.
33. Tredici, M.R. and G.C. Zittelli, *Efficiency of sunlight utilization: Tubular versus flat photobioreactors*. Biotechnology and Bioengineering, 1998. **57**(2): p. 187-197.
34. Richmond, A., *Microalgal biotechnology at the turn of the millennium: A personal view*. Journal of Applied Phycology, 2000. **12**(3): p. 441-451.
35. Frürwirth, H., *BioDiesel Production From Algae - Obstacles and Challenges*, in *AIChE Annual Meeting*2010: Salt Lake City.
36. Ahn, E., et al., *“WASTE-TO-BIODIESEL” WITH SPECIAL FOCUS ON SUCCESSFUL CASE STUDIES IN INDUSTRIAL SCALE*. 2009.
37. Aatola, H.L., M. Sarjovaara, T.Mikkonen, S., *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission , and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine*. 2008.
38. Lindfors, L.P., *Overview of the NSE Biofuels process for the production of synthesis fuels from residuals of forest industry*, in *4 BtL Kongress 2010*2010: Berlin.
39. Nimz, H.H., et al., *Wood*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
40. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, U.u.W., *Grüner Bericht 2010 - Bericht über die Situation der*

- österreichischen Land- und Forstwirtschaft, Lebensministerium, Editor 2010.
41. Wagenführ, R., *Anatomie des Holzes Anatomie-Chemie - Physik*. 5 ed1999: DRW Verlag.
 42. Saake, B. and R. Lehnen, *Lignin*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 43. Norm, E., *Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse; Deutsche Fassung in EN 128792001-02*
 44. Wiltsche, H., *Analysenberich AC_10/053*, 2010, Technische Universität Graz.
 45. *Dubbel*, in *Taschenbuch für den Maschinenbau*, W. Beitz, Küttner, K.H., Editor 1990, Springer Verlag: Berlin.
 46. Krässig, H., et al., *Cellulose*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 47. Sixta, H., *Vorlesungsskriptum - Cellulose Chemistry, Technische Universität Graz*. 2009.
 48. Streitwieser, A., C.H. Heathcook, and E.M. Kosower, *Organische Chemie*. 2. Auflage, 1992.
 49. Chen, H. and W. Qiu, *Key technologies for bioethanol production from lignocellulose*. Biotechnology Advances, 2010. **In Press, Uncorrected Proof**.
 50. Fengel, D.W., G., *Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions*1984, Berlin: Walter de Gruyter.
 51. Blazej, A., *Chemie des Holzes*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979.
 52. Ralph, J.e.a., *Handbook of Plant Science*. Vol. 2. 2007.
 53. Fang, Z., et al., *Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water*. Bioresource Technology, 2008. **99**(9): p. 3424-3430.
 54. Toledano, A., et al., *Lignocellulosic biorefinery approach: a challenge for a new world*. 2010.
 55. Google. *pyrolysis*. 2011 01.03.2011.
 56. Ignatowitz, E., *Chemietechnik, 9. Auflage - 2009*.
 57. Belusa, T., et al., *Biomassennutzung - Einordnung des HTC-Verfahrens*. Gülzower Fachgespräche - Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V. - Hydrothermale Carbonisierung - Band 33, 2009.
 58. Bridgwater, A.V., D. Meier, and D. Radlein, *An overview of fast pyrolysis of biomass*. Organic Geochemistry, 1999. **30**(12): p. 1479-1493.
 59. Lédé, J., et al., *Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1800-1810.
 60. Fahmi, R., et al., *The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability*. Fuel, 2008. **87**(7): p. 1230-1240.
 61. Dahmen, N., *Die Schnellpyrolyse im rahmen des bioliq - Verfahrens am Forschungszentrum Karlsruhe*. Gülzower Fachgespräche, 2007. **28**: p. 98-115.

62. Dinjus, E., *Entwicklungs und Forschungsstand des Karlsruher bioliq-Prozesses*, in *4 BtL-Congress2010*: Berlin.
63. Meier, D. and O. Faix, *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review*. *Bioresource Technology*, 1999. **68**(1): p. 71-77.
64. Kaltschmitt, M.H., H. Hofbauer, H. , *Energie aus Biomasse*. 2 ed, ed. H. Hofbauer2009: Springer Verlag.
65. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. *Chemical Reviews*, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
66. Shen, D.K., S. Gu, and A.V. Bridgwater, *Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010. **87**(2): p. 199-206.
67. Yilgin, M. and D. Pehlivan, *Poplar wood-water slurry liquefaction in the presence of formic acid catalyst*. *Energy Conversion and Management*, 2004. **45**(17): p. 2687-2696.
68. Zhong, C. and X. Wei, *A comparative experimental study on the liquefaction of wood*. *Energy*, 2004. **29**(11): p. 1731-1741.
69. Scott, D.S. and J. Piskorz, *The flash pyrolysis of aspen-poplar wood*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1982. **60**(5): p. 666-674.
70. Glasner, C.R., J. Deeberg, G., *Prozessanalyse der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) zur Optimierung und Effizienzsteigerung*. *Chemie Ingenieur Technik* 2010. **9/2010**.
71. Grierson, S., et al., *Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009. **85**(1-2): p. 118-123.
72. Lehmann, J., J. Gaunt, and M. Rondon, *Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review*. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006. **11**(2): p. 395-419.
73. Laird, D.A., *The Charcoal Vision: A Win Win Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality*. *Agron J*, 2008. **100**(1): p. 178-181.
74. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*. *Energy & Fuels*, 2004. **18**(2): p. 590-598.
75. Gerdes, C., *Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren*. *Dissertation*, 2001.
76. García-Pérez, M., A. Chaala, and C. Roy, *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part II. Product yields and properties*. *Fuel*, 2002. **81**(7): p. 893-907.
77. Bayerbach, R., *Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse*. *Dissertation*, 2006.
78. Prettnner, A.K., *TOC-Entfachtung durch Hydrophobierung*. *Diplomarbeit*, 2011.

79. Pütün, A.E., et al., *Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions*. Fuel Processing Technology, 2005. **87**(1): p. 25-32.
80. Zhang, J., et al., *Product Analysis and Thermodynamic Simulations from the Pyrolysis of Several Biomass Feedstocks*. Energy & Fuels, 2007. **21**(4): p. 2373-2385.
81. Meier, D., *Stand der Pyrolyse und "Biocrude Oil" (BCO Erzeugung zur energetischen Nutzung, in Gülzower Fachgespräche2007, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.*
82. Onay, O. and O.M. Kockar, *Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed*. Renewable Energy, 2003. **28**(15): p. 2417-2433.
83. Gómez, A., W. Klose, and W. Wiest, *Zur Pyrolyse feuchter Ölpalmschalen im indirekt beheizten Drehrohrreaktor*. Chemie Ingenieur Technik, 2008. **80**(10): p. 1519-1527.
84. García-Pérez, M., et al., *Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis*. Fuel, 2001. **80**(9): p. 1245-1258.
85. Yorgun, S., S. Sensöz, and Ö.M. Koçkar, *Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **60**(1): p. 1-12.
86. Wiggers, V.R., et al., *Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant*. Fuel. **In Press, Corrected Proof**.
87. Rauch, R., *Status of R&D of Synthetic Biofuels in Güssing*, in *4. BtL Kongress 2010*2010: Berlin.
88. Koo, K.Y., et al., *Combined H₂O and CO₂ reforming of CH₄ over nano-sized Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for synthesis gas production for gas to liquid (GTL): Effect of Mg/Al mixed ratio on coke formation*. Catalysis Today, 2009. **146**(1-2): p. 166-171.
89. Kaneko, T., et al., *Coal Liquefaction*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
90. Kaltschmitt, M., et al., *Pyrolyse*, in *Energie aus Biomasse*2009. p. 671-709.
91. Plass, R., *Produktion von synthetischen Biokraftstoffen für das "Bure-Projekt" in Frankreich*, in *4. BtL Konferenz*2010: Berlin.
92. Mokrani, T. and M. Scurrell, *Gas Conversion to Liquid Fuels and Chemicals: The Methanol Route-Catalysis and Processes Development*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 2009. **51**(1): p. 1 - 145.
93. Lindfors, L., *Überblick der NSE Biofuels-Prozesses zur Herstellung von Synthesegas aus Reststoffen der Forstwirtschaft*, in *4. BtL Konferenz* 2010: Berlin.
94. Leckel, D., *Diesel Production from Fischer-Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts*. Energy & Fuels, 2009. **23**(5): p. 2342-2358.
95. Pölczmann, G., et al., *Catalytic Conversion of Fischer-Tropsch Waxes*, in *Pres 2010*2010: Prag.
96. Hamelinck, C.N., et al., *Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and*

- optimisation, and development potential*. Energy, 2004. **29**(11): p. 1743-1771.
97. Rudloff, M., *Entwicklung der Beta-Ankage am Standort Freiberg*, in *4.BtL Kongress2010*: Berlin.
 98. Fuchs, M., *Biodiesel Anlagenpreis Schlüsselfertig 2011*: Grambach.
 99. Scaroni, A.W., et al., *Coal Pyrolysis*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry2000: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 100. Kürten, H., *Verfahrenstechnik der Kohlehydrierung in Sumpffhasen-Reaktoren*. Chemie Ingenieur Technik, 1982. **54**(5): p. 409-415.
 101. Garg, D. and E.N. Givens, *Effect of catalyst distribution in coal liquefaction*. Fuel Processing Technology, 1983. **7**(1): p. 59-70.
 102. Weller, S.W., *Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction*. Energy & Fuels, 1994. **8**(2): p. 415-420.
 103. Ehlers, J.B., P., *Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus kohlestämmigen Matreialien und Katalysatoren zur Verwendung in Hydrierverfahren*, D. Patentamt, Editor: Deutschland.
 104. *Standard Test Method for Boiling Range of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography*. ASTM - D6352 - 04, 2009.
 105. Boril, C., *Bericht A 11901/ U_IR und Raman Spektroskopie am Institut für Elektronenmikroskopie*, 2010: Graz.
 106. Schröttner, H., *REM A11901/U*, 2010, Institut für Elektronenmikroskopie: Graz.
 107. Schröttner, H., *EDX_11901_Bericht*, 2010, Institut für Elektronenmikroskopie: Graz.
 108. Hobisch, J., *GPC Analysen*, 2010, Institut für Chemische Technologie von Materialien Graz.
 109. Elementar-Analysensysteme, *vario Macro CHN Makroelementaranalysator / Bedienungsanleitung*, 2007: Hanau.
 110. Anton-Paar-GmbH, *Bedienungsanleitung DMA 40*.
 111. Tröster, K., *184389*, 2011, ASG Analytik Service Gesellschaft: Neusäss.
 112. Beta-Analytic. 2011 01.04.2011]; Available from: <http://www.radiocarbon.com/accelerator-mass-spectrometry.htm>.
 113. ASTM, *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis1*, 2010.
 114. Beta-Analytic, *Biobased Determination using ASTM-D6888*, 2010: Miami.
 115. Witek, V., *Process Design Data for Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock*, in *AIChE Annual Meeting 2010*: Salt Lake City.
 116. GmbH, E.u.U., *Wärmetechnisches Handbuch*. 3. überarbeitete Ausgabe1986.
 117. *Chemcad Seminar2010*, Wesel: CHEMSTATIONS Deutschlang GmbH.
 118. Pucher, P., *Chemcad Simulation der WPH-Trägerölmischung*, 2010: Grambach.

119. ASTM, *ASTM D86 - 10a Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*.
120. Normung, D.I.f., *DIN 51900: Testing of solid and liquid fuels - Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value - Part 1: Principles, apparatus, methods*, 2000.
121. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 3. korrigierte Auflage, 2001.
122. Westmeier, S., *Teil 7 - Stoffwerte*. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, 1. Auflage, 1986.
123. *Stahlschlüssel*, 2007, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH: Marbach am Neckar.
124. Witek, V., *FLÜSSIGPHASEN-PYROLYSE BIOGENER EDUKTE*, in *Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik* 2010, Technische Universität Graz: Graz.
125. Fragol Schmierstoff GmbH, F., *Wärmeträger Flüssigkeiten*.
126. Norm, E., *Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts*, in *EN 12880:20002000*.
127. Oasmaa, A. and S. Czernik, *Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users*. Energy & Fuels, 1999. **13**(4): p. 914-921.
128. *VDI-Wärmeatlas*. 10. bearbeitete und erweiterte Auflage, 2006.
129. Becker, H.G.O., *Organikum*. Vol. 21. 2000, Weinheim: Wiley.
130. Lin-Vien, D., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic of Frequencies of Organic Molecules* 1991, San Diego: Academic Press.
131. Feiner, R., *Dissertation laufend*, in *Institut für Chemische Verfahrenstechnik*: Graz.

13.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ölpreischart für die Rohölsorte Brent in US Dollar vom 15.02.2010 [12].....	3
Abbildung 2: Aufspaltung des Rohöls nach der atmosphärischen Destillation in der Raffinerie [18]	- 6 -
Abbildung 3: Aufarbeitung des Rückstands der Destillation bei Atmosphären Druck in einer Raffinerie [16]	- 6 -
Abbildung 4: Unitoperations in einer Erdölraffinerie um Raffinationsprodukte zu verarbeiten[19]	- 7 -
Abbildung 5: Verhältnis der H/C Verhältnisses bei diversen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen[26]	- 9 -
Abbildung 6: Hochkondensierte Polyaromaten mit funktionellen Gruppen und Heteroatomen in einem Repräsentationsmodell, die Pfeile markieren "schwache" Bindungen. [26].....	- 10 -
Abbildung 7: ATR-IR von Braunkohle	- 11 -
Abbildung 8: ATR-IR von Steinkohle.....	- 11 -
Abbildung 9: ATR-IR von Anthrazit	- 12 -
Abbildung 10: Verfahrensstammbaum einer Rohkohle-Aufbereitungsanlage. [19]- 13 -	
Abbildung 11: Schema der Erdgas und Erdölaufbereitung für die Gasgewinnung [a) Gas und Gaskondensat, b) Öl und Gas, c) Fackel, d) Gasraffinerie] [28] .	- 15 -
Abbildung 12: Splittung der Biomasse nach Verwendung.....	- 16 -
Abbildung 13: Zellwandschichten einer Nadelholztracheide [41].....	- 19 -
Abbildung 14: Frühholz Querschnitt von Fichtenholz Tracheiden, B in UV Licht bei 254 nm fotografiert [42].....	- 20 -
Abbildung 15: ATR-IR von Holz.....	- 20 -
Abbildung 16: Zellulosepolymer mit reduzierendem Ende und nicht reduzierendem Beginn [47]	- 22 -
Abbildung 17: Struktur der Zellulose in der Ebene [47].....	- 23 -
Abbildung 18: Modell des inneren Aufbaus der Holzzellwand a) Querschnitt, b) Längsschnitt [50]	- 24 -
Abbildung 19 Galactoglucomannan [47]	- 25 -

Abbildung 20: Arabinoglucuronoxylan [47]	- 25 -
Abbildung 21: Arabinogalactan [47]	- 26 -
Abbildung 22: Glucuronoxylan [47]	- 26 -
Abbildung 23: Von links nach rechts Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol [42]	- 27 -
Abbildung 24: Weichholz Lignin Polymermodell. [52]	- 28 -
Abbildung 25: Wechselwirkungen der Einflussfaktoren bei Pyrolyse.....	- 29 -
Abbildung 26: Reaktoren zur Flash-Pyrolyse von Biomasse: a, Reaktor mit stationärer Wirbelschicht, b, Reaktor mit zirkulierender Wirbelschicht, c, d, e, Reaktoren mit ablativer Wirkung, f, Reaktor unter Vakuum, g, Doppelschnecke, M MotorantriebSchematische Darstellung verschiedener Pyrolysetypen nach Kaltschmitt und Meier [63] [64]	- 31 -
Abbildung 27: Ausbeute an flüssigen Produkten bei der Flash-Pyrolyse nach Bridgwater [58]	- 33 -
Abbildung 28: Gas und Biochar Bildung als Funktion der Temperatur. [69]..	- 34 -
Abbildung 29: Gebildete Gasbestandteilen abhängig von der Temperatur. [69] ...	35 -
Abbildung 30: MALDI TOF Spektrum eines Algenpyrolyseöls [71]	- 38 -
Abbildung 31: Infrarot Spektrum von Olivenöl Produktionsrückständen [79]-	39 -
Abbildung 32: Pyrogramm von reiner Zellulose [81]	- 40 -
Abbildung 33: Pyrogramm von Buchenholzlignin [81]	- 40 -
Abbildung 34: Produkte der Sumpfphasenhydrierung [19]	- 43 -
Abbildung 35: Modifizierte Blasensäule für die Sumpfphasenhydrierung mit 142 m ³ Reaktorvolumen [100].....	- 44 -
Abbildung 36: Messungen vom Reaktionsgas, Luft und Prüfgas mit dem Advance Optima	- 52 -
Abbildung 37: Kontinuierlich Bestimmung der Gaskomponenten bei T=350°C-	53 -
Abbildung 38: Chromatogramm der flüchtigen Kohlenwasserstoff-Komponenten des Reaktionsgases; von links nach rechts sind dies; Methan, Ethan, Ethen, Propan, Cyclopropan, Propen, Isobutan, <i>n</i> -Butan, Propadien, Ethin, <i>trans</i> -2-Buten, 1-Buten, Isobutylen, <i>cis</i> -2-Buten, Isopentan, <i>n</i> -Pentan, 1,3-Butadien, 1,2-Butadien, <i>trans</i> -2-Pentane, 2-Methyl-2-buten, 1-Penten, <i>cis</i> -2-Penten	- 54 -

Abbildung 39: Schematische Darstellung einer Flüssigphasenpyrolyse	- 55 -
Abbildung 40: Zugeführte Energie während eines Standardversuchs.....	- 57 -
Abbildung 41: Schematische Darstellung der Berechnung der Wärmekapazität des Reaktionsgases	- 58 -
Abbildung 42: Schematische Darstellung der Berechnung der Wärmekapazität der WPH und des geschleppten Trägeröls.....	- 59 -
Abbildung 43: Siedelinie des simulierten WPH-Trägerölgemischs nach ASTM D 86-10a [119], [118]	- 59 -
Abbildung 44: Schema des Flüssigphasenpyrolyse Reaktors.....	- 62 -
Abbildung 45: Laborreaktor	- 64 -
Abbildung 46: Prozessleitsystem	- 64 -
Abbildung 47: GC-MS Chromatogramm des Trägeröls.....	- 65 -
Abbildung 48: SimDis des Wärmeträgers	- 66 -
Abbildung 49: Protokoll des PLS; dunkelgrün: Trägeröltemperatur, blau: Leistung, rot: Dampfraumtemperatur, hellgrün: Gas l/min	- 68 -
Abbildung 50: Wässrige Produkte (untere schwarze Phase WPH) und Trägerölphase (obere braune Phase) der Flüssigphasenpyrolyse	- 68 -
Abbildung 51: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C	- 71 -
Abbildung 52: Kontinuierliche Gasmessung bei T=350°C	- 72 -
Abbildung 53: ATR-IR Spektrum der WPH	- 75 -
Abbildung 54: Overlay der ATR-IR Spektren von Wasser (rot), WPH (blau) und Holz (pink)	- 76 -
Abbildung 55: Molekulare Zusammensetzung der WPH	- 77 -
Abbildung 56: GPC Messung der WPH	- 79 -
Abbildung 57: Ausschnitt der nicht mit GC-MS bestimmbaren Verbindungen-	80 -
Abbildung 58: ICP-OES Grobscreening der anorganischen Komponenten der WPH	- 80 -
Abbildung 59: Ramanspektrum des festen Rückstands (blau/rot; feste Rückstand, violett; Ruß)	- 83 -
Abbildung 60: AT-IR Spektrum des festen Rückstands verglichen mit einem Braunkohleteerpech (Lignite Tar Pitch).....	- 84 -
	- 167 -

Abbildung 61: Aufnahme eines Längsschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop..... - 85 -

Abbildung 62: Aufnahme eines Querschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop..... - 85 -

Abbildung 63: Vergrößerte Aufnahme eines Querschnitts durch den festen Rückstand mit dem Rasterelektronenmikroskop..... - 86 -

Abbildung 64: Massenbilanz der Pyrolyse von Glucose bei T=350°C..... - 89 -

Abbildung 65: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Glucose . - 89 -

Abbildung 66: Flüssige Produkte der Glucosepyrolyse - 90 -

Abbildung 67: Massenbilanz der Zellulosepyrolyse bei T=350°C - 92 -

Abbildung 68: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz, Glucose und Zellulose - 93 -

Abbildung 69: Flüssige Produkte der Zellulosepyrolyse..... - 94 -

Abbildung 70: Vergleich der flüssigen Produkte von Glucose, Zellulose und Fichtenholz - 95 -

Abbildung 71: PLS Protokoll einer Hemizellulose Flüssigphasenpyrolyse; hellblau im Hintergrund: Temperatur des Trägeröls, grün: Leistung, rot: Temperatur des Dampfraums , dunkelblau: Gasmenge - 96 -

Abbildung 72: Massenbilanz der Hemizellulosepyrolyse bei T=350°C - 97 -

Abbildung 73: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Hemizellulose- 97 -

Abbildung 74: Flüssige Produkte der Hemizellulosepyrolyse - 98 -

Abbildung 75: GC-MS der WPH von Hemizellulose - 99 -

Abbildung 76: Massenbilanz der Ligninpyrolyse bei T=350°C - 100 -

Abbildung 77: Vergleich der Massenbilanzen von Fichtenholz und Lignin ...- 101 -

Abbildung 78: GC-MS der WPH von Lignin T=350°C.....- 102 -

Abbildung 79: Vergleich der Pyrolyse Produkte von Fichtenholz und den seinen Einzelkomponenten- 104 -

Abbildung 80: 5*5*5 mm Würfel im Sieb.....- 106 -

Abbildung 81: Massenbilanz von acht Versuchen mit vier verschiedenen Korngrößen- 107 -

Abbildung 82: Vergleich der flüssigen Komponenten der verschiedenen Korngrößen- 108 -

Abbildung 83: Vergleich der Bildung des Reaktionswassers bei verschiedenen Korngrößen- 109 -

Abbildung 84: GPC Messung der minimalen und maximalen untersuchten Korngröße (rot: 10*10*10 mm; schwarz: <630 µm).....- 109 -

Abbildung 85: EDX Messung durch den Querschnitt des festen Rückstands in einem Würfel- 110 -

Abbildung 86: Produkte der Flüssigphasenpyrolyse bei verschiedenen Temperaturen.....- 111 -

Abbildung 87: Vergleich der flüssigen Komponenten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen- 112 -

Abbildung 88: Gebildetes Reaktionswasser zwischen 350 und 390°C.....- 113 -

Abbildung 89: GPC Messung der WPH bei minimaler und maximaler Temperatur (rot: 350°C; schwarz: 390°C).....- 113 -

Abbildung 90: Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands.....- 114 -

Abbildung 91: Versuchsaufbau zur Bestimmung der flüssigen Produkte- 116 -

Abbildung 92: Trägerölauftrag aus dem Reaktor ohne Biomassezugabe- 117 -

Abbildung 93: Austrag flüssiger Produkte während der Flüssigphasenpyrolyse ...- 117 -

Abbildung 94: Charakteristische Kinetik einer Massenänderung der Flüssigproduktphase der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz- 118 -

Abbildung 95: Bestimmung der Reaktionsordnung mit Table Curve; erste und zweite Ordnung- 119 -

Abbildung 96: Bestimmung der Reaktionsordnung mit Table Curve; erste Ordnung.....- 120 -

Abbildung 97: Produktbildungsphasen bei der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse- 121 -

Abbildung 98: Vergleich der Anfangsphasen der Flüssigphasenpyrolyse- 122 -

Abbildung 99: Kinetik der flüssigen Produkte bei verschiedenen Korngrößen- 123 -

Abbildung 100: Exponentielle Produktbildungsphase.....- 124 -

Abbildung 101: Versuchsaufbau für die Untersuchung von Feststoffreaktionen ...	125 -
Abbildung 102: Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands der Biomasse abhängig von der Pyrolysedauer	126 -
Abbildung 103: Verhalten der flüssigen Produkte und des festen Rückstands während der Flüssigphasenpyrolyse	126 -
Abbildung 104: Fotos der Querschnitte der pyrolysierten Partikel bei 350°C-	127 -
Abbildung 105: Fotos der Querschnitte der pyrolysierten Partikel bei 350°C-	128 -
Abbildung 106: EDX Messung gegen die Faserrichtung der Partikel in Abbildung 104-2 mit einer Pyrolysezeit von 20 s	129 -
Abbildung 107: Zeitaufgelöste EDX Messungen in den Partikeln.....	130 -
Abbildung 108: ATR-IR von Fichtenholz.....	131 -
Abbildung 109: ATR-IR-Spektren des Zentrums der Partikel mit einer Pyrolysezeit von 0-200 s	132 -
Abbildung 110: ATR-IR-Spektren des Zentrums der Partikel mit einer Pyrolysezeit von 400-1800 s	133 -
Abbildung 111: ATR-Absorption der C-O Streckschwingung	134 -
Abbildung 112: Holz im REM.....	135 -
Abbildung 113: Partikel nach 20 s Pyrolyse	136 -
Abbildung 114: Partikel nach 200 s Pyrolyse.....	136 -
Abbildung 115: Partikel nach 400 s Pyrolyse.....	137 -
Abbildung 116: Partikel nach 1800 s Pyrolyse	137 -
Abbildung 117: Fasern während der Pyrolyse nach 200 s	138 -
Abbildung 118: Zellulosefibrille	139 -
Abbildung 119: Trägerölbilanz T=350°C.....	140 -
Abbildung 120: Siedelinien des frischen und im Reaktor verbliebenen Trägeröls -	141 -
Abbildung 121: Siedelinie des geschleppten Trägeröls.....	142 -
Abbildung 122: GC-SimDis Chromatogramm des geschleppten Trägeröls	142 -
	- 170 -

Abbildung 123: Zoom in die Sim-Dis des Chromatogramms aus Abbildung 122	- 143 -
Abbildung 124: Degradationsprodukte in Abhängigkeit der thermischen Belastung des Trägeröls	- 144 -
Abbildung 125: Vergleich der Degradationsprodukte und der flüssigen CHO-Produkte abhängig von der Temperatur	- 145 -
Abbildung 126: Arrhenius Diagramm für die Bildung der Degradationsprodukte ..	- 146 -
Abbildung 127: Transfer der biogenen Substanzen in das Trägeröl pro eingesetzter Biomasse	- 147 -
Abbildung 128: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs	- 148 -
Abbildung 129: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C	- 149 -
Abbildung 130: Fester Rückstand der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei T=350°C, aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop	- 150 -
Abbildung 131: Gasanalyse.....	- 176 -
Abbildung 132: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse.....	- 179 -
Abbildung 133: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse.....	- 179 -
Abbildung 134: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse.....	- 180 -
Abbildung 135: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse.....	- 180 -
Abbildung 136: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse	- 181 -
Abbildung 137: Bruchstücke von Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse	- 181 -
Abbildung 138: Fichtenholz	- 182 -
Abbildung 139: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse	- 182 -

13.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aufteilung der Erdölreserven weltweit [11]	- 4 -
Tabelle 2: Zusammensetzung regional unterschiedlicher Ölsorten [16]	- 5 -
Tabelle 3: Aufteilung der gesicherten Vorkommen von Kohle in [w%] nach Regionen [16]	- 8 -
Tabelle 4: Kohlebrennstoffe geordnet nach dem Brennwert. [25]	- 9 -
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung von Erdgas [27]	- 14 -
Tabelle 6: Geschätzte Jahresproduktion von pflanzlichen Fetten im Jahr 2003-04 [29]	- 16 -
Tabelle 7: Makromolekulare Inhaltstoffe von Fichtenholz [39]	- 18 -
Tabelle 8: Bindungstypen im ATR-IR von Holz	- 21 -
Tabelle 9: Elementanalyse des eingesetzten Fichtenholzes	- 21 -
Tabelle 10: Brennwert der eingesetzten Biomasse	- 21 -
Tabelle 11: Elementanalyse der verwendeten Zellulose	- 23 -
Tabelle 12: Laub- und Nadelholzhemizellulosen [47]	- 24 -
Tabelle 13: Elementanalyse des verwendeten Xylan aus Birkenholz	- 27 -
Tabelle 14: Elementaranalyse des Kraftlignins	- 28 -
Tabelle 15: Pyrolyseprozesse und ihre variablen Parameter nach Huber [65]-	32
-	-
Tabelle 16: Zusammensetzung von Biocrudeoil nach den Elementen	- 36 -
Tabelle 17: Physikalisch Chemische Eigenschaften von Biocrudeoil	- 37 -
Tabelle 18: GC-MS Konfiguration	- 45 -
Tabelle 19: Kalibrierte Substanzen	- 46 -
Tabelle 20: GC Konfiguration	- 47 -
Tabelle 21: GC Konfiguration	- 47 -
Tabelle 22: ATR-IR Spektroskop	- 48 -
Tabelle 23: Raman Mikroskop	- 48 -
Tabelle 24: GPC Aufbau	- 50 -

Tabelle 25: Versuchsaufbau für die potentiometrische Säure-Basen Titration-	51
-	
Tabelle 26: Titrationsgerät für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer	51
Tabelle 27: Energieeintrag bei stationärem Betrieb.....	57
Tabelle 28: Elementare Zusammensetzung des Trägeröls	65
Tabelle 29: Wärmeleitfähigkeit eines Trägeröls [125].....	66
Tabelle 30: Spezifische Wärmekapazität eines Trägeröls [125]	67
Tabelle 31: Gaszusammensetzung nach DIN 51666 durchgeführt von ASG ...	72
Tabelle 32: Berechneter Brennwert der nicht kondensierbaren Gase	73
Tabelle 33: Vergleich von Biocrudeoil mit den flüssigen Produkten der Flüssigphasenpyrolyse	73
Tabelle 34: Vergleich von Biocrudeoil mit den flüssigen CHO-Produkten der Flüssigphasenpyrolyse	74
Tabelle 35: Wassergehalt und Stoffdaten von Biocrudeoil und der WPH	74
Tabelle 36: Quantifizierte flüssige CHO-Produkte pro kg Biomasse.....	78
Tabelle 37: ICP-OES Analyse der WPH.....	81
Tabelle 38: Brennwert der WPH	81
Tabelle 39: Elementaranalyse des gebildeten festen Rückstands.....	82
Tabelle 40: ICP-OES Elementaranalyse des festen Rückstands.....	82
Tabelle 41: Brennwert des festen Rückstands	82
Tabelle 42: Banden des ATR-IR Spektrums.....	84
Tabelle 43: Vergleich der gemessenen und berechneten Brennwerte	87
Tabelle 44: Standardbildungsenthalpie der Edukte und Produkte	87
Tabelle 45: Zugeführte Energie während der Flüssigphasenpyrolyse mit Fichtenholz und eines Blindversuchs	88
Tabelle 46: Energiebilanz der Flüssigphasenpyrolyse.....	88
Tabelle 47: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz und Glucose	90
Tabelle 48: WPH-Hauptkomponenten der Glucosepyrolyse pro Liter WPH ...	91
Tabelle 49: Fester Rückstand von Glucose und Fichtenholz	92

Tabelle 50: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz, Glucose und Zellulose...-
94 -

Tabelle 51: Festen Rückstand von Fichtenholz, Glucose und Zellulose - 95 -

Tabelle 52: Elementaranalyse der WPH von Fichtenholz und Hemizellulose . - 98 -

Tabelle 53: Fester Rückstand von Fichtenholz und Hemizellulose - 99 -

Tabelle 54: Flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz und
Kraftlignin bei T=350°C- 101 -

Tabelle 55: Identifizierte Verbindungen in der WPH des Lignins- 102 -

Tabelle 56: Fester Rückstand von Fichtenholz und Lignin- 103 -

Tabelle 57: Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands- 110 -

Tabelle 58: Bindungstypen und die korrespondierenden Absorptionsbereiche
[129], [130]- 131 -

Tabelle 59: Temperatureinfluss auf die Produktbildung- 151 -

13.6 Externe Analysenberichte

¹⁴C-Analysen

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation # 59423

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

Summary of Results : Biobased Determination using ASTM-D6866-10

Submitter: Mr. Nikolaus Schwaiger	Date Received	September 2, 2010
Company: Graz University of Technology, TVTUT	Date Reported	September 8, 2010

Laboratory Number	Submitter Label	Material	ASTM-D6866 Method	Mean Biobased Result*
Beta-283867	nc_23 F2	Biobased Liquid	METHOD-B	1%
Beta-283868	nc_23 Biochar	Biobased Solid	METHOD-B	100%
Beta-283869	nc_23 TOEL	Biobased Liquid	METHOD-B	0%

Lab Number	pMC +/- 1 rsd	Atmospheric conversion
Beta-283867	1.4 +/- 0.0 pMC	1.055
Beta-283868	106.8 +/- 0.4 pMC	1.055
Beta-283869	0.4 +/- 0.0 pMC	1.055

* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples received as CO₂ (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

Gasanalysen

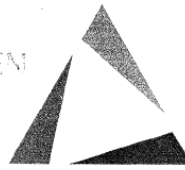
ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trentiner Ring 30 • 86356 Neusäss

Lignosol Technologie GmbH & Co. KG
Parkring 18
A-8074 Grambach

EINGEGANGEN

am 22 Juli 2010

Kunde

**ASG****Analytik-Service
Gesellschaft**

Ihr Zeichen : PPU
Ihr Auftrag :
Ihr Auftrag vom : 16.07.2010
Eingegangen am : 19.07.2010
Probenahme : Kunde
Prüfbericht vom : 19.07.2010
Seite : 1 von 1
Beginn d. Prüfung(en) : 19.07.2010
Ende d. Prüfung(en) : 19.07.2010

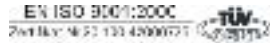
— Prüfbericht : 184389

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
Gasprobe LIG NC61 (11:28)	174285	Wasserstoff	GC-FID/WLD	0,55	% (V/V)
		Methan	GC-FID/WLD	2,38	% (V/V)
		Ethan	GC-FID/WLD	0,37	% (V/V)
		Kohlendioxid	GC-FID/WLD	46,1	% (V/V)
		Ethen	GC-FID/WLD	0,23	% (V/V)
		Propan	GC-FID/WLD	0,22	% (V/V)
		Propen	GC-FID/WLD	0,23	% (V/V)
		Propadien	GC-FID/WLD	0,18	% (V/V)
		Sauerstoff	GC-FID/WLD	2,29	% (V/V)
		Stickstoff	GC-FID/WLD	13,6	% (V/V)
		Kohlenmonoxid	GC-FID/WLD	33,0	% (V/V)
		KW größer C6	GC-FID/WLD	0,48	% (V/V)

Dr. K. Tröster (Laborleiter)

Abbildung 131: Gasanalyse

REM und EDX Analysen



A11901 - REM/EDX-Untersuchung an „Holzwürfel“ Graz, den 05.05.2010

Auftraggeber: Institut für Thermische Verfahrenstechnik
und Umwelttechnik
Technische Universität Graz
Inffeldgasse 25/C/II
A-8010 Graz

z.H.: **DI Nikolaus Schwaiger**

Auftragsnummer: A11901/U

Proben: „Holzwürfel“
Probeneingang: 23.04.10

Probenpräparation: Für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden mit einer Rasierklinge Längs- und Querschnitte durch die Holzwürfel hergestellt. Für die Aufnahmen im Hochauflösungsrasterelektronenmikroskop wurden die Proben mit Au/Pd besputtert.

Untersuchungsmethode: SEM: ZEISS DSM982 Gemini

Untersuchungsergebnis:

Alle REM-Aufnahmen wurden mit einer Anregungsenergie von 5keV aufgenommen.

SE - (Sekundär-Elektronen) Abbildungen zeigen Topographiekontrast

RE - (Rückstreu-Elektronen) Abbildungen zeigen Materialkontrast

Bei Fragen, Ergänzungswünschen oder zukünftigen Untersuchungsvorhaben stehe ich Ihnen jederzeit gerne als Ansprechpartner zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. Scherker'. The signature is stylized with a large, sweeping underline that extends to the right.

imi-zfe.at

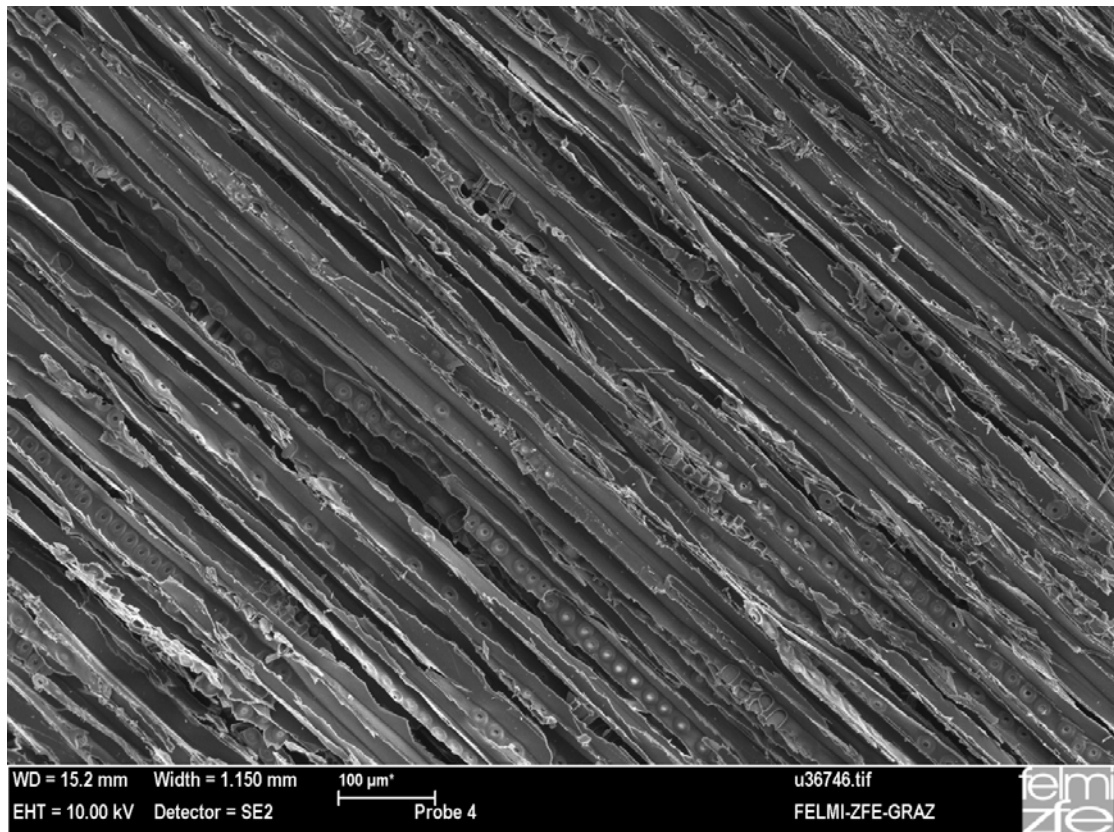


Abbildung 132: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse

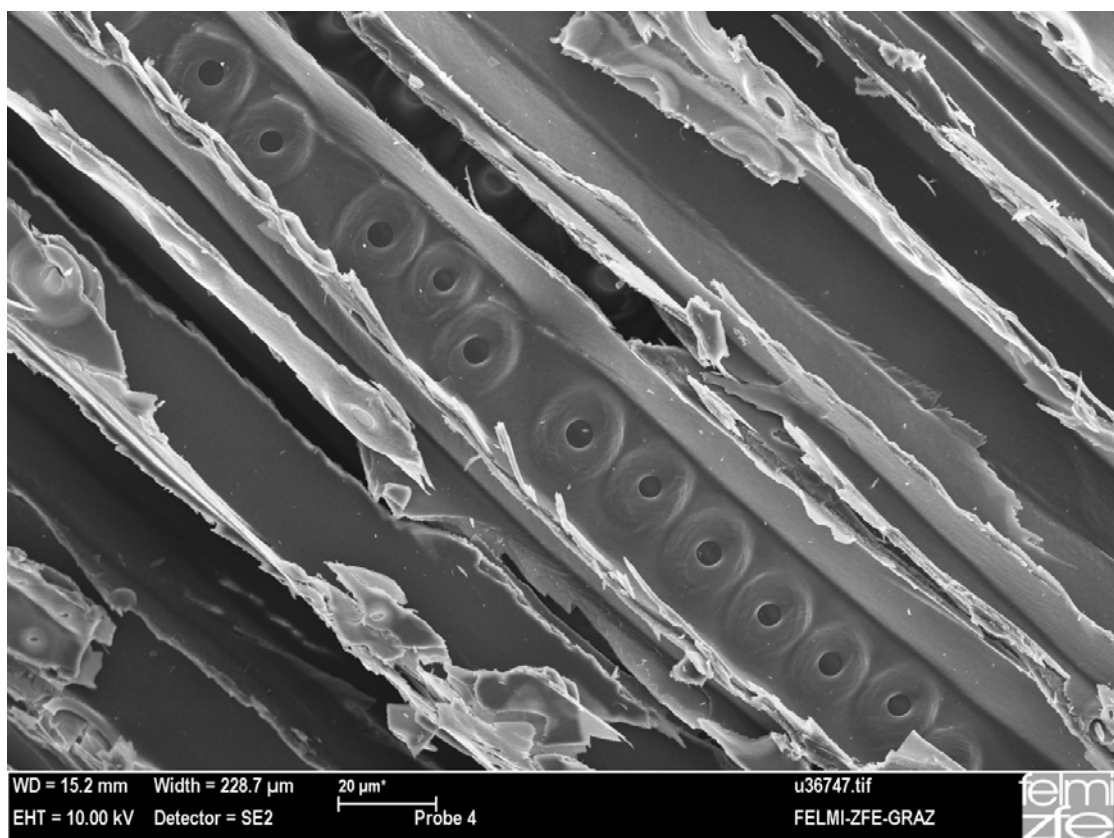


Abbildung 133: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse

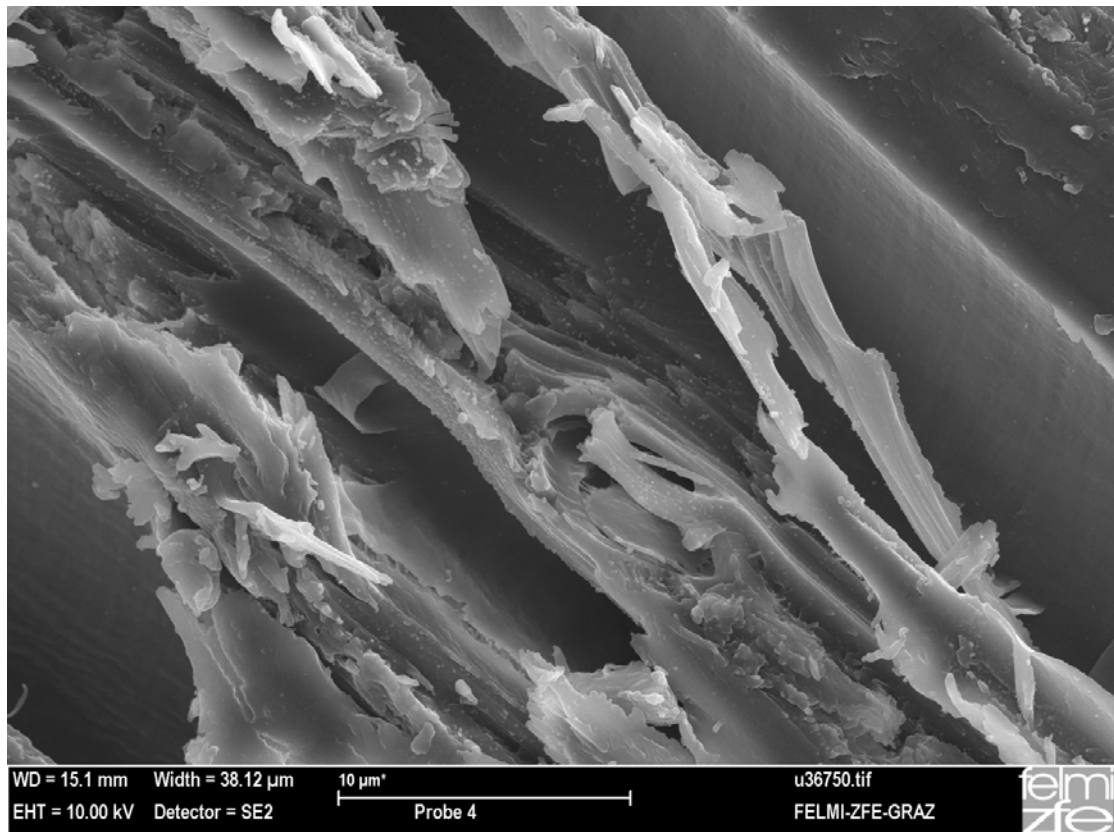


Abbildung 134: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse

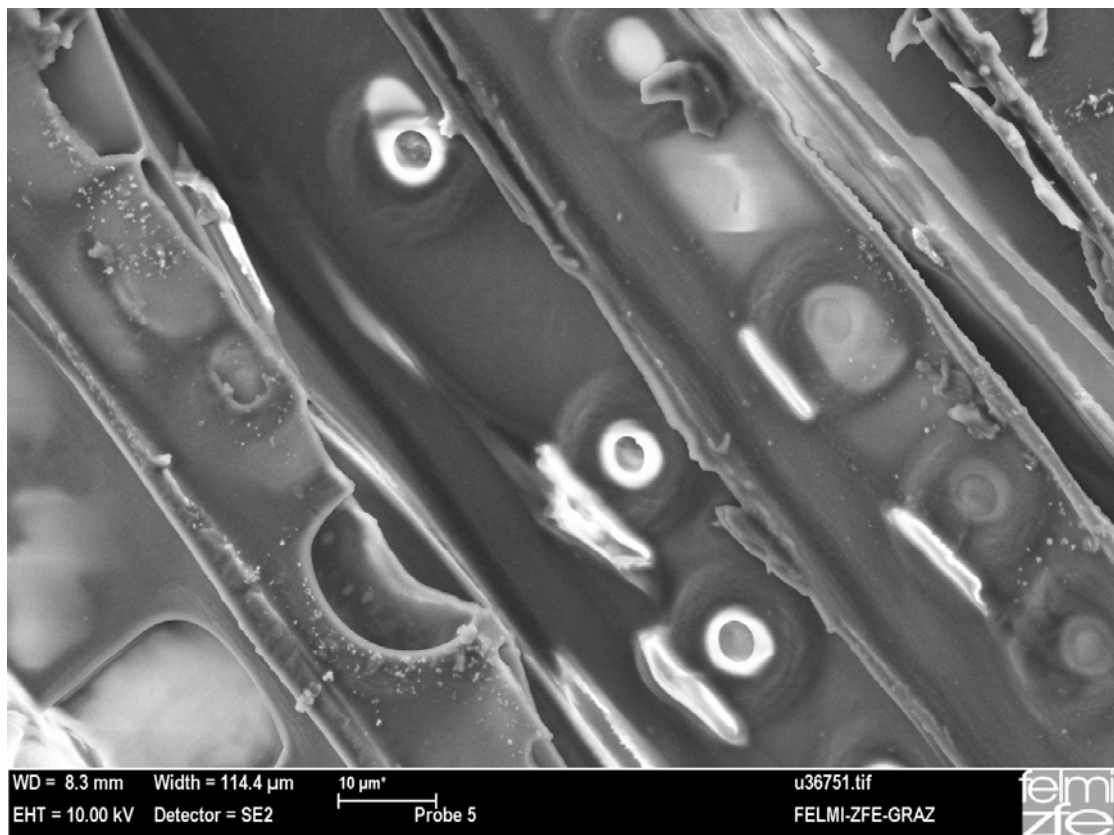


Abbildung 135: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 200 s Pyrolyse

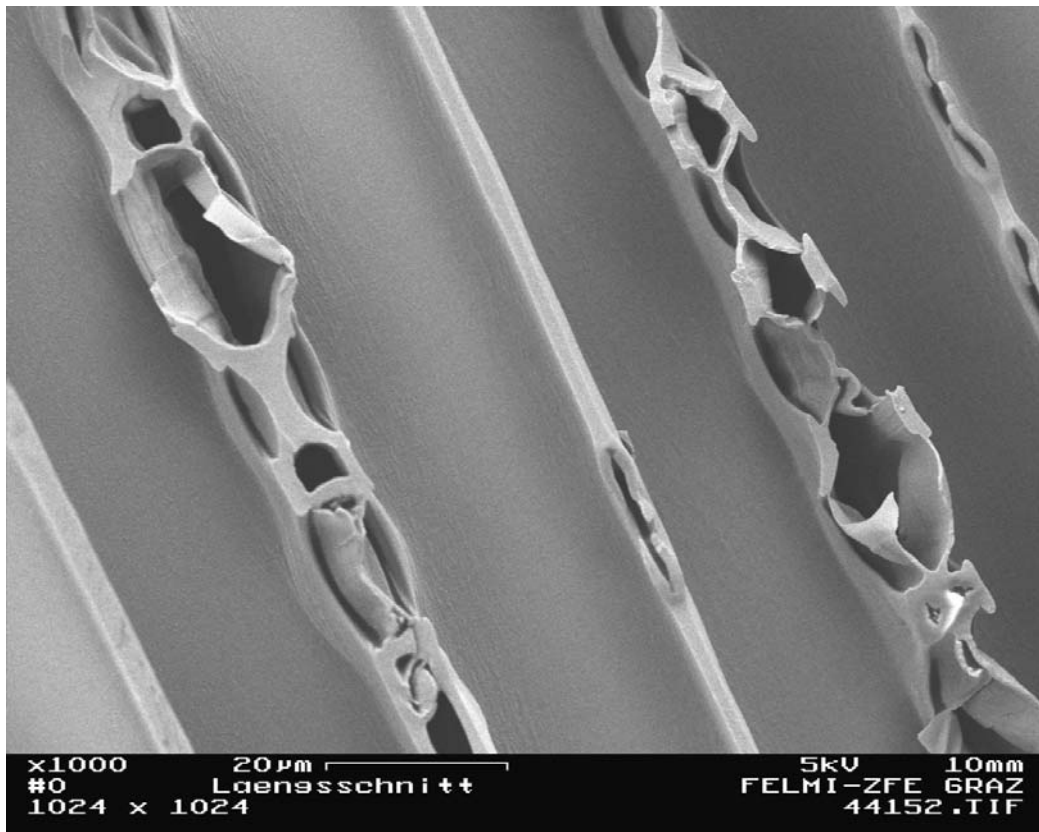


Abbildung 136: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse

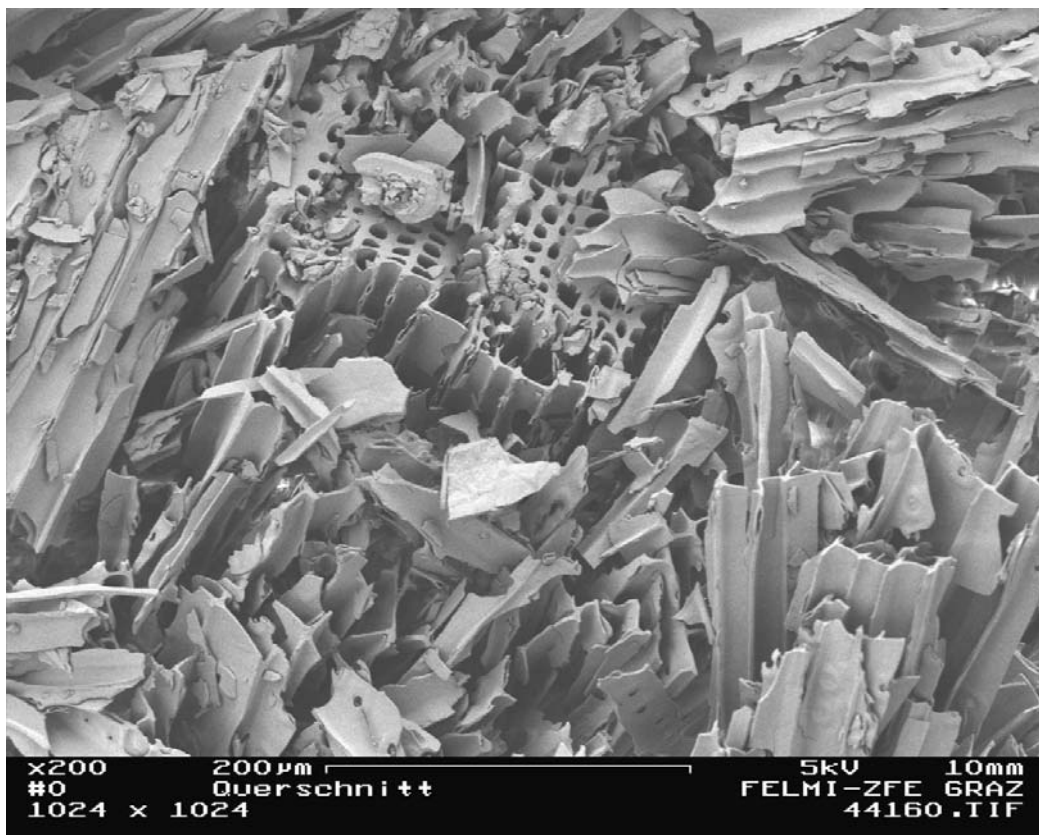


Abbildung 137: Bruchstücke von Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse

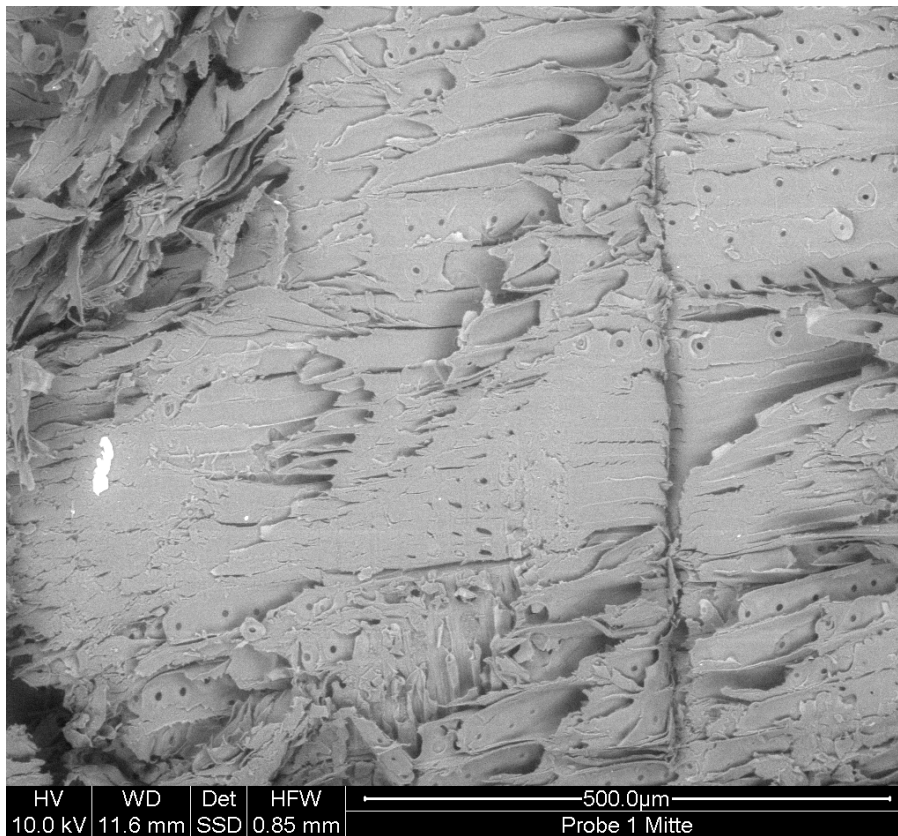


Abbildung 138: Fichtenholz

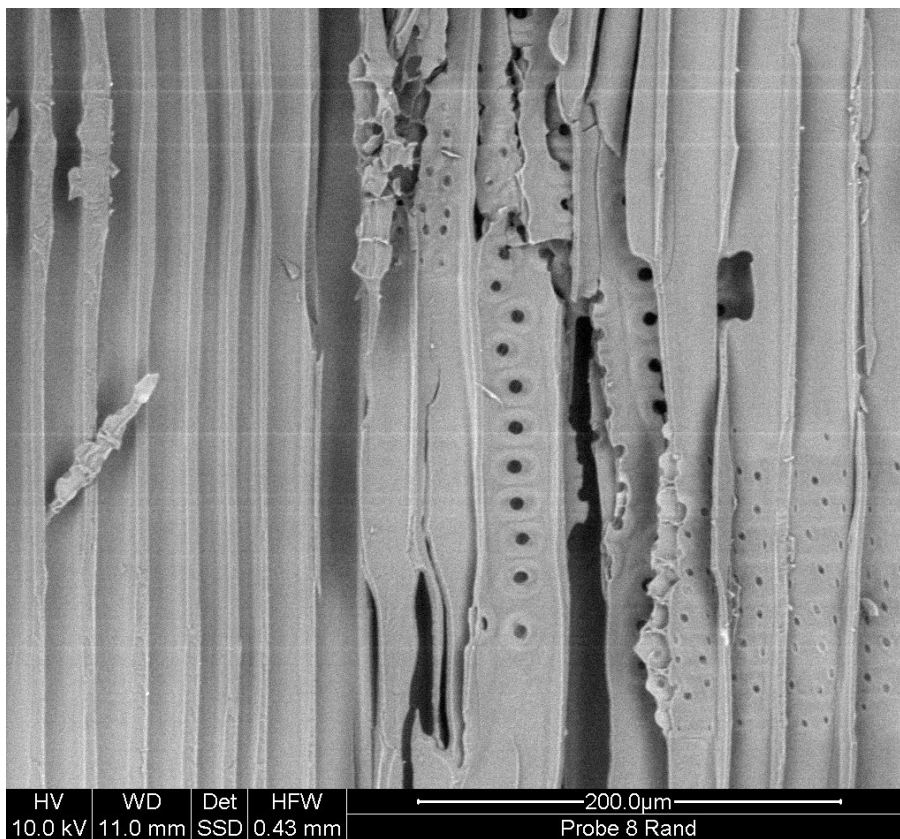
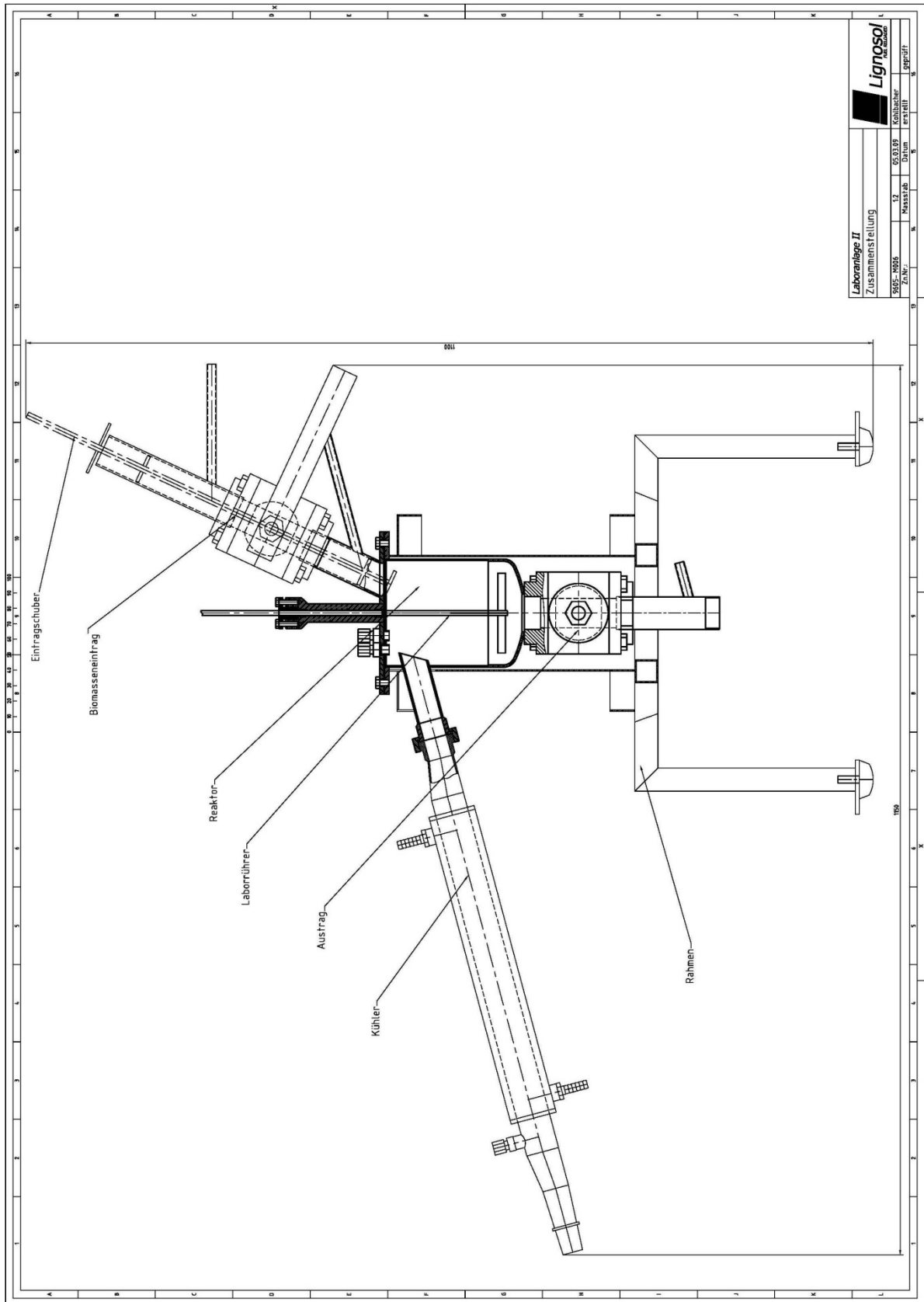
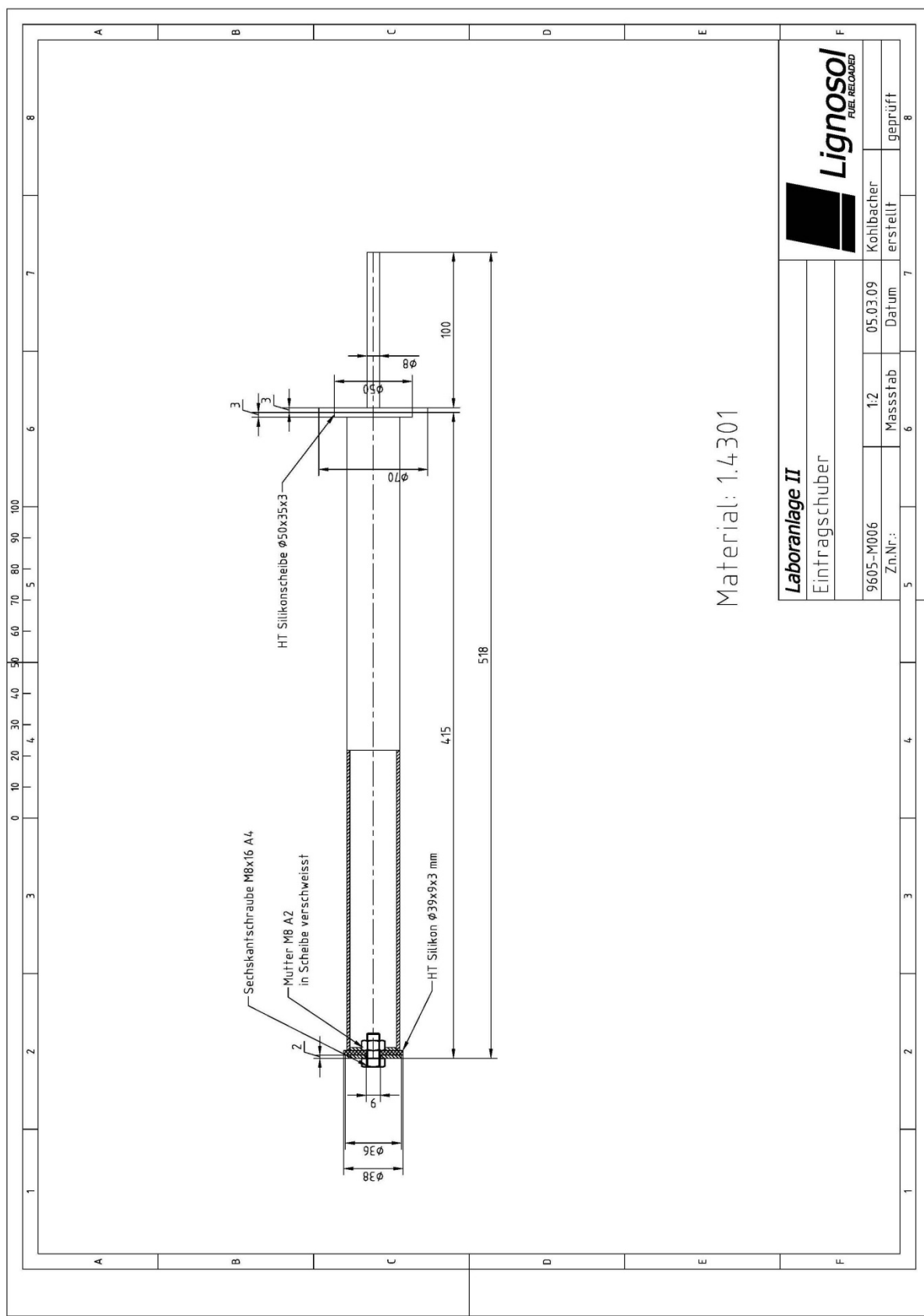


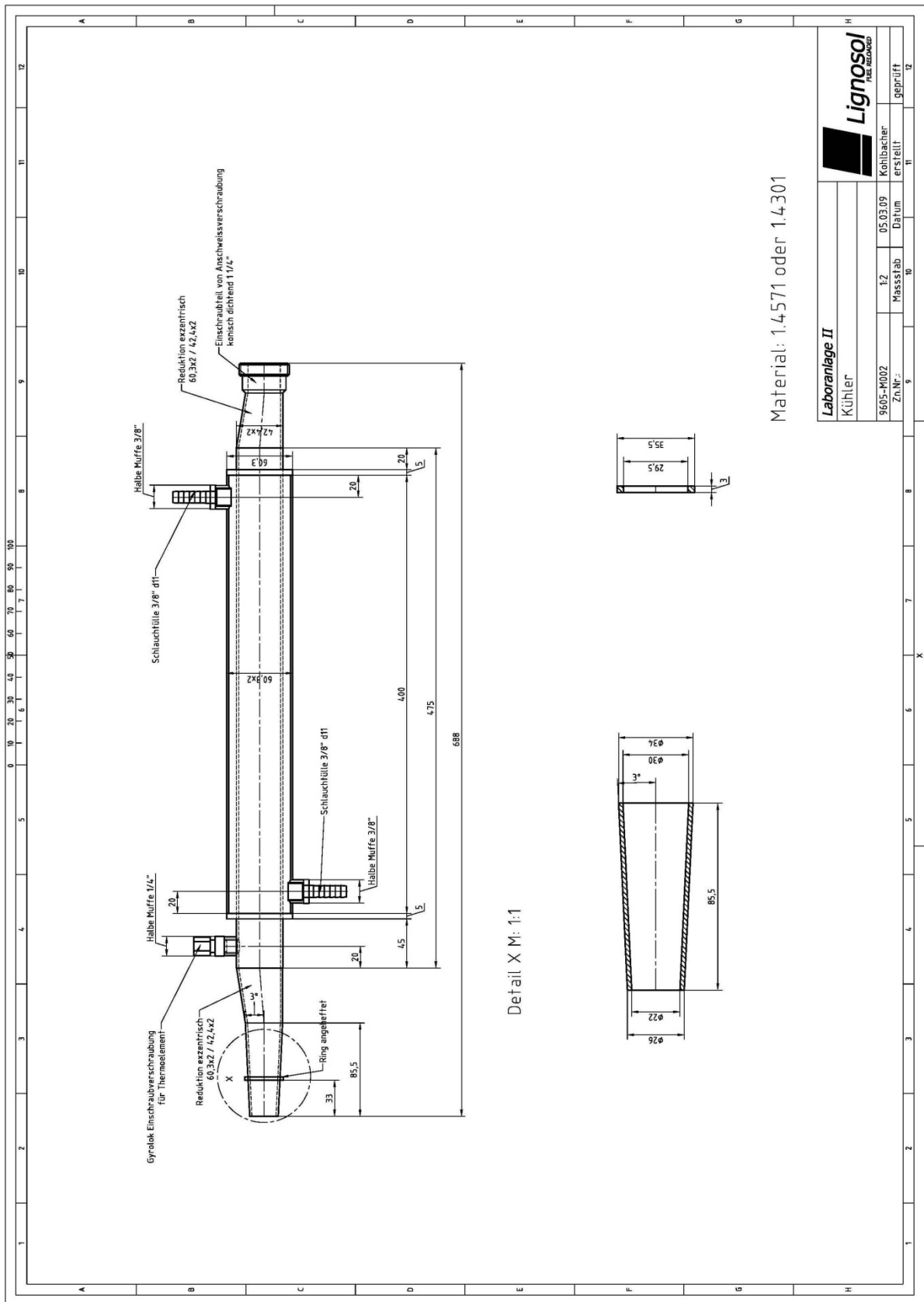
Abbildung 139: Längsschnitt durch Fichtenholz nach 1800 s Pyrolyse

13.7 Reaktorkonstruktionszeichnungen





Laboranlage II		Lignosol FUEL RECORDED	
Eintragschuber		Kohlbacher erstellt	geprüft
9605-M006	1:2	05.03.09	
Zn.Nr.:	Massstab	Datum	
5	6	7	8



Material: 1.4571 oder 1.4301

Detail X M: 1:1

Laboranlage II		Lignosol <small>LABORGERÄTE</small>	
Kühler		Kühlbacher	
3605-M002	1:2	05.03.09	Datum
Zn.Nr.:	Massstab	erschellt	geprüft
9	10	11	12

