

Temperatureinfluss und Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Klaus Schlackl, BSc

Graz, November 2016



Klaus Schlackl, BSc

Temperatureinfluss und Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, November 2016

Danksagung

Ich möchte die sich bietende Gelegenheit ergreifen um mich bei all jenen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Beginnen möchte ich bei meinem Betreuer Nikolaus Schwaiger, der stets die Contenance behielt und mir trotz des einen oder anderen Rückschlags während des Projektes, stets sein Vertrauen aussprach.

Weiters fühle ich mich zu Dank an Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing, Dr.techn. Matthäus Siebenhofer verpflichtet. Er stand immer dann fachlich kompetent zur Seite, wenn die Ratlosigkeit in den schier endlosen Weiten der Reaktionstechnik überhand zu gewinnen schien.

Ihnen beiden habe ich zu verdanken, dass diese Arbeit überhaupt erst möglich wurde und ich während der gesamten Arbeit stets Spaß und Freude an der Forschung verspürt habe.

Weiters möchte ich mich beim gesamten Team des ICVT bedanken, welches stets mit fachlicher Kompetenz und helfender Hand zur Seite stand.

Außerordentlich großer Dank gebührt der definitiv besten BIERO-Gruppe der Welt. Danke Anna Mauerhofer, Elisabeth Dirninger, Julia Außerleitner, Klara Treusch, Dominik Heinrich, Manuel Menapace, Manuel Tandl und Thomas Pichler für hilfreiche Denkanstöße, aufmunternde Worte, die unterhaltsamen Stunden im Büro und natürlich für die unzähligen Nachtschichtstunden, die für diese Arbeit unerlässlich waren.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Masterarbeitskollegen Roland Nagl, für eine stets konstruktive Zusammenarbeit, bedanken.

Ein großes Dankeschön an Andrea Rollet und Michael Schadler, die mir den Umgang mit dem Reaktor lehrten und auf deren gut sortierter Datenbasis ein Aufbau problemlos möglich war.

Last but not least, möchte ich mich bei allen Freunden, Freundinnen und all jenen, die mich auf diesem Weg begleitet haben bedanken, sowie meinen Eltern Maria und Franz und meinem Bruder Andreas für die unermessliche große Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung danken.

Wir alle sind Passagiere an Bord des Schiffes Erde, und wir dürfen nicht zulassen, dass es zerstört wird. Eine zweite Arche Noah wird es nicht geben.

Michail Gorbatschow

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

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

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Auf Grund der mannigfaltigen Art und großer Verfügbarkeit wird lignocellulosebasierte Biomasse als ein vielversprechender Rohstoff für die Herstellung von Biotreibstoffen der zweiten Generation angesehen. Um aus diesem Rohstoff ökonomisch und ökologisch effizient Treibstoff herstellen zu können, ist es notwendig einen möglichst großen Teil des eingesetzten biogenen Kohlenstoffs in Treibstoffkomponenten überzuführen. Die Flüssigphasenpyrolyse transferiert ca. 21 w% des eingesetzten Kohlenstoffs in treibstoffähnliche Komponenten, welche durch Destillation vom Trägermedium getrennt und anschließender Hydrierung zu Treibstoffen aufgewertet werden. 20 w% des eingesetzten Kohlenstoffs werden in Pyrolyseöl (PYO) umgeformt. Dieses polare, saure und wasserreiche Pyrolyseöl gilt es aufzuwerten, um den Gesamtkohlenstofftransfer von Biomasse in die Treibstofffraktion zu erhöhen. Dieser Upgradeprozess wird durch Hydrodeoxygenierung (HDO) erreicht. Basierend auf HDO Experimente in Batchreaktoren wurde im September 2015 ein kontinuierlich betriebener Rohrreaktor im Labormaßstab in Betrieb genommen.

Unter Verwendung des Rohrreaktors wird der Einfluss der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit auf die HDO von Pyrolyseöl ermittelt. Es werden Temperaturen zwischen 350°C und 400°C und Raumgeschwindigkeiten zwischen $LHSV=0,5 \text{ h}^{-1}$ und $LHSV=3 \text{ h}^{-1}$ untersucht. Als Katalysator dient ein oxydischer $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, der vor dem Experiment sulfidisiert wird.

Für die Auswertung der Ergebnisse wird auf eine umfangreiche Analytik zurückgegriffen, um möglichst viele Einflussparameter in Betracht ziehen zu können. Die Ergebnisse zeigen, dass ca. 50% des im Pyrolyseöl enthaltenen Kohlenstoffs in Treibstoffkomponenten umgesetzt werden können. Die gesamten gewonnenen Treibstoffe der durchgeführten Experimente erfüllen die Norm für Dieseltreibstoff vollkommen, bzw. mit geringen Abweichungen. Die Katalysatordeaktivierung mit steigender Versuchszeit ist ein anhaltendes Problem, welches es als nächstes zu lösen gilt.

Zusätzlich zum experimentellen Teil werden sowohl die Reaktionsenthalpie, als auch die Reaktionskinetik unter Annahme von Randbedingungen abgeschätzt. Die Bildung von Propylcyclohexan aus PYO kann mit einer Überlagerung einer isothermen Reaktion erster und zweiter Ordnung beschrieben werden.

Abstract

Lignocellulosic biomass is a promising energy source. On the one hand, it does not compete with the food supply chain and on the other hand, it is sufficiently available. Due to economic and ecological reasons, it is necessary to gain a high conversion rate of biogenous carbon from the feedstock into the fuel during production.

Liquid Phase Pyrolysis transfers approximately 21 w% of the biogenous carbon into the nonpolar components and so it is directly converted to fuel-like liquids. 20 w% of the carbon is transferred to a polar, acidic pyrolysis oil with a water content up to 60w%. In order to transform pyrolysis oil into fuel, it has to be upgraded. Hydrodeoxygenation (HDO) is performed as an upgrading process. Referring to experiments with a lab-scale batch reactor a continuous plug-flow reactor was designed and first experiments were done in autumn 2015.

According to these first experiments the influence of reaction temperature and retention time are studied in detail. Experiments are done at temperatures between 350°C and 400°C. The liquid hourly space velocity (LHSV) is varied in the range of $LHSV=0,5 \text{ h}^{-1}$ to $LHSV=3 \text{ h}^{-1}$. A CoMo/Al₂O₃ catalyst was used in its sulfidised form.

It is possible to transfer roughly 50 w% of the biogenous carbon from the feedstock to fuel components. Nearly all organic products achieve the fuel standards according EN 590. Nevertheless, catalyst aging during the experiments is a big issue, which has to be dealt with in upcoming experiments.

Additional to the experimental part of this thesis the reaction kinetics and the reaction enthalpy are estimated. The formation of Propylcyclohexane out of PYO can be described as an isothermal chemical reaction, which combines first and second order.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Energieträger Holz	3
2.1.1	Zellulose	4
2.1.2	Hemicellulose	4
2.1.3	Lignin	5
2.2	Pyrolyse	7
2.3	BiomassPyrolysisRefinery (BPR)	8
2.4	BioCRACK Flüssigphasen-Pyrolyseöl (FPP-Öl) als Wertstoff	9
3	Verwendung und Upgradeverfahren verschiedener Pyrolyseöle	11
3.1	Stoffliche Verwertung	12
3.2	Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl	13
3.3	Elektro-Chemisches Upgraden / Stabilisieren	15
3.4	Mischen mit anderen Treibstoffkomponenten	16
3.5	Verwendung in einer Brennstoffzelle	16
4	Analytik	17
4.1	Säurezahlbestimmung	18
4.2	Dichte- und Viskositätsbestimmung	18
4.3	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)	19
4.4	Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes (TOC)	20
4.5	Elementaranalyse	21
4.6	Bestimmung des Wassergehaltes	21
4.7	SimDis	22
4.8	Bestimmung der bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte	23
4.9	Brennwertbestimmung	23
4.10	Analyse der höheren gasförmigen KW	24
5	Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl	25
5.1	Katalysator	25
5.2	Spezifizierung der Einsatzstoffe und Produktströme	25
5.2.1	Einsatzströme	25
5.2.2	Produktströme	26
5.3	Versuchsaufbau	27
5.4	Versuchsvorbereitung	29
5.4.1	Katalysator mahlen	29

5.4.2	Reaktor mit Katalysator befüllen	30
5.4.3	Sulfidieren des Katalysators	31
5.5	Versuchsablauf	32
6	Verweilzeitberechnung	34
6.1	Definition der charakteristischen Verweilzeit.....	34
6.2	Abschätzung einer tatsächlichen Verweilzeit	34
7	Versuchsbewertung	37
7.1	Massenbilanz.....	37
7.2	Kohlenstoffverteilung	39
7.3	Hydrierrate	40
7.4	Produktausbeute.....	41
7.5	H/C-Verhältnis	41
7.6	Wassergehalt.....	42
7.7	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase.....	43
7.8	Dichte und Viskosität	44
7.9	SimDis	44
7.9.1	Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase	45
7.10	Heizwert.....	46
7.11	Abschätzung der Reaktionsenthalpie	47
7.12	Analyse der Gasphase	48
7.13	Zusammenfassung des Versuchs VZV1	50
8	Temperaturvariation	52
8.1	Produktverteilung.....	53
8.2	Hydrierrate	54
8.3	Produkteigenschaften	54
8.3.1	H/C Verhältnis.....	54
8.3.2	Dichte	55
8.3.3	Viskosität.....	56
8.3.4	Heizwert	56
8.3.5	Wasserwert	57
8.3.6	Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphase.....	58
8.3.7	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase	59
8.3.8	SimDis.....	60
8.3.9	Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase	60
8.3.10	Decarboxylierungsrate	61
8.4	Coking.....	62
8.5	Diskussion des Temperatureinflusses bei der HDO	63
9	Variation der Raumgeschwindigkeit	64

9.1	Produktverteilung.....	65
9.2	Hydrierrate	66
9.3	Produkteigenschaften	66
9.3.1	H/C-Verhältnis.....	67
9.3.2	Dichte der organischen Produktphase	67
9.3.3	Viskosität der organischen Produktphase	68
9.3.4	Heizwert	69
9.3.5	Wasserwert	69
9.3.6	Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphase.....	70
9.3.7	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase	71
9.3.8	SimDis.....	71
9.3.9	Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase	72
9.3.10	Decarboxylierungsrate	73
9.4	Coking.....	74
9.5	Diskussion des Verweilzeiteinflusses auf die HDO	75
10	Reaktionskinetische Analyse der HDO anhand von Propylcyclohexan	77
10.1	Isotherme Reaktion erster und zweiter Ordnung	79
10.2	Adiabate Reaktion erster und zweiter Ordnung	81
10.3	Modell zur Überlagerung erster und zweiter Ordnung	83
10.4	Zusammenfassung der reaktionskinetischen Analyse	85
11	Zusammenfassung und Ausblick	86
12	Anhang.....	87
12.1	Literaturverzeichnis.....	87
12.2	Abbildungsverzeichnis	90
12.3	Tabellenverzeichnis	92
12.4	Externer Analysenbericht.....	93

Kurzschreibweise

atro	absolut trocken
BC-FPP	bioCrack Flüssigphasenpyrolyseöl
CoMo/Al ₂ O ₃	Kobalt Molybdän Katalysator auf Aluminiumoxyd als Träger
DTBDS	Ditertiärbutyldisulfid
SP	Schnelle Pyrolyse
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDO/HC	Hydrodeoxygenierung/Hydrocracking
H/C-Verhältnis	Molares Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnis
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
IC	anorganischer Kohlenstoffgehalt
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
MFC	MassFlowController (Gasdurchflussmessgerät)
O/C-Verhältnis	Molares Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis
Pt/C	Platin Katalysator auf Kohlenstoff als Träger
PYO	Pyrolyseöl
Ru/C	Ruthenium Katalysator auf Kohlenstoff als Trägermaterial
SimDis	Simulierte Destillation
LP	Kommerzielle Pyrolyse
SZ	Säurezahl
TC	gesamter Kohlenstoffgehalt
TOC	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt
TV	Temperaturvariation
VGO	VacuumGasÖl
VZV	Verweilzeitvariation
v%	Volumprozent
w%	Massenprozent

1 Einleitung

Die Masterarbeit wird im Zuge des Projektes BioBoostPlus erstellt. Bei diesem Projekt kooperieren die Firma BDI – BioEnergy International AG und das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) der TU-Graz.

1.1 Motivation

Energie aus nachwachsenden Rohstoffen ist seit einigen Jahren Teil intensiver Forschung. Einerseits kann die geopolitische Abhängigkeit von erdölexportierenden Staaten verringert werden, andererseits hat diese Art der Energiebereitstellung großes Potential, bei der Erreichung der Klimaziele (z.B. UN-Klimakonferenz Paris 2015) eine tragende Rolle zu spielen.

Wie aus den Medien bekannt ist, gibt es bereits großtechnische Anlagen, welche aus pflanzlichen Ölen sogenannte First-Generation-Biofuels herstellen. Diese Anlagen verarbeiten in den meisten Fällen Rohstoffe, welche in unmittelbarer Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion stehen. Um diesem Konflikt zu entgehen, forschen viele Einrichtungen daran, nicht essbare Pflanzen als Einsatzstoff zu verwenden. Des Weiteren wird angestrebt, nicht nur die Frucht einer Pflanze, sondern möglichst die gesamte Pflanze zu verwerten. Die Verfügbarkeit spielt zudem eine entscheidende Rolle. Angesichts dessen haben sich vor allem Holz und Stroh als potentielle Rohstoffe für sogenannte Second-Generation-Treibstoffe herauskristallisiert.

Zieht man in Betracht, dass knapp 50% der österreichischen Staatsfläche mit Wald bedeckt sind [1], so ist es naheliegend, Holz als ständig verfügbaren, klimafreundlichen Rohstoff anzusehen. Holz als mehrjährige Pflanze weist gegenüber Stroh als einjährige Pflanze einen geringeren Aschegehalt auf. Ein größerer Aschegehalt führt zu vermehrter Verkokung bei der Pyrolyse. [2]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es die Einflussfaktoren der Hydrodeoxygenierung auf die Produktverteilung und Produktqualität zu bestimmen. Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Produktqualität und die Produktverteilung haben sich die HDO-Temperatur und die Verweilzeit herausgestellt. Demzufolge werden Experimente bei unterschiedlicher Temperatur und Raumgeschwindigkeit durchgeführt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist es, ein besseres Verständnis der im Reaktor ablaufenden Prozesse zu erhalten, um einen möglichst problemlosen Versuchsablauf gewährleisten zu können.

2 Grundlagen

2.1 Energieträger Holz

Der Rohstoff Holz wird seit jeher sowohl als Energieträger, als auch als Werkstoff verwendet. Der Aufbau von Holz ist je nach Baumart, dessen Standort und Alter, der Jahreszeit und der Bodenbeschaffenheit unterschiedlich. Vereinfacht lässt sich jedoch sagen, dass Holz aus den drei Hauptbestandteilen Zellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut ist. Des Weiteren enthält Holz geringe Mengen an Harzen und Fetten und anorganischen Bestandteilen wie z.B. Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefel, Phosphor, Chlor, welche in Tabelle 1 als „Asche“ zusammengefasst sind.

Tabelle 1: Darstellung der Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [3]

Holz	Zellulose	Hemicellulose	Lignin	Harze/Fette	Asche
	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]
Fichte	41,0	24,3	30,0	k.A.	k.A.
Kiefer	41,9	21,5	29,5	3,2	1,3
Buche	45,5	22,2	22,7	0,7	1,6
Birke	40,9	27,1	27,3	2,2	1,8

Eine Möglichkeit die Holzzusammensetzung detaillierter anzugeben, ist die Aufschlüsselung des Holzes in seine chemischen Bestandteile unter Zuhilfenahme der Elementaranalyse. Tabelle 2 zeigt eine elementare Zusammensetzung von Fichtenholz und Nadelholzrinde.

Tabelle 2: Elementare Zusammensetzung von Fichtenholz und Nadelholzrinde [3]

	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]
Fichtenholz mit Rinde	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,7	0,08	0,03	0,015	0,005
Nadelholzrinde	51,4	5,7	38,7	0,48	0,24	1,27	0,14	0,05	0,085	0,019

Aus der elementaren Zusammensetzung lässt sich bereits erkennen, dass auf Grund des hohen Sauerstoffgehaltes der massenbezogene Heizwert von Holz um einiges geringer ist als bei reinen Kohlenwasserstoffen.

2.1.1 Zellulose

Zellulose ist der Hauptbestandteil der meisten Hölzer und ist ein Polymer aus β -1-4-glykosidisch verknüpften D-Glycopyranose. Die β -1-4-Bindung begünstigt im Vergleich zur α -1-4-Bindung, wie sie z.B. in Stärke vorherrscht, die Bildung von langen gestreckten Fibrillen. Diese Fibrillen werden über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft und bilden so ein relativ stabiles Netzwerk. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.

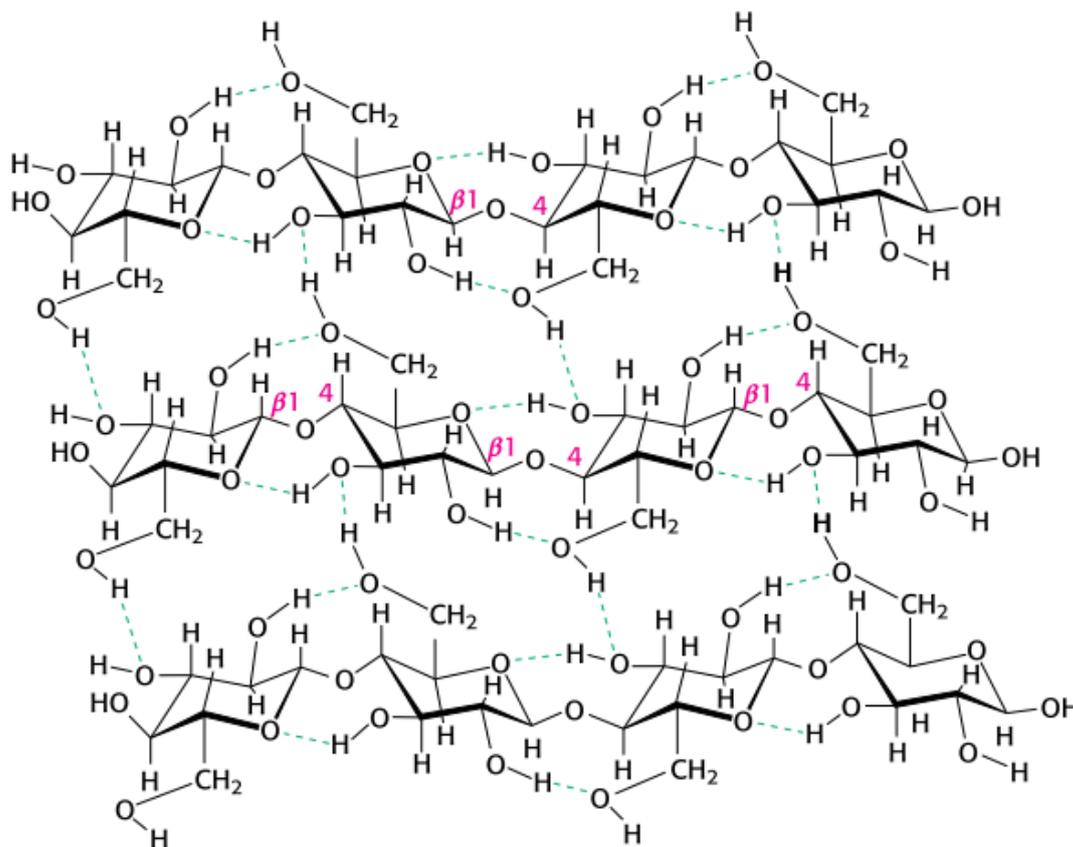


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen in Zellulosefasern [16]

2.1.2 Hemicellulose

Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für die im Holz enthaltenen Polysaccharide, welche ebenso wie die Zellulose zu der Gruppe der Kohlenhydrate zählen. Am häufigsten kommen Pentosen, wie z.B. D-Xylose und L-Arabinose, oder Hexosen (z.B. D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose) vor.

Eine der Hauptaufgaben der Hemicellulose ist es als Bindeglied zwischen Cellulose und Lignin zu fungieren.

2.1.3 Lignin

Lignin ist ein komplexes Polymer, dessen Struktur noch nicht vollständig bestimmt ist und welches dem Holz die Steifigkeit verleiht. Als Grundbausteine für Lignin gelten Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, wobei das Lignin in Nadelhölzern hauptsächlich aus den beiden erstgenannten aufgebaut ist. Durch die Vernetzung der drei in Abbildung 2 abgebildeten Alkohole ergibt sich die Struktur von Lignin, welche ein verzweigtes Netz aus cyclischen Verbindungen umfasst (Abbildung 3). Die Molmasse von Lignin hängt sehr stark vom Aufschluss ab. Lignin aus dem Kraft-Prozess, welcher den wichtigsten Zelluloseaufschluss der Papierindustrie darstellt, weist eine Molmasse zwischen 100 g/mol und 1.000.000 g/mol auf.[4]

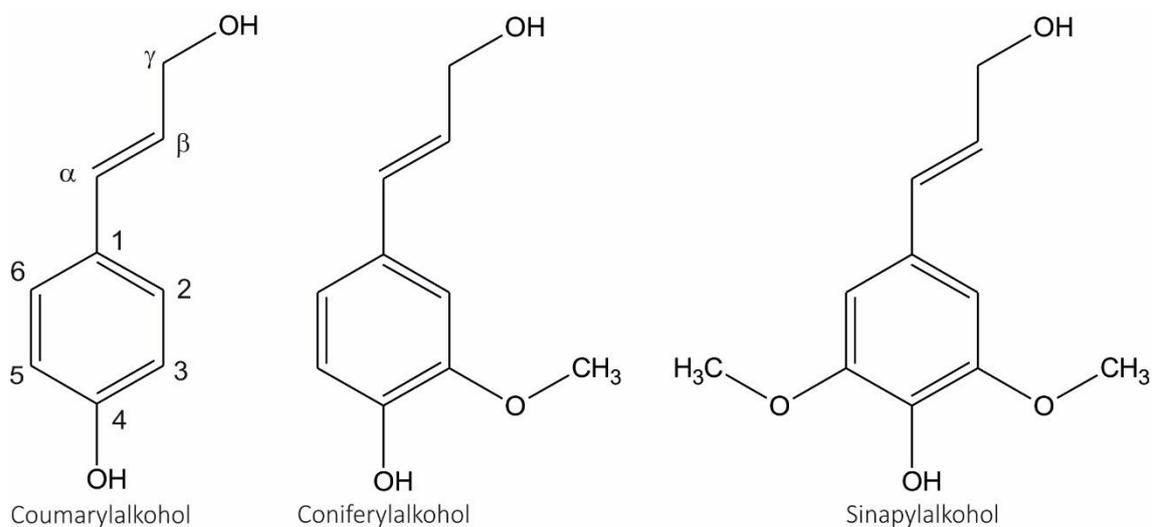


Abbildung 2: Monomere des Polymers Lignin [38]

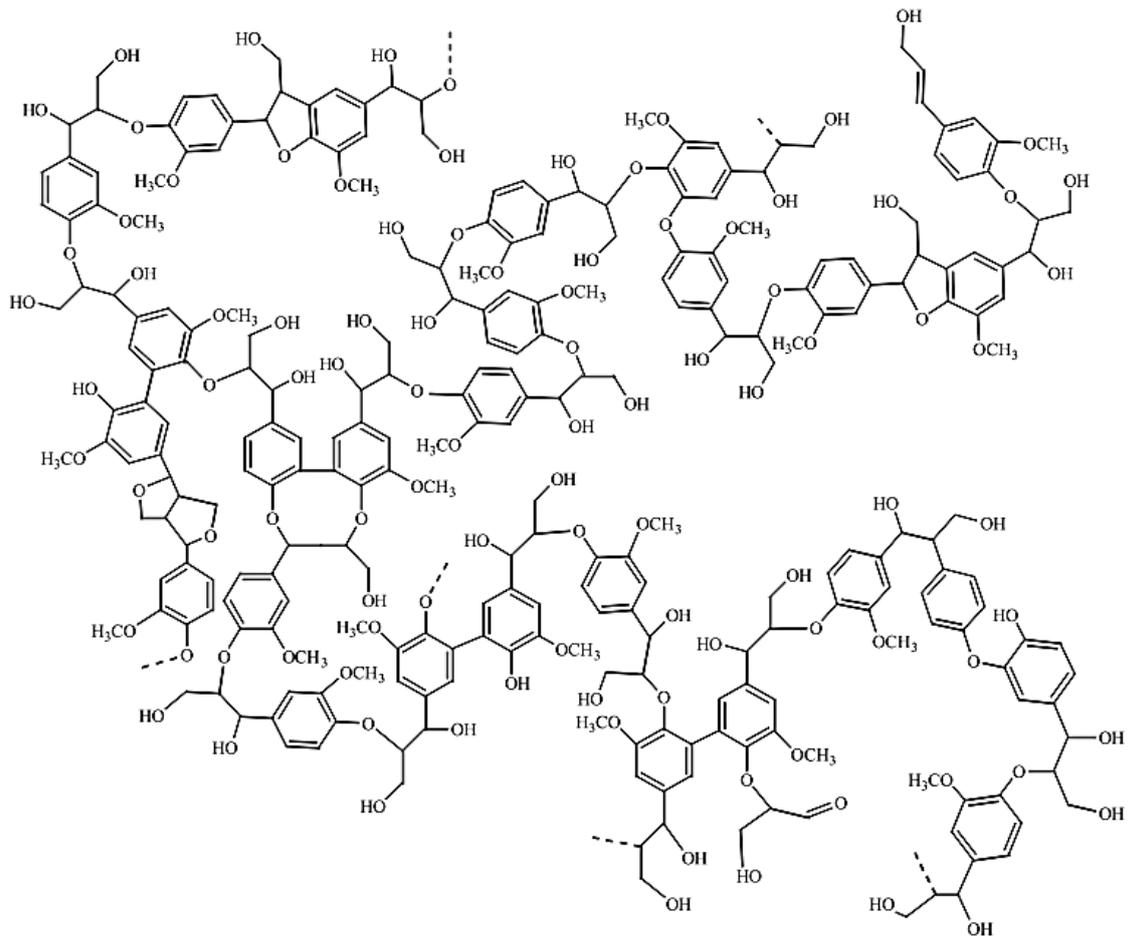


Abbildung 3: Vorgeschlagener Aufbau von Nadelholzlignin [40]

2.2 Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man die thermische Zersetzung von organischen Stoffen unter Luftabschluss [5]. Im konkreten Fall der Treibstoffherstellung aus Biomasse kommen vor allem Holz oder Stroh zum Einsatz.

Grundsätzlich gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Pyrolysemethoden, welche sich in Verweilzeit, Temperatur, Aufheizrate und Druck unterscheiden. Des Weiteren gibt es Pyrolyseverfahren mit und ohne Wärmeträgermedien. Die Parameter- und Trägermediumwahl hat Einfluss auf Menge und Zusammensetzung der einzelnen Produktphasen. Eine Auflistung von Pyrolyseverfahren ist in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3: Verschiedene Pyrolyseprozesse mit deren Einflussfaktoren und Produktverteilung [6]

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

Als Pyrolyseprodukte fallen das Pyrolysegas, die Pyrolysekohle und eine bzw. zwei flüssige Phasen an. Für die Herstellung biogener Treibstoffe der zweiten Generation haben sich vor allem die Schnelle Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse als vielversprechend herauskristallisiert. Eine genauere Beschreibung der im bioCRACK-Verfahren verwendeten Flüssigphasenpyrolyse erfolgt in Kapitel 2.3. Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedener Pyrolyseöle sind von Schwaiger [7] angeführt.

2.3 BiomassPyrolysisRefinery (BPR)

Unter BPR versteht man die Prozessschritte, welche notwendig sind, um von fester Biomasse zu Treibstoffen bzw. treibstoffähnlichen Produkten zu gelangen. Abbildung 4 zeigt den schematischen Verlauf. Im Wesentlichen besteht der Prozess aus zwei großen Teilschritten, der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) und den nachgeschalteten Upgradeprozessen, dem sogenannten bioBOOST.

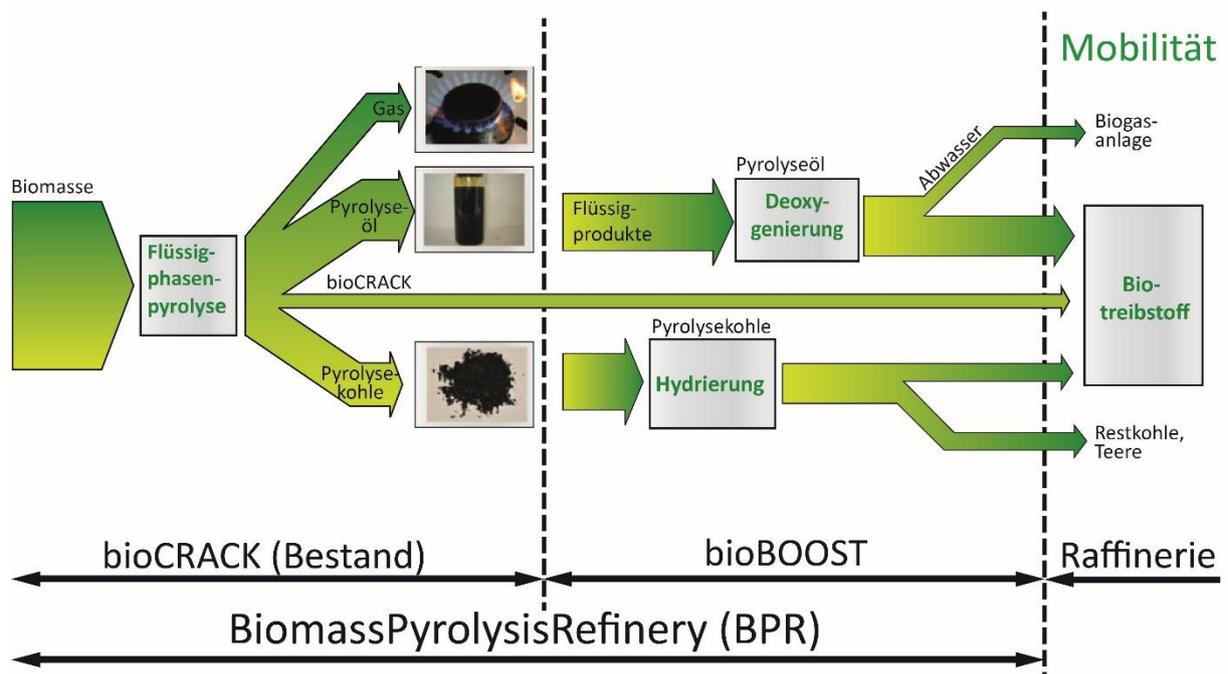


Abbildung 4: Schematische Darstellung des BPR-Prozesses [41]

Beim BioCRACK-Prozess wird VacuumGasÖl (VGO), ein flüssiges Zwischenprodukt der Erdölraffinerie als Wärmeträgermedium verwendet. Bei 350-400°C werden unter Inertatmosphäre die Holzpellets pyrolysiert, die Produkte fallen in vier Produktströmen an. Abbildung 5 zeigt die Verteilung des biogenen Kohlenstoffs in die einzelnen Produktströme.

Die FPP hat gegenüber der Schnellen Pyrolyse den Vorteil, dass keine Feststoffpartikel im Pyrolyseöl (PYO) vorhanden sind, da diese mit dem flüssigen Wärmeträgeröl abgeführt werden. Das partikelfreie PYO könnte sich als entscheidender Faktor für die FPP im Vergleich zur Schnellen Pyrolyse erweisen, da ein Filtrationsprozess nach der Pyrolyse entfällt.

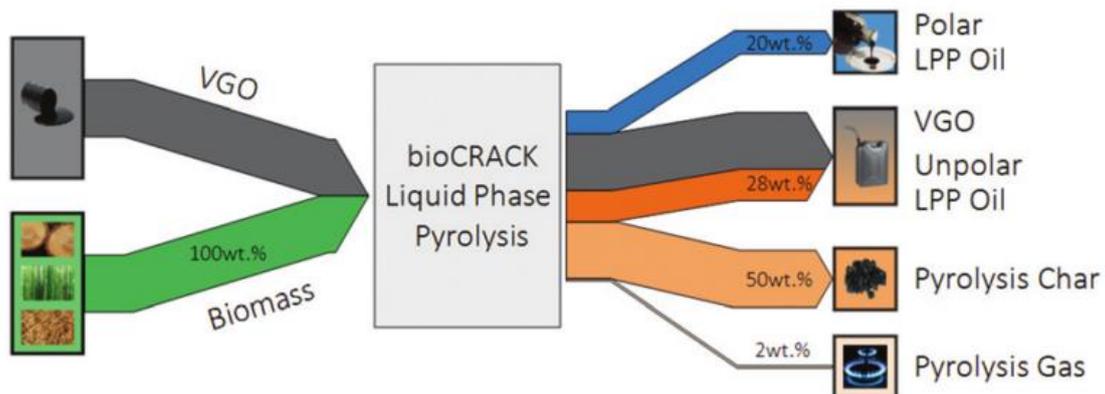


Abbildung 5: Darstellung der Flüssigphasenpyrolyse und die daraus gewonnenen Produktströme. Die Prozentangaben beziehen sich auf den biogenen Kohlenstoff. [18]

Das entstehende Pyrolysegas kann direkt thermisch verwertet werden, die Pyrolysekohle kann einem nachfolgenden Aufwertungsschritt (z.B. Hydrierung) zugeführt oder aber direkt als hochwertiger CO₂-neutraler fester Brennstoff genutzt werden.

Von größerem Interesse sind die beiden flüssigen Phasen. Die homogene Phase aus VGO und unpolaren FPP-Öl kann direkt in der Raffinerie destilliert und dann hydriert werden. Das polare FPP-Öl welches ca. 20 w% des biogenen Kohlenstoffs der Ausgangsmasse enthält, kann aus verschiedenen Gründen nicht ohne Aufwertungsschritt in den bestehenden Raffinerieprozess eingegliedert werden, weswegen dem Upgradeverfahren besondere Bedeutung zugemessen wird.

2.4 BioCRACK Flüssigphasen-Pyrolyseöl (FPP-Öl) als Wertstoff

Als FPP-Öl wird im Folgenden das polare flüssige Produkt der Flüssigphasenpyrolyse bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine schwarze, nach Lagerfeuer riechende Flüssigkeit, die im Wesentlichen aus sauerstoffhaltige organische Verbindungen und Wasser besteht. Das FPP-Öl hat einen pH-Wert von 2,2.

Tabelle 4: Eigenschaften und Elementarzusammensetzung von Pyrolyseöl aus der bioCRACK-Versuchsanlage ([5]).

Dichte	[g/cm ³]	1,09
Viskosität	[mm ² /s]	3,2
Wassergehalt	[w%]	58,9
Säurezahl	[-]	85*
Elementarzusammensetzung		
C	[w%]	21,48
H	[w%]	9,45
N	[w%]	0,47
O	[w%]	68,60

* Die Säurezahl wurde selbst bestimmt und stammt nicht von Schwaiger [5].

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, besitzt BC-FPP-Öl einen sehr hohen Sauerstoffgehalt, weshalb es erhebliche Nachteile im Vergleich mit rein aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Treibstoffen besitzt. Einige davon sind:

- höhere Viskosität
- hohe Säurekonzentration und somit Korrosivität
- geringe Energiedichte (20-30% herkömmlicher Treibstoffe)
- geringe Flüchtigkeit
- auf Grund der Polarität weitgehende Unmischbarkeit mit fossilen Brennstoffen
- thermische Instabilität
- Neigung zur Polymerisation

Diese Eigenschaften verhindern, dass FPP-Öl direkt in den bestehenden Raffinerieprozess eingegliedert werden kann. Der beträchtliche C-Gehalt bringt jedoch viel Potential für nachgeschaltete Aufwertungsprozesse mit sich.

Im nachfolgenden Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, welche zur Aufwertung von verschiedenen Pyrolyseölen angewendet werden können, bzw. zu welchen momentan intensive Forschungsarbeit betrieben wird. Des Weiteren werden Methoden der direkten Verwertung von Pyrolyseölen angeführt.

3 Verwendung und Upgradeverfahren verschiedener Pyrolyseöle

Das hohe Potential von Pyrolyseölen als Wertstoff führt zu intensiver Forschung an Aufwertungsverfahren. Es hat sich bisweilen noch keine Technologie herauskristallisiert, welche den alleinigen Anspruch erhebt, das vielversprechendste Upgradeverfahren für Pyrolyseöle zu sein. Daher gibt es Forschungen sowohl im Bereich der selektiven Umsetzung einiger weniger Komponenten zu Grundchemikalien, als auch der unselektiven Hydrierung von ganzen Komponentengruppen zu treibstoffähnlichen Fraktionen. Ein weiterer Ansatzpunkt für die Forschung ist nicht die Veränderung des Produktes an sich, sondern das Mischen mit anderen Treibstofffraktionen und die Adaptierung von Verbrennungskraftmaschinen für die effektive Verwertung solcher Gemische.

Ein direkter Vergleich der einzelnen Aufwertungsverfahren ist schwierig, bis unmöglich, da der Ausgangsstoff Pyrolyseöl je nach Pyrolyseverfahren unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufweist. In zahlreichen Publikationen wird PYO aus der Schnellen Pyrolyse (SP-Öl) als Ausgangsstoff verwendet, nur wenige befassen sich mit der Weiterverarbeitung von Flüssigphasenpyrolyseöl (FPP-Öl) oder Produkten der kommerziellen (langsamen) Pyrolyse (LP-Öl).

Einige Forschungsgruppen befassen sich mit der Umsetzung von Modellkomponenten, welche in allen Pyrolyseölen in ausreichender Menge vorkommen. Als Beispiel sei Wang [8] genannt, er hydriert Phenol, um als Produkte Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexen und Cyclohexan zu erhalten. Ein weiterer Ansatz ist die Hydrierung von Essigsäure zu Ethanol, Ethen und Ethan, welche von Hedlund [9] untersucht wurde.

Erfahrungen zeigen jedoch, dass die teils vielversprechenden Ergebnisse dieser Tests nicht auf die Verarbeitung von Pyrolyseöle umgelegt werden können. Dies liegt schlichtweg daran, dass die Reaktionsmechanismen in einem Vielkomponentengemisch - wie es Pyrolyseöle sind – viel komplexer sind, als jene bei Reinstoffen oder definierten Gemischen.

Ein anschauliches Beispiel dafür zeigt Boscagli [10], es wird reines Phenol als Modellkomponente unter definierten Reaktionsbedingungen mit einem nickelbasierten Katalysator zu Cyclohexanol umgesetzt. Verwendet man hingegen SP-Öl als Einsatzstoff, so wird das darin enthaltene Phenol bei gleichen Bedingungen größtenteils zu Cyclohexanon umgesetzt.

Experimente mit Modellkomponenten sind nicht direkt auf die Umsetzung von Pyrolyseölen anwendbar. Sie leisten trotzdem einen wichtigen Beitrag um die bei der HDO ablaufenden Prozesse besser verstehen zu können.

Spadaro [11] erstellt eine Reihung von Komponentengruppen anhand ihrer Reaktivität, bei typischen HDO Bedingungen, bei Verwendung eines sulfidierten CoMo- Katalysators.

3.1 Stoffliche Verwertung

Feng und Meier [12] untersuchen eine stoffliche Nutzung von Teilen eines LP-Öl durch Extraktion gewisser Komponenten (z.B. Phenol) bzw. Komponentengruppen. Durch die Wahl des Extraktionsmittels kann auf die Selektivität Einfluss genommen werden. So zeigt sowohl überkritisches, als auch flüssiges CO₂ ein eher unselektives Verhalten und relativ große Ausbeuten. Bei Hexan bzw. Aceton ist die erwartete Selektivität auf Grund der Polarität gezeigt worden. In Hexan lösen sich Teiler der unpolaren Komponenten und in Aceton ein Anteil polarer Komponenten. Bei beiden ist die gesamte Ausbeute um einiges geringer als bei den unselektiven Extraktionsmitteln.

Rasrendra [13] gelingt es unter geeigneten Bedingungen durch Reaktivextraktion 84% der im Einsatzstrom enthaltenen Essigsäure zu isolieren. Als Einsatzstrom wird die wässrige Phase, welche durch Trennung eines SP-Öls in Öl-Phase, Zucker-Phase und wässrige-Phase erhalten wird, verwendet.

Xinghua Zhang [14] wertet SP-Öl zu einem qualitativ niederwertigen Treibstoff (HVV: 24,9 MJ/kg; pH=5,0) durch Veresterungs- und Umesterungsreaktionen mit überkritischem Ethanol auf.

3.2 Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl

Als eine vielversprechende Methode der Pyrolyseölaufwertung hat sich die Hydrodeoxygenierung (HDO) erwiesen. Hierbei wird durch Deoxygenierung versucht den gesamten Sauerstoff als Wasser bzw. CO_2 zu entfernen und durch Hydrierung das Wasserstoff- zu Kohlenstoffverhältnis (H/C-Verhältnis) zu erhöhen. Als anzustrebender Richtwert kann ein H/C-Verhältnis von ca. 1,9 angegeben werden, dies entspricht in etwa Diesel. Je höher das H/C-Verhältnis desto höher ist der Brennwert des Produktes. Andererseits steigt der Wasserstoffbedarf, dies hat wiederum eine negative Auswirkung auf die Wirtschaftlichkeit des HDO-Prozesses.

Eine schematische Darstellung von einem der vielen, an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Prozesse ist in Abbildung 6 gezeigt.

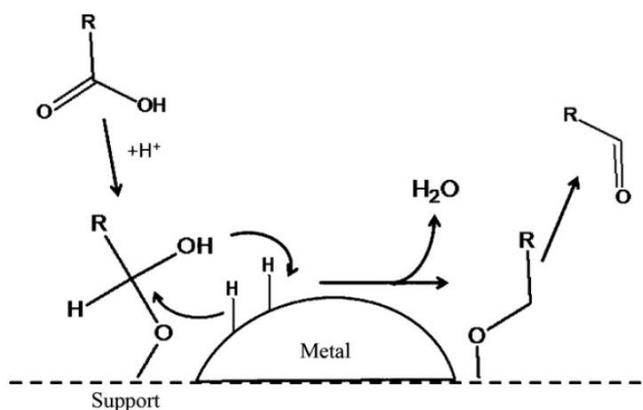


Abbildung 6: Schematischer Reaktionsmechanismus der HDO an der Katalysatoroberfläche [42]

Als Produkt der HDO fallen zwei, nicht mischbare, flüssige Phasen und Produktgas an. Die Prozessparameter werden so gewählt, dass eine möglichst große Ausbeute an Treibstoffkomponenten erzielt wird. Gleichzeitig gilt es, den dafür nötigen Wasserstoffbedarf so gering wie möglich zu halten.

Forschungsschwerpunkt vieler Arbeiten ist derzeit die Auswahl des richtigen Katalysators und die Einstellung optimaler Prozessbedingungen zu finden. Es sollte einerseits ein hoher Umsatz des biogenen Kohlenstoffs in die flüssigen Treibstoffkomponenten erreicht werden, andererseits muss gewährleistet werden, dass möglichst der gesamte Sauerstoff in die wässrige Flüssigphase oder die Gasphase übergeführt wird. Weiters

ist eine hohe Lebensdauer und eine wirtschaftlich sinnvolle Verfügbarkeit des Katalysators unumgänglich, sollte die HDO als Ganzes ein ökonomisch zielführender, großtechnisch umsetzbarer Prozess werden.

Boscagli [10] hat verschiedene nickelbasierte Katalysatoren bei einer HDO (80 bar, 250°C) von SP-Öl aus Stroh, in einem Batch-Reaktor untersucht. Als Benchmark verwendet er einen Ru/C Katalysator. Die Sauerstoffreduktion erfüllen alle nickelbasierten Katalysatoren besser als der Ru/C Katalysator (Tabelle 5). Die Hydrierung war bei allen Nickel Katalysatoren schlechter als beim Ru/C Katalysator. Der Ru/C Katalysator bringt einige Nachteile mit sich. Er ist relativ anfällig für Vergiftung durch Schwefel und der Wasserstoffverbrauch ist sehr hoch, da viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe vollständig hydriert werden.

Tabelle 5: Vergleich der Hydrodeoxygenierungseigenschaften zweier Katalysatoren

	SP-Öl	Ru/C	Nickel
O/C-Verhältnis	0,65	0,3	0,25
H/C-Verhältnis	-	1,72	1,35-1,45

Sowohl Ru/C als auch Nickel-basierte Katalysatoren zeigen in Batch-Experimenten, im Hinblick auf die Sauerstoffreduktion und die Hydrierung, großes Potential, jedoch haben sie bereits beim dritten Einsatz eine stark verringerte Aktivität. Dies ist auf die Verkokung des Katalysators zurückzuführen, wie es die Experimente von Oh [15] zeigen. Des Weiteren wird gezeigt, dass bei einer Erhöhung der Temperatur die Gasbildung sehr stark zunimmt.

Es gibt verschiedene Ansätze die Alterungsbeständigkeit von Katalysatorschüttungen zu erhöhen. Olarte [16] zeigt, dass das Vorbehandeln von Pyrolyseöl (SP-Öl) bei 140°C und 84 bar eine signifikante Laufzeitsteigerung der nachfolgenden zweistufigen HDO bringt. Bei Verwendung von nicht vorbehandelten Pyrolyseöl musste das Experiment nach 140 h Stunden aufgrund von Verstopfung im Übergangsbereich zwischen erster (Ru/C-Kat.) und zweiter (kommerzieller HDO/HC-Katalysator) HDO-Stufe abgebrochen werden. Beim Einsatz von vorbehandelten PYO wurde eine Laufzeit von insgesamt 60 Tagen, mit zufriedenstellender Produktqualität erreicht. Anzumerken ist,

dass der Ru/C-Kat. nach 750h getauscht werden musste und nur der HDO/HC-Kat. die volle Laufzeit im Einsatz war.

Parapati [17] verwendet vorbehandeltes SP-Öl bei einem Katalysatorvergleich für die kontinuierliche HDO. Die Ergebnisse zeigen, dass sulfidierte CoMo-Katalysatoren den reduzierten CoMo-Katalysatoren bei weitem zu bevorzugen sind. Die Produktqualität ist ähnlich, die Ausbeute bei der sulfidierten Form (0,23 g/g Feed) jedoch um ein vielfaches höher als bei der reduzierten Form (0,02 g/g Feed).

Einen weiteren vielversprechenden Ansatz liefert Pucher [18] mit einer zweistufigen HDO von FPP-Öl zu dieselähnlichen Treibstoffen. Im ersten Schritt werden bei 250°C und 85 bar Wasser und wasserlösliche, sauerstoffreiche Verbindungen abgetrennt, um den Wasserstoffbedarf in der zweiten Stufe (400°C 150/170 bar) zu reduzieren. Zudem konnten die Produktqualität gesteigert werden, da die hochreaktiven Substanzen im ersten Schritt gebunden bzw. stabilisiert werden.

Aufbauend auf diese Batch-Experimente zeigt Schwaiger [19], dass die kontinuierliche Umsetzung von FPP-Öl in einem einstufigen HDO-Prozess, unter Verwendung sulfidierter CoMo-Katalysatoren möglich ist. Sowohl die Elementaranalyse als auch der Heizwert des aufgewerteten PYO zeigen ansprechende Ergebnisse. Mit Hilfe einer SimDis-Analyse wird gezeigt, dass sich das Produkt im Siedebereich von Benzin, Kerosin und Diesel einordnet. Dies ist ein weiteres Indiz für die Hochwertigkeit des Produktes.

3.3 Elektro-Chemisches Upgraden / Stabilisieren

Eine sehr neuartige Methode des PYO-Upgrading ist die Deoxygenierung unter Zuhilfenahme elektrochemischer Methoden. Elangovan [20] zeigt sowohl mit den Modellkomponenten Syringol und Guajacol als auch mit der wässrigen Phase (60w% H₂O) von phasengetrenten SP-Öl, dass eine teilweise Deoxygenierung (ca. 25w% Sauerstoffreduktion) über elektrochemische Methoden möglich ist. Dieses Verfahren kann anstatt einer „Milden HDO“ zur Stabilisierung des PYO verwendet werden.

Zhenglong [21] stabilisiert die wasserlösliche Phase eines PYO durch Elektrokatalytische Hydrierung bei Raumtemperatur mit einem Ruthenium/Aktivkohle Katalysator.

Die partielle Deoxygenierung führt so weit, dass das Produkt keine Repolymerisierungseigenschaften bei anschließenden Alterungsversuchen zeigt.

3.4 Mischen mit anderen Treibstoffkomponenten

Eine weitere Möglichkeit Pyrolyseöl der Verwertung in Verbrennungskraftmaschinen zuzuführen ist die Mischung mit anderen Komponenten. So zeigt Alcalá [22], dass durch die Mischung von SP-Öl mit herkömmlichen Bio-Treibstoff (aus Pflanzenölen) und Alkoholen (z.B. 1-Butanol, 1-Propanol) alterungsbeständige und niederviskose Treibstoffe hergestellt werden können. Es ist anzumerken, dass das Verbrennungsaggregat adaptiert werden muss, um die Effizienz der Maschine zu erhöhen und Umweltkriterien zu erfüllen.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Gemische besteht jedoch darin, dass je nach Pyrolyseölart und Pyrolyseölgehalt das fertige Produkt noch immer einen relativ niedrigen pH-Wert aufweist und somit der Treibstoff weiter korrosiv ist.

3.5 Verwendung in einer Brennstoffzelle

Eine direkte Verwendung von SP-Öl als Energieträger für eine Brennstoffzelle wird unter anderem von der Forschungsgruppe von Benipal [23] betrieben. Die Forschungsgruppe zeigt, dass die in SP-Öl enthaltenen Zucker in einer Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle mit Edelmetallkatalysatoren umgesetzt werden können und somit elektrischer Strom erzeugt werden kann. Hierbei tritt wiederum das bereits bekannte Phänomen auf, dass Lösungen definierter Modellkomponenten eine höhere (Faktor 1,3 bis 3) Stromausbeute erzielen, als das eingesetzte Pyrolyseöl.

4 Analytik

Für die Bewertung der HDO-Experimente wurde mit den Produkten eine Reihe von Analysen durchgeführt.

Mit den flüssigen Produkten wurden folgende Analysen, direkt an der TU-Graz durchgeführt:

- Säurezahlbestimmung
- Dichtebestimmung
- Viskositätsbestimmung
- Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)
- Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes (TOC)
- Wassergehaltsbestimmung durch Karl Fischer Titration

Von der Firma BDI AG wurden folgende Messungen der flüssigen Produkte durchgeführt:

- Elementaranalyse
- Wassergehaltbestimmung mit GC-WLD
- SimDis-Analyse

Die Produktgaszusammensetzung wurde in einem Micro-Gaschromatographen (micro-GC), an der TU-Graz ermittelt. Weiters wurden mit bestimmten Produkten extern folgende Messungen durchgeführt:

- Brennwertbestimmung der organischen Produktphase
- Analyse höherer gasförmiger Kohlenwasserstoffe

Im Nachfolgenden werden die Analysemethoden bzw. deren Messprinzipien der einzelnen Verfahren näher erläutert.

4.1 Säurezahlbestimmung

Die Säurezahl (SZ) gibt Aufschluss über die freien Säuren in Fetten und Ölen [24]. Die Bestimmung erfolgt durch pH-Titration mit Kalilauge (KOH).

Die Zahl gibt jene Menge KOH in Milligramm (mg) an, welche notwendig ist, um die Säuren in einem Gramm Probe zu neutralisieren.

Für die Berechnung werden folgende Größen benötigt:

MW_{KOH} ... Molmasse der Kalilauge [g/mol]

V_{KOH} ... Volumen der verbrauchten Kalilauge [l]

c_{KOH} ... Konzentration der Kalilauge [mol/l]

m_P ... Einwaage der Probe [g]

Aus den genannten Größen lässt sich mit Gleichung (4-1) die Säurezahl berechnen.

$$SZ = \frac{MW_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot 1000}{m_P} \quad (4-1)$$

4.2 Dichte- und Viskositätsbestimmung

Die Dichte und die Viskosität werden sowohl von der wässrigen, als auch von der organischen Produktphase analysiert. Die Bestimmung erfolgt in einem Messvorgang mit dem Stabinger Viskosimeter AntonPaar SVM 3000. Es wird ein U-Rohr mit der Probe gefüllt und in Schwingung versetzt. Aus der Kreisfrequenz lässt sich auf die Dichte der Probe schließen.

Die Messung der dynamischen Viskosität wird nach dem Prinzip eines Rotationsviskosimeters, im selben Gerät, durchgeführt.

Aus Dichte und dynamischer Viskosität lässt sich die kinematische Viskosität nach Gleichung (4-2) berechnen.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (4-2)$$

v ... kinematische Viskosität [m^2/s]

μ ... dynamische Viskosität [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

ρ ... Dichte [kg/m^3]

4.3 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Die Abkürzung GC-MS steht für die Kopplung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Massenspektrometer (MS). Der Gaschromatograph dient zur Auftrennung des zu analysierenden Gemisches und das Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert die einzelnen Komponenten.

Die Säule des GC dient als stationäre Phase welche von einer mobilen Phase (Inertgas) durchströmt wird. In den Gasstrom wird die ebenfalls gasförmige Probe injiziert. Jede Komponente hat eine charakteristische Laufgeschwindigkeit durch die GC-Säule, dadurch wird das Gemisch aufgetrennt.

Mit dem GC können nur verdampfbare Substanzen mit relativ niedriger Molekülmasse (Molmasse kleiner 1000 g/mol) analysiert werden.

Nach dem Verlassen der GC-Säule werden die Komponenten ionisiert. Zur Ionisierung der Substanzen können verschiedene Methoden verwendet werden, als Beispiele sind EI (electron impact – Elektronenstoßionisation), CI (chemische Ionisation) und FI (Feldionisation) angeführt.

Aus den Massenzahlen des Molekülpeaks (CI), charakteristischer Bruchstücke (EI) und eventuell vorhandener Isotopmuster, kann auf die Summenformel der analysierten Komponenten geschlossen werden.

Wie bei Chromatographieverfahren üblich, ist für eine quantitative Analyse eine Kalibrierung des Gerätes notwendig. Es muss für jede Komponente durch Kalibration eine Beziehung der Peakfläche und der Konzentration erstellt werden. [25]

Der Aufbau des verwendeten GC-MS ist in Abbildung 7 dargestellt. Eine Auflistung der verwendeten Geräte ist Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Verwendete Geräte für die GC-MS-Analysen

Gaschromatograph	Shimadzu	GC 2010
Massendetektor	Shimadzu	GCMS QP 2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC-5000
Säule	Agilent	VF-1701 MS 60 m; Ø 0.25 mm; Wandstärke 0.25µm
Trägergas	Helium	



Abbildung 7: Aufbau des verwendeten GCMS

4.4 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes (TOC)

Zur genauen Quantifizierung des Kohlenstoffgehaltes der wässrigen Produktphase wird eine TOC-Bestimmung (total organic carbon) durchgeführt. Die Elementaranalyse zeigt im Bereich niedriger Konzentrationen höhere Ungenauigkeiten als die TOC-Analyse.

Bei der TOC-Analyse werden der anorganische Kohlenstoffgehalt (IC engl. inorganic carbon) und der gesamte Kohlenstoffgehalt (TC engl. total carbon) gemessen, die Differenz aus den beiden ergibt den organischen Kohlenstoffanteil (OC engl. organic carbon). Zur Messung des TC wird ein Teil der Probe durch Zersetzung oder Verbrennung in einem Sauerstoffstrom vollständig zu CO₂ umgesetzt.

Zur Bestimmung des IC wird durch Säurezugabe und Erwärmen der als Carbonat gebundene anorganisch Kohlenstoff ebenfalls in CO₂ übergeführt. Das auf diese Arten erzeugte CO₂ wird anschließend quantitativ bestimmt. [26]

4.5 Elementaranalyse

Mit der Elementaranalyse wurde die Zusammensetzung der wässrigen und organischen Produktphase und des Feedstroms (FPP-Öl) analysiert. Es wird der Gehalt an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) bestimmt. Weiters wird angenommen, dass der nicht detektierte Anteil zur Gänze aus Sauerstoff (O) besteht. Für die Analyse wurde das Gerät „Vario Macro CHN“ der Firma Elementar verwendet.

4.6 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der organischen Phase wird mit der Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Wassergehaltsbestimmung durch Titration ist nach dessen Erfinder Karl Fischer benannt. Die Grundlage basiert darauf, dass die Reduzierung des in der Titertlösung enthaltenen Iods zu Iodid nur unter Anwesenheit von Wasser erfolgen kann. Diese Reaktion verbraucht Wasser. Die Endpunktsbestimmung kann visuell erfolgen, da Iod braun und Iodid farblos ist. Bei heutigen, modernen Analysegeräten erfolgt die Endpunktsbestimmung vollautomatisch mit elektrochemischen Methoden.

Details der verwendeten Apparatur und Titer können Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7: Beschreibung der für die Karl-Fischer-Titration benötigten Geräte und Chemikalien

Gerät	Schott	TitroLine KF
Lösungsmittel		CombiSolvent Keto
Titrationmittel		KombiTitrant 5 Keto

Für die Bestimmung des Wassergehaltes der wässrigen Phase wurde ein Gaschromatograph in Kombination mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Die Beschreibung der Versuchsparameter sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Aufbau des GC für die Wassergehaltbestimmung der wässrigen Produktphase

Gaschromatograph	Agilent	GC 7890 A
Säule	Agilent	HP Innowax 30 m x 0.530 mm x 1 μ m
Detektor		Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

4.7 SimDis

SimDis steht als Abkürzung für Simulierte Destillation, welche ebenfalls mit einem Gaschromatographen – gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) – durchgeführt wird. Als Ergebnis erhält man den Siedeverlauf des Einsatzgemisches, in diesem Fall der organischen Produktphase. Das verwendete System kann Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Verwendetes GC System für die SimDis Analyse

Gaschromatograph	Agilent	GC 7890 A
Säule	Restek	MXT-2887 10 m x 0.530 mm x 2.65 μ m
Lösungsmittel		Kohlenstoffdisulfid
Detektor		Flammenionisationsdetektor (FID)

4.8 Bestimmung der bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte

Zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung wird ein Micro-GC Agilent 3000A verwendet. Die Gasprobenahme erfolgt mit einem Gassammelrohr. Eine geringe Menge (z.B. 200µl) der im Gassammelrohr enthaltenen Probe wird in einen Trägergasstrom eingespritzt. Durch Interaktion mit der Säule kann das Probengas aufgetrennt werden. Je nach Anwendung können verschiedene Trägergase und Säulen verwendet werden. In diesem Fall wurden zwei unterschiedliche Säulen verwendet. Die erste Säule ist eine Molsiebsäule welche auf Grund der Molekülgröße auftrennt und zur Analyse von kleinen Molekülen (z.B. H₂, N₂) verwendet wird. Die zweite Säule ist eine „Plot + U“ Säule, welche die Probe an Hand unterschiedlicher Polarität auftrennt. Die erste Säule wurde mit Argon die zweite mit Helium als Trägergas betrieben.

Am Ende der Säule wird mit einem nichtselektiven Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert, wann Probenmoleküle die Säule verlassen. Wie bei Chromatographieverfahren üblich, ist eine Kalibration des Gerätes und der Säulen mit Standardproben nötig, damit eine qualitative und quantitative Auswertung möglich ist.

Das verwendete Micro-GC kann Kohlenwasserstoffverbindungen mit maximal zwei Kohlenstoffatomen detektieren. Alle höheren Kohlenwasserstoffe werden als Peak am Ende des Spektrums ausgegeben.

4.9 Brennwertbestimmung

Die Brennwertbestimmung wurde mit einem Bombenkalorimeter (IKA C5000) nach DIN 51900 durchgeführt. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 8 gezeigt.

Im Bombenkalorimeter wird unter Sauerstoffatmosphäre und erhöhtem Druck, ein zündfähiges Gemisch verbrannt. Die Zündung erfolgt mit einem Lichtbogen. Die Reaktionszone ist so ausgeführt, dass die Reaktion als adiabat angenommen werden kann. Aus der Temperaturänderung des Bombenkalorimeters kann auf den Brennwert geschlossen werden. [27]

Zusätzlich zum Brennwert gibt das Gerät direkt den Heizwert der Probe aus, weswegen keine manuelle Umrechnung erfolgen muss.

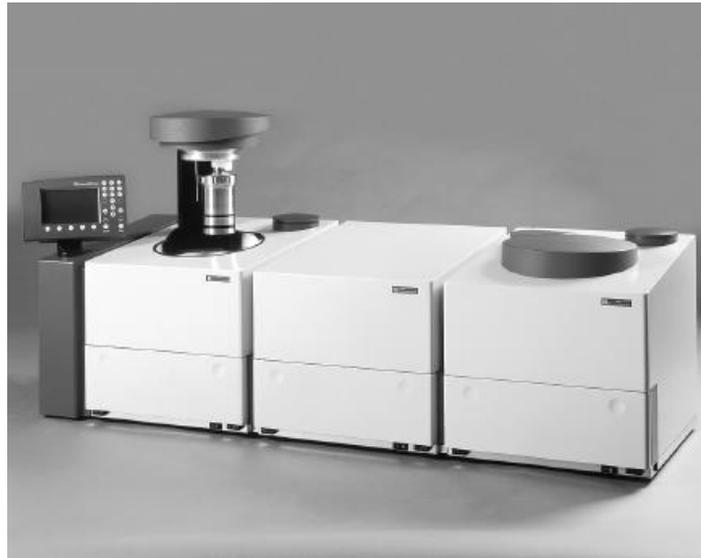


Abbildung 8: Bombenkalorimeter IKA C 5000

4.10 Analyse der höheren gasförmigen KW

Um die Gasphase genauer analysieren zu können als es mit dem institutseigenen Micro-GC möglich ist, wird auf eine externe Analyse zurückgegriffen. Die Analyse wird von der Firma ASG (Analytik Service Gesellschaft) durchgeführt und entspricht der Norm DIN 5166 [28]. Die Analyse wurde für eine Probe des Experiments VZV0,5 durchgeführt, um eine externe Validierung zu den eigenen Messdaten zu erhalten. Der detaillierte Prüfbericht befindet sich im Anhang.

5 Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Im nachfolgenden Kapitel werden der Reaktoraufbau und der prinzipielle Ablauf der Hydrodeoxygenierung erläutert. Des Weiteren werden der Katalysator, die Einsatzstoffe und Produktströme spezifiziert.

5.1 Katalysator

Zur Parameterstudie von Temperatur und Verweilzeit wird ein Kobalt/Molybdän-Katalysator (CoMo-Katalysator) auf Aluminiumoxyd als Trägermaterial verwendet. Es handelt sich um einen Katalysator der Firma AlfaAesar mit einem Kobaltanteil von 4,4 w% und einem Molybdänanteil von 11,9 w%. Die Schüttdichte beträgt $0,67\text{g/cm}^3$ und die Porosität beläuft sich auf 60,9 v%.

Der Katalysator wird als Oxid bezogen und gelagert, vor Gebrauch wird er gemahlen und inline im Reaktor sulfidiert.

5.2 Spezifizierung der Einsatzstoffe und Produktströme

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Einsatzströme und die Produktströme näher spezifiziert.

5.2.1 Einsatzströme

Pyrolyseöl (PYO):

Das verwendete Pyrolyseöl ist ein Flüssigphasenpyrolyseöl (FPP-Öl), welches in der BioCRACK-Pilotanlage in Wien Schwechat [29] hergestellt wurde. Der biogene Einsatzstoff für die Flüssigphasenpyrolyse waren Fichtenholzpellets. Abbildung 9 zeigt ein Bild des eingesetzten Pyrolyseöls. Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wird das eingesetzte Pyrolyseöl mit Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) versetzt. Der im DTBDS enthaltene Schwefel soll gewährleisten, dass die Sulfidschicht am Katalysator während des gesamten Experiments erhalten bleibt.



Abbildung 9: Eingesetztes Flüssigphasenpyrolyseöl

Wasserstoff:

Der Wasserstoffbedarf wird mit einer 300 bar Wasserstoffflasche der Firma AirLiquid sichergestellt. Der Reinheitsgrad des verwendeten Wasserstoffs beträgt 5.0.

5.2.2 Produktströme

Als Produktströme fallen zwei nicht mischbare flüssige Produktphasen und eine Gasphase an.

Organische Produktphase:

Die organische Produktphase ist das Hauptprodukt der HDO und sollte demnach einen möglichst großen Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs enthalten. Des Weiteren gilt es als primäres Ziel die HDO Parameter so zu wählen, dass die Qualität der organischen Produktphase stets den Anforderungen entspricht.

Wässrige Produktphase:

Die wässrige Produktphase ist die zweite der beiden entstehenden flüssigen Produktphasen und beinhaltet neben Wasser und Stickstoff einen kleinen Anteil an Kohlenstoff in Form polarer, organischer Verbindungen.

Abgasstrom:

Der Abgasstrom enthält alle flüchtigen Produkte der HDO, welche nach Abkühlung der Produkte auf ca. 3°C und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur nicht kondensiert sind. Hauptbestandteile sind neben Wasserstoff (ca. 97 v%) die HDO Produkte CO₂, Methan, Ethan und ein Gemisch weiterer Kohlenwasserstoffe.

5.3 Versuchsaufbau

Die Experimente werden in einem beheizten Rohrreaktor am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) durchgeführt.



Abbildung 10: Aufbau der Versuchsanlage mit Benennung der wichtigsten Komponenten: Massflowcontroller (1), Hochdruckpumpe (2), Heizmantel (3), Rohrreaktor (4), Produktbehälter (5), Druckregelungsventil (6) und Expansionsbehälter (7);

Der Aufbau und die Inbetriebnahme des Reaktors wurden im Zuge einer Konstruktionsübung [30] bzw. zweier Masterarbeit [31] [32] durchgeführt. In Abbildung 10 sind der Versuchsaufbau abgebildet und die Hauptkomponenten beschrieben.

Das mit DTBDS versetzte Pyrolyseöl wird mit einer Hochdruckpumpe der Firma FINK Chem + Tec GmbH & Co. KG aus einer Schottflasche in den Reaktor gepumpt. Die Schottflasche steht auf einer Waage, damit die geförderte Menge stündlich kontrolliert und gegebenenfalls nachjustiert werden kann.

Die Versorgung des Reaktors mit Wasserstoff erfolgt aus einer 300 bar Druckflasche mit zwei Druckregulierungsventilen. Die erste Stufe reguliert den Druck auf 150 bar, die zweite Stufe auf 135 bar. Während des Experiments wird der Gasvolumenstrom mit einem Gasdurchflussmessgerät (engl. Massflowcontroller MFC) der Firma Bronkhorst High-Tech sichergestellt. Um den Reaktor auf Betriebsdruck zu bringen, wurde eine Purgeleitung parallel zum MFC angebracht. Der Betriebsdruck wird über ein Druckregelungsventil am Ende des Versuchsaufbaus eingestellt.

Das Herzstück der Versuchsanordnung ist das von einem Heizmantel (1,2 kW Heizleistung) umschlossene Reaktorrohr. Das gesamte Reaktorvolumen beträgt ca. 40 ml wobei etwas mehr als die Hälfte vom Heizmantel umschlossen wird. Im Reaktor befindet sich ein Thermosensor, welcher die Temperatur an drei Stellen misst. Ein weiterer Sensor misst die Temperatur an der Reaktoraußenwand in mittlerer Höhe. Am Ende des Reaktorrohrs folgt eine Produktkühlung, anschließend wird die Gasphase von den Flüssigphasen in einem Separator getrennt.

Das Produktgas strömt über das Druckregulierungsventil und anschließend über eine Gasuhr in den Abzug.

Für die flüssigen Phasen sind zwei Produktbehältnisse vorgesehen, der größere – für das Sulfidierungsmittel und die instationären Produkte – fasst 1,9 l; der kleinere Behälter – für die stationären Produkte – fasst 800 ml.

Ein Expansionsbehälter mit 3,1 l Volumen dient einerseits dazu, dass der Reaktor am Versuchsende in einen drucklosen Zustand übergeführt werden kann und andererseits als Auffangbehälter für das Gas im Falle des Ansprechens der Berstscheibe.

Der Reaktor ist für Versuchsbedingungen von 200 bar und 550°C ausgelegt, die Berstscheibe hat einen Ansprechdruck von 207 bar.

Die Überwachung und Steuerung des Versuchsaufbaus erfolgt mit der Software SpecView. In Abbildung 11 ist ein Screenshot mit einigen Parametern zu sehen, zudem ist der schematische Reaktoraufbau erkenntlich.

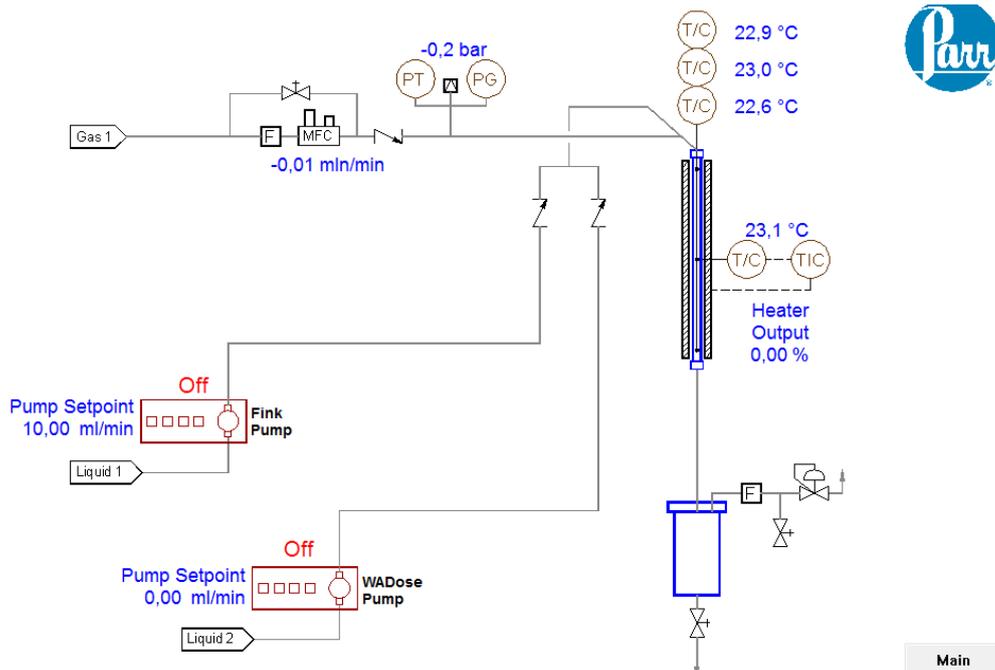


Abbildung 11: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung als Screenshot der Software SpecView

5.4 Versuchsvorbereitung

Bevor mit dem eigentlichen Experiment gestartet werden kann, sind einige vorbereitende Maßnahmen nötig.

5.4.1 Katalysator mahlen

Um die Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können, werden die Katalysatoren selbst gemahlen und gesiebt. Die gewünschte Korngröße im Hauptteil des Reaktors soll zwischen 200 und 600 μm betragen. Die Vermahlung erfolgt in einer Zentrifugalmühle mit Trapezlochung (1 mm) bei 6000 U/min. Das Mahlgut wird anschließend in einem Retsch-Siebturm gesiebt, wobei sich insgesamt drei Fraktionen ergeben. Wie sich die

Auswaage prozentuell auf die einzelnen Fraktionen aufteilt, ist in Tabelle 10 dargestellt. Abbildung 12 zeigt Bilder der einzelnen Korngrößenfraktionen.

Tabelle 10: Prozentuelle Auswaage des gemahlenen und gesiebten CoMo-Katalysators

Fraktionsname	Korngröße	Anteil
K0	ca. 2-5 mm	original
K1	1000-600 μm	3,6 w%
K2	600-200 μm	63,1 w%
K3	200-0 μm	33,3 w%

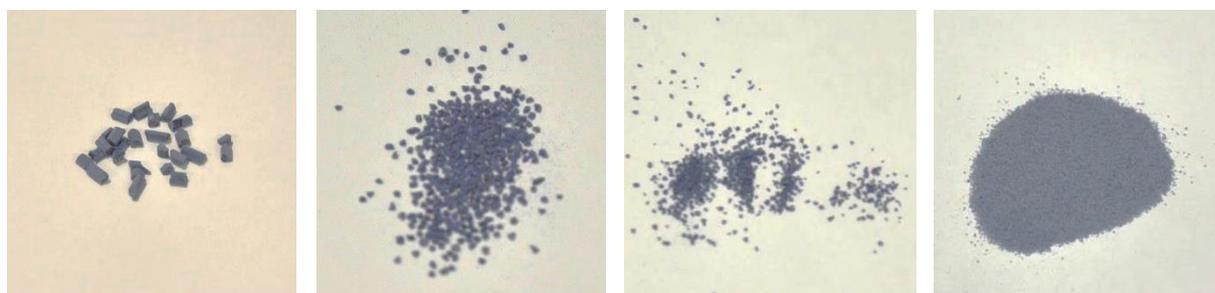


Abbildung 12: CoMo-Katalysator mit verschiedenen Korngrößen. Von links nach rechts: original, 1000-600 μm (K1), 600-200 μm (K2) und <200 μm (K3);

5.4.2 Reaktor mit Katalysator befüllen

Das Reaktorrohr wird zum Befüllen aus der eigentlichen Versuchsanlage entnommen und um 180 Grad gedreht befestigt (Abbildung 13). Es folgt die Befüllung mit Katalysators in drei verschiedenen Korngrößen. Als erste Schicht werden ca. 4 g Katalysator des Typs K0 verwendet. Die zweite Schicht ist ca. 1 g des Katalysators mit einer Korngröße von 600 – 1000 μm (Typ K1). Diese beiden Schichten sollen verhindern, dass die feineren Katalysatorpartikel das Reaktorrohr nach oben hin verlassen. Anschließend wird das Rohr bis auf ca. einen Zentimeter mit dem Typ K2 befüllt (ca. 17 g). Der Reaktor wird mit dem Katalysator K1 vollständig aufgefüllt und mit einer Lochplatte (Abbildung 14) verschlossen, damit keine Partikel aus dem Reaktorrohr nach unten hin austreten können.

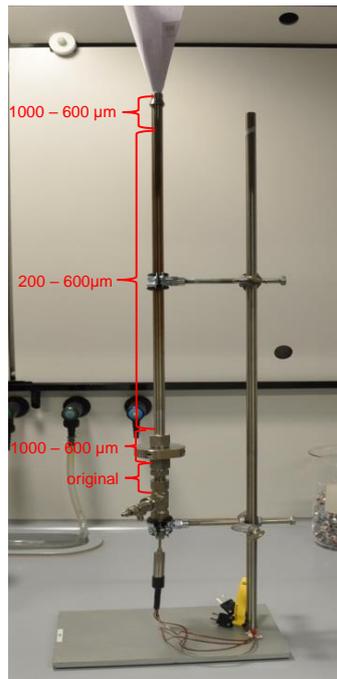


Abbildung 13: : Katalysator-schichtung im Rohrreaktor. Der Rohrreaktor wird zur Befüllung um 180° gedreht

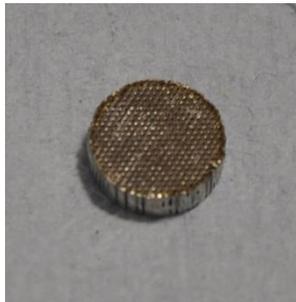


Abbildung 14: Lochplatte zum Verschließen des Reaktorrohrs; links im ausgebauten Zustand, rechts montiert

5.4.3 Sulfidieren des Katalysators

Wie in Kapitel 3.2 bereits erwähnt wurde, ist es zweckmäßig, die Katalysatoren in ihre sulfidierte Form überzuführen, da sie in der oxydischen Form nahezu keine Ausbeute an organischer Produktphase bei der HDO erzielen.

Die Sulfidierung erfolgt inline in Anlehnung an Schwaiger [33]. Als Sulfidierungsmittel wird eine Mischung aus Dekan (65 w%) und Ditertiärbutyldisulfid (35 w%) verwendet.

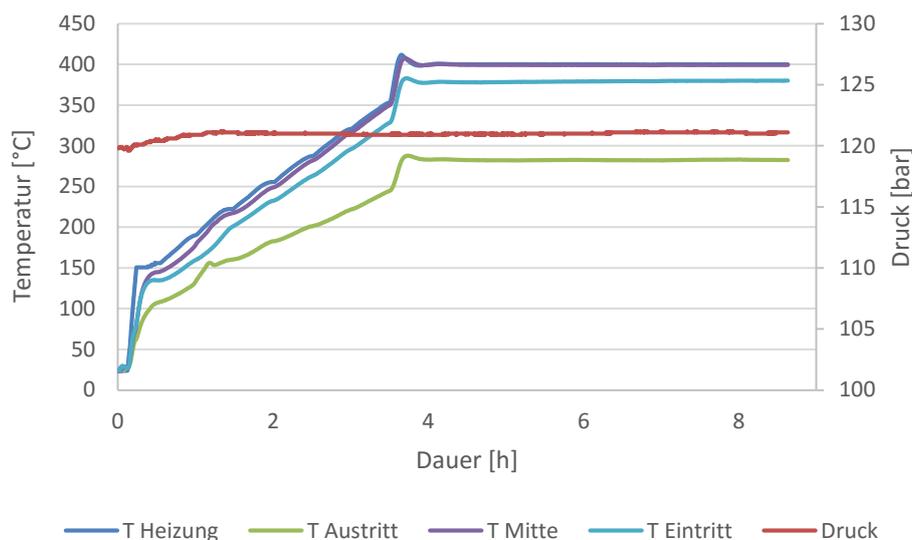


Abbildung 15: Prozessparameter bei der Sulfidierung des Katalysators

Die Sulfidierung erfolgt bei 121 bar Wasserstoffdruck. Der Reaktor wird auf 150 °C vorgeheizt, anschließend wird mit einem Temperaturgradienten von 66,6 °C/h auf 350°C aufgeheizt. Danach wird die Zieltemperatur von 400°C eingestellt. Ab Erreichen dieser Temperatur wird fünf Stunden lang bei konstanter Temperatur sulfidiert (Abbildung 15). Die Durchflussmenge an Sulfidierungsmittel beträgt während der Aufheizzeit und während der stationären Sulfidierung 6 g/h und der Wasserstofffluss beträgt 0,5 NI/min.

Die Sulfidierung kann in zwei Teilreaktionen unterteilt werden. Im ersten Reaktionsschritt reagiert der Wasserstoff mit dem Schwefel aus Ditertiärbutyldisulfid zu Schwefelwasserstoff (H₂S). Im zweiten Schritt werden die Metalloxide mit Hilfe des gebildeten H₂S und Wasserstoff zu Metallsulfiden reduziert. Die Gleichungen (5-1) und (5-2) zeigen die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Metallspezies. [34]



5.5 Versuchsablauf

Die Hydrodeoxygenierung erfolgt unmittelbar nach dem Sulfidieren des Katalysators. Es wird anstelle des Sulfidierungsmittels Pyrolyseöl PYO in den Reaktor gefördert und die gewünschte HDO-Temperatur eingestellt. Anschließend wird der gewünschte

Durchsatz an Pyrolyseöl und Wasserstoff eingestellt und es beginnt der achtstündige instationäre Anfahrvorgang.

Nach Ablauf dieser Zeit wird auf den Behälter für stationäre Produkte umgeschaltet. Dieser Behälter wird in regelmäßigen Abständen (standardisiert alle 12 h) entleert. Das erhaltene flüssige Produkt wird im Scheidetrichter getrennt, ausgewogen und analysiert.

Die Gasprobennahme erfolgt mit einem Gassammelrohr, welches in den Abgasstrom integriert werden kann. Die Proben werden gleich nach Probennahme im Micro-GC analysiert.

Der Zustrom an Wasserstoff wird über einen MFC geregelt und aufgezeichnet. Am Ende des Versuchsaufbaus ist eine Gasmessstelle (Balgengaszähler) zur Erfassung der Abgasmenge angebracht. Die Daten der Gasuhr werden stündlich mitdokumentiert.

Bei den Produktentnahmen kommt es zu einem Verlust von Abgas, dieser muss in der Bilanz berücksichtigt werden. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt den Abgasmassenstrom jeweils über einen Abschnitt (12 h) zu mitteln, die Messergebnisse direkt bei Probennahme der flüssigen Produkte nicht in die Berechnung miteinzubeziehen. Der so erhaltene Gasstrom wird repräsentativ für den in der Bilanz fehlenden Datenpunkt herangezogen.

6 Verweilzeitberechnung

Die tatsächliche Verweilzeit zu beschreiben ist beim derzeitigen Versuchsaufbau nicht möglich. Für eine experimentelle Ermittlung müsste der Versuchsaufbau unverhältnismäßig stark modifiziert werden und für eine Berechnung bzw. eine Simulation müssen einige teils gravierende Vereinfachungen getroffen werden.

6.1 Definition der charakteristischen Verweilzeit

Um diese Probleme zu umgehen und trotz allem eine repräsentative und belastbare Kennzahl zu erhalten, wird die Lehrrohrgeschwindigkeit als Maß für die Verweilzeit herangezogen. Sie berechnet sich aus dem beheizten Volumen des Reaktors und aus dem Volumenstrom Pyrolyseöl bei Normalbedingungen. Diese Kennzahl ist ein analytisch eindeutig beschreibbarer Wert, entspricht jedoch keiner physikalisch erfassbaren Verweilzeit. Als Beispiel sei angeführt, dass eine Raumgeschwindigkeit (Liquid Hourly Space Velocity) LHSV=0,5 einem PYO-Massenstrom von 10 g/h entspricht.

6.2 Abschätzung einer tatsächlichen Verweilzeit

Unter zu Hilfenahme einiger Annahmen wird eine tatsächliche Verweilzeit abgeschätzt, um den Größenordnungsbereich der Reaktionsdauer zu evaluieren. Zu den zu Grunde liegenden Annahmen gehören:

- Ausbildung einer gleichmäßigen Pfropfenströmung durch den Reaktor
- das Produktgemisch im Reaktionsraum besteht aus Wasserstoff, Dekan (repräsentiert die org. Phase) und Wasser (wässrige Produktphase);
- das durchströmbare Volumen ergibt sich aus der Schüttdichte und der Gesamtporosität

Basierend auf diesen Annahmen lässt sich eine praktische Verweilzeit, wie folgt abschätzen. Die Gemischdichte (ρ_{Gemisch}) wird für das repräsentative Gemisch aus Wasserstoff (\dot{m}_{H_2}), Dekan (\dot{m}_{org}) und Wasser ($\dot{m}_{wäs}$) mit Daten aus der NIST-Datenbank berechnet. Der Druck wird mit 121 bar angegeben, als Bezugstemperatur wird die über die Reaktorlänge gemittelte Temperatur herangezogen.

Die Schüttdichte des Katalysators (600–200 μm) wurde mit einem Messzylinder und einer Waage bestimmt. Um die Situation im Reaktorrohr möglichst real nachzustellen, wurde ein Messzylinder mit ähnlichem Durchmesser verwendet. In der Mitte ist ein 3mm Stahlrohr angebracht um den Wärmesensor des Reaktors zu simulieren (Abbildung 16).



Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Schüttdichte des Katalysators.

Das Schüttvolumen kann direkt vom Messzylinder abgelesen werden. Zur Bestimmung der Katalysatormasse wird der gesamte Versuchsaufbau auf eine Waage gestellt. Die Schüttdichte (ρ_S) lässt sich aus Schüttvolumen (V_S) und Katalysatormasse (m_{Kat}) mit Gleichung (6-1) berechnen.

$$\rho_S = \frac{m_{Kat}}{V_S} \quad (6-1)$$

Das durchströmbare Volumen (V_F) ergibt sich aus dem Hohlraumvolumen, welches durch die Schüttung entsteht ($V_{Ho,S}$), und der Porosität des Katalysators (ε), welche mit 60,9 v% angegeben ist (Gleichung (6-3)). $V_{Ho,S}$ lässt sich durch Gleichung (6-2) beschreiben, dabei entspricht ρ_P der Partikeldichte.

$$V_{Ho,S} = V_S - \frac{m_{Kat}}{\rho_P} \quad (6-2)$$

$$V_F = V_{Ho,S} + \frac{m_{Kat}}{\rho_P} * \varepsilon \quad (6-3)$$

Die Verweilzeit (τ) lässt sich demnach aus dem Quotienten des durchströmbaren Volumens und dem Volumenstrom (\dot{V}_{Ges}) mit Gleichung (6-4) berechnen. Dabei errechnet sich \dot{V}_{Ges} aus der Gemischdichte und dem gesamten Massenstrom. Der Gesamtmassestrom wird als Summe der Produkte dividiert durch die Versuchsdauer ermittelt.

$$\tau = \frac{V_F}{\dot{V}_{Ges}} \quad (6-4)$$

Die so ermittelten Verweilzeiten im beheizten Reaktorvolumen befinden sich im Bereich von neun Sekunden (VZV3) bis 73 Sekunden (TV350). Die gesammelten Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass dieser Abschätzung grobe Vereinfachungen und Annahmen unterliegen.

Tabelle 11: Abgeschätzte Verweilzeiten der einzelnen Experimente

	Einheit	TV350	TV375	TV400	VZV0,5	VZV1	VZV2	VZV3
\dot{m}_{org}	[g/h]	0,98	0,94	0,92	1,18	2,30	4,93	7,37
\dot{m}_w	[g/h]	7,30	7,20	7,20	7,37	14,00	29,88	42,89
\dot{m}_{H_2}	[g/h]	2,40	2,50	2,50	3,66	5,40	14,98	21,81
$\rho_{Gemisch}$	[g/l]	16,3	15,0	14,5	12,1	14,4	14,0	14,0
\dot{V}_{Ges}	[l/h]	0,65	0,71	0,73	1,01	1,51	3,56	5,15
τ	[s]	73	68	65	47	32	13	9

7 Versuchsbewertung

Bereits während aber hauptsächlich nach einem Experiment werden eine Vielzahl von Analysen und Auswertungen vorgenommen, um das jeweilige Experiment möglichst umfangreich beschreiben zu können.

Nachfolgend wird die Experimentbewertung für das Experiment VZV1 exemplarisch durchgeführt.

7.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz (Gleichung (7-1)) gilt als fundamentale Grundlage für die zuverlässige Bewertung eines Prozessschrittes und der angewandten Analysemethoden. Die Eduktmasse ergibt sich aus dem eingesetzten Pyrolyseöl (m_{PYO}) und Wasserstoff (m_{H_2}). Die Produktmassen bestehen aus den beiden flüssigen Produktphasen (m_{org} und $m_{wäs}$) und der Gasphase (m_{gas}). Zudem wird eine Massenzunahme des Katalysators auf Grund von Ablagerungen festgestellt. Diese Katalysatormassenzunahme wird als *Coking* (m_{Coking}) bezeichnet. Näherungsweise wird angenommen, dass das gesamte Coking aus reinem Kohlenstoff besteht. Der Massenbilanzfehler wird als *Verlust* ($m_{Verlust}$) bezeichnet und wird wie folgt berechnet.

$$m_{Verlust} = m_{PYO} + m_{H_2} - (m_{org} + m_{wäs} + m_{gas} + m_{Coking}) \quad (7-1)$$

Die Bilanzierung erfolgt elementweise, die Summe der Elementbilanzen ergibt die Gesamtbilanz. Die Elementbilanz der flüssigen Produktphasen wird unter Zuhilfenahme der Produktauswaagen und der Ergebnisse aus der Elementaranalyse durchgeführt.

Die Produktgasmasse wird aus dem Volumenstrom und den Daten der Gasanalyse berechnet. Im ersten Schritt wird der gemessene Volumenstrom auf einen Molenstrom umgerechnet. Anschließend wird der Gesamtmolenstrom (\dot{n}_{ges}) in die einzelnen Molekülströme $\dot{n}_{(i,k)}$ ($\dot{n}_{i,k}$) aufgeschlüsselt (Gleichung (7-2)). Dabei entspricht i den Komponenten H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₂, CO₂ und höhere Kohlenwasserstoffe und k der jeweiligen Abschnittsnummer.

$$\dot{n}_{i,k} = \dot{n}_{ges,k} \cdot c_{i,k} \quad (7-2)$$

Höhere Kohlenwasserstoffe können vom verwendeten Micro-GC nicht erkannt werden. Daher müssen alle detektierten Gase zusammengerechnet und die Differenz auf 100% gebildet werden. Diese Differenz ergibt die Menge an höheren Kohlenwasserstoffen im Abgas. Für die Massenbilanz werden alle höheren Kohlenwasserstoffe als Propan gerechnet.

Die einzelnen Molenströme werden in die Massenströme der einzelnen Elemente umgerechnet (Gleichung (7-3)). Dabei entspricht j den jeweiligen Elementen (H, C, O) und a der Anzahl des jeweiligen Elementes j im Molekül i .

$$\dot{m}_{j,k} = \sum_i \dot{n}_{i,k} \cdot a_j \cdot M_j \quad (7-3)$$

Abschließend werden die einzelnen Ströme $\dot{m}_{j,k}$ zusammengefasst und in die abschnittsweise Massenbilanz integriert. Diese umfasst jeweils drei Gasprobenabschnitte und eine einmalige Auswaage der flüssigen Produktphasen und entspricht einer Versuchsdauer von 12 h. Demzufolge ergibt sich t_k zu 4 h (Gleichung (7-4)).

$$m_j = \sum_{k=1}^3 \dot{m}_{j,k} \cdot t_k \quad (7-4)$$

Die drei Abschnitte (à 12 h) werden abschließend zur Gesamtbilanz zusammengefasst. Die Gesamtbilanz ist in Tabelle 12 für das Experiment VZV1 angeführt.

Das Coking wird gleichmäßig den drei Abschnitten zugerechnet.

Tabelle 12: Gesamtmassenbilanz des Experiments VZV1

<i>Einwaage</i>	Masse [g]	C [%]	C [g]	H [%]	H [g]	Rest [%]	Rest [g]	N [%]	N [g]
Pyrolyseöl	696,64	0,22	155,56	0,09	65,55	0,68	472,25	0,00	3,27
H ₂	193,02	-	-	1,00	193,02	-	-	-	-
Auswaagen									
org. Phase A1	25,48	85,60%	21,81	13,91%	3,54	-	-	0,49%	0,12
wäs. Phase A1	163,81	0,31%	0,50	11,16%	18,29	88,06%	144,24	0,47%	0,78
Gasphase A1	86,75	24,14%	20,94	71,19%	61,75	4,68%	4,06	-	-
Verlust A1	9,54	8,85%	4,47	-0,34%	-0,28	3,38%	5,19	15,26%	0,16
org. Phase A2	27,41	85,64%	23,47	13,83%	3,79	-	-	0,53%	0,15
wäs. Phase A2	169,28	0,21%	0,35	11,22%	18,99	88,11%	149,15	0,47%	0,79
Gasphase A2	88,21	25,16%	22,19	69,81%	61,58	5,03%	4,44	-	-
Verlust A2	14,64	7,67%	4,07	3,32%	2,89	4,65%	7,49	15,81%	0,18
org. Phase A3	30,45	85,95%	26,17	13,60%	4,14	-	-	0,45%	0,14
wäs. Phase A3	169,60	0,18%	0,31	11,22%	19,03	88,14%	149,48	0,46%	0,78
Gasphase A3	84,67	22,61%	19,14	72,46%	61,35	4,94%	4,18	-	-
Verlust A3	11,10	6,56%	3,40	3,98%	3,50	2,55%	4,02	15,61%	0,17
Gesamtverlust	35,27	33,87%	11,95	17,32%	6,11	47,36%	16,71	1,44%	0,51
Verlust [%]	3,96%		7,68%		2,36%		3,54%		15,56%

7.2 Kohlenstoffverteilung

Neben einer Gesamtmassenbilanz spielt im Bereich der Biomasseaufbereitung die Verteilung des eingesetzten Kohlenstoffs eine entscheidende Rolle. Der Kohlenstoff im Experiment VZV1 verteilt sich wie in Abbildung 17 dargestellt auf die einzelnen Produktphasen.

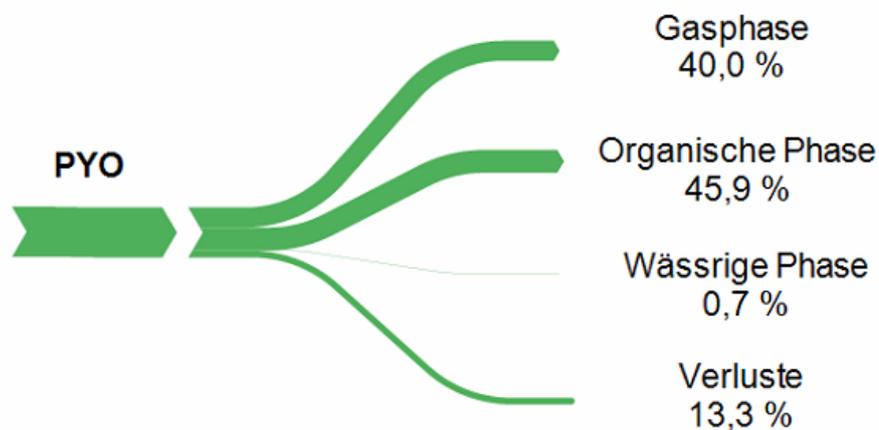


Abbildung 17: Verteilung des im PYO enthaltenen Kohlenstoffs auf die einzelnen Produktströme

7.3 Hydrierrate

Die Hydrierrate gibt jene Menge an Wasserstoff an, die tatsächlich für die Hydrierung und Hydrodeoxygenierung verbraucht wird, bezogen auf die eingesetzte PYO Menge bzw. auf die Menge der organischen Produktphase.

Der in der HDO tatsächlich umgesetzte Wasserstoff wird durch einen Vergleich der elementaren Zusammensetzung der Edukte und Produkte berechnet.

Eine Berechnung über die Differenz des eingesetzten und nach der Reaktion detektierten Wasserstoffs ist nicht zielführend. Durch den hohen Wasserstoffüberschuss, mit dem die HDO betrieben wird, ist die so berechnete Hydrierrate sehr sensitiv auf Ungenauigkeiten in der Massenbilanz.

Abbildung 18 zeigt die Hydrierrate einerseits bezogen auf die eingesetzte PYO Menge und andererseits bezogen auf die Masse der organischen Produktphase. Die Hydrierrate bezogen auf das eingesetzte PYO_{atro} (wasserfreies PYO) zeigt einen konstanten Verlauf über die gesamte Versuchsdauer. Die produktbezogene Hydrierrate fällt leicht ab, das liegt daran, dass die Ausbeute an organischem Produkt etwas zunimmt.

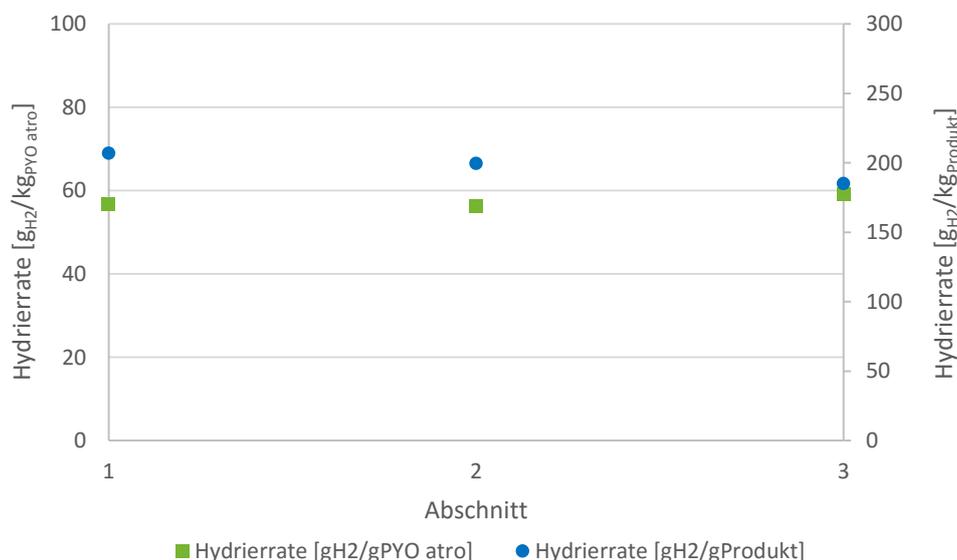


Abbildung 18: Hydrierrate des Versuchs VZV1 einerseits bezogen auf die eingesetzte Pyrolyseölmenge (atro) und andererseits bezogen auf die Masse der organischen Produktphase

7.4 Produktausbeute

Wird von Produktausbeute gesprochen, so ist die Masse der organischen Produktphase im Verhältnis zur eingesetzten Masse PYO gemeint. Der Verlauf der Produktausbeute wird für das Experiment VZV1 in Abbildung 19 dargestellt. Die Ausbeute nimmt mit Fortdauer des Experiments leicht zu. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass der Katalysator gewissen Anfahreffekten unterliegt, welche erst nach einigen Stunden einen stationären Betrieb zulassen. Laut persönlicher Mitteilung von Herrn Dr. Lichtscheidl [35] können solche Anfahrvorgänge in Industrieanlagen bis zu drei Wochen dauern.

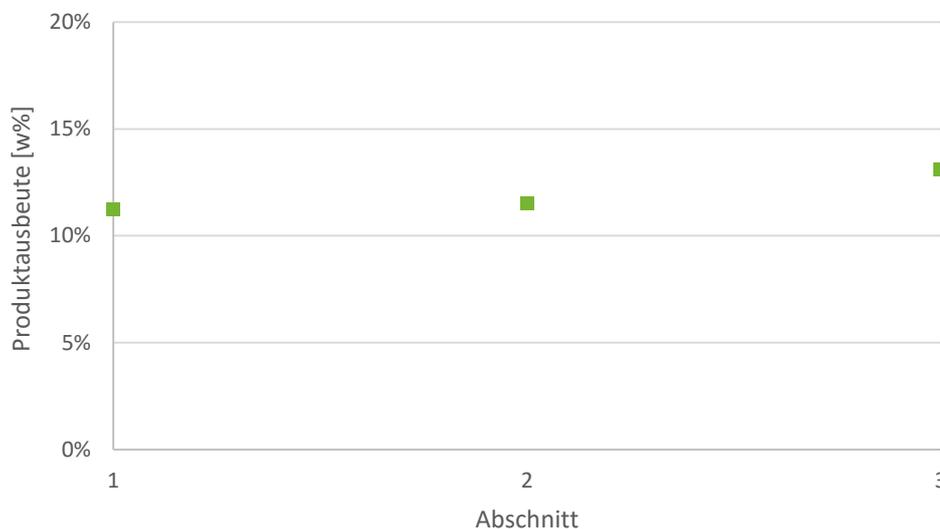


Abbildung 19: Verlauf der Ausbeute an organischer Produktphase auf die Menge des eingesetzten Pyrolyseöls

7.5 H/C-Verhältnis

Das H/C-Verhältnis gibt Aufschluss darüber, wie gut es gelingt, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu gesättigten Kohlenwasserstoffen zu hydrieren und Wasser abzuspalten. Ziel ist es ein H/C-Verhältnis im Bereich von 1,9 zu erreichen (entspricht ca. Diesel), da somit der Heizwert des erzeugten Produktes gesteigert wird, und der Wasserstoffbedarf nicht unnötig hoch ist. Das H/C-Verhältnis des Experiments VZV1 ist in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: H/C-Verhältnis und Produktausbeute des Versuchs VZV1 über die gesamte Versuchsdauer

7.6 Wassergehalt

Der Wassergehalt wird sowohl von der organischen als auch von der wässrigen Produktphase bestimmt.

Organische Phase:

Der Wassergehalt der organischen Phase ist ein Qualitätsmerkmal, das in Treibstoffnormen spezifiziert ist. Der Wassergehalt für Dieseltreibstoffe darf 0,02 w% nicht überschreiten. Ein niedriger Wassergehalt in der organischen Produktphase ist des Weiteren ein Indiz für eine vollständige Deoxygenierung, da sauerstoffhaltige polare Verbindungen im organischen Produkt die Wasseraufnahme begünstigen.

Wässrige Phase:

Der Wassergehalt der wässrigen Phase gibt Aufschluss über deren Reinheit. Ein hoher Wassergehalt lässt darauf schließen, dass die in die wässrige Phase „verlorene“ Menge Kohlenstoff gering ist. Abbildung 21 zeigt den Wassergehalt der organischen und der wässrigen Produktphase.

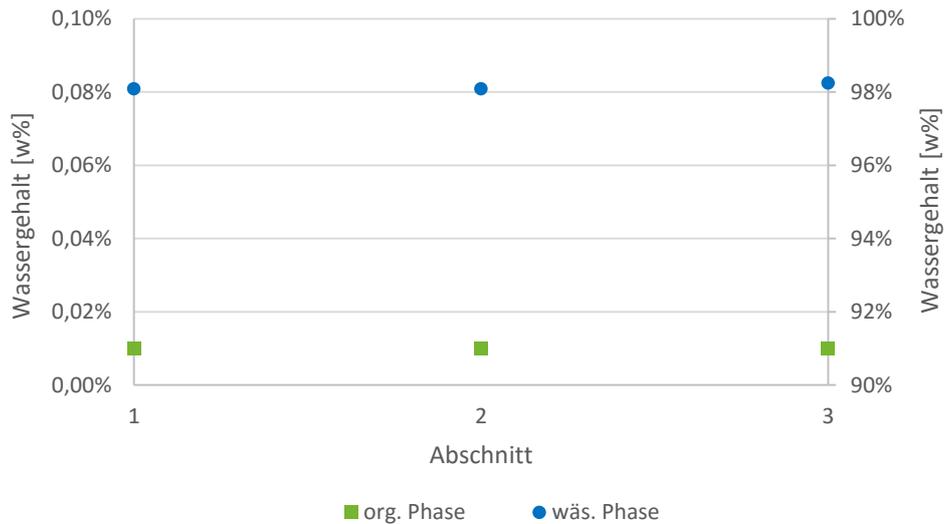


Abbildung 21: Wassergehalt der organischen und der wässrigen Produktphase über die Versuchsdauer

7.7 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

Der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase wird neben der Elementaranalyse zusätzlich mit einer TOC-Analyse bestimmt. Die Übereinstimmung beider Messmethoden ist in einem weiten Bereich hoch. Im Bereich sehr geringer Konzentrationen (<0,5 w%) sind Abweichungen gegeben. Der in Abbildung 22 dargestellte Verlauf zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse und der TOC-Analyse im Vergleich. Dabei entspricht *TC* dem gesamten Kohlenstoffgehalt laut TOC-Analyse. *TOC* entspricht dem gesamten organischen Kohlenstoff. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind mit *C-Gehalt*

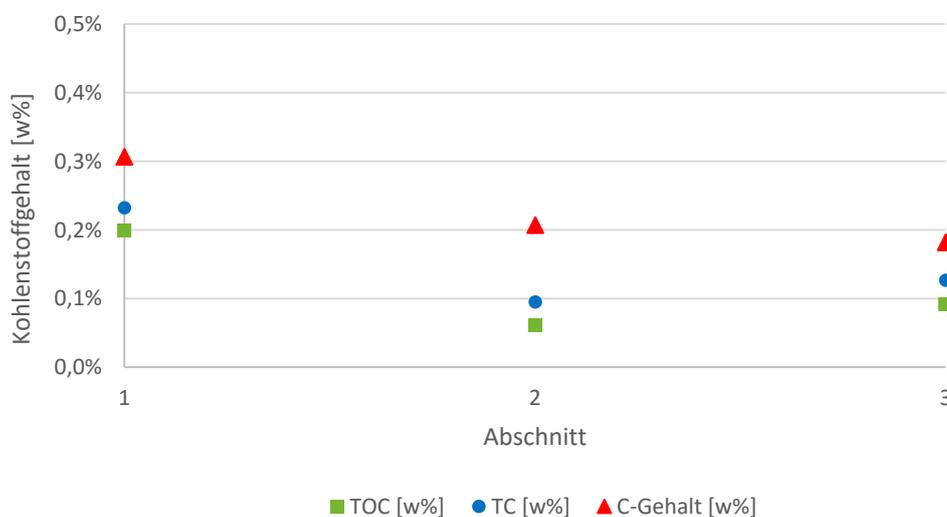


Abbildung 22: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase

bezeichnet. Der TC-Gehalt ist die Summe aus organischem und anorganischem Kohlenstoff. Sowohl TC als auch TOC haben biogenen Ursprung, da das gelöste CO₂ (anorganisch) ebenfalls ein Produkt der HDO ist.

7.8 Dichte und Viskosität

Die Dichte und Viskosität der organischen Produktphase geben Aufschluss über die Veränderung der Produkteigenschaften über die Versuchsdauer. Steigende Dichte und Viskosität sind ein Hinweis auf schlechter werdende Produkteigenschaften in Bezug auf die in EN 590 spezifizierten Anforderungen für Dieselkraftstoffe. Dieser Sachverhalt lässt sich für alle betrachteten Experimente zeigen. In Abbildung 23 sind die Dichte- und Viskositätswerte der organischen Produktphase des Experiments VZV1 dargestellt.

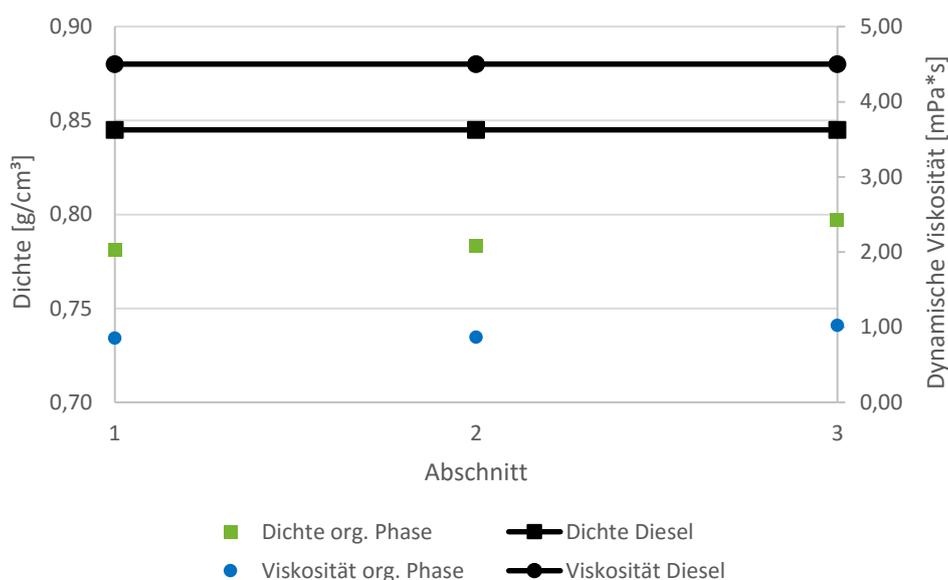


Abbildung 23: Dichte und Viskosität der organischen Produktphase verglichen mit Diesel (EN 590)

7.9 SimDis

Eine wichtige Charakterisierungseigenschaft für undefinierte Kohlenwasserstoffgemische ist der Verlauf der Siedelinie. Dieser Verlauf wird experimentell mit Verwendung eines GC-FID ermittelt. Wie in Abbildung 24 gezeigt wird, liegen die Siedelinien der HDO Produkte des Experiments VZV1 im Bereich von Diesel und Benzin. Die HDO

Produkte enthalten zudem einen Anteil von ca. 20 w% leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe (Siedepunkt kleiner 98°C). Diese Kohlenwasserstofffraktion ist am verwendeten GC-FID noch nicht kalibriert, weswegen eine genauere Aufschlüsselung noch nicht möglich ist. Es kann wiederum gezeigt werden, dass die Produkteigenschaften der organischen Phase über die Versuchsdauer nahezu konstant sind.

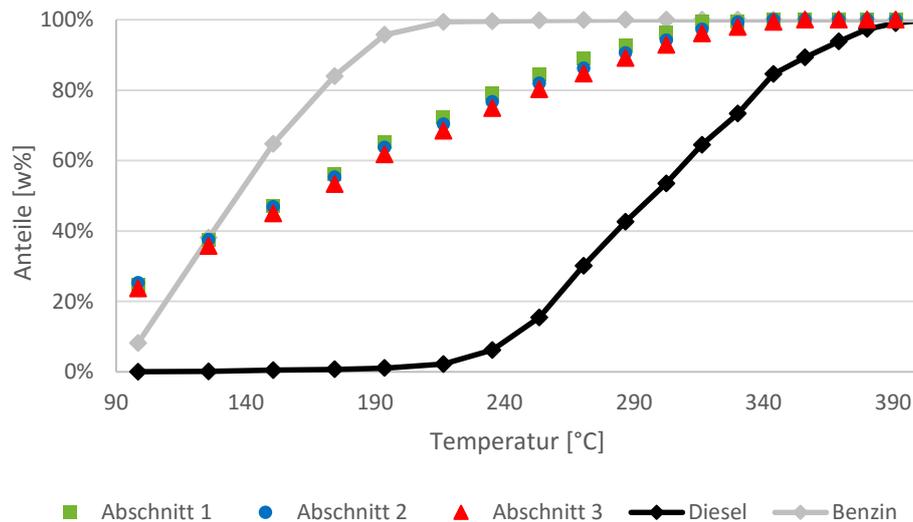


Abbildung 24: Verlauf der Siedelinien der drei Abschnitte. Im Vergleich dazu sind die Siedelinien von Diesel und Benzin abgebildet

7.9.1 Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase

Um ein besseres Verständnis der, während der HDO ablaufenden, Prozesse zu erhalten, werden die organischen Produktphasen mit einem GC-MS analysiert. Somit können die in der organischen Phase am häufigsten auftretenden Komponenten identifiziert werden. Wie Abbildung 25 zeigt, handelt es sich bei der organischen Pro-

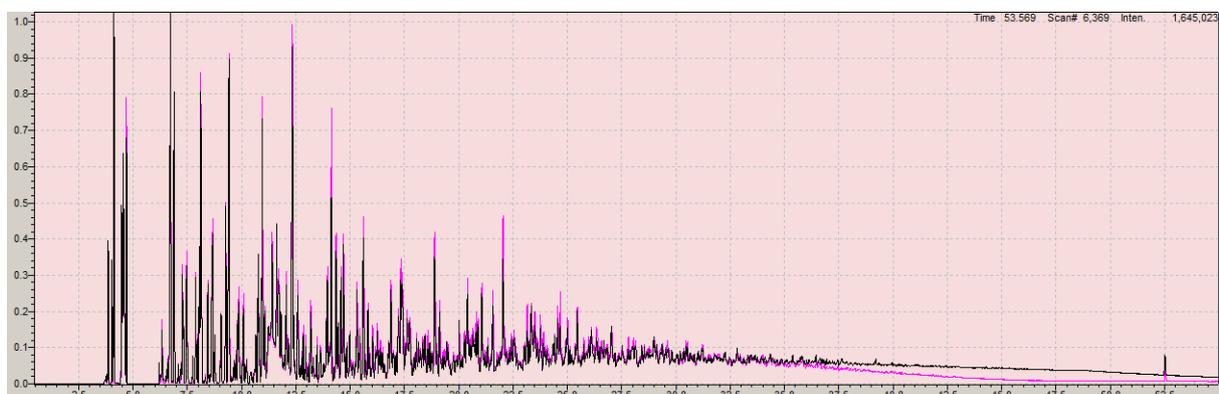


Abbildung 25: Chromatogramm der organischen Produktphase des Experiments VZV1
Erster Abschnitt (rosa) und dritter Abschnitt (schwarz)

7 Versuchsbewertung

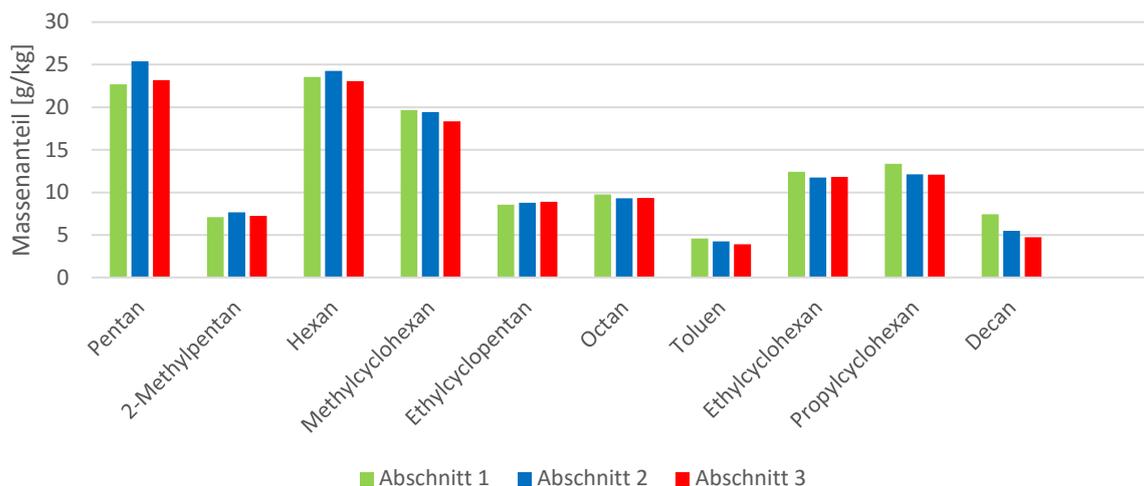


Abbildung 26: Quantitative GC-MS Auswertung der zehn am häufigsten vorkommenden Komponenten in der organischen Phase.

duktphase um ein Gemisch aus einer Vielzahl von Komponenten. Es ist das Chromatogramm des ersten Abschnittes und des dritten Abschnittes gezeigt. Es ist ersichtlich, dass es keine wesentlichen Veränderungen über die Experimentdauer gibt. Für eine quantitative Betrachtung wurden die zehn häufigsten Komponenten kalibriert. Diese Komponenten machen in Summe ca. 15 w% der organischen Produktphase aus. Abbildung 26 zeigt den Verlauf der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer. Es wird gezeigt, dass sich die Mengen der kalibrierten Komponenten während der Versuchsdauer nicht signifikant ändern.

7.10 Heizwert

Der Heizwert der organischen Produktphase wird mit der Formel von Boie [36] berechnet.

$$H_U = 35 \cdot c + 94,3 \cdot h - 10,8 \cdot o + 10,4 \cdot s + 6,3 \cdot n - 2,44 \cdot w \quad (7-5)$$

Gleichung (7-5) zeigt die Formel von Boie, dabei handelt es sich um eine semiempirische Gleichung zur Heizwertbestimmung (H_U), welche auf der Elementarzusammensetzung des Brennstoffs basiert. c (Kohlenstoff), h (Wasserstoff), o (Sauerstoff), s (Schwefel), und n (Stickstoff) stehen für die Massenanteile der jeweiligen Elemente im Brennstoff, w repräsentiert den Wassergehalt des Brennstoffs in Massenprozent.

Die organische Produktphase des dritten Abschnitts des Experiments VZV1 wurde zusätzlich Bombenkalorimetrisch (DIN51900-3) bestimmt. Wie Abbildung 27 zeigt, ist die

Formel von Boie eine sehr genaue und zuverlässige Methode, den Heizwert zu bestimmen, weswegen keine zusätzlichen bombenkalorimetrischen Analysen durchgeführt wurden.

Der Heizwert zeigt den erwarteten Verlauf über die drei Abschnitte. Wie Abbildung 20 zeigt wird das H/C-Verhältnis etwas niedriger über die Versuchsdauer, dies spiegelt sich als minimale Abnahme des Heizwertes über die Versuchsdauer wider.

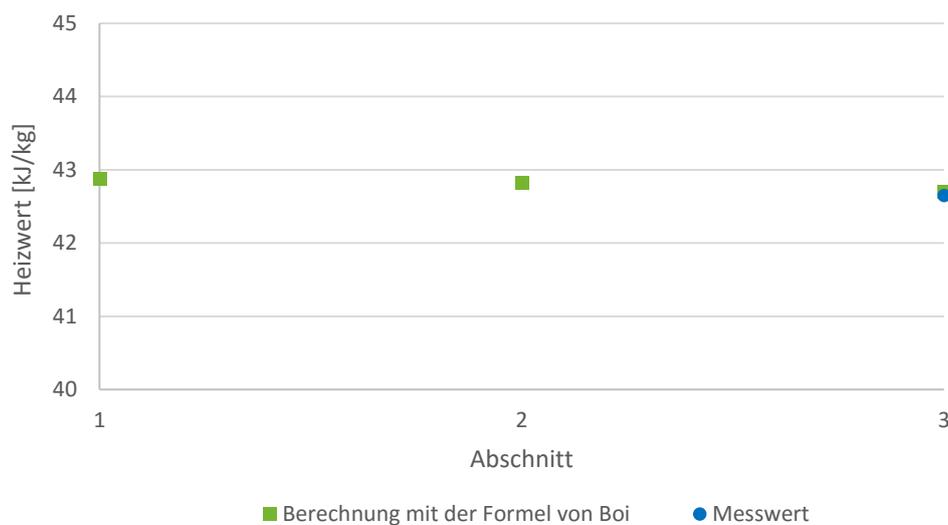


Abbildung 27: Heizwert der org. Phase des Experiments VZV1; Gegenüberstellung errechneter Werte (Formel von Boie) und eines gemessenen Wertes (Bombenkalorimetrisch)

7.11 Abschätzung der Reaktionsenthalpie

Für die Abschätzung des Ausmaßes der Exothermie der Reaktion werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt.

Der erste Ansatz vergleicht die Brennwerte der Edukte und der Produkte und aus der Differenz kann die Reaktionsenthalpie ausgedrückt werden. Des Weiteren liefert dieser Ansatz die Möglichkeit aufzuzeigen, in welchem Produktstrom wieviel von der chemisch gebundenen Energie transferiert wird.

Der zweite Ansatz beschreibt die Reaktionsenthalpie über die Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte. Dies ist der in der Thermodynamik übliche Ansatz, er ist jedoch sensibler auf Ungenauigkeiten in der Stoffstrombilanz.

Bei beiden Ansätzen wurde die Massenbilanz durch paritätisches Aufrechnen des Gesamtmassenverlustes auf die Produktströme geschlossen. Zudem wurde nur die Energiemenge des tatsächlich für die HDO benötigten Wasserstoffs aus der Hydrierrate in Betracht gezogen.

Tabelle 13 zeigt, dass die Abschätzung über die Brennwerte ein annähernd gleiches Ergebnis liefert wie die Berechnung mit Standardbildungsenthalpien.

Tabelle 13: Exergiebetachtung der HDO am Beispiel des Experiments VZV1

	Produkte [MJ]	Edukte [MJ]	ΔH_R [MJ]	[MJ/kg _{PYO}]	[MJ/kg _{Produkt}]
Brennwert	33,37	33,98	-0,61	-0,88	-7,33
Standardbildungsenthalpie	-8,73	-8,18	-0,55	-0,79	-6,62

Abbildung 28 zeigt die Verteilung der eingesetzten Energie auf die einzelnen Produktströme und den Verlust. Als Verlust wird in diesem Fall jene Energiemenge betrachtet, welche sich nicht in den drei Produktströmen wiederfindet. Demzufolge enthält der Verlust den Energieinhalt des durch Coking abgeschiedenen Kohlenstoffs und die Reaktionsenthalpie an sich.

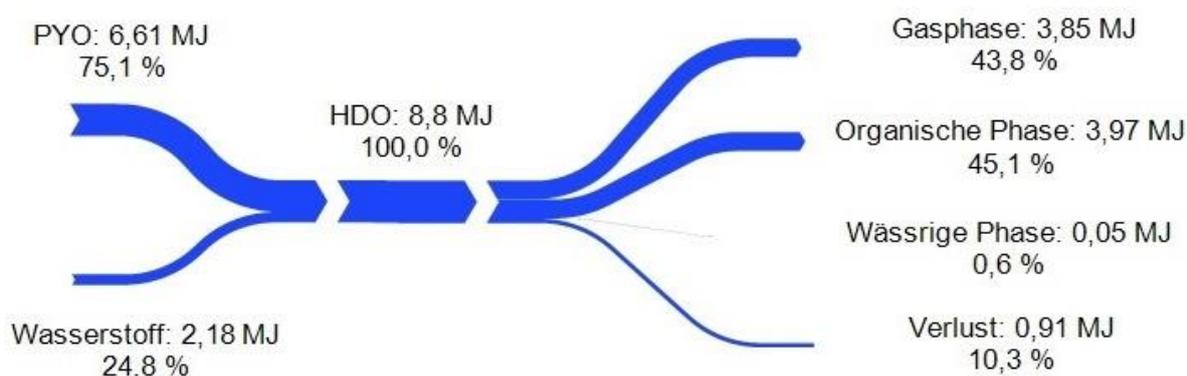


Abbildung 28: Energieströme bei der HDO von PYO beispielhaft dargestellt für das Experiment VZV1

7.12 Analyse der Gasphase

Die Auswertung der Gasphase erfolgt mit einem Micro-GC. Wie (Abbildung 29) zeigt, liegen die Produktgase sehr stark verdünnt vor. Als Produktgas wird der wasserstoff-

freie Teil, des aus dem Reaktor austretenden Gasstroms bezeichnet. Der hohe Wasserstoffgehalt führt dazu, dass geringe Messungenauigkeiten bei der Analyse, teils erhebliche Schwankungen der Produktgaszusammensetzung ergeben.

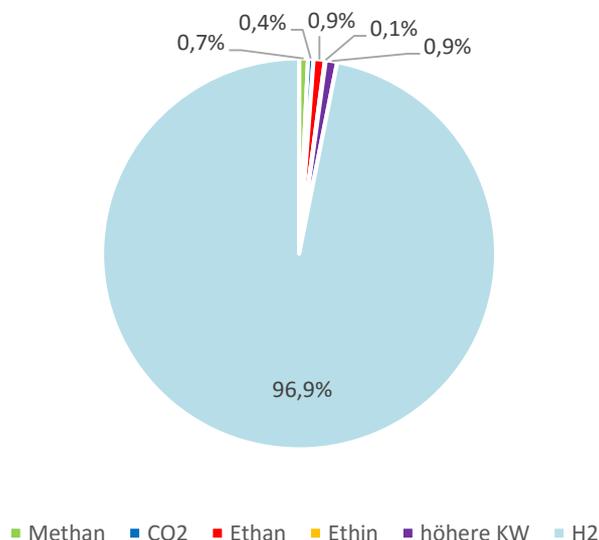


Abbildung 29: Durchschnittliche Abgaszusammensetzung in Volumprozent des Experiments VZV1

Während der HDO-Experimente hat die Produktgasanalyse eine wichtige Aufgabe. Geringe Veränderungen der Katalysatoreigenschaften machen sich spürbar in der Produktgaszusammensetzung bemerkbar. So kann ein langsam ablaufender Reaktionsmechanismenwechsel als erstes im Produktgas erkannt werden. Als Beispiel dient die Tatsache, dass bei einigen Experimenten mit der Zeit die Hydriereigenschaften des Katalysators schlechter werden. Zudem ändert sich der Reaktionsmechanismus der HDO zunehmend von einer Hydrodeoxygenierung auf eine Decarboxylierung. Dies führt zu einem Anstieg des CO₂-Gehalts und zu einem Absinken des Ethangehalts im Produktgas.

Demzufolge bekräftigt der nahezu konstante Verlauf der Produktgaszusammensetzung (Abbildung 30) die Annahme, dass sich die Katalysatoreigenschaften nicht signifikant verändern und somit die Eigenschaften der organischen Produktphase nahezu konstant bleiben.

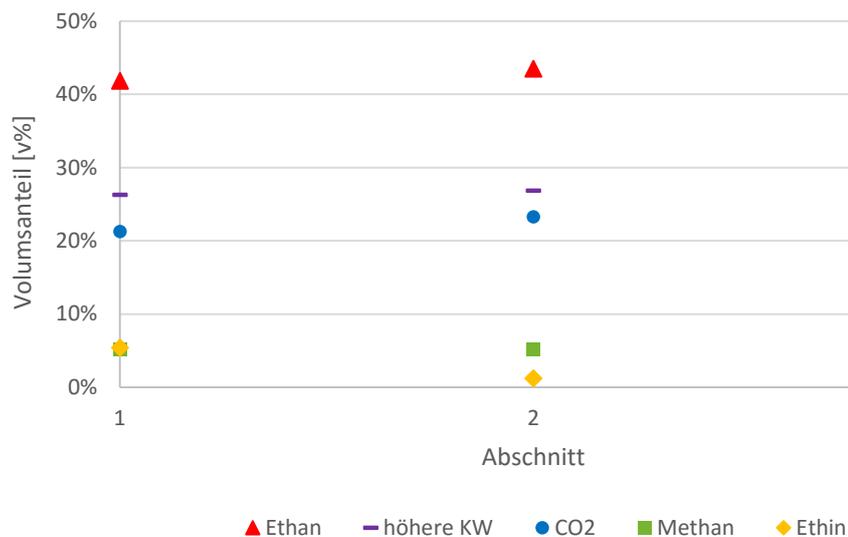


Abbildung 30: Verlauf der Produktgaszusammensetzung des Experiment VZV1

Der Gasphasenzusammensetzung ist große Bedeutung zuzurechnen, da sie ca. 50% des eingesetzten Kohlenstoffs enthält. Das Produktgas kann direkt in den Raffinerieprozess integriert werden. Nach der Entfernung von CO₂ kann das Produktgas als Feedstrom für Spaltöfen zur Ethylenherstellung verwendet werden [35].

7.13 Zusammenfassung des Versuchs VZV1

Mit dem Versuch VZV1 kann gezeigt werden, dass bei den gewählten Sulfidierungs- und Versuchsparametern sehr vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Sowohl die Produkteigenschaften als auch deren Verlauf über die Zeit lassen auf eine vollständige und stabile Hydrodeoxygenierung schließen. Die Eigenschaften der organischen Phase entsprechen den Anforderungen, welche an Dieselkraftstoffe in der Norm EN 590 gestellt werden, vollständig. Zusätzlich zu den in Kapitel 7 beschriebenen Analysen wurde eine Säurezahlmessung beider flüssigen Produktphasen durchgeführt. Erwartungsgemäß konnte in beiden Phasen keine Säuren detektiert werden.

Abbildung 31 zeigt ein Bild der organischen Produktphase des dritten Abschnittes des Versuchs VZV1.



Abbildung 31: Bild der organischen Produktphase des dritten Abschnittes des Experiments VZV1

8 Temperaturvariation

Für die Evaluierung des Einflusses der HDO-Temperatur auf die Produktqualität wurden Experimente bei drei verschiedenen Temperaturen (400°C, 375°C und 350°C) durchgeführt. Die angegebene Temperatur entspricht der jeweiligen Temperatur an der mittleren Temperaturmessstelle. Angelehnt an die Temperaturvariation und die Zieltemperatur wurden die Versuchsnummern definiert zu TV400, TV375 und TV350. Das Experiment TV400 hat eine Versuchsdauer von 27,5 h (Abschnittsdauer: 8 h, 7,5 h, 12 h), die Versuche TV375 und TV350 wurden für einen Zeitraum von 36h (Abschnittsdauer: 3 x 12 h) durchgeführt.

Dem eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöl wurde Ditertiärbutyldisulfid zugesetzt um eine Schwefelkonzentration von 150 ppm zu erreichen. Die Durchflussmenge an Pyrolyseöl wurde mit 10 g/h (LHSV 0,5 h⁻¹) und die Wasserstoffmenge mit 0,5 NI/min festgelegt.

Abbildung 32 zeigt die Temperaturverläufe über die Reaktorlänge der drei Experimente. Es wurden die Temperaturen über die volle Versuchsdauer gemittelt. Es wird gezeigt, dass sich bei allen drei Experimenten das Temperaturprofil so einstellt, dass die mittlere Temperatur die höchste ist.

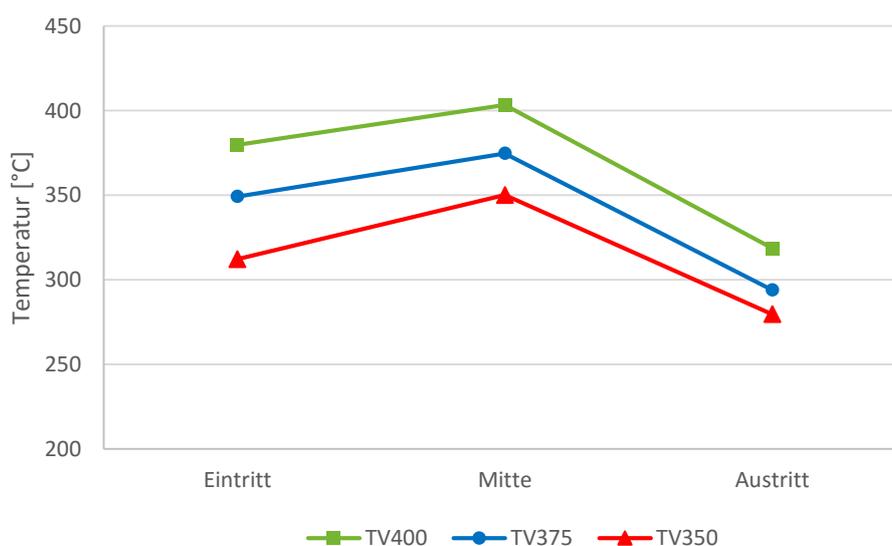


Abbildung 32: Temperaturverlauf der drei Experimente über die Reaktorlänge

8.1 Produktverteilung

Abbildung 33 zeigt die Verteilung der Eduktmasse auf die einzelnen Produktströme. Es ist ersichtlich, dass der Anteil der Gasphase mit sinkender HDO-Temperatur abnimmt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bei niedrigeren Temperaturen die Crack-Reaktionen langsamer ablaufen. Die Ausbeute an organischer Phase nimmt mit sinkender Temperatur geringfügig zu.

Der Gesamtbilanzverlust welcher in Abbildung 33 gezeigt wird, beläuft sich bei allen Versuchen auf unter 5 w%.

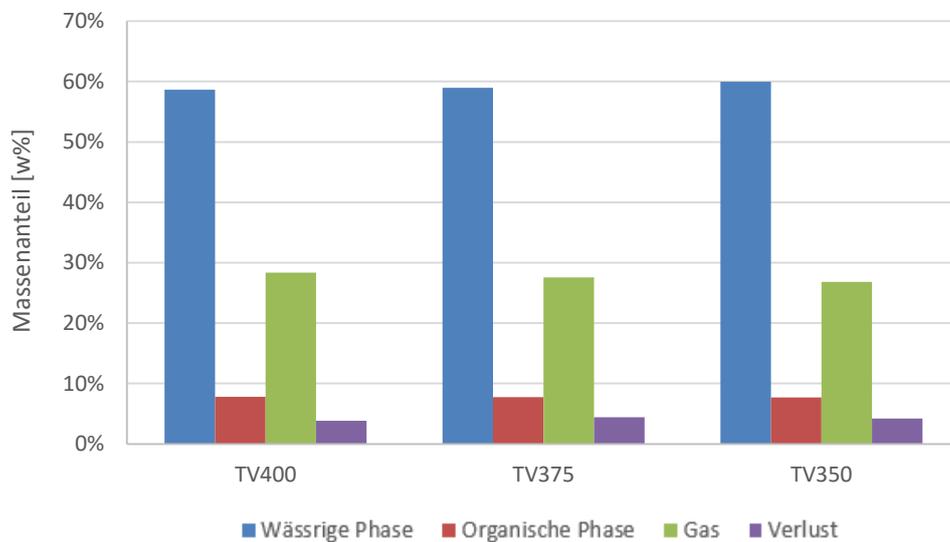


Abbildung 33: Verteilung der Gesamtmasse auf die einzelnen Produktströme

8.2 Hydrierrate

Die Hydrierrate, bezogen auf die eingesetzte Menge Pyrolyseöl (absolut trocken), ist über den Versuchsverlauf bei TV375 und TV350 konstant. Die Schwankungen beim Experiment TV400 können auf Ungenauigkeiten in der H₂-Bilanz zurückgeführt werden.

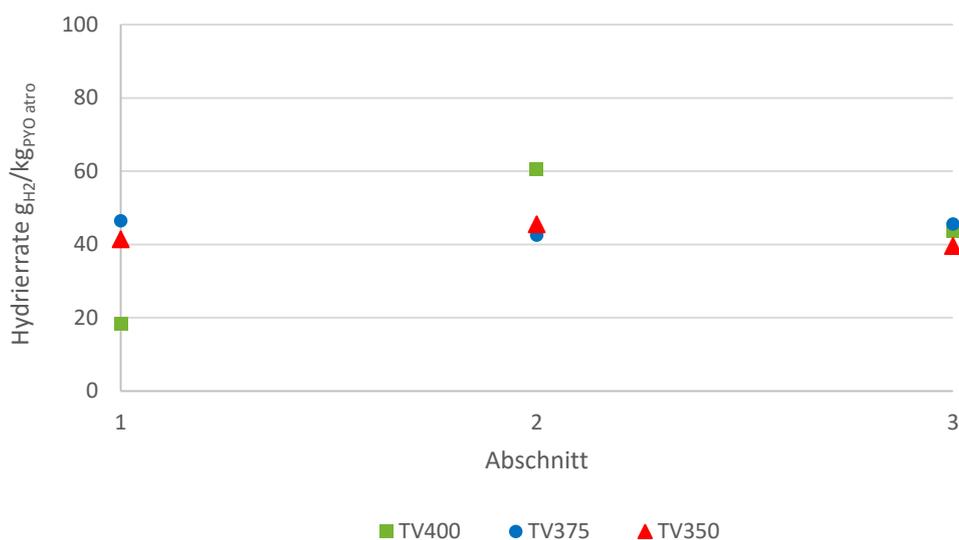


Abbildung 34: Einfluss der Temperatur auf die Hydrierrate bezogen auf die eingesetzte PYO-Menge (atro)

8.3 Produkteigenschaften

In den nachfolgenden Unterkapiteln, werden die einzelnen Produkteigenschaften der einzelnen Produktphasen in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchsdauer abgebildet.

8.3.1 H/C Verhältnis

Das molare H/C Verhältnis der organischen Produktphase nimmt über die Versuchsdauer ab. Des Weiteren ist in Abbildung 35 zu erkennen, dass die Hydrierung schlechter wird, je niedriger die HDO-Temperatur ist.

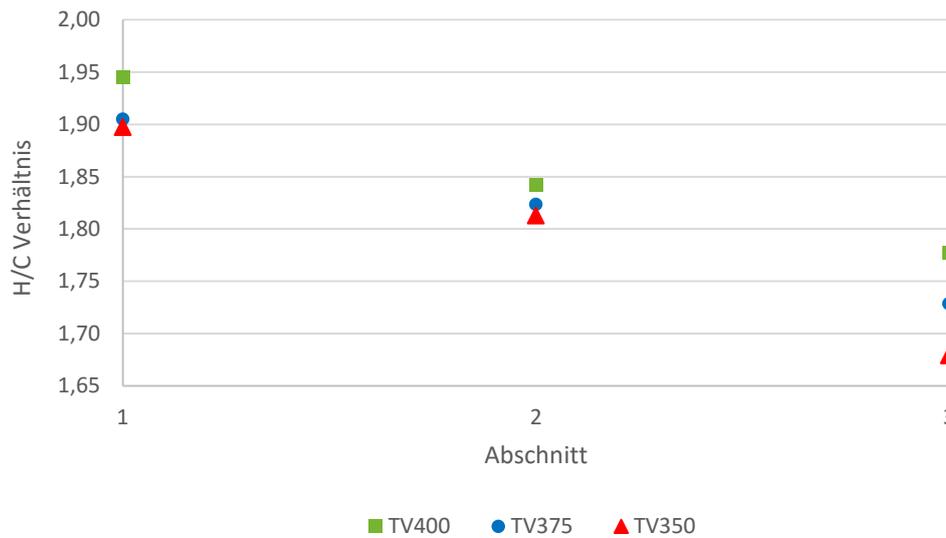


Abbildung 35: Verlauf des molaren H/C-Verhältnisses über die Versuchsdauer

8.3.2 Dichte

Abbildung 36 zeigt die Dichte der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der HDO-Temperatur. Zur Veranschaulichung in welchem Größenordnungsbereich die Dichte liegt, ist als Vergleichswert die Dichte von Diesel laut EN 590 angegeben. Wie bereits das H/C-Verhältnis zeigt, finden Deaktivierungsreaktionen an der Katalysatoroberfläche statt.

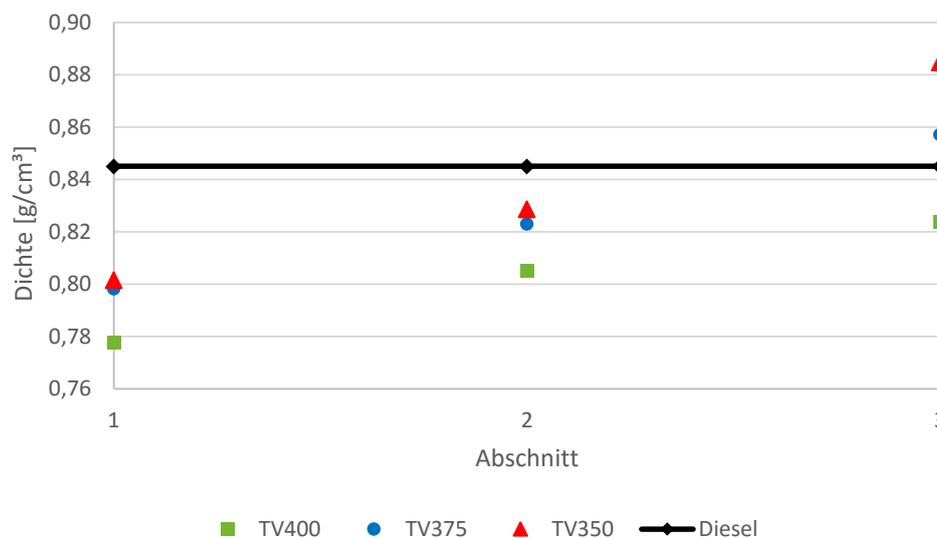


Abbildung 36: Dichte der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der HDO-Temperatur.

8.3.3 Viskosität

Die dynamische Viskosität (Abbildung 37) der organischen Produktphase zeigt im Wesentlichen den selben Verlauf wie die Dichte (Abbildung 36). Zu bemerken ist, dass die Viskosität aller Produkte (ausgenommen dritter Abschnitt TV350) unter dem in EN 590 für Diesel angegebenen Maximalwert (4,5 mPa*s) liegt.

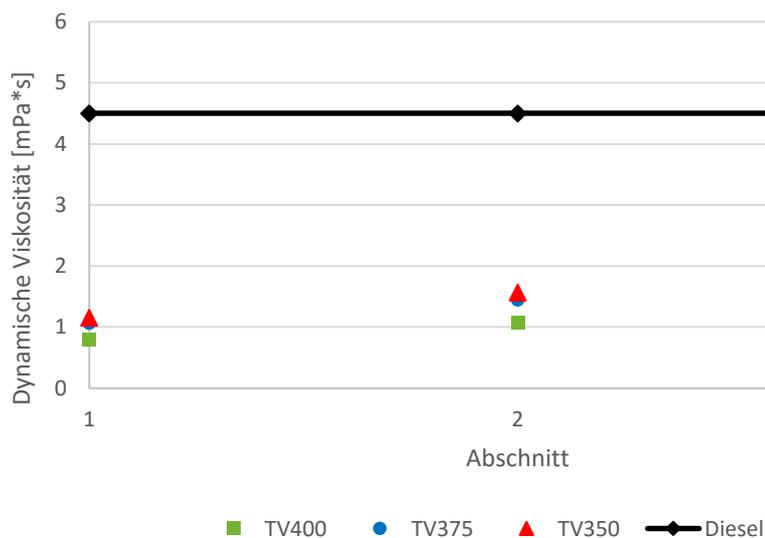


Abbildung 37: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität der organischen Produktphase von der Versuchsdauer und der HDO-Temperatur

8.3.4 Heizwert

Wie Abbildung 38 zeigt nimmt der Heizwert der organischen Produktphase mit Fortdauer des Experiments ab. Dies liegt schlichtweg daran, dass das H/C-Verhältnis (Abbildung 35) mit steigender Versuchsdauer abnimmt. Die Formel von Boie, welche der Heizwertberechnung zu Grunde liegt, basiert auf der elementaren Zusammensetzung des Brennstoffs.

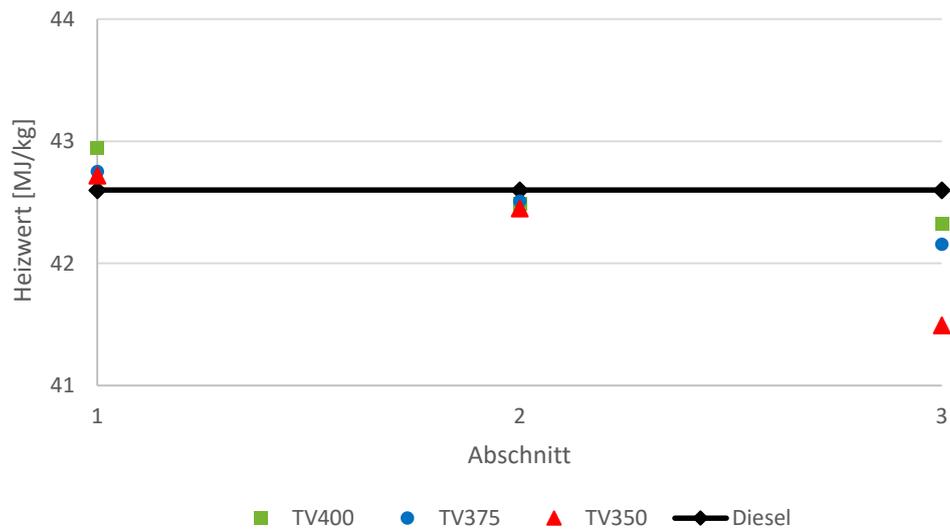


Abbildung 38: Unterer Heizwert (H_U) in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchsdauer berechnet mit der Formel von Boie

8.3.5 Wasserwert

Der Wassergehalt in der organischen Phase kann als Maß für die Vollständigkeit der Deoxygenierung angesehen werden. So wird in Abbildung 39 gezeigt, dass bei einer HDO-Temperatur von 400°C eine vollständige Deoxygenierung über die volle Versuchsdauer möglich ist. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Deoxygenierung mit abnehmender HDO-Temperatur über die Versuchsdauer zunehmend schlechter wird.

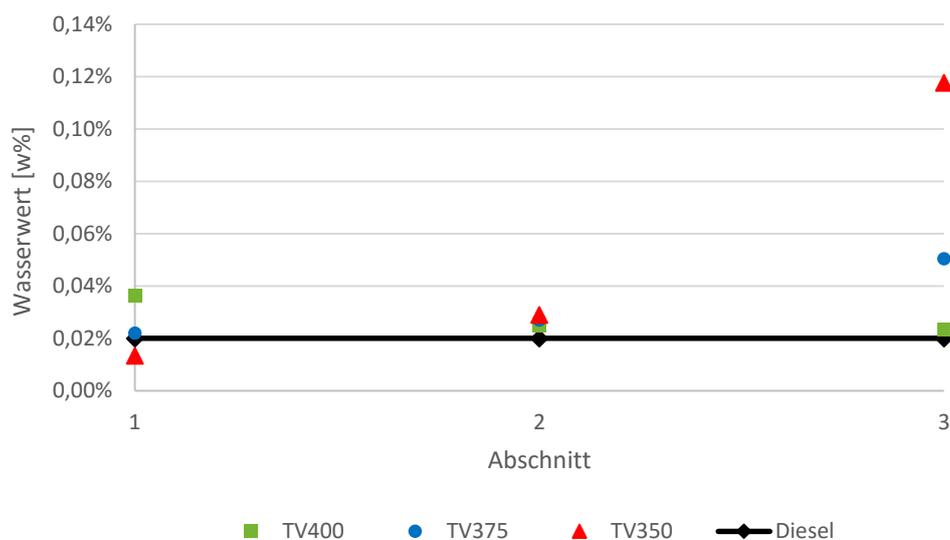


Abbildung 39: Wassergehalt der organischen Produktphasen in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchsdauer

8.3.6 Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphase

Der Anteil des Restsauerstoffgehaltes der organischen Phasen wird als Differenz auf 100 w% aus dem Ergebnis der Elementaranalyse berechnet. Es zeigt sich, dass nur die letzte Probe des Experiments TV 350 die Anforderung für Dieselkraftstoffe nicht erfüllt. Dies wiederum bestätigt die im vorherigen Abschnitt getätigte Aussage, dass die Deoxygenierung beim dritten Abschnitt des Experiments TV350 nicht mehr vollständig vollzogen wird.

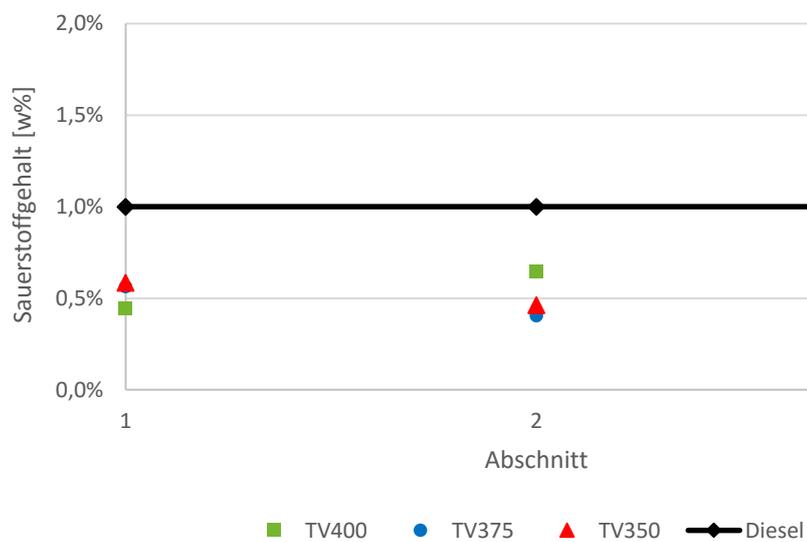


Abbildung 40: Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphasen

8.3.7 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

Die Daten des in Abbildung 41 dargestellten Verlaufs des Restkohlenstoffgehalts der wässrigen Produktphase wurden mit TOC Analyse bestimmt. Dargestellt ist die Menge des gesamten Kohlenstoffs, also die Summe aus anorganischem und organischem Kohlenstoff.

Der Verlauf zeigt den Trend, dass wenn eine gute Hydrierung bzw. vollständige Deoxygenierung vorliegt, beinahe kein Kohlenstoff in die wässrige Phase transferiert wird. Werden die Hydrodeoxygenierungseigenschaften des Katalysators schlechter (z.B. dritter Abschnitt TV350), steigt der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase. Der in Abbildung 41 gezeigte Verlauf ist nahezu deckungsgleich mit dem des Wasserwertes der organischen Phase. Für beide Trends ist derselbe Effekt entscheidend. Verlassen nicht vollständig deoxygenierte polare Kohlenwasserstoffe den Reaktor, führen sie einerseits zu erhöhter Wasseraufnahme der organischen Phase und zugleich lösen sich diese Verbindungen anteilmäßig in die wässrige Produktphase, wodurch der Kohlenstoffgehalt dieser steigt.

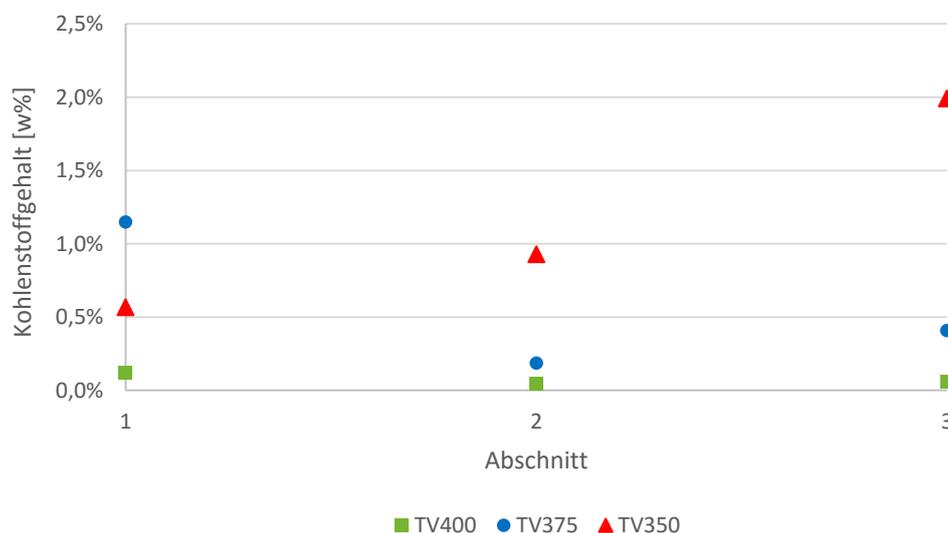


Abbildung 41: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase

8.3.8 SimDis

Wie in Abbildung 42 gezeigt wird, verhalten sich die Siedeverläufe der organischen Produktphase der drei betrachteten Experimente sehr ähnlich. Sie befinden sich nahezu ausschließlich im Bereich zwischen den Siedelinien von Diesel und Benzin. Einzig der Anteil der Leichtsieder (Siedepunkt > 98°C) ist bei TV375 und TV350 minimal höher als bei Benzin.

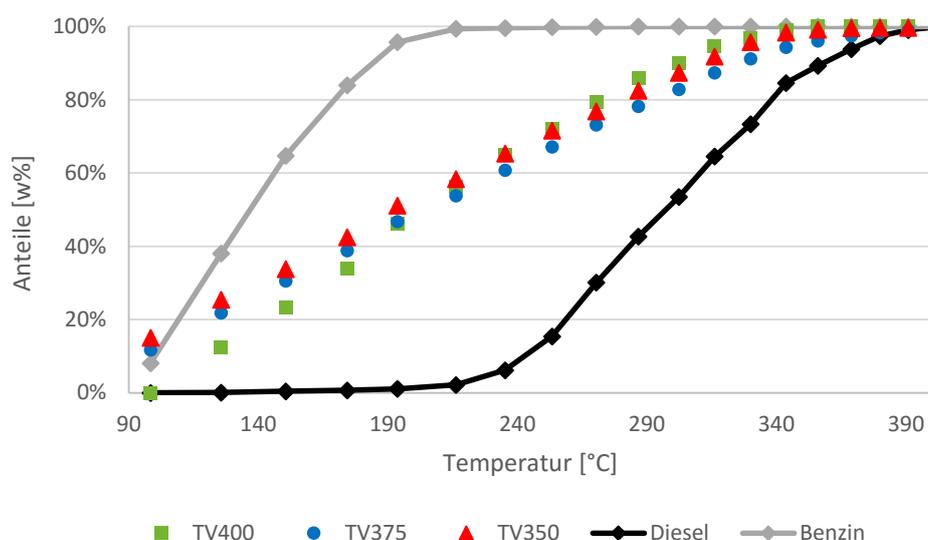


Abbildung 42: Verlauf der Siedelinien der organischen Produktphasen; Zum Vergleich sind die Siedelinien von Diesel und Benzin dargestellt.

8.3.9 Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase

Die GC-MS Auswertung wurde quantitativ für die zehn am häufigsten im Produkt vorkommenden Elemente durchgeführt (Abbildung 43). Da es sich bei der organischen Produktphase um ein Vielkomponentengemisch handelt, weist die Summe der zehn häufigsten Komponenten einen Massenanteil von 10-15 w% auf.

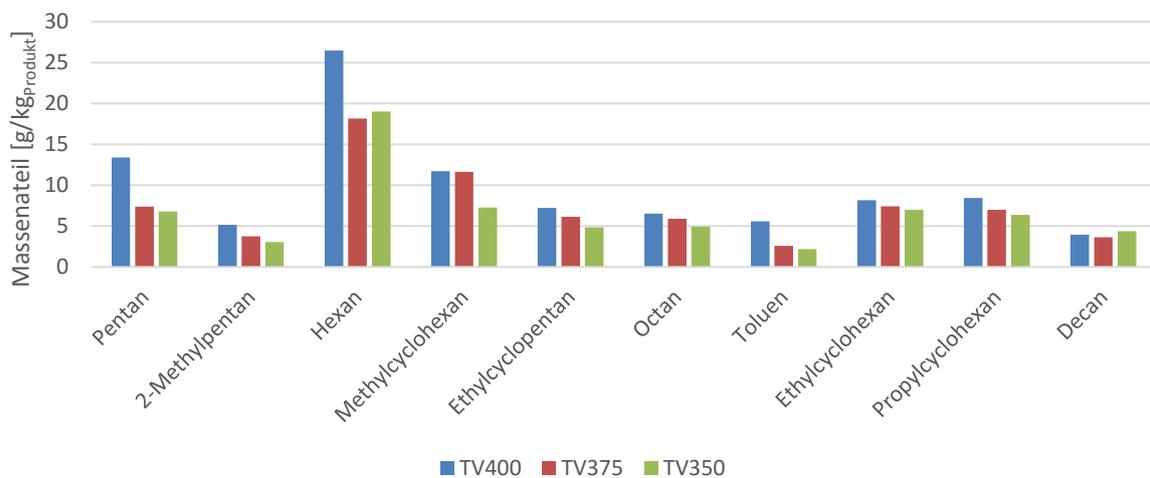


Abbildung 43: GC-MS Auswertung des dritten Abschnitt der betrachteten Experimente

8.3.10 Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate gibt das molare Verhältnis zwischen Ethan und CO_2 im Abgasstrom an. Dieses Verhältnis ist ein Maß dafür ob die Hydrierungsreaktion oder die Decarboxylierungsreaktion bei Edukten wie Essigsäure verstärkt auftritt. Wie Abbildung 44 zeigt, ist das molare Ethan/ CO_2 Verhältnis wenig sensitiv auf die HDO-Temperatur. Die Versuchsdauer hat hingegen einen erheblichen Einfluss auf dieses Verhältnis. Daraus lässt sich schließen, dass die Hydrierungseigenschaften des Katalysators mit zunehmender Versuchsdauer schlechter werden und die Decarboxylierungsreaktion verstärkt auftritt.

Abbildung 44: Verhältnis des Ethan/ CO_2 -Gehaltes des Abgases in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchzeit

8.4 Coking

In Abbildung 45 ist das Coking der Experimente TV400, TV375 und TV350 dargestellt. Das Coking ist von der HDO-Temperatur im betrachteten Bereich unabhängig.

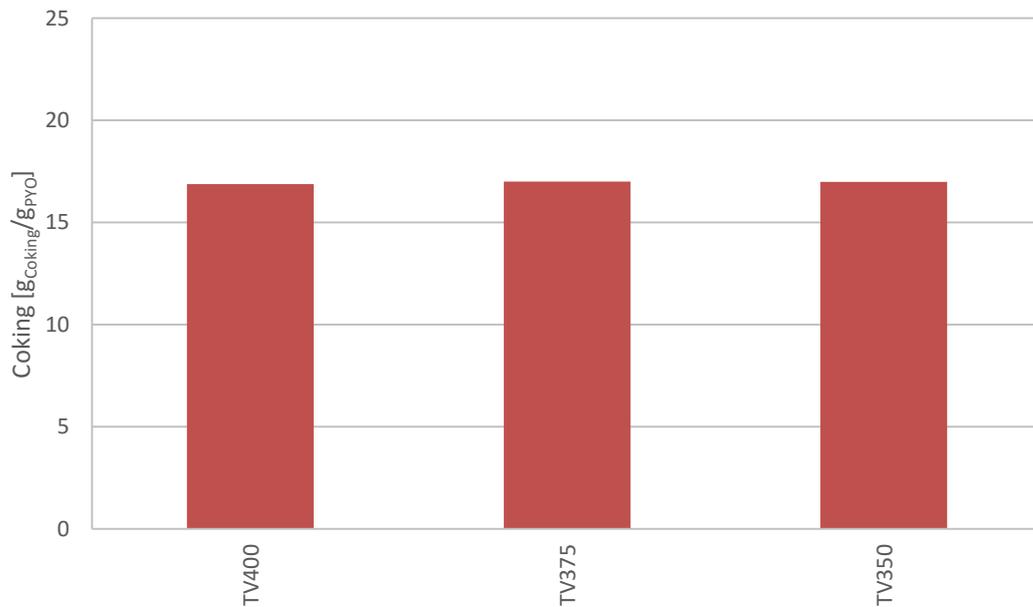


Abbildung 45: Coking in Abhängigkeit der HDO-Temperatur

8.5 Diskussion des Temperatureinflusses bei der HDO

Generell ist zu erkennen, dass die Produktqualität mit Fortdauer des Experiments schlechter wird. Dies liegt offensichtlich daran, dass der Katalysator deaktiviert wird. Diese teilweise stark ausgeprägte Deaktivierung wird darauf zurückgeführt, dass der Katalysator während des Experiments partiell desulfidisiert wird. Daraus lässt sich schließen, dass eine Schwefelmenge von 150 ppm im Pyrolyseöl eine zu geringe Menge ist, um die Desulfidisierung zu kompensieren. Deshalb wurde die Schwefelbelastung für die Verweilzeitvariationsexperimente von 150 ppm auf 1000 ppm erhöht.

Eine Säurezahlbestimmung wurde mit allen wässrigen und organischen Flüssigphasen durchgeführt. Es konnte bei keiner Probe eine messbare Menge Säure nachgewiesen werden.

Die Deaktivierung des Katalysators hat zudem zur Folge, dass der Reaktionsmechanismus zunehmend von einer Hydrierung in eine Decarboxylierung umschlägt.

Weiters ist bei nahezu allen Produkteigenschaften der organischen Phase zu erkennen, dass eine HDO-Temperatur von 400°C die besten Produkteigenschaften erzielt. Zudem ist die Deaktivierung des Katalysators bei höheren Temperaturen nicht so stark ausgeprägt wie bei niedrigeren Temperaturen.

9 Variation der Raumgeschwindigkeit

Es wurden vier Experimente mit den Raumgeschwindigkeiten (LiquidHourlySpaceVelocity) $LHSV=0,5$ (VZV0,5), $LHSV=1$ (VZV1), $LHSV=2$ (VZV2) und $LHSV=3$ (VZV3) durchgeführt. Die HDO-Temperatur wurde auf 400°C festgelegt, da hier bei vorangegangenen Experimenten (siehe Kapitel 8) die besten Produkteigenschaften erzielt wurden. Die Definition der Raumgeschwindigkeit ist in Kapitel 6.1 ausgeführt.

Das Experiment VZV0,5 wurde für 60 h (fünf Abschnitte á 12 h) betrieben. Die dargestellten Ergebnisse zeigen die ersten drei Abschnitte, damit die Vergleichbarkeit mit den anderen Experimenten gegeben ist.

Beim Experiment VZV3 kam es im dritten Abschnitt zeitweise zu Druckanstiegen auf bis zu 130 bar. Um diese Druckspitzen abzubauen, wurden die PYO- und Wasserstoffzufuhr gedrosselt bis sich der Zustand des Reaktors normalisiert hat, anschließend wurde wieder auf die nominellen Durchflussraten erhöht. Dieser Effekt in Kombination mit den Produkteigenschaften des Experiments VZV3 führte zu dem Beschluss keine höheren Durchflussraten auszutesten.

Der Temperaturverlauf über den Reaktor zeigt bei den Versuchen mit längerer Verweilzeit (VZV0,5 und VZV1) ein Maximum in der Mitte des Reaktors (Abbildung 46).

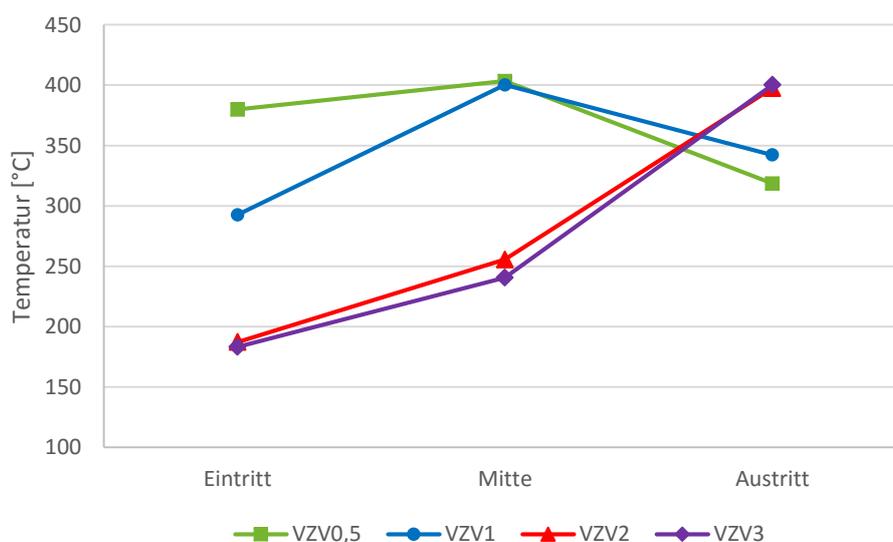


Abbildung 46: Verlauf der Temperatur über den Reaktor

Bei höheren Durchsätzen verschiebt sich die exotherme Hauptreaktionszone zunehmend nach unten, was zu einem Anstieg der Austrittstemperatur führt. Da der mit Raumtemperatur zugeführte Wasserstofffluss paritätisch mit dem PYO-Massenstrom erhöht wird, kommt es zu einem starken Absinken der Eintrittstemperaturen bei höheren Durchsätzen ($c_{p,H_2} = 14,3 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$).

9.1 Produktverteilung

Abbildung 47 zeigt die Verteilung der eingesetzten Massen auf die einzelnen Produktströme. Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute an organischer Phase steigt, je geringer die Verweilzeit ist. Dies liegt einerseits daran, dass bei geringerer Verweilzeit das Cracken zu gasförmigen Produkten abnimmt und andererseits daran, dass bei den höheren Durchflussraten keine vollständige Deoxygenierung vollzogen wird. Beim Experiment VZV0,5 wurde die Massenbilanz zusätzlich mit einer über das gesamte Experiment als konstant angenommenen Abgaszusammensetzung gerechnet, welche mit der in Kapitel 4.10 beschriebenen Analytik durchgeführt wurde. Die Änderung auf den Massenbilanzfehler beläuft sich auf ca. 0,2 w%. Daraus wird geschlossen, dass für die Bilanzierung das verwendete Micro-GC, unter Verwendung geeigneter Annahmen, hinreichend genaue Ergebnisse liefert.

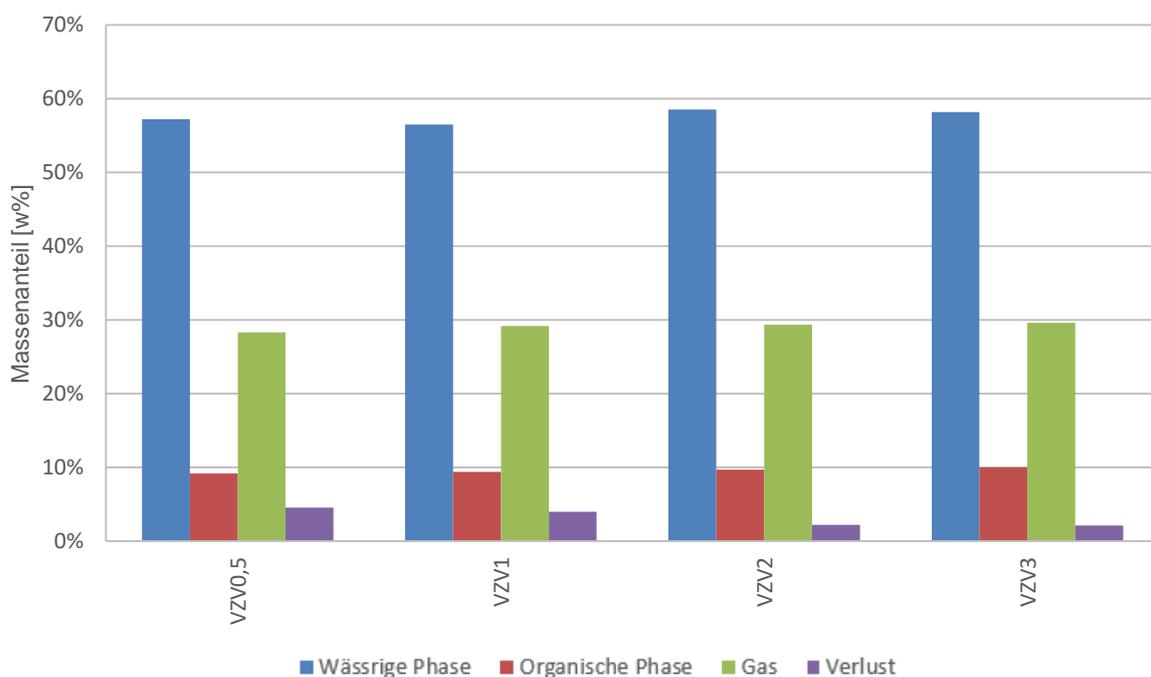


Abbildung 47: Aufteilung der Eduktmasse auf die einzelnen Produktfraktionen

9.2 Hydrierrate

Die Hydrierrate ist bezogen auf die eingesetzte PYO Menge im absolut trockenen Zustand. Die Experimente mit geringerer Durchflussrate zeigen einen stetig ansteigenden Verlauf des umgesetzten Wasserstoffs. Bei den Experimenten mit höherer Raumgeschwindigkeit ist ein Anstieg vom ersten auf den zweiten Abschnitt ersichtlich, anschließend bleibt die Rate konstant (VZV3) oder sinkt wieder (VZV2).

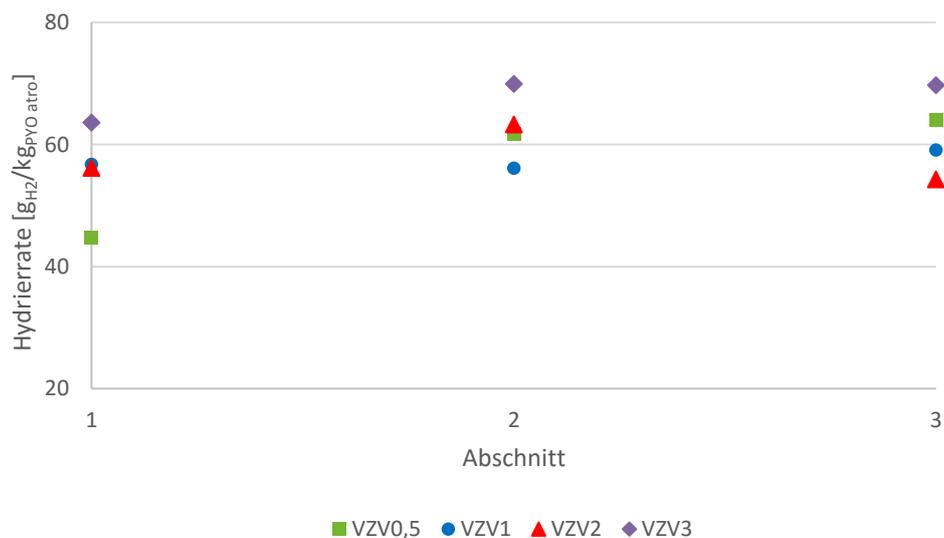


Abbildung 48: Hydrierrate bezogen auf die eingesetzte PYO Menge (absolut trocken) in Abhängigkeit der Verweilzeit dargestellt über die gesamte Versuchsdauer

9.3 Produkteigenschaften

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden verschiedene Produkteigenschaften in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Versuchsdauer angeführt.

9.3.1 H/C-Verhältnis

Das molare H/C Verhältnis nimmt bei den Experimenten mit höherer Verweilzeit ab (VZV0,5 und VZV1). Bei den Experimenten mit geringerer Verweilzeit ist das Verhältnis von Beginn an geringer, verschlechtert sich jedoch kaum mit steigender Versuchsdauer.

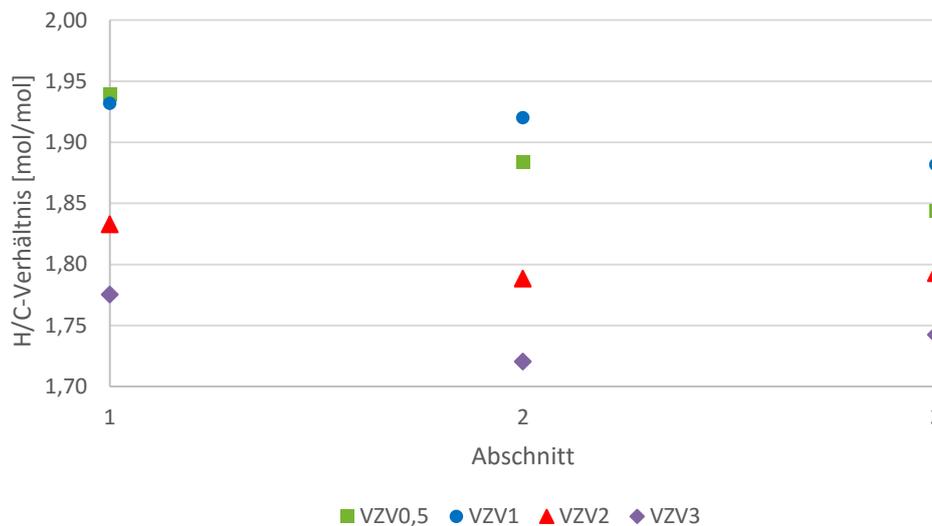


Abbildung 49: Molare H/C-Verhältnis der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit

9.3.2 Dichte der organischen Produktphase

Der Verlauf der Dichte der organischen Produktphase repräsentiert den Verlauf vieler anderer Produkteigenschaften. So spiegelt Abbildung 50 prinzipiell das selbe Verhalten wie in Abbildung 49 gezeigt wider. Anzumerken ist, dass ein sinkendes H/C-Verhältnis zu einer Erhöhung der Dichte führt.

Es liegen alle Proben unter der gesetzlichen Höchstgrenze für Diesel (EN 590). Das Experiment VZV1 zeigt die besten Ergebnisse.

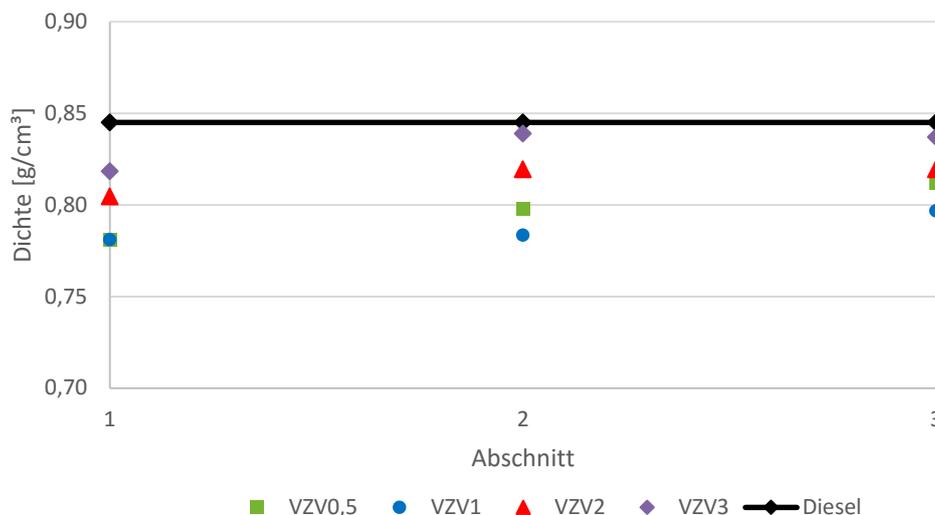


Abbildung 50: Dichte der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer

9.3.3 Viskosität der organischen Produktphase

Die dynamische Viskosität zeigt ähnliches Verhalten wie die Dichte. Wiederum ist nur eine geringe Abhängigkeit der Versuchszeit gegeben. Experimente geringerer Verweilzeiten zeigen eine höhere Viskosität.

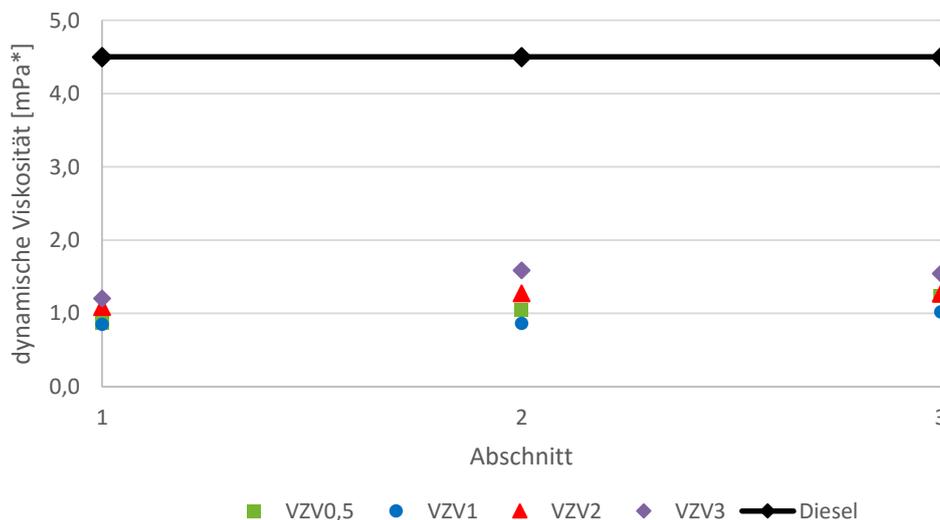


Abbildung 51: Dynamische Viskosität der organischen Produktphase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer

9.3.4 Heizwert

Der Heizwert steht in direkter Verbindung mit der elementaren Zusammensetzung. Dies führt dazu, dass der Verlauf des Heizwertes (Abbildung 49) das sinkende H/C-Verhältnis (VZV0,5 und VZV1) widerspiegelt. Bei den Experimenten VZV2 und VZV3 kommt zudem hinzu, dass die Deoxygenierung nicht vollständig ist, der Heizwert demnach niedriger ist.

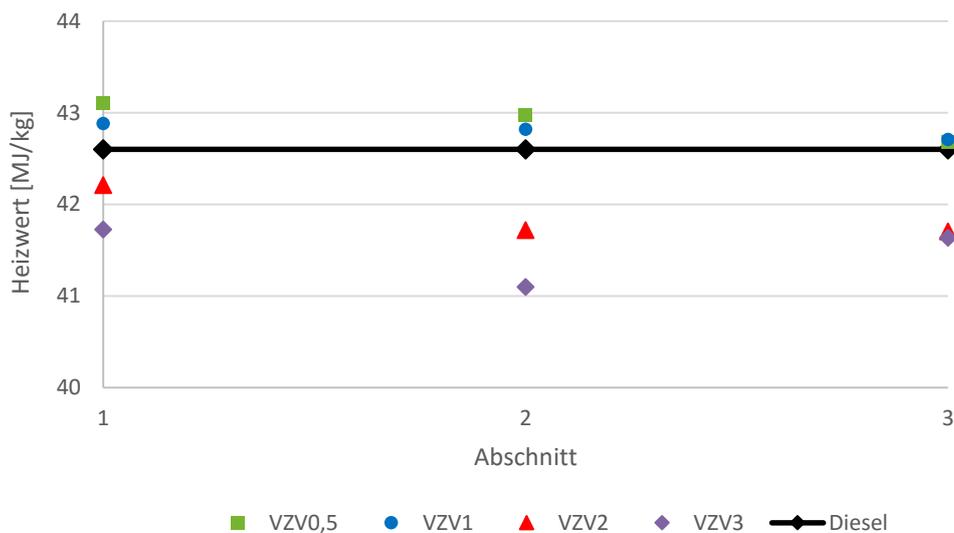


Abbildung 52: Unterer Heizwert (H_u) in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer, berechnet mit der Formel von Boie

9.3.5 Wasserwert

Der Wassergehalt ist neben einem in der Norm für Dieselkraftstoffe (EN 590) spezifizierten Grenzwert ein wichtiger Parameter, welcher über die Vollständigkeit der Deoxygenierung Aufschluss gibt. Wie Abbildung 53 zeigt ist bei den höheren Verweilzeiten (VZV0,5 und VZV1) eine vollständige Deoxygenierung über die gesamte Versuchsdauer möglich. Der Anstieg des Wassergehalts bei niedrigeren Verweilzeiten lässt auf eine unvollständige Deoxygenierung schließen.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass nur beim Experiment VZV1 die Anforderung für Dieselkraftstoffe erfüllt ist.

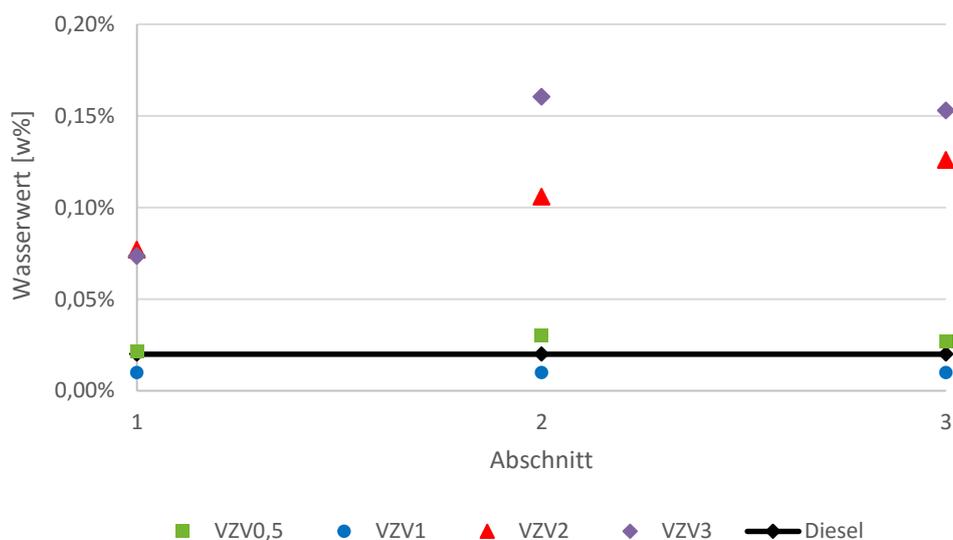


Abbildung 53: Wassergehalt der organischen Produktphase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer

9.3.6 Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphase

Wie in Abbildung 54 ersichtlich ist, zeigen die Experimente mit geringerer Verweilzeit einen signifikanten Sauerstoffgehalt im Bereich zwischen 1 w% und 2,6 w%. Diese Tatsache erklärt zudem den Verlauf des Wasserwertes. Die Wasserwertbestimmung lässt in diesem Kontext eine zuverlässigere Aussage über den Restsauerstoffgehalt zu.

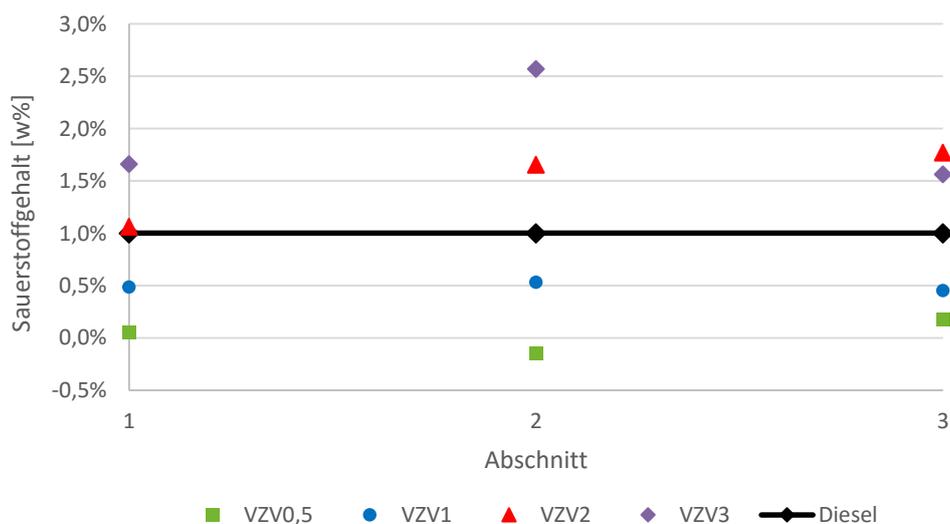


Abbildung 54: Restsauerstoffgehalt der organischen Phase in Abhängigkeit der Verweilzeit

9.3.7 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

Wie aus Abbildung 55 hervorgeht, zeigt der Verlauf des Kohlenstoffgehaltes der wässrigen Phase genau identes Verhalten wie der Verlauf des Wasserwertes der organischen Phase.



Abbildung 55: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer

9.3.8 SimDis

Wie die in Abbildung 56 dargestellten Verläufe der Siedelinien zeigen, befinden sich die Ergebnisse sämtlicher analysierten Proben in einem sehr engen Bereich. Einzig die organische Phase des Experiments VZV1 zeigt im Bereich der Mittelsieder (ca. 150-250°C) leicht höhere Ausbeuten im Vergleich zu den anderen Experimenten. Zudem zeigt das Experiment VZV0,5 einen etwas geringeren Anteil an Leichtsieder. Dieses Verhalten spiegelt sich ebenfalls in der CG-MS Auswertung (Kapitel 9.3.9) wider.

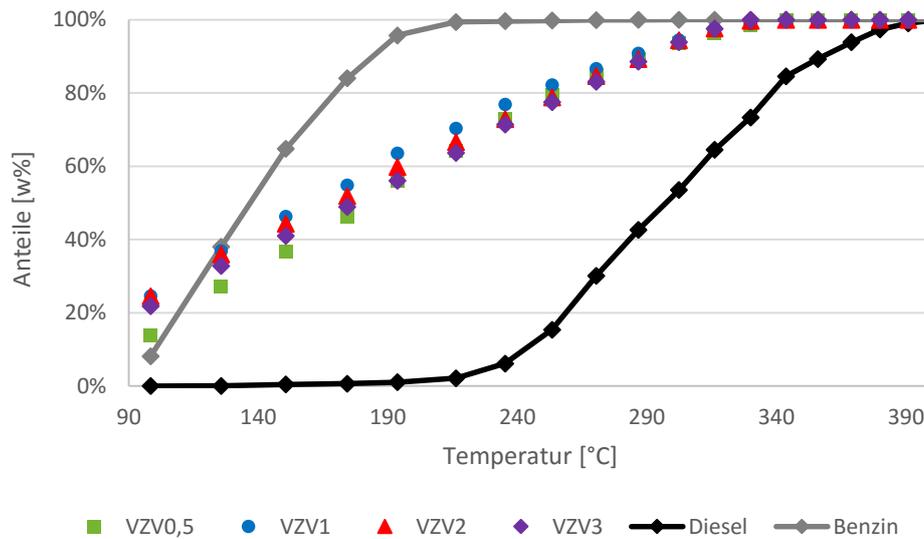


Abbildung 56. Verlauf der Siedelinien der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit

9.3.9 Molekulare Zusammensetzung der organischen Phase

Abbildung 57 zeigt die GC-MS Ergebnisse des dritten Abschnittes des jeweiligen Experiments. Die Auswertung unterstreicht den in der SimDis dargestellten Verlauf. Bei Experiment VZV0,5 befinden sich weniger leichtflüchtige Komponenten (Pentan, Hexan, etc.) im Produkt als bei den anderen Experimenten. Diese Tatsache führt zu der im vorherigen Abschnitt gezeigten Siedelinie, die im Verhältnis zu den anderen Experimenten leicht nach rechts verschoben ist.

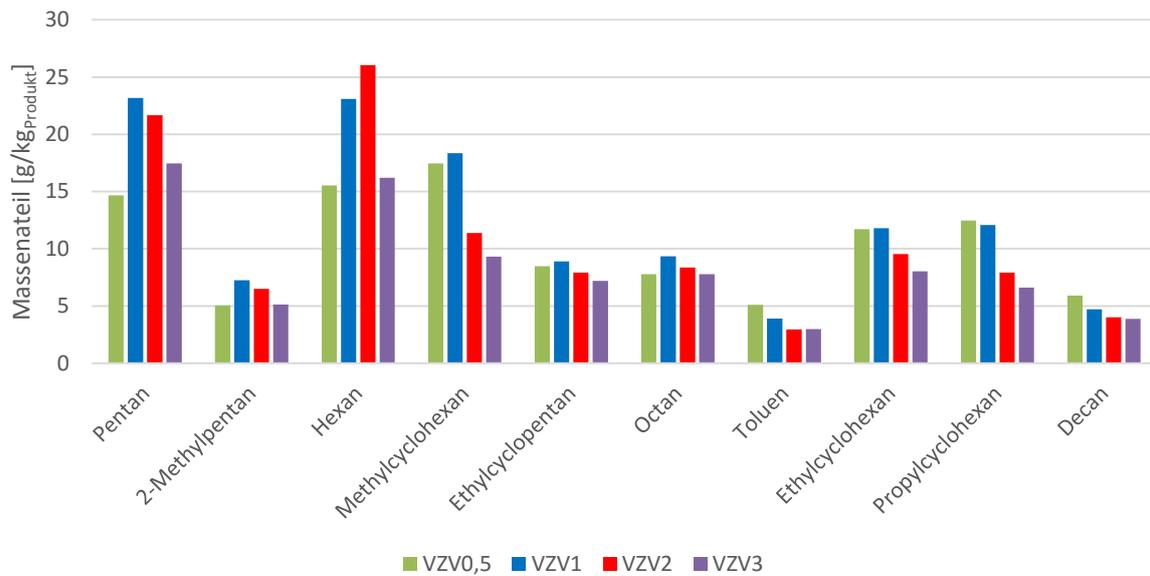


Abbildung 57: GC-MS Auswertung des dritten Abschnittes des jeweiligen Experiments

9.3.10 Decarboxylierungsrate

Die in Kapitel 8.3.10 näher erläuterte Decarboxylierungsrate wird für die Experimente der Verweilzeitvariation in Abbildung 58 dargestellt. Der Trend der Decarboxylierungsrate ist nahezu Deckungsgleich mit dem Verlauf des H/C-Verhältnis.

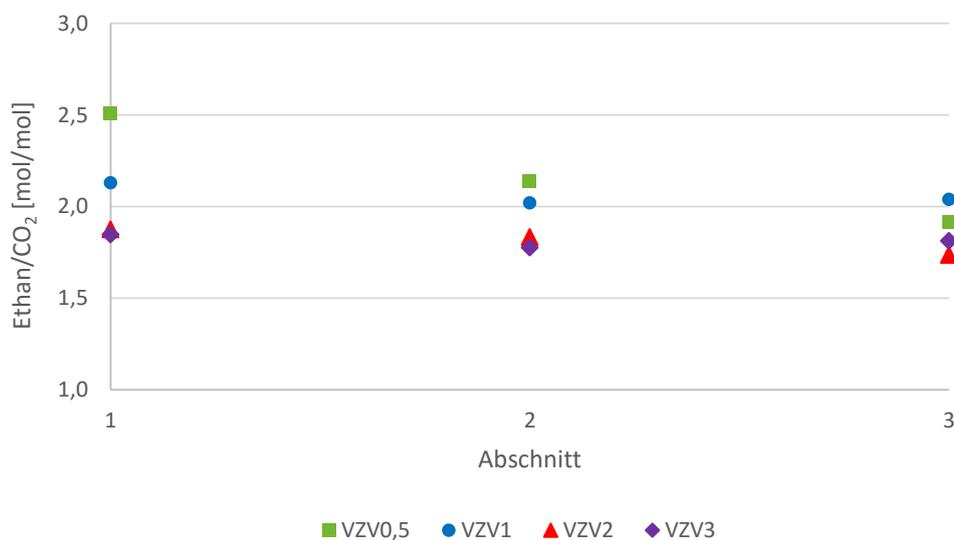


Abbildung 58: Decarboxylierungsrate in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer

9.4 Coking

Die in Abbildung 59 Katalysatormassenzunahme auf Grund von Verkokung zeigt, dass das Phänomen grundsätzlich von zwei Parametern abhängig ist. Der Haupteinflussfaktor ist die Verweilzeit, ein weiterer die umgesetzte Pyrolyseölmenge. Es zeigt sich, dass bei dem Experiment mit den besten Produkteigenschaften (VZV1) das relative Coking am größten ist. Daraus lässt sich ableiten, dass während der Experimentdauer (36 h) kein direkter Zusammenhang zwischen Katalysatormassenzunahme und Produktausbeute bzw. Produktqualität besteht.

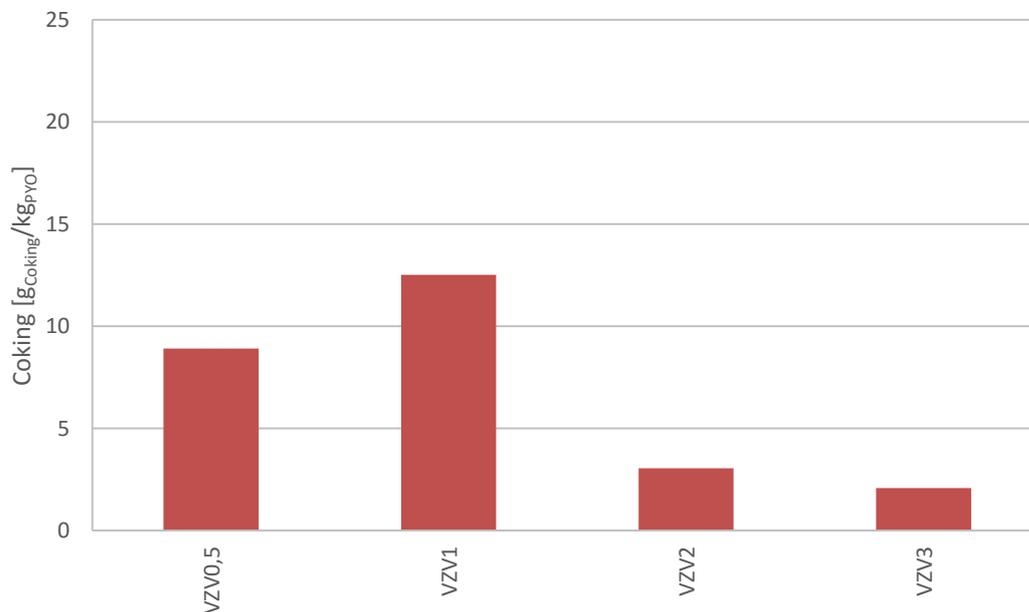


Abbildung 59: Katalysatormassenzunahme bezogen auf die umgesetzte PYO Menge

9.5 Diskussion des Verweilzeiteinflusses auf die HDO

Die Erhöhung des Schwefelgehaltes im Pyrolyseöl von 150 ppm auf 1000 ppm hat die Stabilität des Katalysators erhöht. Wie aus dem Verlauf der Produkteigenschaften hervorgeht, ist bei geeigneten Versuchsparametern beinahe keine Katalysatordeaktivierung ersichtlich. Zudem wird gezeigt, dass das Experiment VZV1 die besten Ergebnisse, sowohl was die Produkteigenschaften an sich, als auch deren Stabilität über die gesamte Versuchsdauer anbelangt, aufweist.

Beim Experiment VZV0,5 ist die Abnahme der Produktqualität mit steigender Versuchsdauer etwas stärker ausgeprägt als beim Experiment VZV1. Daraus lässt sich schließen, dass eine zu hohe Verweilzeit zu stärkerer Deaktivierung des Katalysators führt.

Bei den Experimenten VZV2 und VZV3 ist die Verweilzeit zu gering um eine vollständige Deoxygenierung und eine ausreichende Hydrierung zu erreichen, um die geforderten Produkteigenschaften von Diesel zu erfüllen. Weiters ist ersichtlich, dass die Produkteigenschaften dieser beiden Experimente zwischen dem zweiten und dem dritten Abschnitt kaum variieren. Dies lässt wiederum darauf schließen, dass eine geringere Verweilzeit eine geringere Deaktivierung des Katalysators verursacht.

Die Variation der Durchflussrate impliziert neben der veränderten Verweilzeit eine Verschiebung des Temperaturprofils im Reaktor. Dies führt zu einer quasi zweistufigen HDO. Bei ca. 200°C werden thermisch empfindliche Substanzen (Kohlenhydrate) stabilisiert und anschließend bei 400°C der eigentlichen HDO zugeführt. Dieser Effekt könnte eine Erklärung für die Veränderung der Reaktionsmechanismen in Bezug auf das Coking sein.

Tabelle 14 zeigt die Eigenschaften der organischen Produktphase des dritten Abschnittes. Zum Vergleich sind die Daten vom eingesetzten Pyrolyseöl und die Dieselspezifikationen laut EN 590 angegeben.

9 Variation der Raumgeschwindigkeit

Tabelle 14: Eigenschaften der organischen Produktphase des jeweils dritten Abschnitts

	Einheit	PYO	VZV0,5	VZV1	VZV2	VZV3	Diesel
Wassergehalt	[w%]	57	0,03	0,01	0,13	0,15	0,02
Heizwert HU	[MJ/kg]	7,4	42,68	42,7	41,8	41,2	42,5
Dichte	[kg/m ³]	1092	812	797	819	837	845
Viskosität	[mPa·s]	3,5	1,2	1	1,3	1,5	4,5
C-Transfer	[%]		43,6	45,9	46,9	48,9	-
C-Gehalt	[w%]	22,3	86,4	85,9	85,4	85,9	85,9
H-Gehalt	[w%]	9,4	13,4	13,6	12,9	12,6	13,3
O-Gehalt	[w%]	67,8	0,2	<0,1	1,3	0,9	<1
N-Gehalt	[w%]	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Massenbilanzfehler	[%]	-	2,8	4	2,2	2,1	-

10 Reaktionskinetische Analyse der HDO anhand von Propylcyclohexan

Eine umfassende reaktionstechnische Analyse der während der HDO ablaufende Prozesse ist auf Grund ihrer Mannigfaltigkeit und Komplexität schwer möglich. Als erste Näherung wird eine reaktionstechnische Analyse mit einer Produktkomponente (Propylcyclohexan) durchgeführt.

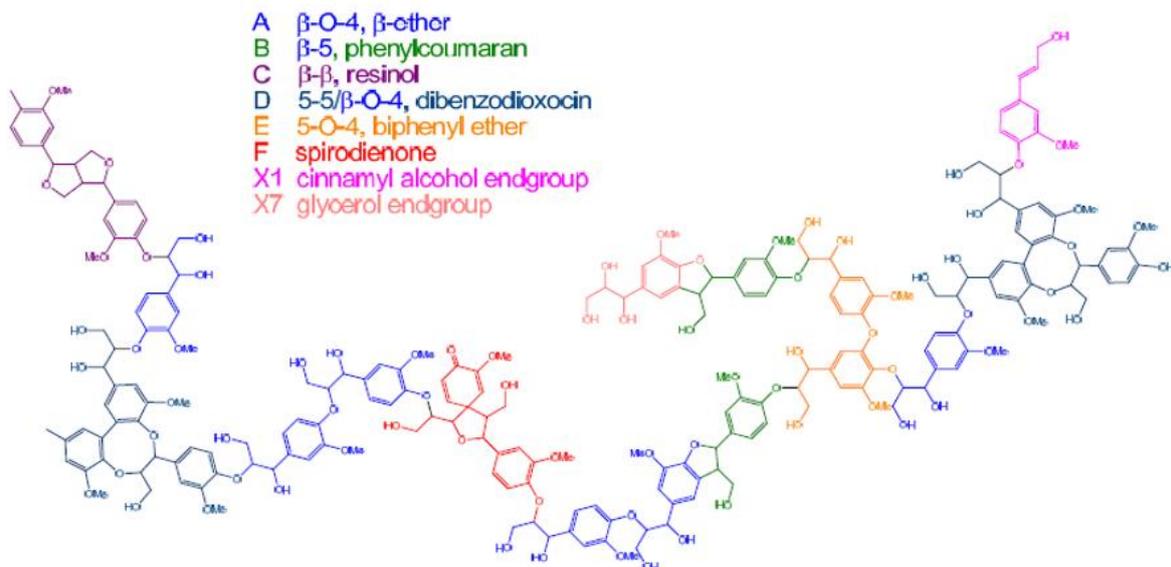


Abbildung 60: Mögliche Strukturen im Ligninmolekül [43]

Basierend auf der in Abbildung 60 gezeigten möglichen chemischen Strukturen im Lignin, lässt sich eine Grundstruktur (Abbildung 61) ableiten. Hierbei können die Reste dargestellt als R_1 bis R_5 folgende funktionelle Gruppen sein:

- R_1 ... H, O, OH;
 R_2 ... C, O, OH, bzw. kein Element (impliziert eine Doppelbindung);
 R_3 O, OH, bzw. kein Element (impliziert eine Doppelbindung);
 R_4 ... H, C;
 R_5 ... H, C;

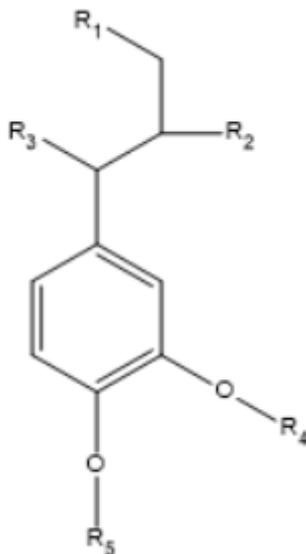


Abbildung 61: Struktur des Ausgangsmoleküls für die Reaktionskinetik

Auf Grund der chemisch ähnlichen Struktur von Propylcyclohexan und Phenylpropan-Einheiten, kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass Propylcyclohexan beinahe ausschließlich aus Ligninabbauprodukte gebildet wird. Es kann jedoch nicht quantifiziert werden, welchen Massenanteil Ligninbruchstücke im PYO ausmachen. Deswegen wird die reaktionskinetische Analyse ausgehend vom PYO (A) bis hin zum Propylcyclohexan (B) betrachtet. Eine Betrachtung der einzelnen Reaktionsschritte (Cracking + HDO) ist auf Grund ihrer Mannigfaltigkeit nicht möglich. Die betrachtete Reaktion lässt sich als irreversible Reaktion, wie in Gleichung (10-1) dargestellt, formulieren.



Es ist naheliegend, dass Phenylpropan-Einheiten Zwischenprodukte in dieser Reaktionskette darstellen. Diese werden durch eine Crack-Reaktion gebildet und werden anschließend durch Hydrodeoxygenierung zu Propylcyclohexan umgesetzt. Abbildung 62 zeigt als Beispiel für Phenylpropan-Einheiten die Strukturformel von Eugenol und Isoeugenol. Eine detailliertere Darstellung der HDO von Isoeugenol wurde von Pucher [37] angefertigt.

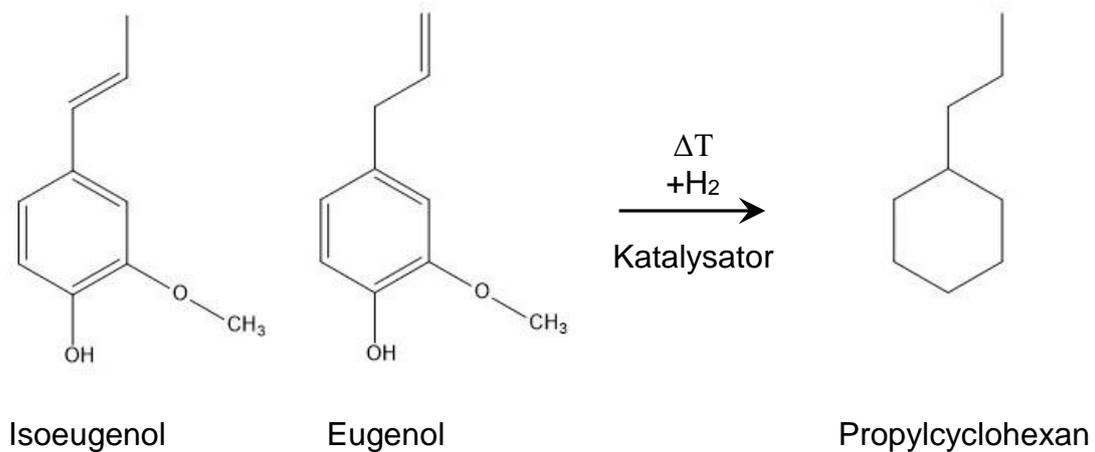


Abbildung 62: Reaktionsweg der für die Reaktionskinetik-Betrachtung ausgewählten Reaktion

10.1 Isotherme Reaktion erster und zweiter Ordnung

Zur Analyse der Kinetik werden die Experimente der VZV Reihe herangezogen. Die im organischen Produkt vorliegende Konzentration an Propylcyclohexan wird dem Resultat der GC-MS Analyse entnommen. Sie wird durch Einbeziehung der Ausbeute an organischer Phase auf die Menge eingesetztes PYO bezogen (c_B). Der organische Anteil im PYO wird als Startkonzentration der Pseudokomponente A definiert ($c_{A,0}$).

Die Kinetikanalyse wird mit den im Skriptum *Reaktionstechnik I* [38] beschriebenen Methoden durchgeführt. Die Verweilzeiten lassen sich aus Tabelle 11 (Seite 36) entnehmen. Es wurde eine Reaktionskinetik erster und zweiter Ordnung untersucht. Eine Reaktion nullter Ordnung kann auf Grund der, in Abbildung 63 gezeigten, Daten ausgeschlossen werden.

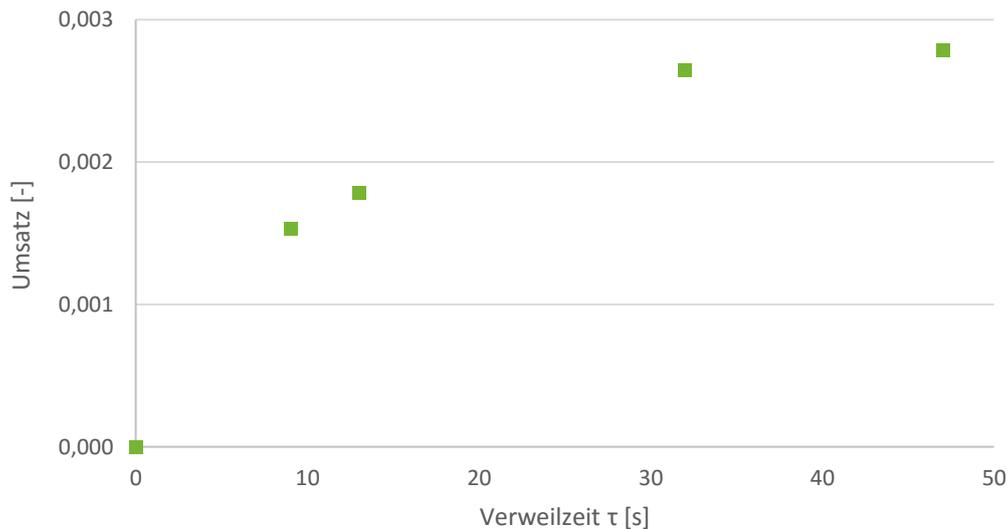


Abbildung 63: Bildung von Propylcyclohexan aus PYO im absolut trockenen Zustand

Der verwendeten Methode liegt eine isotherme Reaktion zu Grunde. Gleichung (10-2) zeigt das Zeitgesetz erster Ordnung, Gleichung (10-3) das Zeitgesetz zweiter Ordnung.

$$\ln\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right) = k * t \quad (10-2)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k * t \quad (10-3)$$

Würden die in Abbildung 64 gezeigten Datenpunkte auf einer Geraden liegen, so wäre die Reaktionsordnung eindeutig bestimmt. Da dies nicht der Fall ist, kann darauf geschlossen werden, dass die Bildung von Propylcyclohexan aus PYO weder eine isotherme Reaktion erster noch eine isotherme Reaktion zweiter Ordnung ist.

Demnach wird im nächsten Schritt eine adiabte Reaktion erster bzw. zweiter Ordnung untersucht.

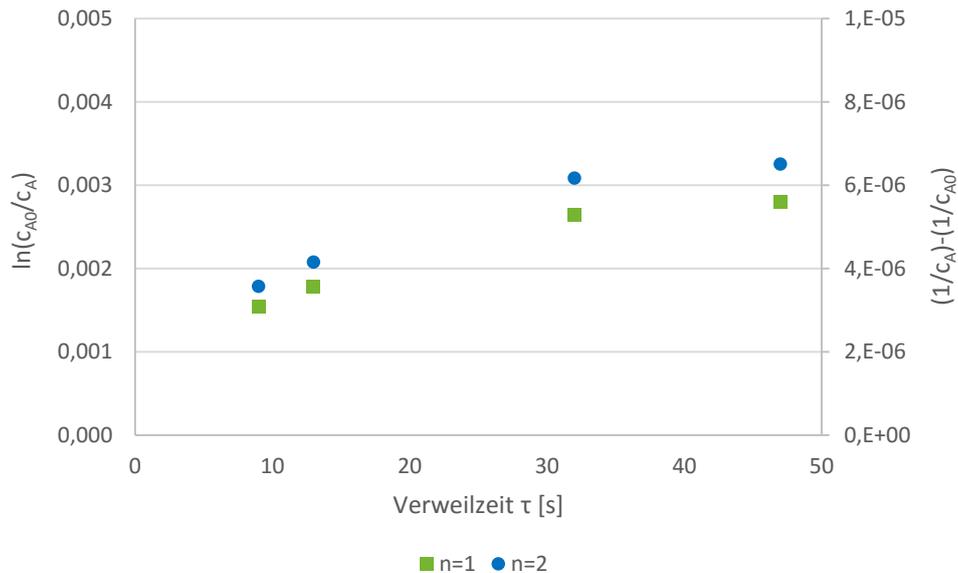


Abbildung 64: Darstellung der integrierten Formen der Reaktionskinetikgleichungen für n=1 und n=2

10.2 Adiabate Reaktion erster und zweiter Ordnung

Wie aus Abbildung 46 ersichtlich ist, herrscht bei den einzelnen Experimenten ein gänzlich unterschiedliches Temperaturprofil im Reaktor vor. Aus diesem Grund ist es notwendig eine adiabate Reaktionsführung zu betrachten. Dies gelingt unter Einbeziehung der Arrhenius-Beziehung (Gleichung (10-4)), welche die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) von einem Frequenzfaktor (A), der Aktivierungsenergie (E_A), der Temperatur (T) und der allgemeinen Gaskonstante ($R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$) beschreibt.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (10-4)$$

Die Zeitgesetze sind in Gleichung (10-5) und Gleichung (10-6) gezeigt.

$$\ln\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} * t \quad (10-5)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} * t \quad (10-6)$$

Durch entlogarithmieren der Gleichungen und Umformung auf Geradengleichungen, können die Parameter A und E_A bestimmt werden. Die dafür nötigen Daten sind in Gleichung (10-7) und Gleichung (10-8) dargestellt und gefittet.

$$\ln(A_1) - \frac{E_{A1}}{RT} = \ln\left(\frac{\ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right)}{t}\right) \quad (10-7)$$

$$\ln(A_2) - \frac{E_{A2}}{RT} = \ln\left(\frac{\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}}{t}\right) \quad (10-8)$$

Aus den in Abbildung 65 dargestellten Geradengleichungen berechnet sich der Parameter (E_A) aus der Steigung a (Gleichung (10-9)) und der Frequenzfaktor (A) aus dem Schnittpunkt der gefitteten Gerade mit der y-Achse b (Gleichung (10-10)).

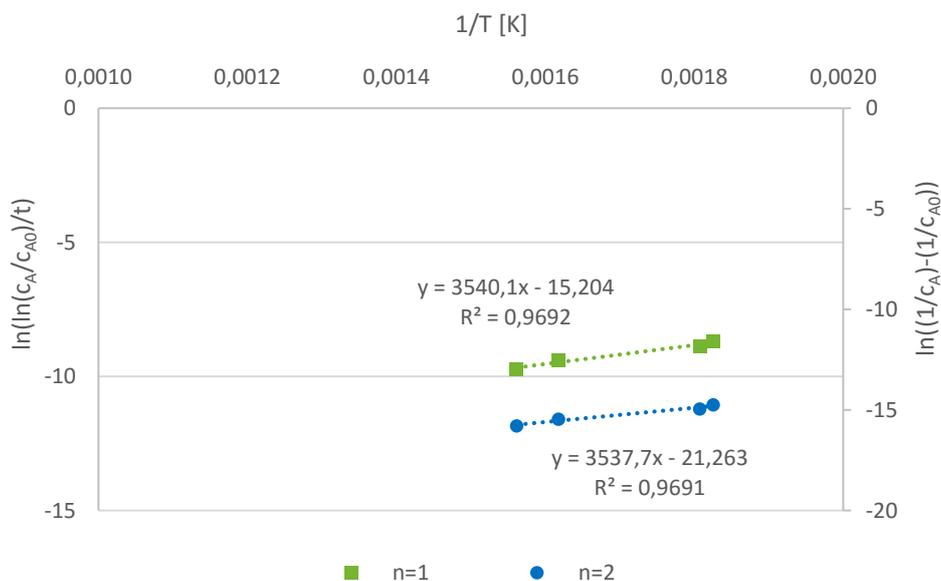


Abbildung 65: Entlogarithmierte Darstellung des Zeitgesetzes erster und zweiter Ordnung

$$E_A = -a \cdot R \quad (10-9)$$

$$A = e^b \quad (10-10)$$

Aus den gefitteten Gleichungen ergeben sich die in Tabelle 15 dargestellten Parameter.

Tabelle 15: Arrheniusparameter für eine adiabate Reaktion erster und zweiter Ordnung

	n=1	n=2
A [-]	2,5E-07 [1/s]	5,8E-10 [l/mol·s]
E _A [J/mol]	-29432	-29412

Diese Daten führen zu Reaktionsgeschwindigkeiten, welche mit steigender Temperatur kleiner werden. Eine Kopplung von Bildungs- und Abbaureaktion könnte eine mögliche Erklärung sein. Der Verlauf der Propylcyclohexan-Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur (Experimente: TV400, TV375 und TV350) zeigt gegenteiliges Verhalten (Abbildung 43 auf Seite 61). Dies führt zur Erkenntnis, dass das gemessene Konzentrations-Zeit-Verhalten nicht mit einfachen Mechanismen erklärt werden kann.

10.3 Modell zur Überlagerung erster und zweiter Ordnung

Um ein Modell zur Bildung von Propylcyclohexan aus PYO mit den vorliegenden Daten zu erstellen, wird folgendes angenommen:

- isotherme irreversible Reaktion
- Überlagerung einer Reaktion erster und zweiter Ordnung

Weiters liegt dem Modell zu Grunde, dass es sich um eine zweistufige Reaktion handelt. Im ersten Schritt werden Phenylpropan-Einheiten (Abbildung 61) durch Cracken aus dem Ligninbulk hergestellt. Im zweiten Schritt werden diese Komponenten zu Propylcyclohexan hydriert. Die Crackreaktion wird als Reaktion erster Ordnung angenommen, da sie nur von der Ligninkonzentration abhängig ist. Der Hydrierschritt ist sowohl von der Konzentration der Phenylpropan-Einheiten, als auch von der Wasserstoffkonzentration abhängig. Somit ist dieser Schritt eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Gesamtreaktion kann demnach als Überlagerung einer Reaktion erster und zweiter Ordnung angenommen werden.

Gleichung (10-11) zeigt die mit dem Programm Table Curve (Ver. 5.01 Systat Software GmbH) gefittete Gleichung für die Kinetik.

$$y = a + b \cdot \left(1 - \frac{c}{(b \cdot d + c) \cdot e^{c \cdot t} - b \cdot d} \right) \quad (10-11)$$

Dabei entspricht a der hypothetischen Startkonzentration von Propylcyclohexan bei $t=0$, b der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung (k_1), c der Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung (k_2) und t der Verweilzeit. Der Parameter d entspricht einem Gewichtungsfaktor welche der beiden Reaktionsordnungen ($n=1$ oder $n=2$) in welcher Phase dominierend ist. Die Parameter können direkt Abbildung 66 entnommen werden.



Abbildung 66: Fit der Umsatz/Verweilzeit-Daten mit dem Programm Table Curve; Gezeigt wird eine Überlagerung der Reaktionsordnungen $n=1$ und $n=2$

Mit dem Modell der überlagerten, isothermen Reaktionen erster und zweiter Ordnung kann die Bildung von Propylcyclohexan aus PYO beschrieben werden. Dieses Modell erhebt nicht alleinigen Anspruch darauf, den gegebenen Datensatz zu erklären, weswegen weitere Modelle in Betracht gezogen werden müssen. Zum Beispiel kann es sein, dass es sich bei dem betrachteten Konzentrations-Verweilzeit-Verlauf nicht um ein rein kinetisches Problem handelt. Der Verlauf kann durch die gänzlich anderen Temperaturprofile bei den betrachteten Experimenten ebenfalls mit Änderungen der ablaufenden chemischen Reaktionen an sich erklärt werden. So ist z.B. denkbar, dass eine Reaktion von Isoeugenol zu Toluol bei gewissen HDO Bedingungen schneller abläuft und somit die maximal mögliche Ausbeute an Propylcyclohexan verringert wird.

Daraus würde sich eine Vielzahl möglicher Mechanismen ergeben, welche den vorliegenden Konzentrations-Zeit Verlauf erklären könnten.

10.4 Zusammenfassung der reaktionskinetischen Analyse

Wie die Erläuterungen in diesem Kapitel zeigen, handelt es sich bei der HDO von Pyrolyseöl reaktionstechnisch gesehen um einen äußerst komplexen Sachverhalt. Es sind vereinfachende Annahmen nötig, um ein Reaktionsschema zu erstellen und die Kinetik dafür bestimmen zu können. Es wurde ein weit umfassender Ansatz gewählt, um die Bildung einer Produktkomponente (Propylcyclohexan) zu beschreiben. Für eine eingehende reaktionstechnische Analyse sind weitere Datensätze und Analysen notwendig.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf ersten kontinuierlichen Hydrodeoxygenierungs-Experimenten wurde der Einfluss der HDO-Temperatur und der Verweilzeit untersucht. Zur Validierung der Ergebnisse wurde eine Vielzahl von Produkteigenschaften bestimmt, um ein möglichst gutes Verständnis der HDO Mechanismen zu bekommen.

Es wird gezeigt, dass ca. 50 w% des im PYO enthaltenen biogenen Kohlenstoffs in eine Treibstofffraktion übergeführt werden können. Die Produkteigenschaften erfüllen bei den meisten durchgeführten Experimenten die Norm für Dieseltreibstoffe vollkommen oder zumindest größtenteils. Selbst wenn bei einigen Experimenten eine Abnahme der Produktqualität über die Experimentdauer gegeben ist, ist bei Durchflussraten bis $LHSV=3$ eine nahezu vollständige Deoxygenierung möglich. Das H/C-Verhältnis nimmt bei steigender Durchflussrate ab. Dies lässt darauf schließen, dass beim verwendeten $CoMo/Al_2O_3$ Katalysator, die Deoxygenierungsreaktionen schneller ablaufen als die Hydrier- und Crackreaktionen.

Bei einer HDO-Temperatur von $400^\circ C$, einer $LHSV=1\ h^{-1}$ und einer Schwefelbeladung des Pyrolyseöls mit 1000 ppm wurden die besten Produkteigenschaften erzielt. Bei diesem Experiment sind zudem die Produktqualitäten über den gesamten Abschnitt nahezu konstant. Dies lässt darauf schließen, dass eine $LHSV=1\ h^{-1}$ den besten Kompromiss darstellt. Die Verweilzeit ist ausreichend um eine vollständige Deoxygenierung und Hydrierung zu gewährleisten. Die geringere Verweilzeit im Vergleich zu $LHSV=0,5\ h^{-1}$ führt zudem zu geringen Ablagerungen am Katalysator.

Die Bildung einer Produktkomponente (Propylcyclohexan) aus der PYO-Bulkphase wurde reaktionstechnisch untersucht. Die Bildungsrate kann mit einer überlagerten isothermen Reaktion erster und zweiter Ordnung beschrieben werden.

Die Erkenntnisse und Ergebnisse sollen als Fundament für weitere Experimente dienen. Als nächstes wird die Forschung in zwei Bereichen vorangetrieben. Zum einen werden neue Katalysatoren getestet und zeitgleich werden Vorkehrungen für eine Co-Hydrierung von PYO mit Raffinerieintermediaten getroffen. Ziel beider Ansätze ist es, eine stabile HDO von PYO ohne signifikanter Katalysatordeaktivierung bewerkstelligen zu können.

12 Anhang

12.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. Schwaiger, O. Hofer, R. Fehrer, and K. Brier, "Grüner Bericht 2015," p. 311, 2015.
- [2] Dipl.-Ing. Jürgen Ritzberger, "Flüssigphasenpyrolyse Prozessmodellierung und Scale-Up," TU-Graz, 2016.
- [3] B. Widmann, M. Kaltschmitt, E. W. Münch, F. Müller-Langer, E. Remmele, and K. Thuneke, "Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren," in *Energie aus Biomasse*, 2009, p. 337.
- [4] W. Fang, M. Alekhina, O. Ershova, S. Heikkinen, and H. Sixta, "Purification and characterization of kraft lignin," *Holzforschung*, vol. 69, no. 8, pp. 943–950, 2015.
- [5] N. Schwaiger, "REAKTIONSTECHNISCHE ANALYSE FÜR DIE OPTIMIERUNG DER FLÜSSIGPHASENPYROLYSE," 2011.
- [6] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [7] N. Schwaiger, "Lignozellulose basierte sauerstoffhaltige Diesel - ersatzkraftstoffe," 2015.
- [8] L. Wang, P. Ye, F. Yuan, S. Li, and Z. Ye, "Liquid phase in-situ hydrodeoxygenation of bio-derived phenol over Raney Ni and Nafion/SiO₂," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 43, pp. 14790–14797, 2015.
- [9] J. K. Hedlund, D. C. Cronauer, G. Jacobs, A. J. Kropf, J. A. Libera, J. W. Elam, C. L. Marshall, V. R. R. Pendyala, and B. H. Davis, "Titania Supported Ru Nanoclusters as Catalysts for Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oils," *Catal. Letters*, vol. 146, no. 2, pp. 525–539, 2016.
- [10] C. Boscagli, K. Raffelt, T. A. Zevaco, W. Olbrich, T. N. Otto, J. Sauer, and J. D. Grunwaldt, "Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts," *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, pp. 525–538, 2015.
- [11] L. Spadaro, A. Palella, F. Frusteri, and F. Arena, "Valorization of crude bio-oil to sustainable energy vector for applications in cars powering and onboard reformers via catalytic hydrogenation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 42, pp. 14507–14518, 2015.
- [12] Y. Feng and D. Meier, "Comparison of supercritical CO₂, liquid CO₂, and solvent extraction of chemicals from a commercial slow pyrolysis liquid of beech wood," *Biomass and Bioenergy*, vol. 85, pp. 346–354, Feb. 2016.
- [13] C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. H. van de Bovenkamp, J. G. M. Winkelman, E. J. Leijenhorst, R. H. Venderbosch, M. Windt, D. Meier, and H. J. Heeres, "Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine," *Chem. Eng. J.*, vol. 176–177, pp. 244–252, Dec. 2011.

- [14] X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, B. Li, Y. Xu, and L. Ma, "Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil," *Fuel*, vol. 179, pp. 312–321, 2016.
- [15] S. Oh, H. Hwang, H. S. Choi, and J. W. Choi, "The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process," *Fuel*, vol. 153, pp. 535–543, 2015.
- [16] M. V. Olarte, A. H. Zacher, A. B. Padmaperuma, S. D. Burton, H. M. Job, T. L. Lemmon, M. S. Swita, L. J. Rotness, G. N. Neuenschwander, J. G. Frye, and D. C. Elliott, "Stabilization of Softwood-Derived Pyrolysis Oils for Continuous Bio-oil Hydroprocessing," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 1, pp. 55–64, 2016.
- [17] B. M. and P. H. S. Parapati, Divya R; Vamsh K. Guda; Venkata K. Penmetsa, Sathish K. Tanneru, "Comparison of Reduced and Sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst on Hydroprocessing of Pretreated Bio-Oil in a Continuous Packed-Bed Reactor," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1174–1179, 2015.
- [18] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, L. Ellmaier, P. Pucher, B. Chernev, and M. Siebenhofer, "Biofuel production from liquid phase pyrolysis oil: A two-step HDO process," *Green Chem.*, vol. 17, pp. 1291–1298, 2015.
- [19] N. Schwaiger, D. C. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2487–2494, 2015.
- [20] S. Elangovan, "Electrochemical Upgrading of Bio-Oil," *ECS Trans.*, vol. 66, no. 3, pp. 1 – 9, 2015.
- [21] Z. Li, S. Kelkar, L. Raycraft, M. Garedew, J. E. Jackson, D. J. Miller, and C. M. Saffron, "A mild approach for bio-oil stabilization and upgrading: electrocatalytic hydrogenation using ruthenium supported on activated carbon cloth," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 844–852, 2014.
- [22] A. Alcala and A. V. Bridgwater, "Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil," *Fuel*, vol. 109, pp. 417–426, Jul. 2013.
- [23] N. Benipal, J. Qi, P. A. Johnston, J. C. Gentile, R. C. Brown, and W. Li, "Direct fast pyrolysis bio-oil fuel cell," *Fuel*, vol. 185, pp. 85–93, 2016.
- [24] R. Matissek and G. Steiner, *Lebensmittelanalytik Grundzüge, Methoden, Anwendungen*, 3rd ed. Springer, 2005.
- [25] "chemie.de/lexikon." [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/GC%2FMS.html>. [Accessed: 14-Apr-2016].
- [26] K. Schäfer, A. Barrenstein, J. Alberti, and R. Lokotsch, "TOC-Bestimmung in Schlämmen, Sedimenten und Schwebstoffen — Beschreibung des Verfahrens und begleitender Qualitätssicherungsmaßnahmen," *Clean-Soil Air Water*, vol. 21, no. 6, pp. 299–307, 1993.
- [27] "chemie.de/lexikon." [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Bombenkalorimeter.html>. [Accessed: 13-Jun-2016].
- [28] K. Tröster, *ASG Analytik Service Gesellschaft*. Neusäss, 2016.
- [29] J. Ritzberger, P. Pucher, N. Schwaiger, and M. Siebenhofer, "The BioCRACK

- Process-A Refinery Integrated Biomass-to-Liquid Concept to Produce Diesel from Biogenic Feedstock," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 39, pp. 1189–1194, 2014.
- [30] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," 2015.
- [31] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," TU Graz, 2016.
- [32] A. Rollet, "Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," TU-Graz, 2016.
- [33] N. Schwaiger, D. C. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil," *Green Chem.*, 2015.
- [34] Reactor Resources, "Sulfiding 101 - An Introduction to Sulfiding of Hydrotreating Catalysts," 2013. [Online]. Available: <http://www.reactor-resources.com/sulfiding-services/sulfiding-101.html>. [Accessed: 01-Oct-2015].
- [35] J. Lichtscheidl, "Persönliche Mitteilung," 2016.
- [36] K.-H. Grote and J. Feldhusen, *DUBBEL Taschenbuch für den Maschinenbau*, 22. Auflag. Springer, 2007.
- [37] H. Pucher, "Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger," TU-Graz, 2014.
- [38] M. Siebenhofer, S. Lux, and D. Painer, "Reaktionstechnik I." Tu-Graz, 2013.
- [39] H. J. Smit, "Theobromine and the Pharmacology of Cocoa," *Handb. Exp. Pharmacol.*, no. 200, pp. 201–234, 2011.
- [40] G. Henriksson, "6 Lignin," *Wood Chem. Wood Biotechnol. - DeGryter*, vol. 1, pp. 121–146, 2009.
- [41] R. Feiner, N. Schwaiger, H. Pucher, and M. Siebenhofer, "A two step approach for producing liquid energy carriers based on lignocellulosic feed," in *ACHEMA 2012*, 2012.
- [42] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 1–19, Nov. 2011.
- [43] J. et al Ralph, *Handbook of Plant Science*, 2nd ed. 2007.

12.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen in Zellulosefasern [16]	4
Abbildung 2: Monomere des Polymers Lignin [38]	5
Abbildung 3: Vorgeschlagener Aufbau von Nadelholzlignin [40]	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung des BPR-Prozesses [41]	8
Abbildung 5: Darstellung der Flüssigphasenpyrolyse und die daraus gewonnenen Produktströme. Die Prozentangaben beziehen sich auf den biogenen Kohlenstoff. [18]	9
Abbildung 6: Schematischer Reaktionsmechanismus der HDO an der Katalysatoroberfläche [42]	13
Abbildung 7: Aufbau des verwendeten GCMS	20
Abbildung 8: Bombenkalorimeter IKA C 5000	24
Abbildung 9: Eingesetztes Flüssigphasenpyrolyseöl	26
Abbildung 10: Aufbau der Versuchsanlage mit Benennung der wichtigsten Komponenten: Massflowcontroller (1), Hochdruckpumpe (2), Heizmantel (3), Rohrreaktor (4), Produktbehälter (5), Druckregelungsventil (6) und Expansionsbehälter (7);	27
Abbildung 11: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung als Screenshot der Software SpecView	29
Abbildung 12: CoMo-Katalysator mit verschiedenen Korngrößen. Von links nach rechts: original, 1000-600 µm (K1), 600-200 µm (K2) und <200 µm (K3);	30
Abbildung 13: : Katalysatorschichtung im Rohrreaktor. Der Rohrreaktor wird zur Befüllung um 180° gedreht	31
Abbildung 14: Lochplatte zum Verschließen des Reaktorrohrs; links im ausgebauten Zustand, rechts montiert	31
Abbildung 15: Prozessparameter bei der Sulfidierung des Katalysators	32
Abbildung 16: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Schüttdichte des Katalysators	35
Abbildung 17: Verteilung des im PYO enthaltenen Kohlenstoffs auf die einzelnen Produktströme	39
Abbildung 18: Hydrierrate des Versuchs VZV1 einerseits bezogen auf die eingesetzte Pyrolyseölmenge (atro) und andererseits bezogen auf die Masse der organischen Produktphase	40
Abbildung 19: Verlauf der Ausbeute an organischer Produktphase auf die Menge des eingesetzten Pyrolyseöls	41
Abbildung 20: H/C-Verhältnis und Produktausbeute des Versuchs VZV1 über die gesamte Versuchsdauer	42
Abbildung 21: Wassergehalt der organischen und der wässrigen Produktphase über die Versuchsdauer	43
Abbildung 22: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase	43
Abbildung 23: Dichte und Viskosität der organischen Produktphase verglichen mit Diesel (EN 590)	44
Abbildung 24: Verlauf der Siedelinien der drei Abschnitte. Im Vergleich dazu sind die Siedelinien von Diesel und Benzin abgebildet	45
Abbildung 25: Chromatogramm der organischen Produktphase des Experiments VZV1 Erster Abschnitt (rosa) und dritter Abschnitt (schwarz)	45
Abbildung 26: Quantitative GC-MS Auswertung der zehn am häufigsten vorkommenden Komponenten in der organischen Phase.	46

Abbildung 27: Heizwert der org. Phase des Experiments VZV1; Gegenüberstellung errechneter Werte (Formel von Boie) und eines gemessenen Wertes (Bombenkalorimetrisch).....	47
Abbildung 28: Energieströme bei der HDO von PYO beispielhaft dargestellt für das Experiment VZV1	48
Abbildung 29: Durchschnittliche Abgaszusammensetzung in Volumprozent des Experiments VZV1	49
Abbildung 30: Verlauf der Produktgaszusammensetzung des Experiment VZV1	50
Abbildung 31: Bild der organischen Produktphase des dritten Abschnittes des Experiments VZV1	51
Abbildung 32: Temperaturverlauf der drei Experimente über die Reaktorlänge	52
Abbildung 33: Verteilung der Gesamtmasse auf die einzelnen Produktströme	53
Abbildung 34: Einfluss der Temperatur auf die Hydrierrate bezogen auf die eingesetzte PYO- Menge (atro)	54
Abbildung 35: Verlauf des molaren H/C-Verhältnisses über die Versuchsdauer	55
Abbildung 36: Dichte der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der HDO-Temperatur.....	55
Abbildung 37: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität der organischen Produktphase von der Versuchsdauer und der HDO-Temperatur	56
Abbildung 38: Unterer Heizwert (H_U) in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchsdauer berechnet mit der Formel von Boie.....	57
Abbildung 39: Wassergehalt der organischen Produktphasen in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchsdauer.....	57
Abbildung 40: Restsauerstoffgehalt der organischen Produktphasen	58
Abbildung 41: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase.....	59
Abbildung 42: Verlauf der Siedelinien der organischen Produktphasen; Zum Vergleich sind die Siedelinien von Diesel und Benzin dargestellt.....	60
Abbildung 43: GC-MS Auswertung des dritten Abschnitt der betrachteten Experimente	61
Abbildung 44: Verhältnis des Ethan/ CO_2 -Gehaltes des Abgases in Abhängigkeit der HDO-Temperatur und der Versuchszeit	61
Abbildung 45: Coking in Abhängigkeit der HDO-Temperatur	62
Abbildung 46: Verlauf der Temperatur über den Reaktor	64
Abbildung 47: Aufteilung der Eduktmasse auf die einzelnen Produktfraktionen	65
Abbildung 48: Hydrierrate bezogen auf die eingesetzte PYO Menge (absolut trocken)in Abhängigkeit der Verweilzeit dargestellt über die gesamte Versuchsdauer	66
Abbildung 49: Molare H/C-Verhältnis der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit	67
Abbildung 50: Dichte der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer	68
Abbildung 51: Dynamische Viskosität der organischen Produktphase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer	68
Abbildung 52: Unterer Heizwert (H_U) in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer, berechnet mit der Formel von Boie.....	69
Abbildung 53: Wassergehalt der organischen Produktphase in Abhängigkeit von Verweilzeit und Versuchsdauer	70
Abbildung 54: Restsauerstoffgehalt der organischen Phase in Abhängigkeit der Verweilzeit	70
Abbildung 55: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer	71

Abbildung 56: Verlauf der Siedelinien der organischen Produktphase in Abhängigkeit der Verweilzeit	72
Abbildung 57: GC-MS Auswertung des dritten Abschnittes des jeweiligen Experiments.....	73
Abbildung 58: Decarboxylierungsrate in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Versuchsdauer	73
Abbildung 59: Katalysatormassenzunahme bezogen auf die umgesetzte PYO Menge	74
Abbildung 60: Mögliche Strukturen im Ligninmolekül [43]	77
Abbildung 61: Struktur des Ausgangsmoleküls für die Reaktionskinetik	78
Abbildung 62: Reaktionsweg der für die Reaktionskinetik-Betrachtung ausgewählten Reaktion	79
Abbildung 63: Bildung von Propylcyclohexan aus PYO im absolut trockenen Zustand	80
Abbildung 64: Darstellung der integrierten Formen der Reaktionskinetikkgleichungen für $n=1$ und $n=2$	81
Abbildung 65: Entlogarithmierte Darstellung des Zeitgesetzes erster und zweiter Ordnung.....	82
Abbildung 66: Fit der Umsatz/Verweilzeit-Daten mit dem Programm Table Curve; Gezeigt wird eine Überlagerung der Reaktionsordnungen $n=1$ und $n=2$	84
Abbildung 67: Prüfbericht der Gasmessung der ASG Analytik Service Gesellschaft	93

12.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Darstellung der Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [3].....	3
Tabelle 2: Elementare Zusammensetzung von Fichtenholz und Nadelholzrinde [3] ..	3
Tabelle 3: Verschiedene Pyrolyseprozesse mit deren Einflussfaktoren und Produktverteilung [6].....	7
Tabelle 4: Eigenschaften und Elementarzusammensetzung von Pyrolyseöl aus der bioCRACK-Versuchsanlage ([5]).	10
Tabelle 5: Vergleich der Hydrodeoxygenierungseigenschaften zweier Katalysatoren	14
Tabelle 6: Verwendete Geräte für die GC-MS-Analysen	20
Tabelle 7: Beschreibung der für die Karl-Fischer-Titration benötigten Geräte und Chemikalien.....	21
Tabelle 8: Aufbau des GC für die Wassergehaltbestimmung der wässrigen Produktphase	22
Tabelle 9: Verwendetes GC System für die SimDis Analyse.....	22
Tabelle 10: Prozentuelle Auswaage des gemahlten und gesiebten CoMo-Katalysators.....	30
Tabelle 11: Abgeschätzte Verweilzeiten der einzelnen Experimente	36
Tabelle 12: Gesamtmassenbilanz des Experiments VZV1	39
Tabelle 13: Exergiebetachtung der HDO am Beispiel des Experiments VZV1	48
Tabelle 14: Eigenschaften der organischen Produktphase des jeweils dritten Abschnitts	76
Tabelle 15: Arrheniusparameter für eine adiabate Reaktion erster und zweiter Ordnung.....	83

12.4 Externer Analysenbericht

Sample Name		Injection Date		Calculation Date		Calibration DT	
2403725_001 A 2bar		06.07.2016 13:32:33		06.07.2016 13:43:12		04.04.2016 09:43:29	
Application	Instrument	Method	Operator	Reviewer	Type	LIMS ID	
HiSpeed RGA	HiSpeed RGA	Hispeed with	admin		Sample		

Calculated Properties

Compressibility at 15 °C	1	at 15 °C
EN 15984 Carbon Content	28.71	g/100 g
EN 15984 Heating value	8233.84	kJ/100 g at 15 °C
Ideal Density at 15 °C	0.1465	kg/m ³
Ideal Relative Density at 15 °C	0.1196	kg/m ³
Inferior Mass Calorific Value	79.68	MJ/kg 15 °C
Inferior Molar Calorific Value	276.01	KJ/mol 15 °C
ISO 6976 Ideal Wobbe Index at	39.46	MJ/m ³ 15 °C
ISO 6976 Real Wobbe Index at	39.47	MJ/m ³ 15 °C
Molar Mass	3.46	g/mol
Real Density at 15 °C	0.1465	kg/m ³
Real Inf Volume Calorific Value	11.67	MJ/m ³ 15 °C
Real Sup Volume Calorific Value	13.65	MJ/m ³ 15 °C
Superior Mass Calorific Value	93.15	MJ/kg 15 °C
Superior Molar Calorific Value	322.67	KJ/mol 15 °C

Components

Component Name	Time [min]	Unnorm	Mol%	Mass%	Vol%	Area
C6+ backflush	0.40	0.176	0.178	4.797	0.162	78.4
Hydrogen	1.25	94.610	95.840	55.779	95.897	21319.9
Methane	1.27	0.974	0.987	4.570	0.985	33.2
Carbondioxide	1.30	0.561	0.568	7.220	0.565	175.7
Ethane	1.36	0.987	1.000	8.680	0.991	69.4
Propane	1.67	0.486	0.492	6.267	0.484	51.0
Isobutane	2.62	0.020	0.020	0.340	0.020	3.0
n-Butane	2.76	0.233	0.236	3.960	0.228	36.7
Unknown	3.93	0.023	0.023	0.673	0.023	3.8
Isopentane	3.97	0.024	0.024	0.506	0.023	5.7
n-Pentane	4.09	0.135	0.137	2.848	0.128	34.6
Oxygen	4.99	0.057	0.058	0.533	0.058	9.8
Unknown	5.07	0.014	0.014	0.409	0.014	2.3
Nitrogen	5.45	0.417	0.422	3.416	0.422	77.0
		98.717	100.00	100.000	100.000	

Abbildung 67: Prüfbericht der Gasmessung der ASG Analytik Service Gesellschaft