



Andrea Theresia Rollett, BSc

# Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, April 2016

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)

## Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich auf dem Weg durch mein Studium begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, der mich von studentischen Abgründen bis diplomantischen Höhenflügen begleitet hat.

Die Mitarbeiter des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die Ermöglichung der Arbeit und die Mithilfe bei den Analysen.

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger, Schniki, für die tolle Betreuung und die lehrreichen und lustigen Stunden während der Diplomarbeit, für die Aufmunterungen, wenn mal etwas schief ging und das gegenseitige Herausfordern auf unterschiedlichsten Ebenen. Es war mir immer eine Freude mit ihm zu arbeiten.

Meinen Kollegen Michael Schadler, für die tolle Zusammenarbeit, für lustige Stunden im Labor und in den Kaffeepausen und dafür, dass wir als Team so gut funktioniert haben.

Das ganze BtL-Team – Thomas Pichler, Klara Treusch, Manuel Menapace und allen anderen für die gute und harmonische Zusammenarbeit und die unterhaltsame und spannende Zeit während meiner Diplomarbeit.

DI Daniela Painer, für den tollen Support bei der COST Action 2016 Konferenz in Dubrovnik.

Meine Freunde und Studienkollegen, für offene Ohren und Arme, wenn es notwendig war und für die tolle Zeit.

Meine Familie, für die seelische, praktische und finanzielle Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Meinen Freund Markus, der seit vier Jahren an meiner Seite steht, mich aushält und auch mich braucht. Der mich motiviert und mich auch ein bisschen zu einem besseren Menschen gemacht hat.

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO).

Das PYO ist das polare flüssige Produkt aus der Flüssigphasenpyrolyse (LPP) des Biomass PyrolysisRefinery-Prozesses (BPR). Im ersten Teil dieses Prozesses wird aus lignocellulosehaltiger Biomasse (Fichtenholz) durch LPP Pyrolysegas, unpolares Pyrolyseöl, polares Pyrolyseöl und Pyrolysekohle gewonnen. Die ersten beiden Produkte sind bereits in eine Raffinerie integriert und letztere benötigen einen weiteren Upgrade-Schritt, das sogenannte bioBOOST des BPR-Prozesses. Die Pyrolysekohle wird in einem Verflüssigungsprozess in treibstoffähnliche Fraktionen umgewandelt.

Das PYO hat einen zu hohen Wassergehalt, eine zu hohe Dichte, einen zu niederen Heizwert und eine schlechte chemische Stabilität. Nach der Hydrodeoxygenierung (HDO) sollen diese schlechten Eigenschaften aufgebessert werden. Die HDO ist im Batch-Modus bereits untersucht und die nächste Stufe ist die kontinuierliche HDO.

Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Rohrreaktor in Betrieb genommen und erste HDO Experimente durchgeführt. Die Betriebsbedingungen waren 400 °C und 121 bar H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Der Rohrreaktor wurde mit einem Katalysatorbett aus einem CoMo-Metalloxid Katalysator gefüllt. Der Katalysator wurde vor den Experimenten sulfidiert. Es wurden drei Versuche durchgeführt. Die ersten beiden Versuche waren einmal mit frischem Katalysator und einmal mit einem bereits zur HDO verwendeten Katalysator. Der PYO-Fluss war ca 6 g/h und der Wasserstofffluss war 40 mln/min. Der dritte Versuch wurde mit frischem Katalysator bei einer PYO-Flussrate von 10 g/h und einer H<sub>2</sub>-Flussrate von 0.5 ln/min durchgeführt. Durch diese Bedingungen sollte die Verweilzeit im Katalysatorbett verringert und ein höherer Wasserstoffüberschuss bereit gestellt werden.

Um den Erfolg der HDO besser beurteilen zu können wurde eine GPC und GC-MS Analyse, sowie Dichte und Viskositätsmessung, Bestimmung des Wasser- und Säuregehalts, Elementaranalyse und simulierte Destillation durchgeführt. Es zeigt sich, dass die HDO bereits nach den ersten beiden Versuchen erfolgreich war, jedoch kam es zu Verkokungsreaktionen. Beim dritten Versuch waren diese aufgrund der geringeren Verweilzeit weniger ausgeprägt. Die erzeugten Kohlenwasserstoff-Mischungen aus allen drei

HDO Versuchen zeigen treibstoffähnliche Eigenschaften, welche mit Benzin und Diesel vergleichbar sind.

## Abstract

The present work reports the continuous hydrodeoxygenation (HDO) of liquid phase pyrolysis oil (PYO).

The PYO is the polar liquid product from the liquid phase pyrolysis (LPP) of the Biomass-PyrolysisRefinery process (BPR). In the first part of this process, lignocellulosic biomass (spruce wood) is formed to four products – biogas, polar pyrolysis oil, apolar pyrolysis oil and biochar. The first two products are already integrated in a refinery. The other two products need to be upgraded. The biochar can be liquefied to a transportation fuel.

The PYO has a too high water content and density. Due to the water content the PYO has a lower heating value and bad chemical stability. These properties should be improved with HDO. The batch HDO was already investigated and the next logical step is the continuous HDO.

Therefore a tubular reactor was taken into operation and first HDO experiments were carried out. The operating conditions were 400 °C and 121 bar H<sub>2</sub> atmosphere. The reactor was filled with a metal oxide catalyst bed. The catalyst was pretreated with sulfidization. Three experiments were carried out. The first experiment was carried out with fresh catalyst, the second one was with already used catalyst. Both experiments were carried out with a PYO flow rate of 6 g/h and a H<sub>2</sub> flow rate of 40 ml/min. The third experiment was carried out with fresh catalyst and a PYO flow rate of 10 g/h and a H<sub>2</sub> flow rate of 0.5 l/min. The residence time in the catalyst bed should be reduced and a higher hydrogen excess should be provided with these operating conditions.

To estimate the success of the HDO a GPC and GC-MS analysis, as well as an elemental analysis and simulated distillation were carried out. Also the water content, the total acid number, density and viscosity were determined. It is shown that the HDO in the first two experiments was successful but there was also coking. On the third experiment the coking was less pronounced due to the lower residence time. The organic product of all three experiments shows fuel similar properties which are comparable with diesel and gasoline.

# Inhaltsverzeichnis

<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>III</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 MOTIVATION .....	1
1.2 ZIELSETZUNG .....	1
1.3 AUFBAU DER ARBEIT .....	2
<b>2 GRUNDLAGEN</b> .....	<b>3</b>
2.1 PYROLYSE.....	3
2.2 HOLZ ALS AUSGANGSSTOFF .....	3
2.2.1 <i>Zellulose</i> .....	4
2.2.2 <i>Hemicellulose</i> .....	6
2.2.3 <i>Lignin</i> .....	8
2.3 BIOMASS-PYROLYSIS-REFINERY (BPR) PROJEKT .....	9
2.4 BIOCRACK SCALE UP .....	11
2.5 PYROLYSEÖL .....	11
2.6 HYDRODEOXYGENIERUNG .....	12
2.7 VERWENDETE MESSGERÄTE UND ANALYSEMETHODEN .....	13
2.7.1 <i>Dichte- und Viskositätsmessung</i> .....	14
2.7.2 <i>Säurezahl</i> .....	16
2.7.3 <i>Gelpermeationschromatographie – GPC</i> .....	17
2.7.4 <i>Gaschromatographie-Massenspektrometrie – GC-MS</i> .....	18
2.7.5 <i>microGC</i> .....	20
2.7.6 <i>Elementaranalyse</i> .....	21
2.7.7 <i>Wassergehalt</i> .....	22
2.7.8 <i>SimDis</i> .....	22
<b>3 AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>23</b>
<b>4 VERSUCHSSTAND</b> .....	<b>24</b>
4.1 AUFBAU DES VERSUCHSTANDES.....	24
4.2 KATALYSATOR .....	28
4.2.1 <i>Vorbereitung</i> .....	28
4.2.2 <i>Befüllen des Reaktors</i> .....	29
4.3 SULFIDISIERUNG DES KATALYSATORS .....	30
<b>5 EXPERIMENTE</b> .....	<b>33</b>
5.1 ERSTER VERSUCH.....	33
5.2 PROBLEME UND VERBESSERUNGEN NACH DEM ERSTEN VERSUCH.....	36
5.3 LANGZEITVERSUCH – KATALYSATORTEST .....	37

---

5.4	LANGZEITVERSUCH – NEUER PRODUKTBEHÄLTER .....	39
<b>6</b>	<b>AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>42</b>
6.1	KATALYSATORTEST .....	42
6.1.1	<i>Elementbilanz</i> .....	42
6.1.2	<i>Dichte &amp; Viskosität</i> .....	44
6.1.3	<i>Wassergehalt</i> .....	47
6.1.4	<i>Säuregehalt</i> .....	47
6.1.5	<i>GPC</i> .....	48
6.1.6	<i>GC-MS</i> .....	49
6.1.7	<i>SimDis</i> .....	53
6.1.8	<i>Katalysatoraktivität</i> .....	55
6.2	MASSENFLUSS .....	55
6.2.1	<i>Elementarbilanz</i> .....	55
6.2.2	<i>Dichte und Viskosität</i> .....	57
6.2.3	<i>Wassergehalt</i> .....	60
6.2.4	<i>Säuregehalt</i> .....	60
6.2.5	<i>GC-MS</i> .....	60
6.2.6	<i>SimDis</i> .....	62
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE.....</b>	<b>65</b>
8.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	65
8.2	TABELLENVERZEICHNIS.....	66
8.3	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	67
8.4	LITERATURVERZEICHNIS.....	69



# 1 Einleitung

Diese Diplomarbeit wurde im Zuge des FFG Projektes bioCRACK ScaleUp am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik in Zusammenarbeit mit der Firma BDI - BioEnergy International AG erstellt.

## 1.1 Motivation

Aufgrund des stetig steigenden Bevölkerungswachstums [1] wird auch der Energieverbrauch in den nächsten Jahren noch weiter zunehmen. Dadurch wird die Suche nach alternativen Energiequellen immer wichtiger. Erneuerbare Energiequellen und Biokraftstoffe sind auch wichtige Bausteine des zukünftigen EU-Klimaschutzpaketes, das noch in den Startlöchern steht [2], und des Kyoto-Protokolls [3] um die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Zukunft zu senken. Um grüneren Strom zu erzeugen wird auf Solar- und Windenergie zurückgegriffen. Für die Kraftstoffindustrie gibt es die Möglichkeit Treibstoff aus Biomasse statt aus Erdöl zu gewinnen. Bei den First-Generation-Treibstoffen wird Pflanzenöl direkt zu Treibstoff weiterverarbeitet. Als Rohstoff dienen zum Beispiel Raps oder Soja. Jedoch sorgt die Frage "Teller oder Tank?" für einen Konflikt mit der Ernährungsindustrie, da Nahrungsmittel eigentlich zweckentfremdet werden. Um diesem Konflikt auszuweichen, versucht man biogene Treibstoffe aus non-food Rohstoffen zu gewinnen. Da kommen jene Treibstoffe ins Spiel, die durch chemische Prozesse (zum Beispiel: Pyrolyse) aus lignocellulosehaltiger Biomasse – Holz – gewonnen werden. Treibstoffe aus nichtessbaren Pflanzen werden als Treibstoffe der 2. Generation bezeichnet.

In den österreichischen Wäldern gibt es einen Holzvorrat von 1135 Mio. Vorratsfestmeter (Vfm), welcher durch Zuwachs um 30.4 Mio. Vfm jährlich steigt und durch Ernte von 25.9 Mio. Vfm jährlich verringert wird. Die Gesamtbilanz für den österreichischen Wald ist dementsprechend positiv und der Waldanteil pro Fläche ist mit 61.4 % in der Steiermark am größten. [4]

## 1.2 Zielsetzung

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde eine Anlage bzw. ein Reaktor, zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl geplant und gebaut. Die Inbetriebnahme, sowie der

ordentliche Betrieb ist Teil der vorliegenden, sowie einer weiteren Diplomarbeit. Das Hauptthema der vorliegenden Arbeit ist die Prozesskontrolle. Es soll festgestellt werden mit welchen Bedingungen eine Treibstofffraktion durch Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls gewonnen werden kann.

### **1.3 Aufbau der Arbeit**

Nach einer kurzen Einleitung werden die wesentlichen Grundlagen der Pyrolyse und Hydrodeoxygenierung und das Projekt Biomass-Pyrolysis-Refinery erklärt.

Anschließend folgt der experimentelle Teil der Arbeit mit der Beschreibung des Versuchstandes und der Erläuterung der Versuchsvorbereitung und der Versuchsabläufe.

Im letzten Teil der Arbeit werden die Analysenergebnisse präsentiert und die Eigenschaften der Produktphasen diskutiert und verglichen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Pyrolyse

Pyrolyse bezeichnet die thermo-chemische Umwandlung von Biomasse unter erhöhter Temperatur und Ausschluss von Sauerstoff in flüssige, feste oder gasförmige Produkte. [5]

Man unterscheidet dabei zwischen konventioneller Pyrolyse, Flash-Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse. Die konventionelle Pyrolyse bezeichnet die langsame Pyrolyse bei der die Biomasse auf 500 °C aufgeheizt wird. Die Verweilzeit liegt ungefähr bei 5 bis 30 Minuten. Die dabei entstehenden Dämpfe werden nicht sofort abgeführt und können noch weiterreagieren, während die flüssigen und festen Produkte gebildet werden. Bei der Flash-Pyrolyse wird die Biomasse möglichst schnell aufgeheizt (die Temperatur in der Reaktionszone beträgt ebenfalls ungefähr 450 bis 550 °C), die Verweilzeit ist wesentlich kürzer (unter 1 s) und die Produkte sollen schnell abgezogen werden. Die Flüssigphasenpyrolyse stellt eine Vereinfachung der beiden anderen Pyrolyseverfahren dar. Durch ein flüssiges Trägeröl soll die Staubbildung vermieden werden, und man braucht weder Trennapparate für die Trennung von Dampf und Kohle noch eine Hochdruckatmosphäre für die Reaktion. [5]–[7]

### 2.2 Holz als Ausgangsstoff

Holz gilt als CO<sub>2</sub>-neutraler Wertstoff. Während des Wachstums nimmt ein Baum laufend CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre auf, dabei wird der Kohlenstoff im Baum gespeichert und der reine Sauerstoff an die Atmosphäre zurückgegeben. Der Kohlenstoff wird für das Wachstum des Baums benötigt und wird erst wieder freigegeben, wenn der Baum verrottet oder verbrannt wird. [8]

Die genaue Zusammensetzung von Holz lässt sich nicht einfach bestimmen, da sie sich nach dem Teil des Baumes, der Baumart, dem Wachstumsort und der Jahreszeit unterscheidet. Es gibt aber drei Hauptkomponenten, die für die Eigenschaften des Holzes zuständig sind. [9]

„Etwas vereinfachend kann man sagen, dass die Zellulose dem Pflanzengewebe Zugfestigkeit verleiht, die Hemizellulose die Quervernetzung der Zellulose-Kettenmoleküle

bildet, während das Lignin die Struktur wie ein Zement härtet und zugleich als Konservierungsmittel wirkt.“ [10]

Für die Herstellung des verwendeten Pyrolyseöls wurde Fichtenholz als Ausgangsstoff gewählt. [11] In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung nach Widmann et al [5, p. 337]

**Tabelle 1: Zusammensetzung von Nadelhölzern.**

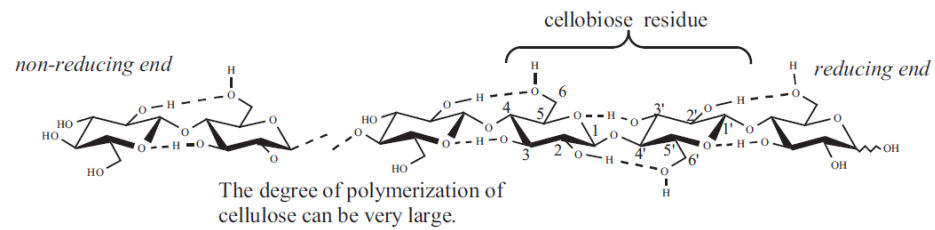
Holz	Zellulose	Hemizellulose	Lignin	Harze/Fette	Asche
Fichte	41.0 %	24.3 %	30.0 %	k. A.	k.A.
Kiefer	41.9 %	21.5 %	29.5 %	3.2 %	1.3 %
Buche	45.4 %	22.2 %	22.7 %	0.7 %	1.6 %
Birke	40.9 %	27.1 %	27.3 %	2.2 %	1.8 %

### 2.2.1 Zellulose

Die Zellulose stellt den größten Anteil der drei Hauptkomponenten des Holzes dar. Der Hauptbestandteil der Zellulose ist die D-Glycopyranose, welche in der Zellulose durch  $\beta$ -1-4-Bindungen glycosidisch miteinander verbunden ist. [12, p. 47] Im Unterschied zu Stärke und Glykogen, welche durch  $\alpha$ -1-4-glycosidischen Bindungen verbunden sind, können dadurch sehr lange, gestreckte Ketten entstehen. Diese bilden parallel angeordnet Fibrillen aus. Durch Wasserstoffbrückenbindungen schließen sich die Fibrillen zu einer stabilen Struktur zusammen. Diese Struktur eignet sich gut für Fasern mit einer hohen Zugfestigkeit. Die Bindungen in der Stärke und im Glykogen bilden eine hohle Helix, welche sich als zugänglicher Glycosespeicher eignet. [13, pp. 330–331]

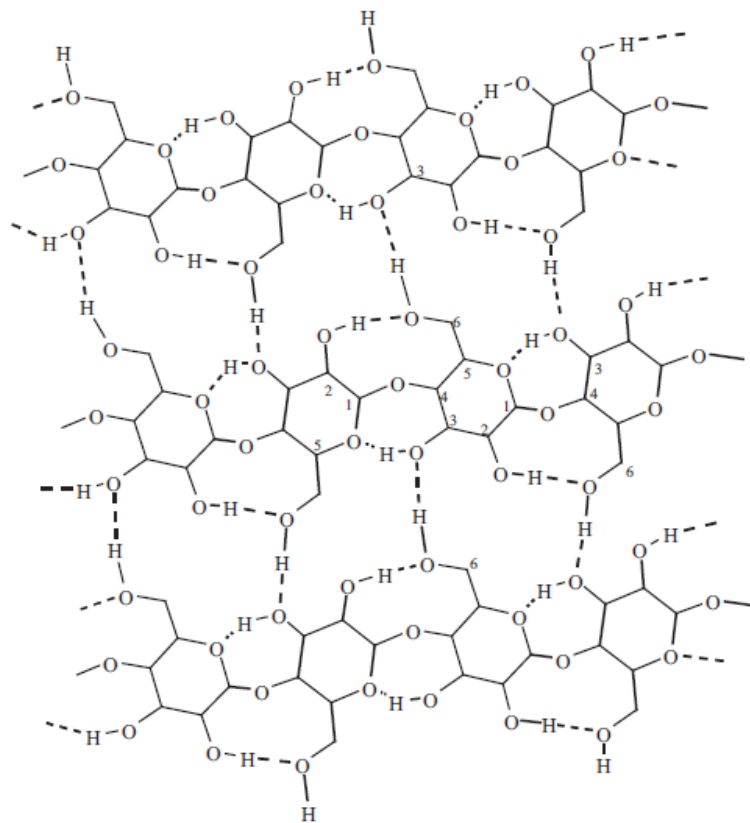
Der Polymerisationsgrad (degree of polymerization, DP) von Holz liegt bei ungefähr 9000 – 10000. Er gibt an, aus wie vielen Glucoseeinheiten (Monomere) eine Molekülkette (Polymer) besteht. [9]

Abbildung 1 zeigt die primäre Zellulosestruktur. Man erkennt, dass die Zelluloseketten nicht total gerade sind, jede zweite Glucoseeinheit ist um  $180^\circ$  verdreht. Diese beiden Glucoseeinheiten werden Cellobiose genannt.



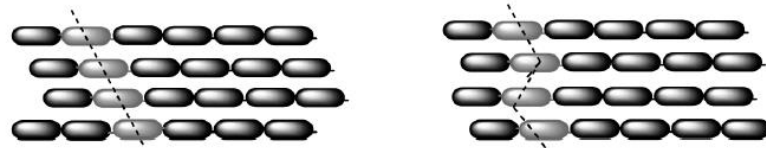
**Abbildung 1: Zellulosestruktur.**

Die Überstruktur ist entscheidend für die mechanischen Eigenschaften der Zellulose. Zwischen den C6 und C2 Alkoholgruppen und zwischen dem C5 Sauerstoff und den C3 Alkoholgruppen in Abbildung 1 sorgen Wasserstoffbrückenbindungen für die Stabilität. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den C6 und C3 Alkoholgruppen in Abbildung 2 verbinden die einzelnen Ketten miteinander und formen einzelne Zelluloselagen. [14]



**Abbildung 2: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zelluloseketten.**

Diese Lagen sind nun nicht mehr über Wasserstoffbrückenbindungen, sondern über van der Waals Bindungen bzw. über  $\chi$ -Wechselwirkungen<sup>1</sup> verbunden. Dabei entstehen zwei verschiedene Kristallformen, weil die Glucosereste in jeder dritten Lage nicht immer in der gleichen Richtung übereinander gelagert sind. Es bilden sich die sogenannte Cellulose I $_{\alpha}$  und I $_{\beta}$  (siehe Abbildung 3).



**Abbildung 3: Cellulose I $_{\alpha}$  und I $_{\beta}$ .**

Aus den beiden Cellulose I Arten bilden sich die Fasern, welche je nach Gewebeart 36 bis über 1200 Cellulose-Ketten enthalten. Diese Kettenbündel bzw. Fasern weisen meist einen quadratischen Querschnitt mit abgerundeten Kanten auf.

Neben den Cellulose I- Ketten gibt es auch Cellulose II, III und IV- Ketten, wobei die Cellulose II die wichtigste Form ist. Sie wird entweder durch Merzerisation oder Regeneration aus der Cellulose I gebildet. Bei der Merzerisation wird durch Tränken in starker NaOH-Lösung Alkali-Cellulose erzeugt und beim anschließenden Auswaschen der Alkalilösung Cellulose II gebildet. Bei der Regeneration wird die Cellulose II durch Ausfällen gelöster Cellulose erzeugt. [14]

## 2.2.2 Hemicellulose

Hemicellulose gehört wie die Cellulose zu den Kohlehydraten und befindet sich in der Zellwand zwischen den Cellulose-Fibrillen. Die Hemicellulose unterscheidet sich je nach Pflanzenart, Pflanzenbestandteil, Wachstumsphase und Wachstumsort.

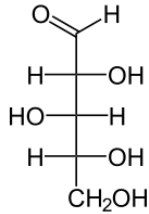
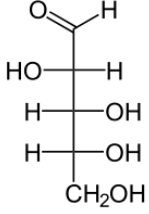
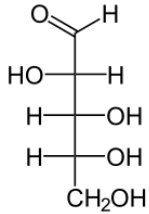
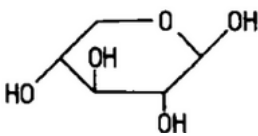
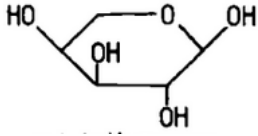
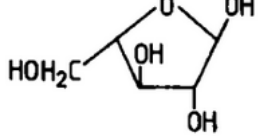
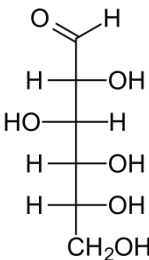
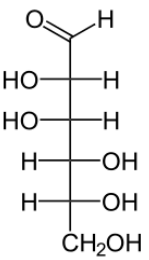
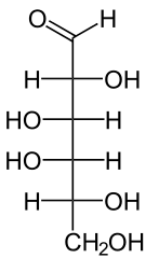
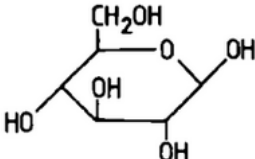
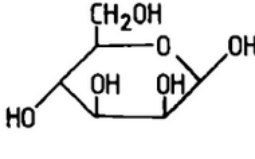
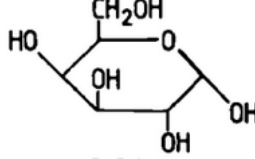
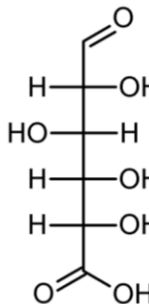
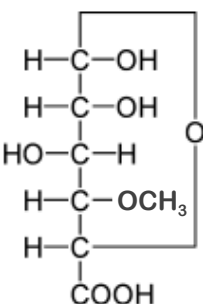
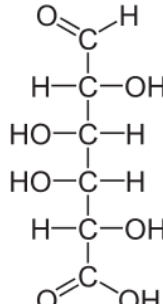
Hemicellulose ist hauptsächlich aus Hexosen (D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose) und Pentosen (D-Xylose und L-Arabinose) aufgebaut, es können aber auch Desoxyhexo-

---

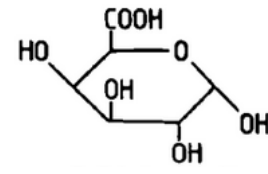
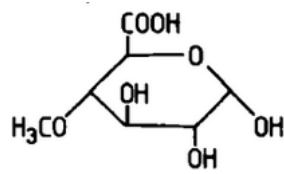
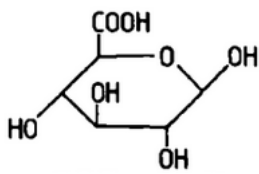
<sup>1</sup> „Die  $\chi$ -Wechselwirkung wird oft als "hydrophobe Interaktion" in der biochemischen Literatur genannt. Es könnte überraschend sein, dass hydrophobe Kräfte in der Cellulosestruktur wichtig sind, da sowohl Glucose und Cellulose als sehr hydrophil betrachtet werden. Allerdings kann die Sessel-Darstellung der Glucose als Diskus mit nach außen zeigenden Alkoholgruppen beschrieben werden. Somit ist die Ober- und Unterseite der wasserfreien Glucose eigentlich eher hydrophob. Die Alkoholgruppen sind durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur eingesperrt. Interessanterweise verwenden Cellulose –bindende Proteine oft  $\chi$ -Wechselwirkungen um Cellulose zu binden.“ [14, p. 91]

sen (L-Rhamnose und L-Fucose) oder Uronsäuren (Uronsäuren sind Carbonsäuren der Hexosen –  $\alpha$ -D-4-O-Methylglucuronsäure, D-Galacturonsäure und D-Glucuronsäure) vorkommen.

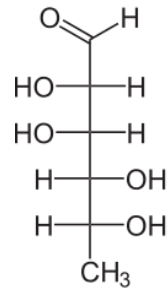
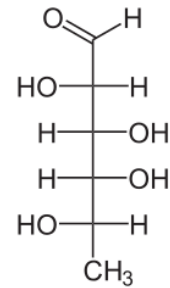
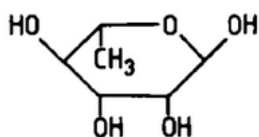
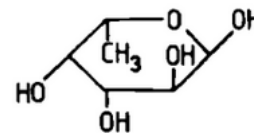
**Tabelle 2: Bestandteile der Hemicellulose (Fischer-Projektion [15] und Haworth-Schreibweise [16, p. 106]).**

Pentosen		
		
$\beta$ -D-Xylose	$\alpha$ -L-Arabinopyranose	$\alpha$ -L-Arabinofuranose
		
Hexosen		
		
$\beta$ -D-Glucose	$\beta$ -D-Mannose	$\alpha$ -D-Galactose
		
Uronsäuren		
		
$\beta$ -D-Glucuronsäure	$\alpha$ -D-4-O-	$\alpha$ -D-Galacturonsäure

## Methylglucuronsäure



## Desoxyhexosen

 $\alpha$ -L-Rhamnose $\alpha$ -L-Fucose

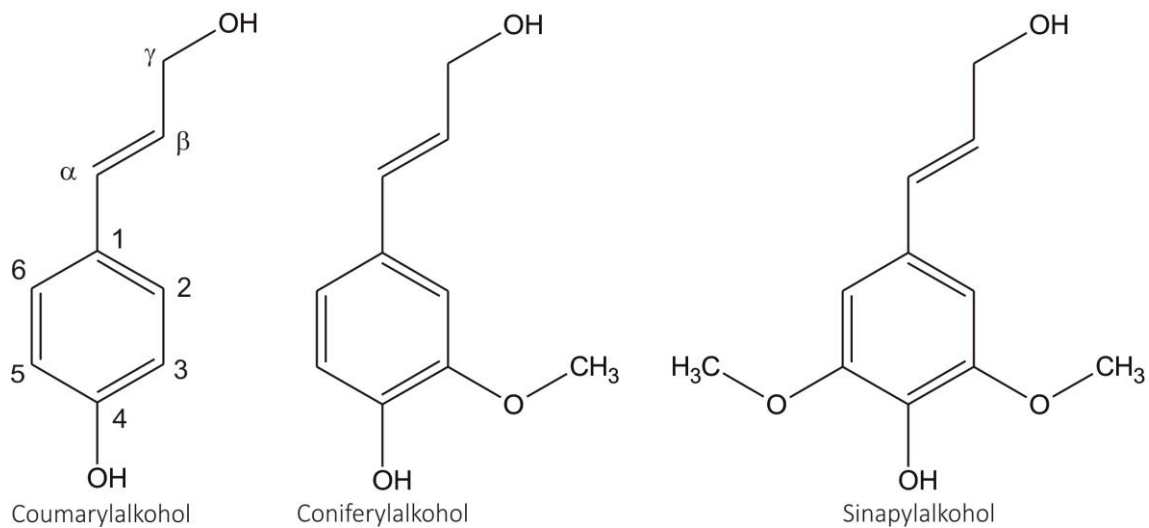
Die Hauptaufgabe der Hemicellulose im Holz ist nicht genau bekannt, es wird jedoch nahegelegt, dass die Hemicellulose für den Feuchtigkeitshaushalt im Holz verantwortlich ist, da sie die größte Wasserspeicherkapazität hat. Als weitere mögliche Aufgaben der Hemicellulose werden noch Folgende genannt:

- Bindungsglied zwischen Lignin und Cellulose
- Begünstigen der Verholzung, sowie Abstand der Fibrillen
- Regelung der Zellwandstärke und -porosität. [17]

### 2.2.3 Lignin

Lignin wird durch Biosynthese aus den Vorstufen p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol gebildet.





**Abbildung 4: Vorstufen von Lignin.**

p-Coumarylalkohol und Coniferylalkohol sind Vorstufen für das Lignin im Nadelholz, während das Lignin im Laubholz aus allen drei Alkoholen gebildet wird. Diese Phenylpropaneinheiten sind über 10 verschiedene C-C bzw. C-O Bindungen miteinander verbunden, dadurch entsteht ein dreidimensionales Polymer mit einer unregelmäßigen Struktur. Der Ligninanteil liegt in Laubhölzern bei 18 – 25 % und in Nadelhölzern bei 25 – 35 %. [6, pp. 51–52]

### 2.3 Biomass-Pyrolysis-Refinery (BPR) Projekt

Abbildung 5 gibt einen Überblick über den Biomass-to-Liquid-Prozess des BPR-Projekts, welches in Kooperation mit der BDI-AG, OMV AG und TU Graz steht und von der FFG gefördert wird.

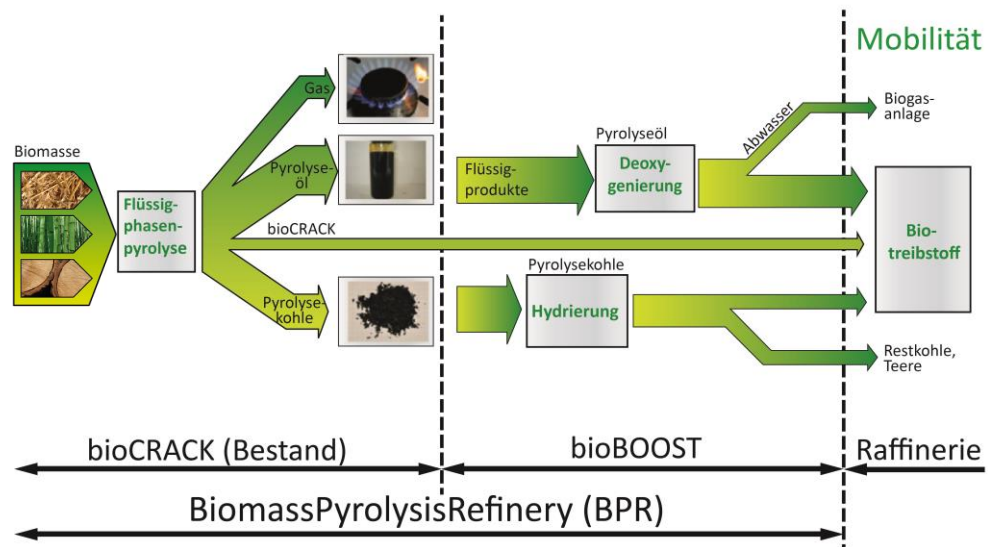


Abbildung 5: Übersicht BPR-Projekt [18].

Im ersten Teil des BPR-Projektes, der Flüssigphasenpyrolyse (bioCRACK), wird die Biomasse pyrolysiert. Als Einsatzstoff wird Fichtenholz verwendet. Aus der Flüssigphasenpyrolyse entstehen vier Produkte:

- Pyrolysegas
- unpolares Pyrolyseöl
- polares Pyrolyseöl
- Pyrolysekohle

Das Pyrolysegas und das unpolare Pyrolyseöl können bereits in einer bestehenden Raffinerie verbrannt bzw. zu Biotreibstoff weiterverarbeitet werden. Um das polare Pyrolyseöl und die Pyrolysekohle weiter verwenden zu können, müssen diese noch bearbeitet werden. Dieser Upgrade-Prozess erfolgt im zweiten Teil des BPR-Projektes, dem bioBOOST.

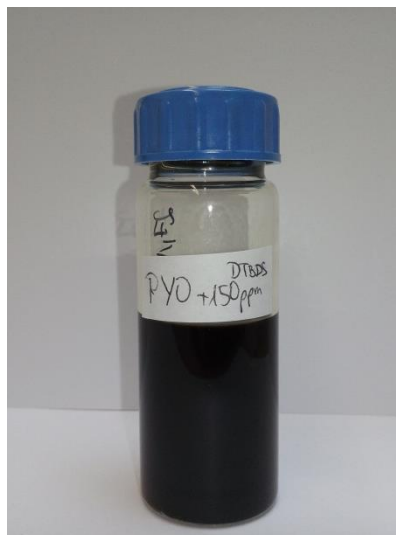
Das polare Pyrolyseöl hat nach der Pyrolyse einen sehr hohen Sauerstoffgehalt, hohe Dichte, eine geringe chemische Stabilität und einen niedrigen Brennwert. In einem Deoxygenierungsschritt wurde versucht, den Sauerstoff durch katalytische Hydrodeoxygenierung auszutreiben [19]. Um die Pyrolysekohle ebenfalls nutzbar zu machen, wurde versucht, diese zu verflüssigen. Durch die Umwandlung der Nebenprodukte des bioCRACK-Prozesses in Biotreibstoff kann die Gesamteffizienz hinsichtlich der Treibstoffausbeute des BPR-Prozesses gesteigert werden [18].

## 2.4 bioCRACK Scale up

Bisher wurde die Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls nur im Batch-Betrieb durchgeführt. Das bioCRACK Scale up Projekt behandelt die Einführung der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung in den BPR-Prozess. Hierbei wird in Anlehnung an eine amerikanische Arbeitsgruppe von Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [20] gearbeitet. Es wird zu Beginn mit einem niederen Massenfluss versucht vergleichbare Ergebnisse zu erzielen und anschließend der Massenfluss erhöht und untersucht unter welchen Bedingungen die besten Ergebnisse erhalten werden können.

## 2.5 Pyrolyseöl

Das Pyrolyseöl ist das polare flüssige Produkt aus der Flüssigphasenpyrolyse. In Abbildung 6 ist seine charakteristische dunkle Farbe zu sehen.



**Abbildung 6: Pyrolyseöl mit 150 ppm S als DTBDS.**

Es ist durch seinen hohen Sauerstoffanteil, Wassergehalt, Viskosität und Säuregehalt und die geringe chemische Stabilität (siehe Tabelle 3) unbrauchbar für die Kraftstoffindustrie. Durch die Hydrodeoxygenierung soll der Sauerstoffanteil weitestgehend minimiert werden und die physikalischen und chemischen Eigenschaften verbessert werden.

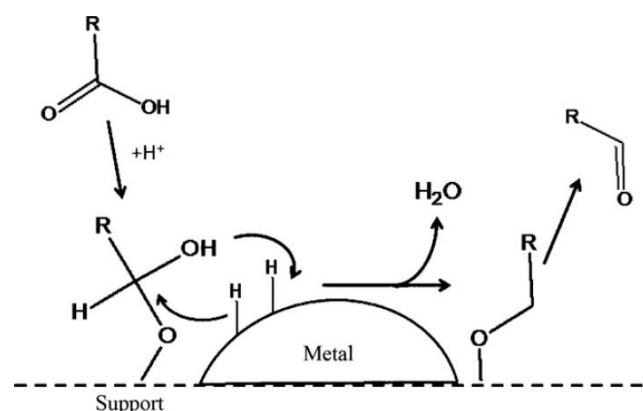
**Tabelle 3: Eigenschaften des Pyrolyseöls (Massenanteile).**

Dichte	Viskosität	Wassergehalt	C	H	N	O
g/cm <sup>3</sup>	mm <sup>2</sup> /s	%	%	%	%	%
1.092	3.243	58.86	21.48	9.45	0.47	68.60

## 2.6 Hydrodeoxygenierung

Hydrodeoxygenierung ist ein bei der Herstellung von biogenen Treibstoffen häufiger angewendeter Prozess. Es ist eine Kombination aus Deoxygenieren und Hydrieren. Beim Hydrodeoxygenieren wird der im Öl gebundene Sauerstoff als Wasser entfernt und beim Hydrieren werden die frei gewordenen Plätze in den Kohlenstoffgruppen mit Wasserstoffatomen besetzt.

Die Hydrodeoxygenierung erfolgt katalytisch bei hohem Druck und hohen Temperaturen. Es wird beispielsweise eine Carbonsäure an der freien aktiven Oberfläche des Katalysators gebunden, in dem eine Sauerstoff-Doppelbindung durch Einbringung eines Wasserstoffatoms aufgelöst wird. Das Sauerstoffatom bindet sich mit dem freien Platz an den Katalysator. Durch weitere zwei Wasserstoffatome kann nun eine OH-Gruppe als Wasser entfernt werden und die freie Stelle des Kohlenstoffatoms wird durch ein Wasserstoffatom besetzt (siehe Abbildung 7). [21]

**Abbildung 7: Mechanismus an der Katalysatoroberfläche [21].**

Die wichtigsten dabei auftretenden Reaktionen sind in Abbildung 8 zusammengefasst.

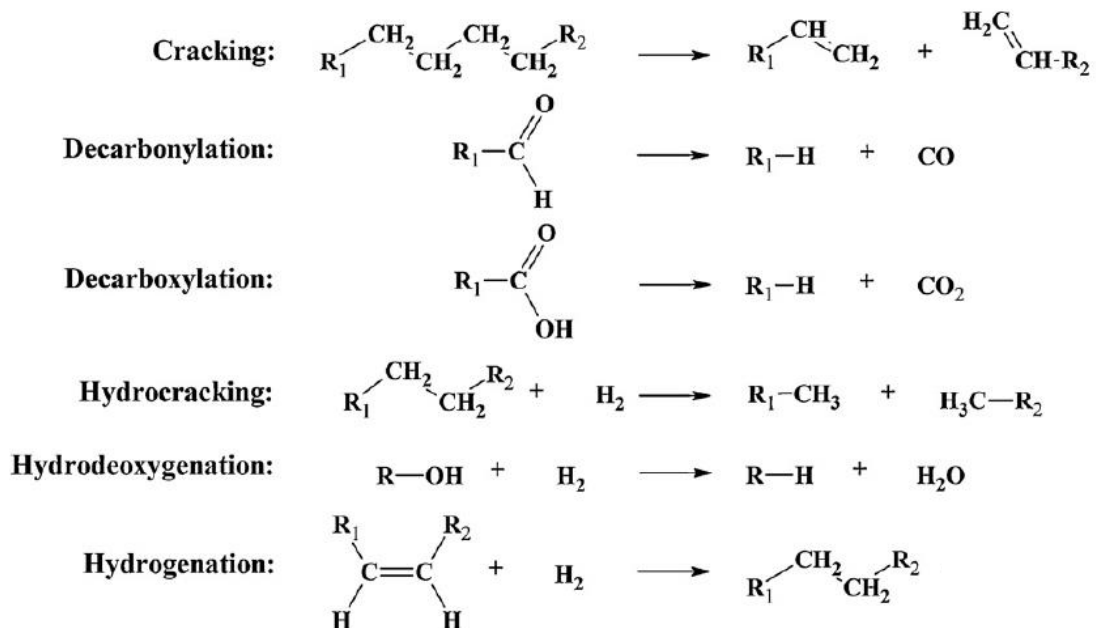
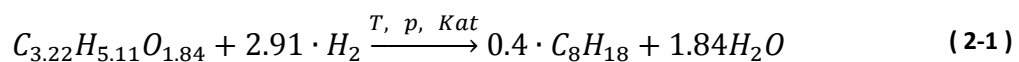


Abbildung 8: Reaktionsmechanismen bei der katalytischen Hydrodeoxygenierung [21].

Durch das Hydrieren soll das molare H/C-Verhältnis gesteigert werden. Als Beispiel wird hier Oktan angeführt:  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  entspricht einem H/C-Verhältnis von  $18/8 = 2.25$ . Für langkettige Kohlenwasserstoffe geht dieses Verhältnis gegen 2. Um dies zu erreichen wird Wasserstoff mit 5-fachem stöchiometrischem Überschuss bereitgestellt. Wobei sich der Wasserstoffbedarf aus dem im PYO vorhandenen und aus dem aus der Reaktionsgleichung ( 2-1 ) benötigten Wasserstoff berechnet. Dieser wird mit dem Faktor 5 multipliziert.



## 2.7 Verwendete Messgeräte und Analysemethoden

Mit den Produkten aus den HDO-Versuchen wurden in dieser Arbeit folgende Analysen an der TU Graz durchgeführt:

- Dichte- und Viskositätsmessung,
- Säurezahlmessung
- Gelpermeationschromatographie (GPC),
- Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)
- Microgaschromatographie (microGC)

Alle weiteren Analysen (Elementaranalyse, Wassergehalt und SimDis) wurden von der Firma BDI AG durchgeführt.

In den nachfolgenden Unterpunkten wird das Messprinzip der jeweiligen Analyse kurz erklärt.

### 2.7.1 Dichte- und Viskositätsmessung

Die Dichte und die Viskosität der Proben wurden mit einem Stabinger Viskosimeter *AntonPaar SVM 3000* bestimmt. Abbildung 9 zeigt den Aufbau des Viskosimeters. Es besteht aus einem U-Rohr, das mit Probe gefüllt wird, und einem Referenzrohr, das mit einem Referenzfluid konstanter Dichte gefüllt ist. Beide Rohre werden über einen Erregerverstärker angeregt. Die Dichte (Gleichung ( 2-4 )) errechnet sich dabei aus dem Quotienten (Gleichung ( 2-2 )) der Kreisfrequenzen (Gleichung ( 2-3 )) der beiden Rohre unter Kompensation der Temperaturänderungen und der Alterung des Messschwingers [22].

$$Q^2 = \frac{\omega_{ref}^2}{\omega_{Probe}^2} = \frac{C_{ref}}{C_{Probe}} \cdot \frac{m_{ref}}{M + \rho \cdot V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta)} \quad (2-2)$$

$$\text{mit } \omega_i^2 = \frac{C_i \cdot f(\vartheta, t)}{m_i} \quad (2-3)$$

wobei:

A	Konstante
B	Konstante
$C_i$	Federkonstante des Schwingers $i$
M	Masse des leeren Messrohres
$m_i$	Masse des Messrohres gefüllt mit dem Fluid $i$
Q	Quotient der Kreisfrequenzen
t	Zeit
V	Volumen des Messrohres
$\alpha$	Ausdehnungskoeffizient des Messschwingermaterials
$\vartheta$	Messtemperatur
$\rho$	Dichte der Probe

$\omega_i$	Kreisfrequenz des Rohres $i$
$ref$	Referenzfluid
$Probe$	Probe

Durch Umformung der Gleichung ( 2-2 ) mit Hilfe der Konstanten A und B ergibt sich daraus die Dichte der vermessenen Probe, siehe Gleichung ( 2-4 ) und ( 2-5 ).

$$\rho = \frac{A \cdot Q^2 - M}{B} \quad (2-4)$$

$$\text{mit } A = \frac{c_{ref} \cdot m_{ref}}{c_{Probe}} \text{ und } B = V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta) \quad (2-5)$$

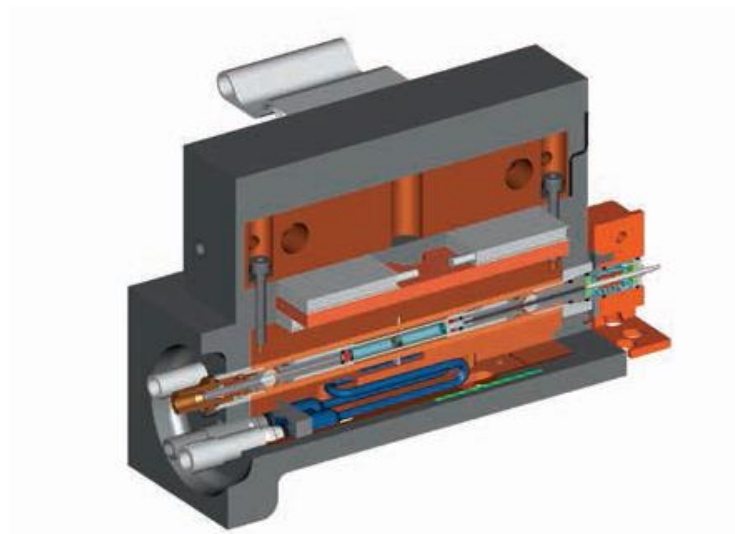


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Stabinger Viskosimeters. [23]

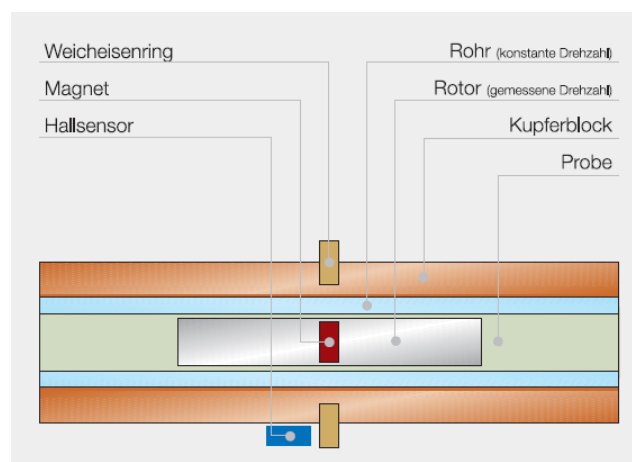


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Rotationsviskosimeters. [23]

Die dynamische Viskosität wird nach dem Prinzip eines Rotationsviskosimeters bestimmt (siehe Abbildung 10). Ein rotierender Magnet erzeugt ein Wirbelstromfeld mit exakt drehzahlabhängigem Bremsmoment.

Die Probe wird in ein rotierendes Rohr eingebracht (konstante Drehzahl), in der Probe schwimmt der Rotor mit dem Magneten (gemessene Drehzahl). Durch die Fliehkräfte und die geringe Dichte bleibt der Rotor immer in zentrierter Lage und braucht keine Lagerung. Dadurch kann auch keine Reibung entstehen.

Nach Einstellen eines Gleichgewichts zwischen Wirbelstrombremswirkung und den treibenden Scherkräften der Probe wird eine stabile Drehzahl erreicht. Aus dieser Drehzahl des Rotors lässt sich die dynamische Viskosität der Flüssigkeit bestimmen. [23]

Die kinematische Viskosität wird aus der Dichte und der dynamischen Viskosität nach Gleichung ( 2-6 ) berechnet. [24]

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2-6)$$

### 2.7.2 Säurezahl

Die Säurezahl gibt den Gehalt an freien Säuren in Flüssigkeiten an. [25] Sie wird durch pH-Titration mit Kalilauge bestimmt und gibt die Menge an Kalilauge in mg an, die notwendig ist um die Säuren in einem Gramm Probe zu neutralisieren.

Zur Berechnung der Säurezahl wird das Titrationsvolumen am Wendepunkt der Titrationskurve herangezogen. Die Säurezahl berechnet sich aus der verbrauchten Menge an Kalilauge [L], dem Molekulargewicht von Kalilauge [g/mol], der Konzentration der verwendeten Kalilauge [mol/L] und der Probeneinwaage [g], siehe Gleichung ( 2-7 ). [26]  
[24]

$$SZ = \frac{MW_{KOH} \cdot Verbrauch_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{m_{Probe}} \quad (2-7)$$



### 2.7.3 Gelpermeationschromatographie – GPC

Mit der Gelpermeationschromatographie – kurz GPC – kann man die Molekülgrößenverteilung einer Probe bestimmen. In der Trennsäule befindet sich eine stationäre Phase, poröses Divinylbenzol Polystyrol, die von einer mobilen Phase, Tetrahydrofuran (THF), bedeckt ist. Die Probe wird in die Säule eingebracht und durch die Säule bewegt. Die Trennung in der Säule erfolgt nach dem Molekulargewicht. Kleinere, leichtere Moleküle gelangen in die Poren des Divinylbenzol Polystyrols, werden darin festgehalten und brauchen länger um durch die Säule zu wandern. Größere Moleküle gehen an den Poren vorbei und haben daher eine kürzere Verweilzeit in der Säule. [27]

Zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Retentionszeit muss zunächst eine Standardprobe aus Molekülen mit bekanntem Molekulargewicht in der Säule getrennt werden. Die Moleküle der Standardprobe sind in Tabelle 4 angeführt. Es werden von jedem Molekül Verdünnungen mit THF gemacht, diese gemessen und daraus die Methode zur Auswertung der Proben erstellt. Somit kann aus dem Eluationsverhalten der Moleküle der Standardprobe auf das Molekulargewicht der unbekanntes Moleküle der Probe geschlossen werden. Die Detektion der getrennten Moleküle am Ende der Säule erfolgt über den Lichtbrechungsindex. [28] [24]

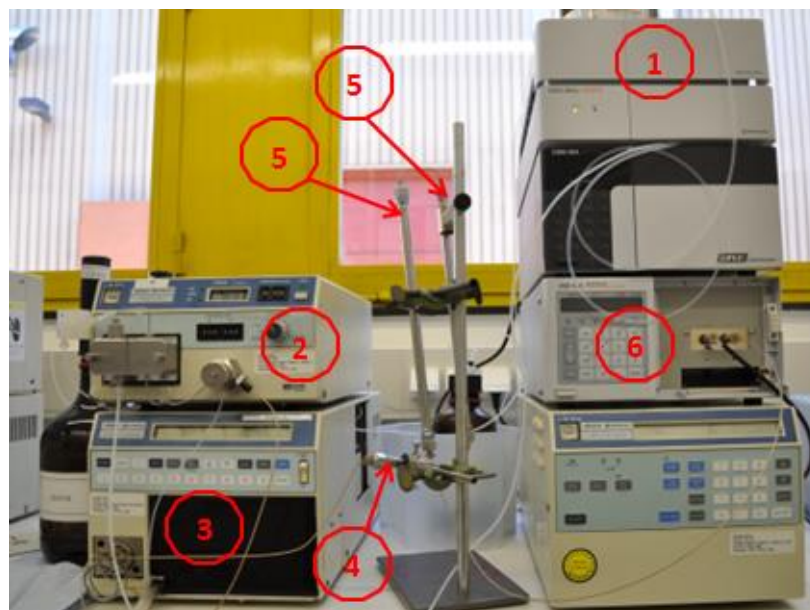
**Tabelle 4: Polystyrenstandardmoleküle zur GPC Kalibration.**

Standard	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]
PSS-ps-162	162	162
PSS-ps-360	360	306
PSS-ps-560	570	492
PSS-ps-1k	972	869
PSS-ps-1.8k	1890	1790
PSS-ps-5.6k	6140	5900
PSS-ps-10k	9580	9730
PSS-ps-56k	58900	53800
PSS-ps-100k	96000	92000

Das verwendete GPC-System und die Säulen sind in Tabelle 5 aufgelistet und in Abbildung 11 gezeigt.

**Tabelle 5: GPC-System.**

Entgasungseinheit	Shimadzu	DGU-20A 3R prominence degassing unit
Pumpe	Merck Hitachi	L-6000A
Autosampler	Merck Hitachi	AS-2000A
Vorsäule	PSS	SDV 5 $\mu\text{m}$ 8x50 mm S/N 2090723
Säule	PSS	SDV 1000 $\text{\AA}$ 5 $\mu\text{m}$ 8x300 mm S/N 2090401
Säule	PSS	SDV 1000 $\text{\AA}$ 5 $\mu\text{m}$ 8x300 mm S/N 2090402
RI Detektor	Shimadzu	RID-10A refractive index detector



**Abbildung 11: GPC-System (1. Entgasungseinheit; 2. Pumpe; 3. Autosampler; 4. Vorsäule; 5. Säulen; 6. RI Detektor).**

#### 2.7.4 Gaschromatographie-Massenspektrometrie – GC-MS

"Das GC-MS ist ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer zur Identifizierung und Quantifizierung von chemischen Verbindungen.

Im ersten Teil des Gerätes befindet sich ein Gaschromatograph. Die Probe wird am Einlassventil eingebracht und verdampft. Anschließend wird die Probe mit einem Trägergas

(z. B.: Helium) auf eine Chromatographensäule übertragen. Die Probe durchfließt die Säule und die Komponenten werden aufgrund ihrer relativen Wechselwirkungen mit der Säulenbeschichtung und dem Trägergas getrennt. Der letzte Teil der Säule führt durch einen Heizschlauch. Die Säule endet an einer Ionenquelle, wo die aus der Säule eluierenden Komponenten in Ionen umgewandelt werden.

Im zweiten Teil ionisiert ein Elektronenstrahl die Probe: Die Moleküle verlieren ein Elektron und werden in Molekül-Ionen umgewandelt. Im anschließenden Massenanalysator (in diesem Fall: Ionenfalle) werden die Ionen anhand von massenbezogenen Eigenschaften getrennt. Nachdem die Ionen getrennt sind, gelangen sie in den Detektor, welcher das Signal verstärkt und an den PC weitergibt. Vom PC aus wird das GC-MS gesteuert, überwacht und aufgezeichnet." [29]

Durch eine Kalibration kann aus dem Detektorsignal die Konzentration der detektierten Komponenten berechnet werden. Dazu werden Proben mit bekannten Konzentrationen dieser Moleküle gemessen. Aus den Flächen der im Chromatogramm auftretenden Peaks werden Regressionsgeraden gefittet und danach die Konzentration berechnet. [24]

Das verwendete GC-MS-System und die Säule sind in Tabelle 6 aufgelistet und in Abbildung 12 gezeigt.

**Tabelle 6: GC-MS-System.**

Gaschromatograph	Shimadzu	GC 2010
Massendetektor	Shimadzu	GCMS QP 2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC-5000
Säule	Agilent	VF-1701 MS 60 m; $\varnothing$ 0.25 mm; Wandstärke 0.25 $\mu$ m



**Abbildung 12: GC-MS-System.**

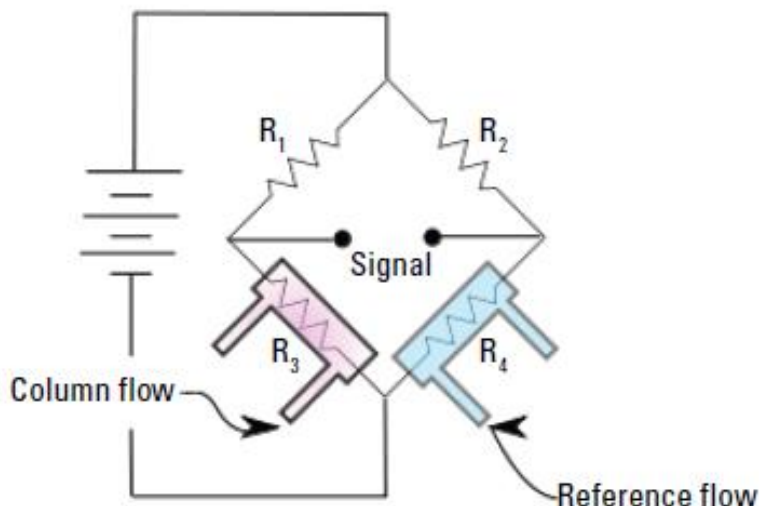
### 2.7.5 microGC

Das Agilent 3000A microGC ist ein Gaschromatograph mit einem nichtselektiven Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Gasprobe wird in der Säule mit einem Trägergas vermischt und strömt durch die Messzelle während gleichzeitig durch eine Referenzzelle reines Trägergas strömt. Als Trägergas kommen Stickstoff, Wasserstoff, Helium und Argon in Frage. In dem verwendeten microGC wurden zwei Säulen verwendet wie in Tabelle 7 angeführt.

**Tabelle 7: MicroGC-System.**

Säule	Trägergas	Trennprinzip
Molsiebsäule	Argon	Molekülgröße
Plot + U Säule	Helium	Polarität

Die beiden Zellen sind über die Wheatstone'sche Brücke zusammengeschlossen (siehe Abbildung 13). Sobald eine detektierbare Gaskomponente durch die Messzelle strömt nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab und der Wärmeverlust über die Zellwand wird geringer. Der ständig unter Strom stehende Glühdraht in der Detektorzelle heizt sich auf und der elektrische Widerstand sinkt. Diese Änderung des Widerstands wird detektiert und aufgezeichnet und durch die Widerstandsänderung kann auf die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten geschlossen werden. [30], [31, p. 233]



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Wheatstone'schen Brücke im Wärmeleitfähigkeitsdetektor. [30]

Die Berechnung der elementaren Zusammensetzung des Abgases erfolgt mit Hilfe der Idealgasgleichung. In den Gleichungen ( 2-8 ) und ( 2-9 ) wird die Berechnung der Kohlenstoff und Wasserstoffmenge für  $C_2H_6$  angegeben. Die Zahl 2 bzw. 6 gibt dabei die Anzahl der jeweiligen Atome im Gasmolekül an.

$$C[g] = \dot{V}_g \cdot \frac{p \cdot 2 \cdot M_C}{R \cdot T} \cdot y_{C_2H_6} \quad (2-8)$$

$$H[g] = \dot{V}_g \cdot \frac{p \cdot 6 \cdot M_H}{R \cdot T} \cdot y_{C_2H_6} \quad (2-9)$$

Aus den so ermittelten elementaren Gewichten kann durch Aufsummieren die Gasmenge, sowie die Massenverteilung berechnet werden. Der Gasvolumenstrom wird von der nachgeschalteten Gasuhr abgelesen. Die erforderliche Mindestdurchflussmenge von 25 l/h wurde jedoch nicht bei allen Versuchen überschritten, weswegen eine Bestimmung der Abgasmenge nicht für alle Versuche möglich war.

### 2.7.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse aller flüssigen Produkte wurde mit dem Elementaranalysator *Vario Macro CHN* der Firma Elementar durchgeführt. Dabei wurde der Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Der nicht zuordenbare Anteil wird als Sauerstoff angenommen.

### 2.7.7 Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehalts der organischen Proben wurde mit der Karl Fischer-Titration gearbeitet. Dabei wurde ein Schott Titro Line KF verwendet. Das verwendete Titrationsmittel war KombiTitrant 5 Keto und das Lösungsmittel war CombiSolvent Keto. Die wässrigen Proben wurden mit dem Gaschromatographen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. In Tabelle 8 ist das GC-TCD-System aufgelistet. Das Lösungsmittel war Tetrahydrofuran (THF).

**Tabelle 8: GC-TCD-System.**

Gas Chromatograph	Agilent	GC 7890 A
Säule	Agilent	HP Innowax 30 m x 0.530 mm x 1 µm
Detektor		Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

### 2.7.8 SimDis

Die simulierte Destillation der organischen Produkte wurde ebenfalls mit dem Gaschromatographen durchgeführt. Der Detektor war ein Flammenionisationsdetektor. Das System ist in Tabelle 9 angeführt. Das verwendete Lösungsmittel war Hexan.

**Tabelle 9: SimDis-System.**

Gas Chromatograph	Agilent	GC 7890 A
Säule	Restek	MXT-2887 10 m x 0.530 mm x 2.65 µm
Detektor		Flammenionisationsdetektor (FID)

### **3 Aufgabenstellung**

Die grundlegende Aufgabenstellung ist die Analyse der bei der Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl erzeugten Produkte. Durch diesen Upgradingprozess soll aus dem Pyrolyseöl ein flüssiger Energieträger mit treibstoffähnlichen Eigenschaften hergestellt werden. In einem ersten Versuch wird die Betriebsweise der Anlage entwickelt. Anschließend werden drei Betriebspunkte getestet.

Zur Beurteilung der HDO werden GPC und GC-MS Analysen, sowie Dichte und Viskositätsmessung, Bestimmung des Wasser- und Säuregehalts, Elementaranalyse und simulierte Destillation der flüssigen Produkte durchgeführt.

## 4 Versuchsstand

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Versuchstandes und der Katalysator, sowie die Vorbereitung für die Experimente beschrieben.

### 4.1 Aufbau des Versuchstandes

Der Versuchstand befindet sich am Institut für Chemische Verfahrenstechnik an der TU Graz. Er wurde von Parr Instruments gefertigt und im September 2015 im Rahmen einer Diplomarbeit [32] in Betrieb genommen (siehe Abbildung 14).



Abbildung 14: Versuchsaufbau: a) Rohrreaktor; b) Heizmantel und Temperatursensor; c) Gaszuleitung; d) Pumpen und Waagen; e) Produktbehälter; f) Expansionsbehälter; g) Laptop.



Der Versuchsstand besteht im Wesentlichen aus folgenden Elementen:

- **Rohrreaktor**  
Der Rohrreaktor hat ein Gesamtvolumen von 40 ml, wobei ca. 21 ml als beheiztes Reaktionsvolumen angenommen werden. Er ist für Reaktionsbedingungen bis 220 bar und 550 °C ausgelegt.
- **Heizmantel und Temperatursensor**  
Beheizt wird der Reaktor über den Heizmantel mit einer Leistung von 1.2 kW. Die Temperatur im und um den Reaktor wird über 4 Messstellen (3 Messstellen im Reaktor und eine Messstelle außerhalb) aufgezeichnet und über die Temperatur an der Außenwand des Reaktors geregelt.
- **Gaszuleitung**  
Die Gaszufuhr kann manuell über ein Purgeventil und Software-gesteuert über den Mass Flow Controller (MFC) erfolgen. Die Gaszufuhr über das Purgeventil erfolgt meist zu Beginn eines Versuches um den gewünschten Betriebsdruck einzustellen und nach Produktentnahme um den Druckabfall auszugleichen. Die Gaszufuhr über den MFC erfolgt während des regulären Betriebs um eine kontinuierliche Gasversorgung gewährleisten zu können.
- **Pumpen und Waagen**  
Die Flüssigkeitszufuhr erfolgt über zwei Software-gesteuerte Hochdruckpumpen um einen einfachen Wechsel des Fördermediums während des Betriebs zu ermöglichen. Die Kontrolle der geförderten Mengen erfolgt über Waagen.
- **Produktbehälter**  
Der Produktbehälter hat ein Volumen von 1.9 l. In ihm erfolgt die Trennung der gasförmigen und flüssigen Produkte. Über einen Ablasshahn kann während laufenden Betriebs das flüssige Produkt entnommen werden. Der Produktbehälter verfügt außerdem über eine Gasableitung über welche in weiterer Folge die Proben des Produktgases entnommen werden können. Die Gasableitung führt über eine Gasuhr in die Gebäudeabsaugung.
- **Expansionsbehälter**  
Der Expansionsbehälter hat ein Volumen von 3.1 l und soll beim Brechen der Berstscheibe (bei 207 bar) die flüssigen und gasförmigen Ströme aufnehmen.

Der Expansionsbehälter verfügt ebenfalls über eine Gasableitung, welche mit der Gebäudeabsaugung verbunden ist.

- Laptop mit SpecView  
Auf dem Laptop ist die Software SpecView der Firma Parr Instruments installiert. Mit Hilfe dieser Software werden Temperatur- und Druckverläufe sowie die Flussraten des Wasserstoffs und des flüssigen Mediums aufgezeichnet. Über das Programm können auch sämtliche Prozessparameter während eines Versuches mitgelesen werden und die Heizleistung sowie die Flussraten gesteuert werden. Abbildung 15 zeigt einen Screenshot des Prozessschemas bei welchem am besten alle Parameter auf einem Blick ersichtlich sind.

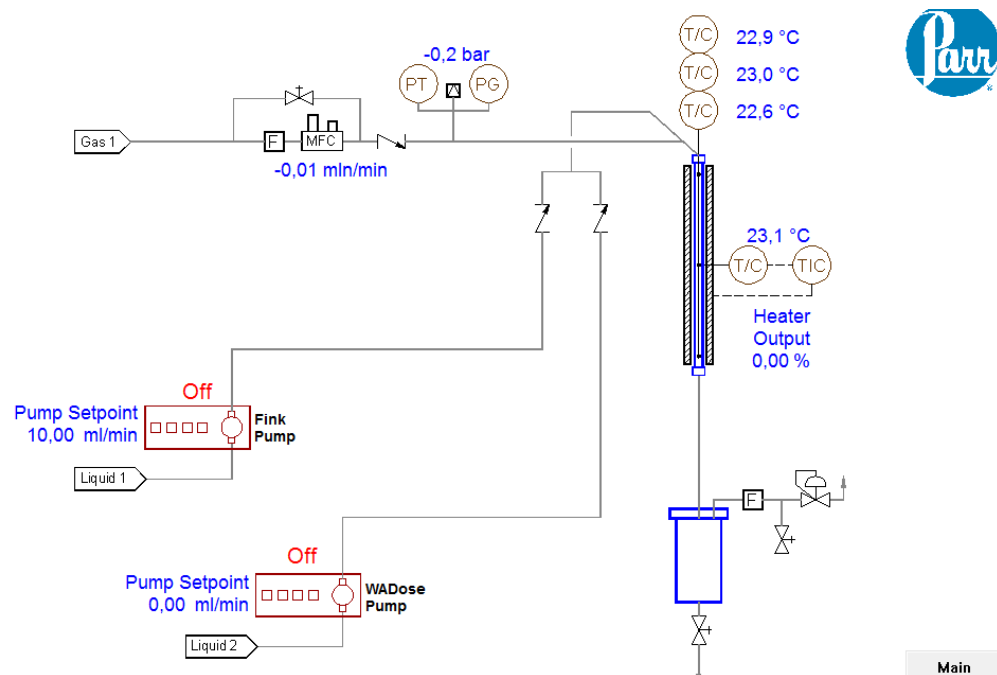
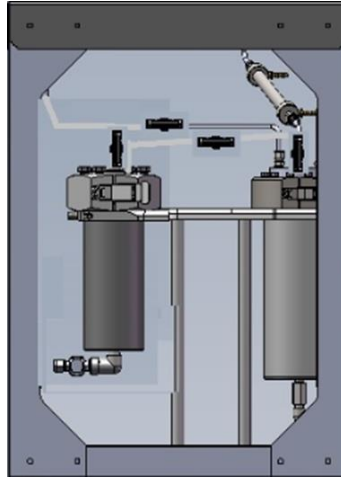


Abbildung 15: Screenshot SpecView.

- Erweiterungen im Laufe des Projektes:
  - Zweiter Produktbehälter  
Um sauberere Produkte zu erhalten wurde im Laufe dieser Arbeit ein zweiter Produktbehälter geplant und installiert. Somit kann eine bessere Trennung von Aufheizmedium und flüssigen Produkten ermöglicht werden. Abbildung 16 zeigt die Entwurfsskizze des Produktbehälters. Er wird dann nicht wie dargestellt hinter dem großen Produktbehälter eingebaut, sondern an seiner Stelle montiert, da er leichter zugänglich sein sollte, während der große Produktbehälter nach hinten verschoben wird.



**Abbildung 16: Entwurfsskizze – zweiter Produktbehälter.**

- Einhausung des Versuchsstandes  
Da bei der Entleerung des Produktes – insbesondere nach Katalysatorwechsel mit Sulfidierungsprozess – starke Geruchsbelastungen auftreten wird eine Einhausung mit Abzug für den Versuchsstand geplant und installiert. Die fertiggestellte Einhausung ist in Abbildung 17 zu sehen.



**Abbildung 17: Einhausung des Versuchsstandes.**

## 4.2 Katalysator

Es wurde ein partikelförmiger Katalysator bestehend aus Metalloxid auf Aluminium verwendet. Die Eigenschaften sind im Folgenden angeführt.

- Lieferant: AlfaAesar
- Kobalt Oxid: 4.4 %
- Molybdän Oxid: 11.9 %
- Schüttdichte: 0.67 g/cm<sup>3</sup>
- Porosität: 60.9 %

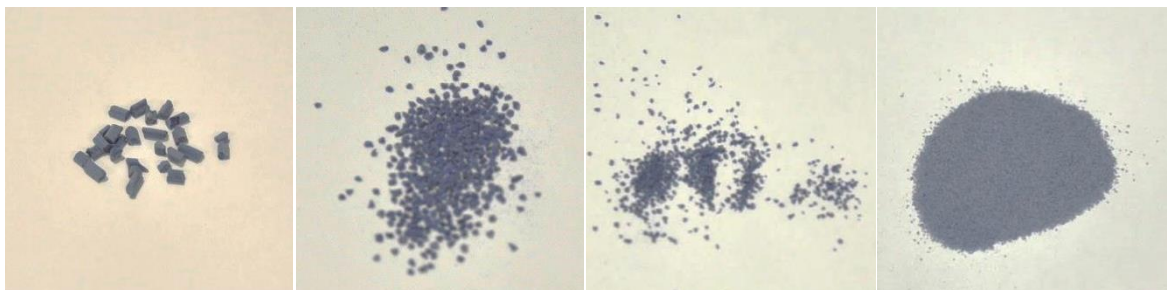
### 4.2.1 Vorbereitung

Die gewünschte Korngröße im Reaktionsbereich beträgt 200 bis 600 µm. Da der Katalysator mit einer Korngröße von > 2000 µm geliefert wurde, wird er mit Hilfe einer Zentrifugalmühle mit einem 1 mm Sieb mit Trapezlochung bei 6000 U/min vermahlen.

Anschließend wird der gemahlene Katalysator mit einem Retsch-Siebturm gesiebt. Dabei ergeben sich die in Tabelle 10 angegebenen Fraktionen.

**Tabelle 10: Siebergebnis Katalysator.**

Kategorie 0	Kategorie 1	Kategorie 2	Kategorie 3
Originalgröße	> 600 µm	200 – 600 µm	< 200 µm
0.0 g	4.0 g	69.6 g	36.7 g
0.0 %	3.6 %	63.1 %	33.3 %



#### 4.2.2 Befüllen des Reaktors

Das Einfüllen des Katalysators in den Rohrreaktor erfolgt im Abzug. Als Trichter wird ein Stück Papier verwendet. Für die Befüllung wird der Rohrreaktor bis zur Flüssigkeits- und Gaszuleitung abmontiert. Der Temperatursensor bleibt im Reaktor montiert. Zuerst wird Katalysator der Kategorie 0 und 1 eingefüllt. Der beheizte Teil des Reaktors wird mit Kategorie 2 gefüllt und im Abflussende wird wieder mit Kategorie 1 gefüllt. Die Befüllung ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt sowie in Tabelle 11 angegeben. Anschließend wird der Reaktor mit einem Ausschnitt aus einer Lochplatte geschlossen welche in Abbildung 19 gezeigt ist. Damit soll sichergestellt werden, dass keine Katalysatorpartikel in die Produktleitung oder weiter in den Produktbehälter gelangen.

**Tabelle 11: Katalysatorschüttung im Reaktor.**

Kategorie	[g]	[%]
0	2.5	11.06
1	1.8	7.96
2	18.3	80.97
3	0.0	0.00

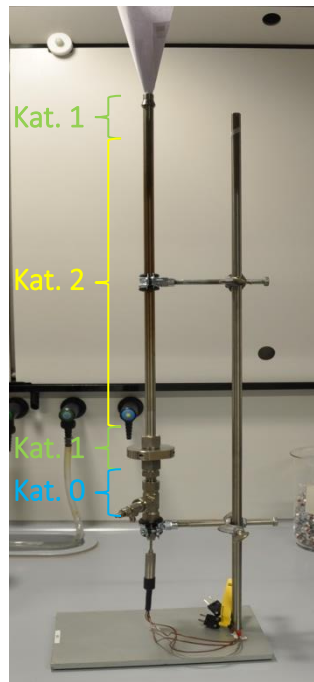


Abbildung 18: Befüllung des Reaktors.

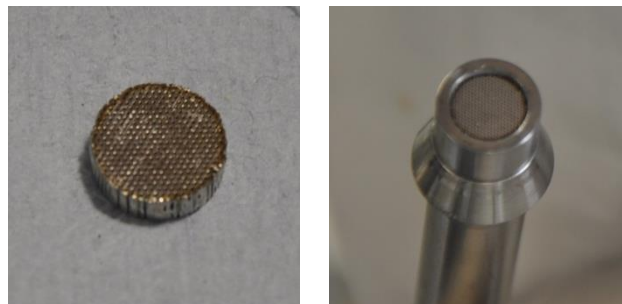
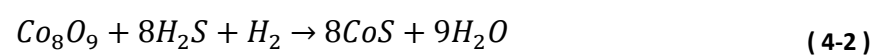
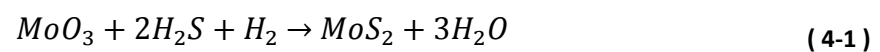


Abbildung 19: Lochplatte zum Verschließen des Reaktors.

### 4.3 Sulfidisierung des Katalysators

Da die Metalloxide in ihrer inaktiven Form vorliegen, müssen sie vor dem tatsächlichen Einsatz aktiviert werden. Dies geschieht durch Sulfidieren mit Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS).



Im ersten Reaktionsschritt reagiert der Schwefel des DTBDS mit dem zugeführten Wasserstoff zu  $H_2S$  und anschließend reagieren die Metalloxide im nächsten Reaktionsschritt zu  $MoS_2$  und  $CoS_2$  wie in Gleichung ( 4-1 ) und ( 4-2 ) dargestellt. [33]

Das Sulfidieren erfolgt nach Elliot et al. [20]. Es wird ein Gemisch aus 35 % DTBDS und 65 % Dekan hergestellt und mit 6 g/h und einem Wasserstofffluss von 40 ml/min durch das Katalysatorbett gefördert. Dabei wird das Katalysatorbett zunächst auf 150 °C und dann über drei Stunden von 150 °C auf 350 °C weiter aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur auf 400 °C erhöht und diese für fünf Stunden gehalten. Der Sulfidierungsvorgang erfolgt unter einem Wasserstoffdruck von 121 bar. Der Temperatur- und Druckverlauf sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Temperaturrampe ist dabei noch sehr „hügelig“, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Parameteranpassung der Heizungsregelung durchgeführt wurde. Für die nachfolgenden Sulfidierungsvorgänge wurde der „Heater Multiplier“ – ein direkt proportionaler Faktor für die Heizleistung – niedriger gewählt.

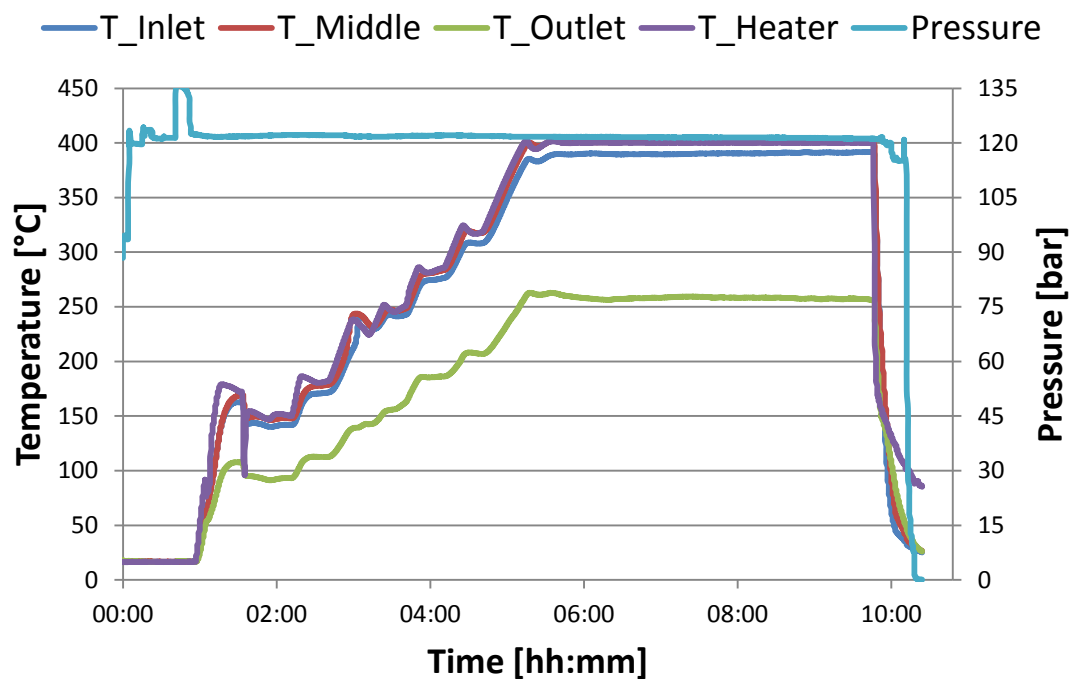
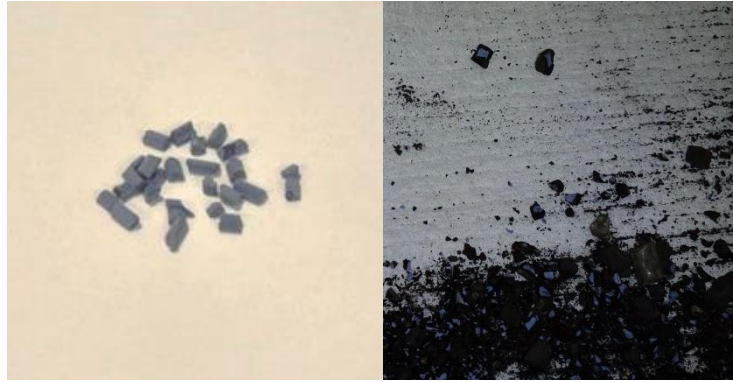


Abbildung 20: Temperatur- und Druckverlauf – Sulfidierungsprozess.



**Abbildung 21: Vergleich - Katalysator vor und nach Sulfidierung.**

Abbildung 21 zeigt die Katalysatorpartikel vor und nach dem Sulfidierungsprozess. Für diesen Sulfidierungsprozess wurden Kategorie 0 Partikel verwendet. Beim Entleeren des Reaktors sind einige Partikel aufgebrochen. Dadurch kann man die Eindringtiefe der Sulfidierung erkennen.



## 5 Experimente

### 5.1 Erster Versuch

Der erste Versuch diente zum Kennenlernen der Anlage. Es wurden keine Analysen durchgeführt.

Die Versuchsbedingungen für diesen Versuch waren 400 °C bei 121 bar Wasserstoff. Zuerst wurde der Druck mit Hilfe des Purgeventils auf 121 bar manuell eingestellt und anschließend auf kontinuierliche Wasserstoffversorgung mit einer Flussrate von 40 ml/min durch den MFC umgestellt.

Als Nächstes wurde mit dem Heizen begonnen. Als Stellgröße diente für diesen Versuch die Temperatur im mittleren Bereich des Rohrreaktors. Während des Heizvorganges soll immer ein Flüssigkeitsstrom über das Katalysatorbett gefördert werden, jedoch nicht Pyrolyseöl. Als Aufheizmedium wurde für diesen Versuch das Sulfidierungsgemisch aus Diesel und DTBDS im Verhältnis 65/35 % mit einer Flussrate von 0.12 ml/min verwendet.

Bei Erreichen der Betriebstemperatur wurde auf Pyrolyseöl umgestellt. Zuerst wurde für ca. zehn Minuten eine Flussrate von 3 ml/min eingestellt um das Diesel/DTBDS Gemisch aus dem Katalysatorbett auszuwaschen und anschließend wurde auf die gewünschte Flussrate von 0.12 ml/min umgestellt. Diese Flussrate entspricht einem Massenstrom von 6 g/h. Das Pyrolyseöl wurde im Vorfeld mit 150 ppm Schwefel aus DTBDS angereichert um gewährleisten zu können, dass der Schwefel für den Katalysator nicht ausgeht.

Das DTBDS hat eine Reinheit von 97 % und das Molekulargewicht beträgt 178 g/mol. Das Molekulargewicht von Schwefel beträgt 32.06 g/mol. Die Berechnung der erforderlichen Menge an DTBDS und PYO für 1000 g angereicherter PYO ist in den Gleichungen ( 5-1 ) und ( 5-2 ) ausgeführt.

$$\begin{aligned}
 DTBDS[g] &= 1[kg] \cdot \frac{150[\frac{mg}{kg}]}{1000[\frac{mg}{g}]} \cdot \frac{MM_{DTBDS}[g]}{2 \cdot MM_S[g]} \cdot \frac{1}{0.97} & (5-1) \\
 &= \frac{150}{1000} \cdot \frac{178}{2 \cdot 32.06} \cdot \frac{1}{97\%} = 0.43 g
 \end{aligned}$$

$$PYO[g] = 1000[g] - DTBDS[g] = 999.57 g \quad (5-2)$$

Nach 15 min PYO-Fluss wurde der Produktbehälter entleert um die Produkte aus dem stationären Versuch nicht mit dem Aufheizmedium zu vermischen. Der dabei entstehende Druckverlust wurde durch manuelles Eingreifen wieder ausgeglichen. Ab diesem Zeitpunkt wurden die 6 Stunden Nettoversuchsdauer gezählt. Nach Ablauf der 6 Stunden wurde das Produkt aus dem Produktbehälter abgezogen, der Flüssigkeitsstrom von PYO auf Diesel umgestellt, die Heizung abgestellt und der Heizmantel geöffnet. Um den Reaktor schneller abkühlen zu können wurde die Flussrate wieder auf 3 ml/min erhöht.

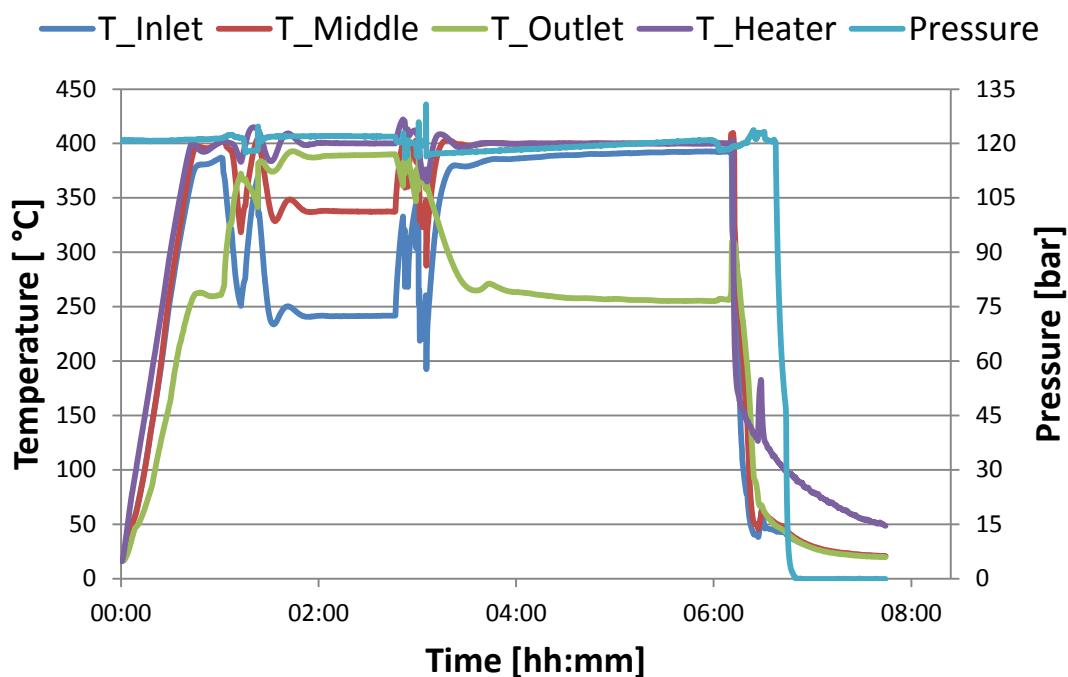
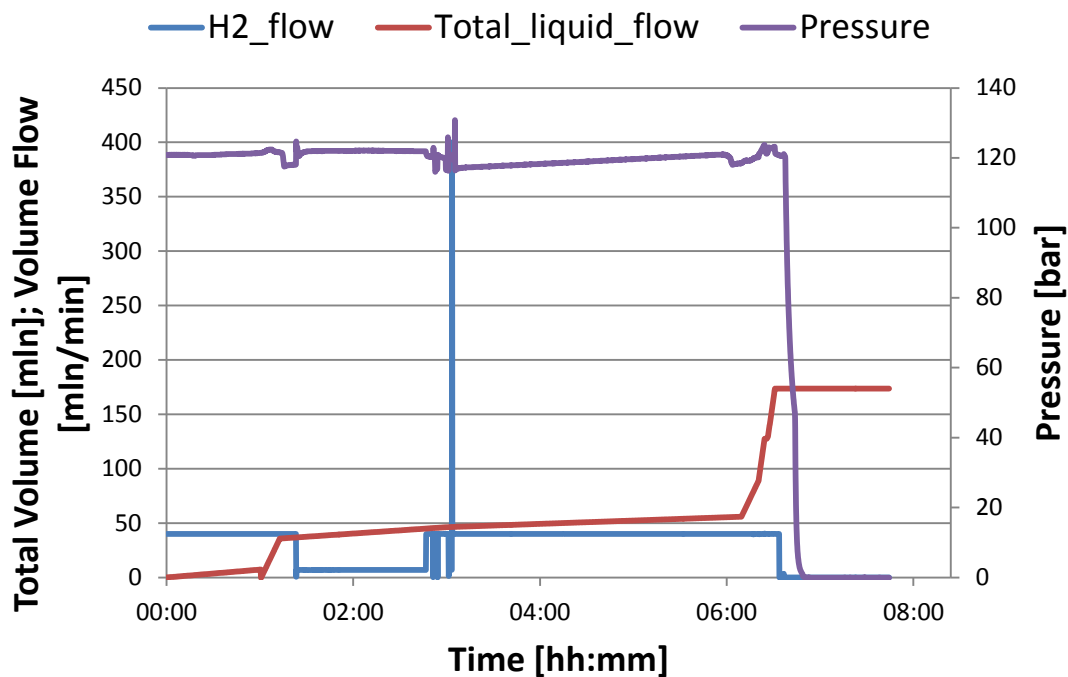
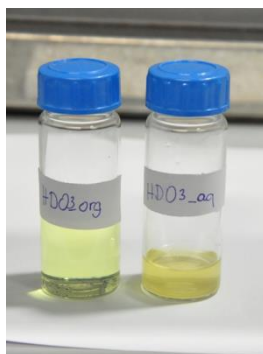


Abbildung 22: Temperatur- und Druckverlauf – erster Versuch.



**Abbildung 23: Volumenfluss und Druckverlauf – erster Versuch.**

Nach Auftrennung der beiden flüssigen Produktphasen ergab sich eine Bilanz nach Tabelle 12. Die flüssigen Produkte sind in Abbildung 24 abgebildet.



**Abbildung 24: Flüssige Produkte aus dem ersten Versuch (links: organisch; rechts: wässrig).**

Es ist auffällig, dass eine große Verlustmenge zurück bleibt. Diese lässt sich damit begründen, dass weder der zugeführte Wasserstoff noch das entstehende Abgas mengenmäßig ermittelt werden konnten. Des Weiteren trat beim Ablassen des Abkühlmediums ein zweiphasiges Gemisch auf, welches teilweise noch wässriges Produkt des Versuches enthielt.

**Tabelle 12: Auswaage - erster Versuch.**

<b>Input</b>	
Pyrolyseöl	43.41 g
<b>Output</b>	
Organische Produktphase	15.91 g
Wässrige Produktphase	4.62 g
Verluste in den Leitungen	22.88 g

Mit den Produkten aus diesem ersten Versuch wurden keine Analysen durchgeführt – aufgrund des starken Geruchs ist jedoch anzunehmen, dass noch ein sehr großer Anteil an Aufheizmedium (in diesem Fall Diesel/DTBDS) im Produkt war.

## 5.2 Probleme und Verbesserungen nach dem ersten Versuch

Während des ersten Hydrierungsversuches sind einige Probleme aufgetreten und die Lösungen dafür werden im Folgenden gezeigt:

- Die H<sub>2</sub>-Versorgung wird instabil, wenn im laufenden Betrieb gepurged wird – dies ist nach der Produktentnahme erforderlich. Es wird immer genau der aktuelle Fluss kontrolliert.
- Rekalibration des MFC – Um einen höheren Wasserstoffüberschuss vorzugeben wird der MFC an den Hersteller geschickt und auf größere Durchflussmengen kalibriert (von 40 mln/min auf 10 ln/min maximale Durchflussmenge)
- Um Verunreinigungen im Produkt zu vermeiden, wird, wie bereits erwähnt, ein zweiter Produktbehälter installiert, welcher nur für das stationäre Produkt benutzt wird.
- Nach dem Wechsel von Aufheizmedium auf PYO wird länger (6 Stunden) gewartet, bis die Produktgewinnung gestartet wird (Ausleeren des Aufheizmediums im Produktbehälter, bzw. Wechsel auf zweiten Produktbehälter).
- Dekan wird als Aufheizmedium sowie für das Sulfidierungsgemisch anstelle von Diesel verwendet.
- Ebenfalls bereits erwähnt, wird eine Einhausung zur Verringerung der starken Geruchsbelastungen im Labor installiert.

### 5.3 Langzeitversuch – Katalysatorrest

Zum Vergleich der Katalysatoralterung wurden zwei Versuche gemacht, wobei für einen Versuch frisch suflidierter Katalysator und für einen Versuch bereits verwendeter Katalysator verwendet wurde.

**Tabelle 13: Versuchsbedingungen Katalysatorrest.**

Versuch	Bezeichnung	T	p	$\dot{m}_{PYO}$	$\dot{V}_{H_2}$
Gebrauchter Katalysator	Kat1	400 °C	121 bar	4-5 g/h	40 mln/min
Frischer Katalysator	Kat2	400 °C	121 bar	6 g/h	40 mln/min

Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Temperatur und Druckverläufe sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt. Die Unterschiede zu Versuchsbeginn sind darauf zurückzuführen, dass Kat2 direkt im Anschluss an den Sulfidierungsprozess durchgeführt wurde, während Kat1 „kalt“ gestartet wurde. Während der Aufheizphase von Kat1 wurde Dekan mit einer Flussrate von 6 g/h durch das Katalysatorbett gefördert. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde auf Pyrolyseöl umgestellt.

Die weiteren Temperatur- und Druckschwankungen sind auf die Probenahmen bzw. die Entleerung des Produktbehälters zurückzuführen. Bei Kat1 sind zwei Proben genommen worden, nach 6 und nach 18 Stunden und bei Kat2 drei Proben nach 6, 18 und 21 Stunden.

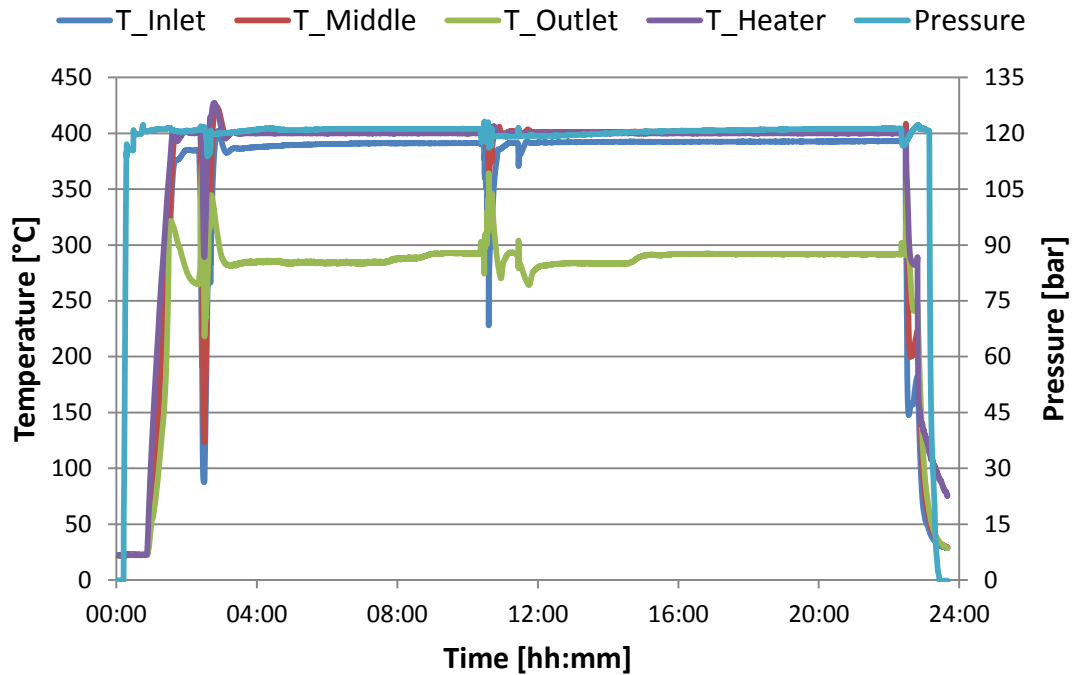


Abbildung 25: Temperatur- und Druckverlauf – Kat1.

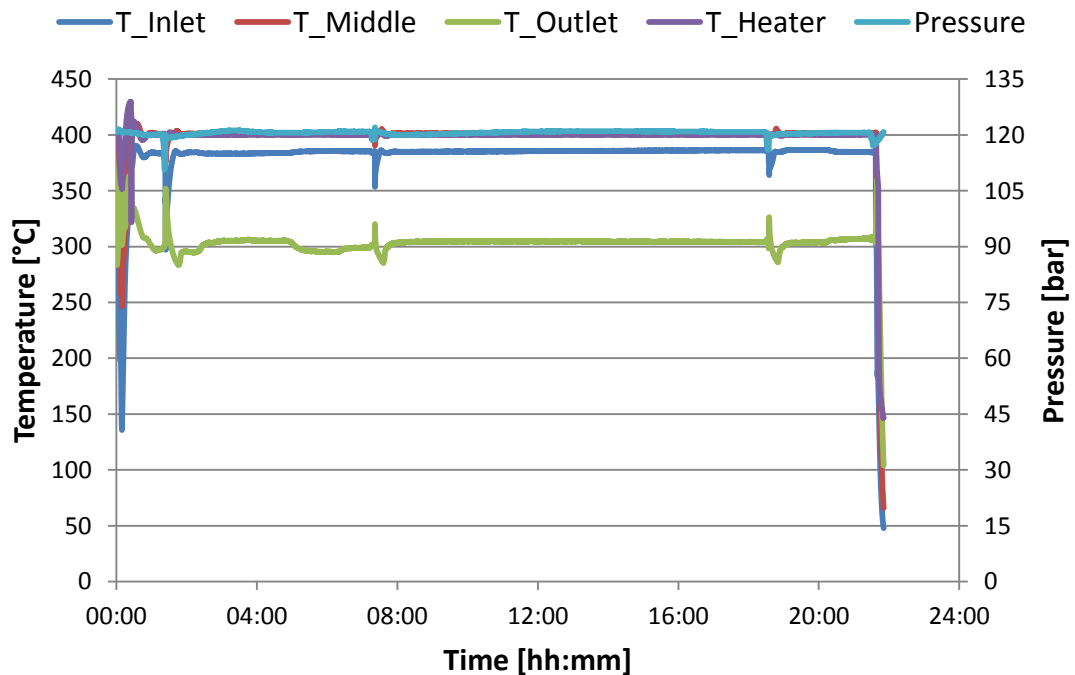


Abbildung 26: Temperatur und Druckverlauf – Kat2.

Aus zugeführten Mengen und den Auswaagen der flüssigen Produktphasen resultiert die Massenbilanz nach Tabelle 14. Die Wasserstoffmenge wird über das kumulative Normvolumen des MFC mit der Idealgasgleichung und den Normbedingungen

( $T_{\text{Norm}} = 273.15 \text{ K}$  und  $p_{\text{Norm}} = 1.013 \text{ bar}$ ) berechnet (siehe Gleichung ( 5-3 )). Das Normvolumen wird von der Laborsoftware aufgezeichnet.

$$m_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{Norm}} \cdot V_{\text{Norm}} \cdot M_{\text{H}_2}}{R \cdot T_{\text{Norm}}} \quad (5-3)$$

Das Gas wird als absolute Differenz zwischen den Inputs und den flüssigen Produkten angegeben und fasst das Abgas und Verluste der flüssigen Produkte durch Benetzung in den Leitungen und im Produktbehälter zusammen.

**Tabelle 14: Massenbilanz - Kat1 und Kat2 (in % als g/g PYO).**

	PYO	H <sub>2</sub>	organisches Produkt	wässriges Produkt	Gas (berechnet)
Kat1	106.71 g	3.91 %	13.86 %	72.46 %	17.59 %
Kat2	109.06 g	4.02 %	11.40 %	70.06 %	22.56 %

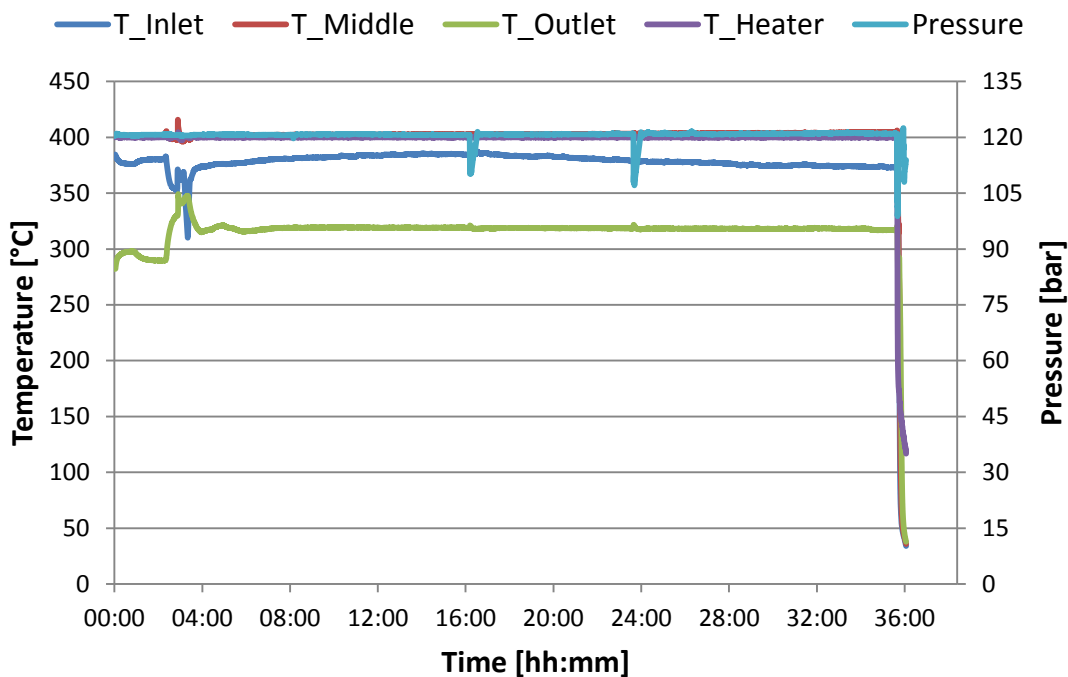
## 5.4 Langzeitversuch – neuer Produktbehälter

Nach Installation des neuen Produktbehälters wird ein Versuch mit einem höheren Massenfluss durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 15 angeführt. Dieser Versuch wurde mit 5-fachen stöchiometrischen Wasserstoffüberschuss durchgeführt.

**Tabelle 15: Versuchsbedingungen Temperaturtest/Massenfluss.**

Versuch	Bezeichnung	T	p	$\dot{m}_{\text{PYO}}$	$\dot{V}_{\text{H}_2}$
Hoher Massenfluss	Mas-MF1	400 °C	121 bar	10 g/h	220 mln/min

Der Versuch wurde mit frischem Katalysator und direkt im Anschluss an den Sulfidierungsprozess durchgeführt. Die Temperaturverläufe sind in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27: Temperatur- und Druckverlauf – MF1.**

Der Versuch dauerte insgesamt ca. 36 Stunden. Nach 8 Stunden wurde auf den zweiten Produktbehälter umgestellt. Die Probenahmen erfolgten nach 16; 23.5 und 35.5 Stunden. Bei diesem Versuch wurden alle 4 Stunden Gasproben genommen und umgehend mit dem microGC analysiert. Die Abgasmenge konnte über die nachgeschaltete Gasuhr ebenfalls dokumentiert werden, da durch die größere vorgelegte Wasserstoffzufuhr die untere Messgrenze der Gasuhr überschritten wurde.

Die längere Temperaturschwankung nach ca. zwei Stunden ist dadurch zu erklären, dass über einen Zeitraum von einer Stunde kein Pyrolyseöl gefördert wurde – der Pyrolysefluss wurde zwar über das Laborprogramm gestartet und angezeigt – jedoch hat die Pumpe nach dem Purgen (Sulfidierungsgemisch und eventuelle Luftblasen in der Leitung nach dem Wechsel auf PYO müssen entfernt werden) den Fluss nicht wiederhergestellt. Bei der stündlichen Kontrollwiegung der Pyrolyseölflasche wurde dies festgestellt und der Fluss umgehend wiederhergestellt. Dadurch hat sich das erwartete Temperaturniveau wieder eingestellt.



Tabelle 16: Massenbilanz – MF1 (in % als g/g PYO).

	PYO	H <sub>2</sub>	organisches Produkt	wässriges Produkt	Gas	Verlust
MF1	277.15 g	25.17 %	9.68 %	72.85 %	32.92 %	9.72 %

Tabelle 16 zeigt die Massenbilanz für diesen Versuch. Der Verlust wurde wieder als Differenz der bekannten Mengen berechnet. Es ist auffällig, dass im Vergleich zu Kat1 und Kat2 bezogen auf das Pyrolyseöl weniger organisches Produkt gewonnen werden konnte.

In Abbildung 28 sind die flüssigen Produkte aus MF1 gezeigt. Die wässrige Produktphase weist eine starke Trübung auf. Die organische Produktphase zeigt ein klares, farbloses Öl.



Abbildung 28: Flüssige Produkte aus MF1 (links: 2 mal wässrig; rechts: organisch).

## 6 Auswertung der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel wird die Auswertung der Messdaten erklärt und die Ergebnisse übersichtlich miteinander verglichen, sowie diskutiert.

### 6.1 Katalysatorrest

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus den Katalysatorrests angeführt und diskutiert.

#### 6.1.1 Elementbilanz

Tabelle 17 und Tabelle 19 enthalten die Ergebnisse aus der Elementaranalyse in Massenprozent der organischen und wässrigen Produkte aus Kat1 und Kat2, sowie von Pyrolyseöl. Ausgehend vom Pyrolyseöl mit einem überwiegenden Sauerstoff bzw. Wasseranteil erhält man organische Produkte mit einem verschwindend geringen Sauerstoffanteil. Der Kohlenstoffanteil liegt bei ca. 85 % und steigt mit der Versuchsdauer. Der Sauerstoffanteil sinkt mit der Versuchsdauer und ist nach 21 h bereits nicht mehr nachweisbar.

**Tabelle 17: Elementarbilanz organisch – Kat1 und Kat2.**

		C	H	N	Rest
PYO		21.48 %	9.45 %	0.47 %	68.60 %
Kat1	6 h	84.44 %	14.44 %	0.45 %	0.67 %
	18 h	86.03 %	13.30 %	0.50 %	0.17 %
Kat2	6 h	84.08 %	13.97 %	0.43 %	1.52 %
	18 h	85.89 %	13.39 %	0.29 %	0.43 %
	21 h	87.03 %	12.44 %	0.53 %	0.00 %

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse werden der Kohlenstofftransfer und die Deoxygenierungsrate nach Gleichung ( 6-1 ) und ( 6-2 ) berechnet. Der Kohlenstofftransfer gibt an, wieviel Kohlenstoff aus dem Pyrolyseöl in das organische Produkt transferiert

wurde. Die Deoxygenierungsrate gibt an, wie wenig Sauerstoff aus dem Pyrolyseöl im organischen Produkt bleibt.

$$\text{Kohlenstofftransfer} = \frac{C_{oP} \cdot m_{oP}}{C_{PYO} \cdot m_{PYO}} \cdot 100 \quad (6-1)$$

$$\text{Deoxygenierungsrate} = \left(1 - \frac{O_{oP} \cdot m_{oP}}{O \cdot m_{PYO}}\right) \cdot 100 \quad (6-2)$$

Die Ergebnisse aus den beiden Gleichungen sind in Tabelle 18 angeführt. Für Kat2 zeigt sich ein geringerer Kohlenstofftransfer, das ist damit zu erklären, dass bei diesem Versuch länger hydriert wurde und daher die Aktivität des Katalysators über die Versuchsdauer abgenommen hat (siehe Punkt 6.1.8). Die Deoxygenierungsrate erreicht bei beiden Versuchen annähernd 100 % was auf eine erfolgreiche Deoxygenierung hinweist.

**Tabelle 18: Kennzahlen – Kat1 und Kat2.**

Kennzahl	Kat1	Kat2
Kohlenstofftransfer	55.0 %	45.3 %
Deoxygenierungsrate	99.9 %	99.9 %

Die Elementaranalyse der wässrigen Proben zeigt das umgekehrte Verhalten. Der Kohlenstoffgehalt ist jeweils nach 6 Stunden mit 5 % noch sehr hoch – vermutlich sind Carbonsäuren im wässrigen Produkt gelöst – nimmt aber mit der Versuchsdauer ab. Der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt entsprechen dem Verhältnis von Wasser. Dies wird auch im Wassergehalt der wässrigen Proben wieder gegeben (siehe 6.1.3).

**Tabelle 19: Elementarbilanz wässrig – Kat1 und Kat2.**

		C	H	N	Rest
PYO		21.48 %	9.45 %	0.47 %	68.60 %
Kat1	6 h	5.56 %	10.77 %	0.38 %	83.28 %
	18 h	1.22 %	11.12 %	0.42 %	87.25 %
Kat2	6 h	2.61 %	11.03 %	0.43 %	85.93 %
	18 h	0.46 %	11.13 %	0.42 %	87.99 %
	21 h	0.35 %	11.13 %	0.41 %	88.11 %

In Tabelle 20 ist die Gaszusammensetzung angeführt. Wie bereits bei Punkt 5.3 erwähnt, handelt es sich dabei nur um eine Abschätzung, da aufgrund des geringen H<sub>2</sub>-Stroms weder eine Gasprobenahme noch die Bestimmung der Abgasmenge über die Gasuhr möglich war.

**Tabelle 20: Elementarbilanz Gas/Verlust – Kat1 und Kat2.**

	Gesamtmenge	C	H	N	Rest
Kat1	18.77 g	42.19 %	19.85 %	0.64 %	37.31 %
Kat2	24.61 g	49.12 %	18.41 %	0.60 %	31.87 %

### 6.1.2 Dichte & Viskosität

Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen die Dichte und die kinematische Viskosität der organischen Produkte aus Kat1 und Kat2. Bei Kat2 nach 6 und 21 Stunden war keine Messung möglich, da die Produktmenge nicht ausreichend war. Die übrigen Produkte weisen einen großen Unterschied zum Ausgangsstoff Pyrolyseöl auf und liegen mit den Stoffeigenschaften zwischen Diesel und Benzin, welche als Vergleich ebenfalls abgebildet sind.

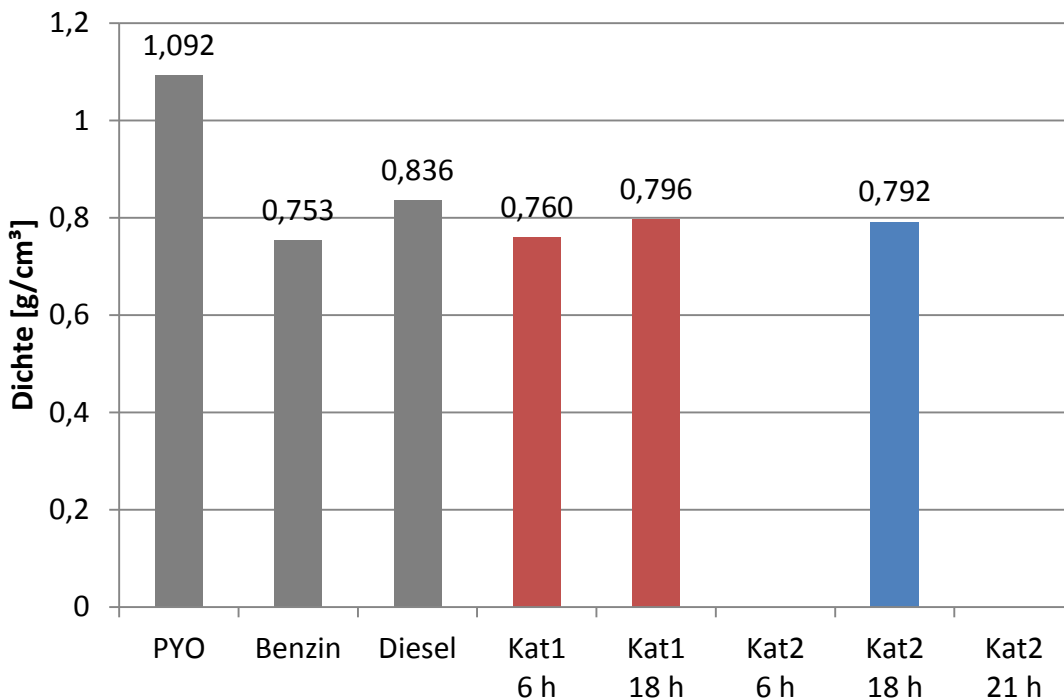


Abbildung 29: Dichte der organischen Produkte - Kat1 und Kat2.

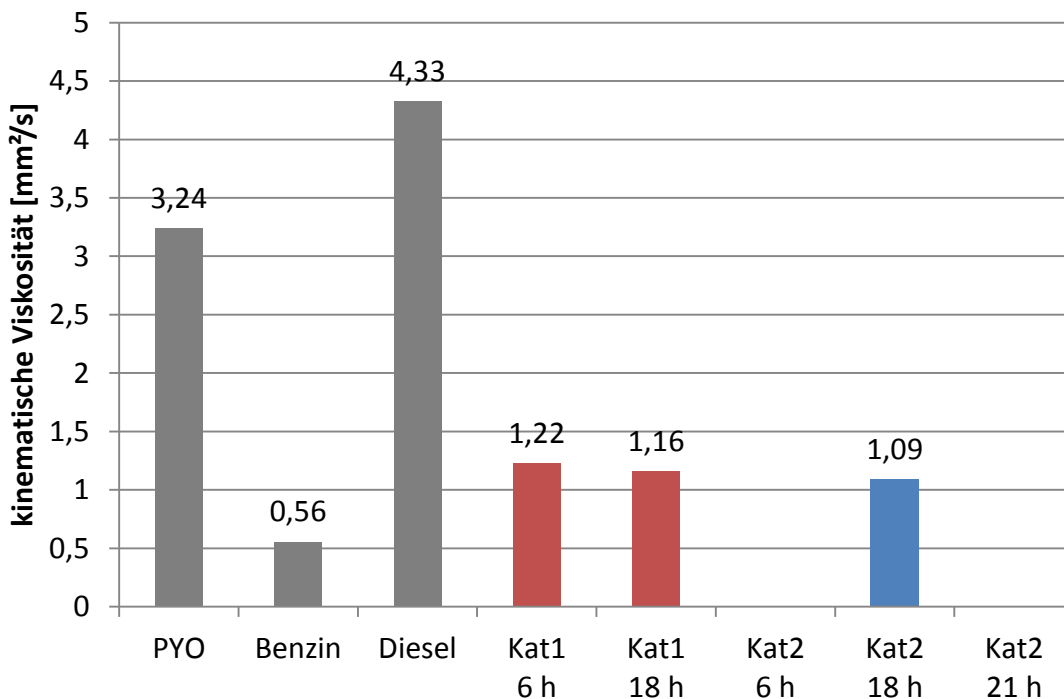


Abbildung 30: Kin. Viskosität der organischen Produkte - Kat1 und Kat2.

Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen die Dichte und Viskosität der wässrigen Produkte und Wasser als Vergleich. Es ist klar zu erkennen, dass die wässrigen Produkte sehr wasserähnliche Werte für die Dichte und Viskosität haben.

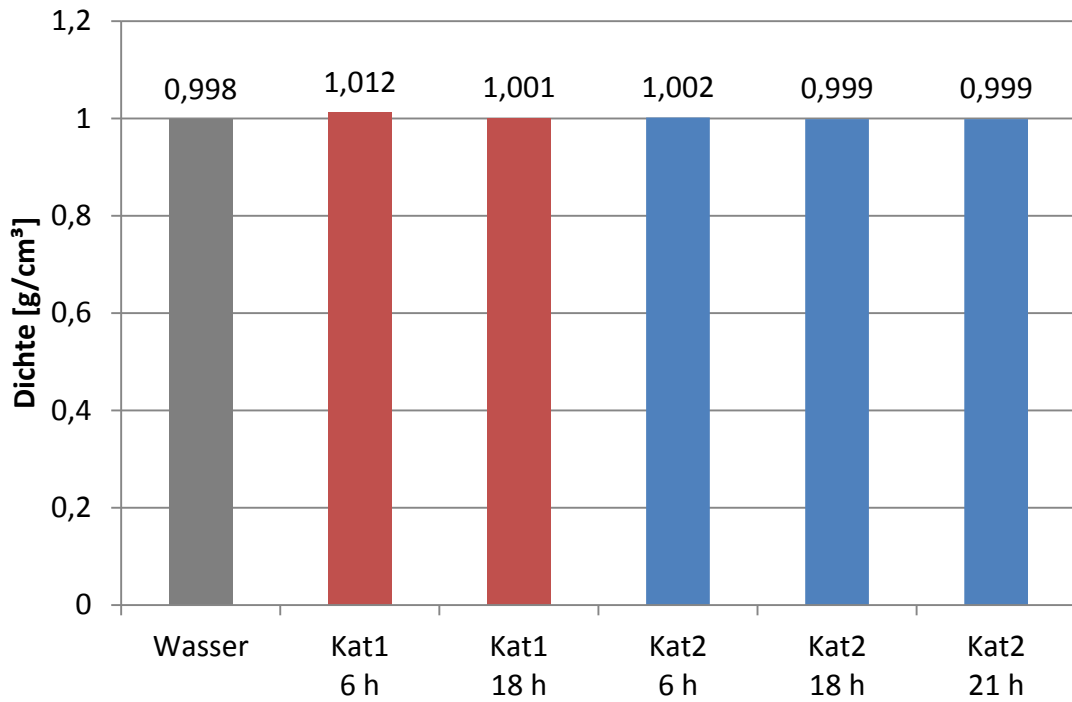


Abbildung 31: Dichte der wässrigen Produkte - Kat1 und Kat2.

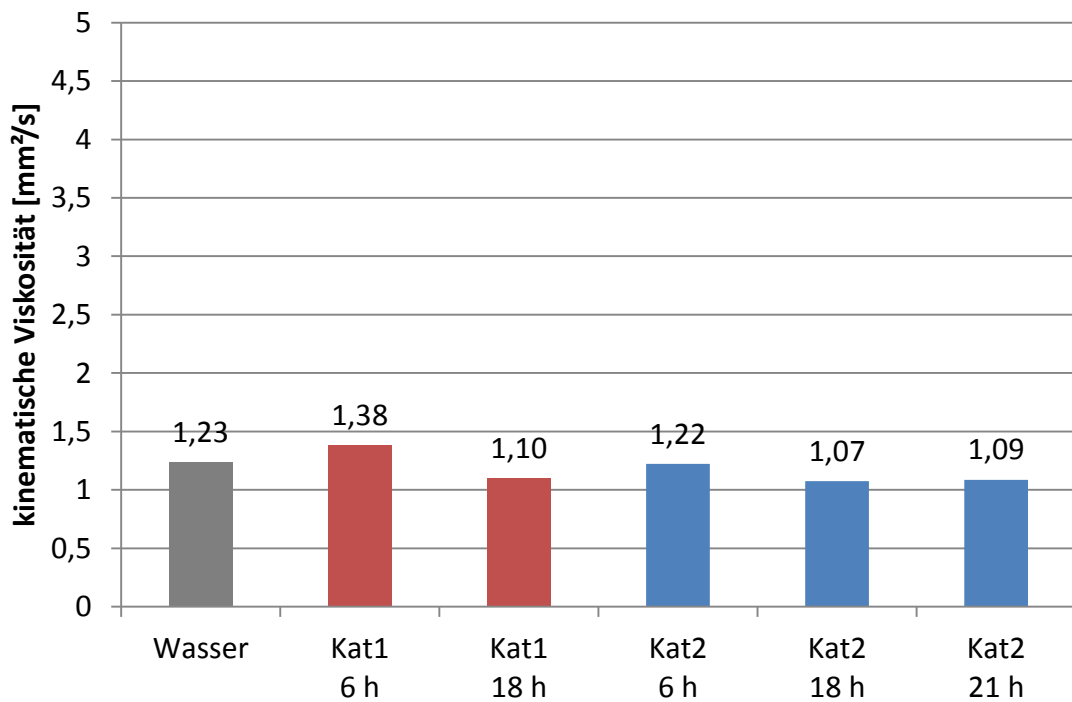


Abbildung 32: kin. Viskosität der wässrigen Produkte - Kat1 und Kat2.

### 6.1.3 Wassergehalt

Der Wassergehalt der flüssigen Produkte aus Kat1 und Kat2 ist in Tabelle 21 angegeben. Die organischen Produkte aus den beiden Versuchen enthalten unter 1 % Wasser. Auffällig ist jedoch, dass die Produkte aus dem Versuch mit dem frischen Katalysator höhere Wassergehalte aufweisen. Die Werte sind aber dennoch sehr gering und erreichen beinahe den Grenzwert für Diesel, welcher in der DIN EN 590 mit 200 mg/kg angegeben wird.

**Tabelle 21: Wassergehalt – Kat1 und Kat2.**

Versuch	6 h	18 h	21 h
Organische Produkte			
Kat1	0.07 %	0.08 %	-
Kat2	0.18 %	0.12 %	0.13 %
Wässrige Produkte			
Kat1	89.31 %	97.26 %	-
Kat2	95.31 %	99.65 %	99.07 %

Aus den Massenbilanzen und dem Wassergehalt der wässrigen Proben die Menge an erzeugten Wasser berechnen. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung ( 6-3 ).

$$W = \frac{WW_{WP} \cdot m_{WP}}{WW_{PYO} \cdot m_{PYO}} \cdot 100 \quad (6-3)$$

Bei Kat1 wurde 115.5 % und bei Kat2 117.3 % Wasser gebildet. Bei beiden Versuchen wurde mehr Wasser gebildet, als im Pyrolyseöl bereits enthalten war und somit erfolgreich hydriert.

### 6.1.4 Säuregehalt

Die Messung des Säuregehalts erfolgte für Kat1 und Kat2 mit 1-molarer KOH Lösung. Die Ergebnisse der wässrigen Produkte sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Bei den organischen Proben konnte kein Wendepunkt gefunden werden, da der Säuregehalt zu gering war.

**Tabelle 22: Säuregehalt in  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$  - Kat1 und Kat2.**

Probe	6h	18h	21 h
Kat1 wässrig	39.40 mg/g	k. WP.	-
Kat2 wässrig	27.63 mg/g	3.45 mg/g	k. WP.

Bei den wässrigen Produkten aus Kat2 kann man den abnehmenden Säuregehalt über die Versuchsdauer erkennen. Ein geringer Säuregehalt in den wässrigen Produkten lässt darauf schließen, dass ein ebenfalls geringer Kohlenstoffanteil als Säure in diesen Produkten gebunden ist.

### 6.1.5 GPC

Abbildung 33 zeigt die Molekülgrößenverteilung der organischen Produkte aus Kat1 und Kat2. Als Vergleich ist auch noch das gespikete Pyrolyseöl als Ausgangsstoff sowie Diesel dargestellt. Es ist sichtbar, dass die großen Moleküle aus dem Pyrolyseöl stark abgenommen haben und sich eine Molekülgrößenverteilung von 60 – 500 g/mol bei den Produkten eingestellt hat. Es zeigt sich, dass die Produkte aus Kat1 und Kat2 jeweils nach 6 und 18 Stunden einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Der einzig erkennbare Trend ist die zeitliche Abnahme der Molekülgrößen.



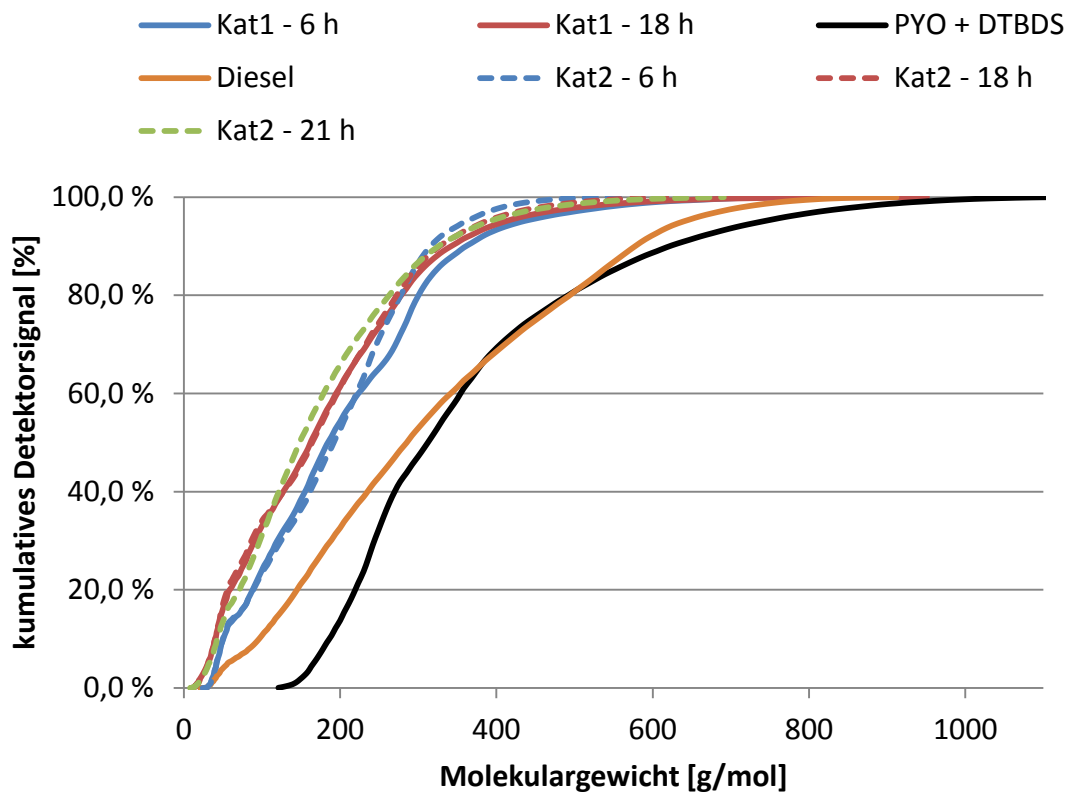


Abbildung 33: Molekülgrößenverteilung – Kat1 und Kat2.

### 6.1.6 GC-MS

In Abbildung 34 und Abbildung 35 sind die GC-MS Chromatogramme der organischen Produkte aus Kat1 und Kat2 dargestellt. Die schwarze Linie stellt das Produkt nach 6 Stunden dar, die rote Linie nach 18 Stunden und die blaue Linie nach 21 Stunden.

Der große Peak nach 14 Minuten Retentionszeit ist auf das Dekan des Aufheizmediums bzw. des Sulfidierungsargens zurückzuführen.

Die Chromatogramme in beiden Abbildungen zeigen den selben Trend: Die kleinsten detektierbaren Moleküle sind Pentane und Hexane. Und die langkettigen Kohlenwasserstoffe wie  $C_{20}$  oder höher bleiben aus. Es konnten auch keine Sauerstoffhaltigen Komponenten gefunden werden. Die großen Moleküle des Pyrolyseöls wurden dementsprechend erfolgreich aufgebrochen und hydriert.

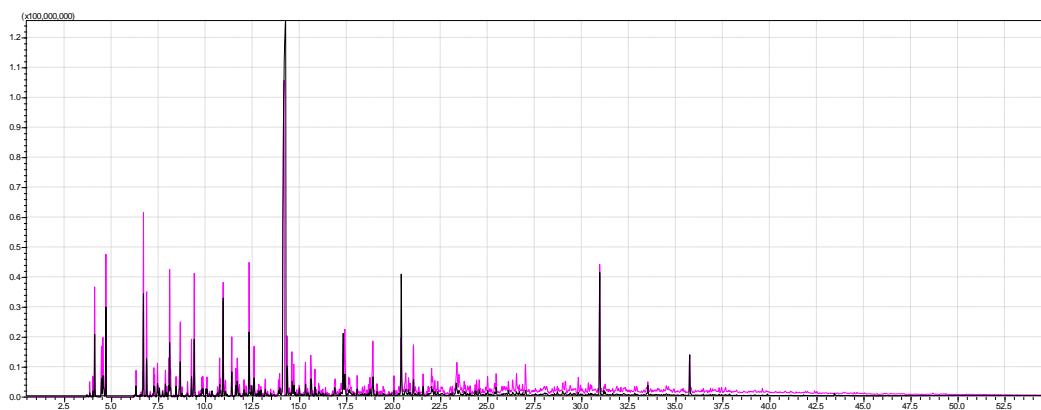


Abbildung 34: GC-MS Chromatogramm – Kat1.

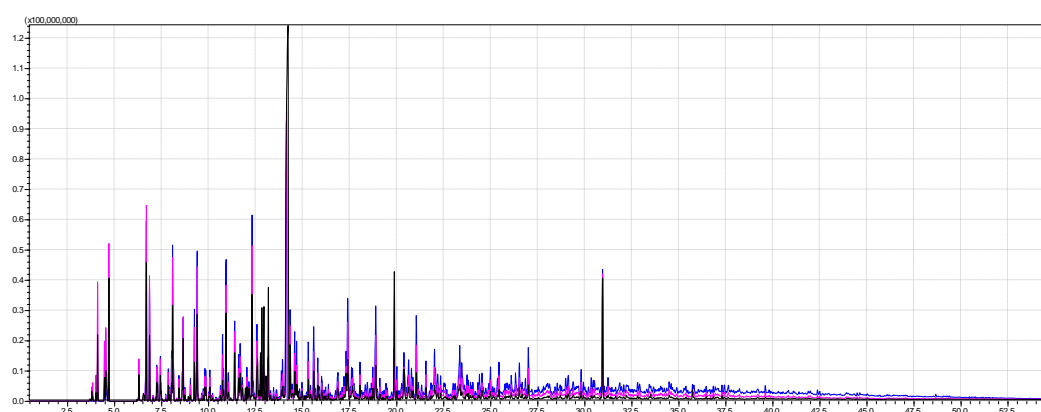


Abbildung 35: GC-MS Chromatogramm – Kat2.

In Tabelle 23 und Tabelle 24 sind die Komponenten angeführt, welche die höchsten Flächenanteile in den Chromatogrammen ausmachen. Es wurden hauptsächlich Cyclopentane und Cyclohexane mit funktionellen Gruppen gefunden. Auffällig ist, dass nach 6 Stunden bei beiden Versuchen noch große Anteile an Dekan oder Derivate davon aus dem Sulfidierungsprozess bzw. von der Aufheizphase detektiert wurden. Es wurden Oktan, Nonan und Undecan gefunden. Bei Kat2 diese Komponenten und auch DTBDS detektiert. Nach 18 Stunden sind diese jedoch zum größten Teil aus dem Katalysatorbett ausgewaschen. Nach 21 Stunden sind diese in der organischen Produktphase von Kat2 nicht mehr detektierbar.

In Abbildung 36 sind Trends graphisch dargestellt. Die Komponenten mit funktionellen Gruppen wurden zusammengefasst und jeweils mit dem Buchstaben X gekennzeichnet. Es ist ersichtlich, dass das Dekan über die Versuchszeit ausgewaschen wird, und Cyclohexane und –Pentane zunehmen. Der zunehmende Anteil an Benzen weist auf steigende Verkokung nach 21 Stunden hin.

Ingesamt konnte jedoch gezeigt werden, dass bei diesen HDO Experimenten von Pyrolyseöl Kohlenwasserstofftreibstoffe hergestellt wurden, welche für Verbrennungsmotoren geeignet sind.

**Tabelle 23: Wichtigste Komponenten [Area%] – Kat1.**

	6 h	18 h
Ethylcyclopentan	-	5.6 %
Propylcyclopentan	-	3.2 %
1-Methyl-2-propylcyclopentan	-	3.3 %
Methylcyclohexan	13.5 %	10.8 %
Ethylcyclohexan	9.1 %	8.4 %
Propylcyclohexan	10.5 %	9.6 %
Butylcyclohexan	-	3.8 %
Toluen	6.0 %	5.6 %
Ethylbenzen	-	3.7 %
1,2-Dimethylbenzen	-	3.6 %
1,4-Dimethylbenzen	-	3.3 %
Propylbenzen	-	4.2 %
Indan	-	6.2 %
1-Methylnaphtalin	-	3.4 %
2,4-Dimethylhexan	-	10.4 %
4-Methylheptan	-	2.5 %
Octan	10.1 %	-
2-Methyloctan	-	2.4 %
Nonan	14.1 %	-
Undecan	10.2 %	6.8 %
Dodecan	19.9 %	-
Heptadecan	6.6 %	3.1 %

**Tabelle 24: Wichtigste Komponenten [Area%] – Kat2.**

	6 h	18 h	21 h
Ethylcyclopentan	4.1 %	6.5 %	6.8 %
Propylcyclopentan	-	4.0 %	5.7 %
1-Methyl-2-propylcyclopentan	-	3.9 %	6.5 %
1-Butyl-2-methylcyclopenten	-	-	2.7 %
Methylcyclohexan	9.2 %	10.8 %	12.3 %
Ethylcyclohexan	6.6 %	9.5 %	-
Propylcyclohexan	9.2 %	11.8 %	-
Butylcyclohexan	3.2 %	4.4 %	7.7 %
1-Ethyl-4-methylcyclohexan	-	-	3.4 %
Methylbenzen	5.0 %	6.5 %	7.7 %
Ethylbenzen	3.9 %	4.5 %	-
1,2-Dimethylbenzen	-	4.7 %	7.2 %
1,4-Dimethylbenzen	-	3.9 %	-
Propylbenzen	4.6 %	5.4 %	-
1,2,4-Trimethylbenzen	-	-	3.2 %
2-Propenylbenzen	-	-	12.3 %
1-Methyl-2-propylbenzen	-	-	3.3 %
1-Ethenyl-3-ethylbenzen	-	-	3.1 %
Indan	4.6 %	7.6 %	-
1-Methylnaphtalin	-	3.5 %	7.0 %
2-Methylheptan	-	3.0 %	3.8 %
3-Methylheptan	-	3.1 %	3.6 %
Octan	8.2 %	-	-
2-Methyloctan	-	-	-
4-Ethyloctan	6.1 %	-	-
Nonan	6.0 %	-	-
2-methylnonan	6.7 %	-	-
3-Methylnonan	8.4 %	3.0 %	-
4-Methylnonan	6.5 %	-	-
5-methylnonan	3.6 %	-	-
5-Methyl-2-undecen	-	-	3.8 %
Ditertiärbutyldisulfid	4.0 %	3.8 %	-

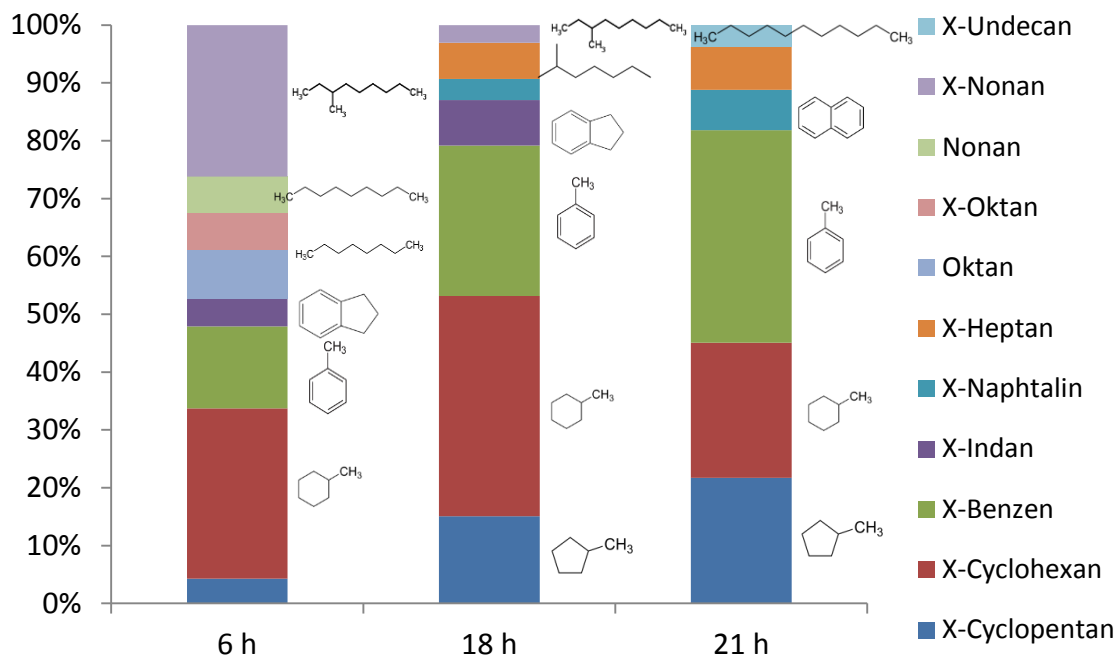


Abbildung 36: Wichtigste Komponenten - Kat2.

### 6.1.7 SimDis

Die Siedeverläufe der organischen Produkte wurden durch eine simulierte Destillation (SimDis) gemessen. Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen die Ergebnisse. Der Sprung, welcher jeweils nach 6 Stunden stark ausgeprägt ist und über die Versuchsdauer abnimmt, zeigt, dass noch ein hoher Dekan-Anteil im Reaktor sowie im Produktbehälter vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde für den Versuch MF1 auch eine sehr lange Vorlaufzeit gewählt, bevor auf den neuen Produktbehälter umgeschaltet wurde.

Die Siedebereiche der organischen Produkte aus Kat1 liegen zwischen 100 °C und 350 °C und aus Kat2 zwischen 100 und 370 °C. Somit liegen die Siedebereiche der Produkte im Bereich von Diesel (nach DIN EN 590 zwischen 170 °C und 380 °C) und Benzin (nach DIN EN 228 zwischen 25 °C und 210 °C).

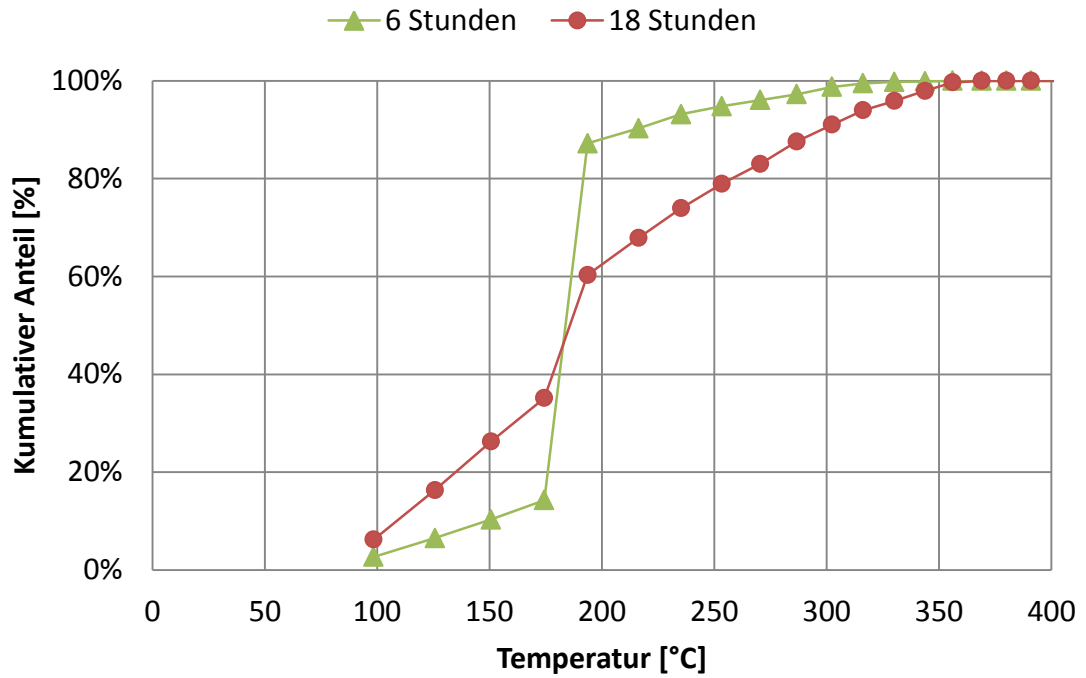


Abbildung 37: Siedeverlauf – Kat1.

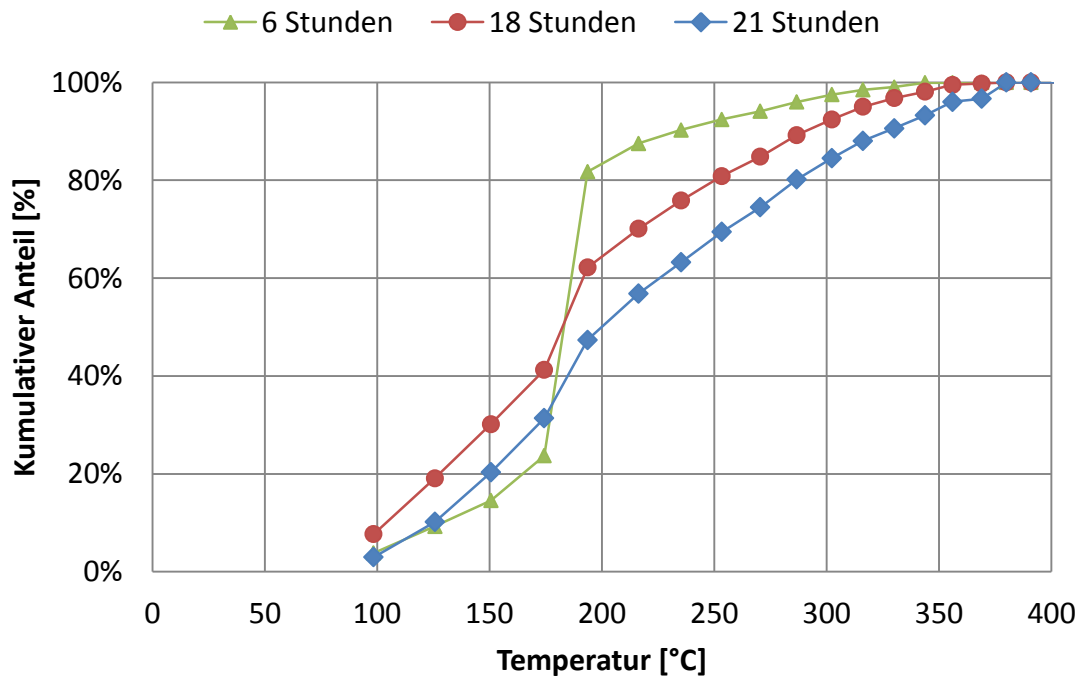


Abbildung 38: Siedeverlauf - Kat2.

### 6.1.8 Katalysatoraktivität

In Tabelle 25 ist die organische Produktausbeute bezogen auf die flüssigen Produkte über den Versuchszeitraum angeführt. Es zeigt sich, dass diese über den Versuchszeitraum abnimmt. Für Kat1 von 17 % auf 14 % nach 18 h und für Kat2 von 18 % auf 6 %. Das ist auf die abnehmende Katalysatoraktivität zurückzuführen. Während des Versuches kommt es zur Verkokung des Katalysators und damit nimmt die reaktive Oberfläche ab. Möglich wird diese Verkokung durch eine zu hohe Verweilzeit der Produkte im beheizten Bereich des Reaktors. Dem wird durch einen höheren Massenfluss entgegengewirkt.

**Tabelle 25: Produktausbeute - Kat1 und Kat2.**

Versuch	6 h	18 h	21 h
Kat1	17.75 %	14.73 %	-
Kat2	18.46 %	14.36 %	6.27 %

## 6.2 Massenfluss

Nachfolgend sind die Ergebnisse aus dem Versuch MF1 angeführt und diskutiert.

### 6.2.1 Elementarbilanz

Tabelle 17 zeigt die Elementarbilanz der flüssigen Produkte aus der Elementaranalyse, sowie das Ergebnis aus der Gasanalyse mittels microGC.

**Tabelle 26: Elementarbilanz – MF1.**

		C	H	N	Rest
PYO		21.48 %	9.45 %	0.47 %	68.60 %
MF1	16 h	85.56 %	14.00 %	0.45 %	0.00 %
organisch	23.5 h	86.03 %	13.33 %	0.64 %	0.00 %
	35.5 h	86.61 %	12.94 %	0.44 %	0.00 %
MF1	16 h	0.10 %	11.12 %	0.33 %	88.45 %
wässrig	23.5 h	0.28 %	11.10 %	0.34 %	88.29 %
	35.5 h	0.18 %	11.14 %	0.34 %	88.34 %
MF1	16 h	15.82 %	72.07 %	0.00 %	12.12 %
gasförmig	23.5 h	16.76 %	67.27 %	0.00 %	15.97 %
	35.5 h	17.15 %	65.70 %	0.00 %	17.14 %
Gesamtverlust		20.83 g	7.96 g	0.49 g	-2.34 g

Die organischen Produkte aus diesem Versuch zeigen eine ähnliche Zusammensetzung wie die Produkte aus Kat1 und Kat2. Der Sauerstoffgehalt liegt hier jedoch bei allen drei Probenahmen bei 0 %. Der Stickstoffgehalt ist ungefähr gleich wie im Ausgangsprodukt. Der Kohlenstoffgehalt der organischen Produkte liegt bei 86 % und weist noch einen leichten Anstieg über die Versuchsdauer auf.

Die wässrigen Produkte zeigen keinen Trend über die Versuchsdauer. Der Kohlenstoffgehalt ist im Vergleich zu Kat1 und Kat2 verschwindend gering. Ebenso wie der Stickstoffgehalt. Der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt entsprechen hier ebenfalls dem Verhältnis von Wasser.

Der Kohlenstofftransfer und die Deoxygenierungsrate für MF1 sind in Tabelle 27 angegeben. Letztere ist für alle drei Probenahmen 100 %, da kein Sauerstoff in den organischen Produkten nachgewiesen werden konnte. Der Kohlenstofftransfer liegt ungefähr bei 38 % und steigt leicht über die Versuchsdauer. Verglichen mit Kat1 und Kat2 liegt der Kohlenstofftransfer aber bei einem wesentlich niedrigeren Niveau. Dies könnte



auch daher kommen, dass bei Kat1 und Kat2 Dekan aus der Sulfidisierung in den Produkten war, was bei MF1 durch den zweiten Produktbehälter vollkommen unterbunden werden konnte.

**Tabelle 27: Kennzahlen – MF1.**

Kennzahl	16 h	23.5 h	35.5 h
Kohlenstofftransfer	38.3 %	38.6 %	39.4 %
Deoxygenierungsrate	100 %	100 %	100 %

Nach dem Versuch wurde der Reaktor entleert, der Katalysator gewogen und eine Gewichtszunahme des Katalysators um 5.18 g festgestellt. Es wird angenommen, dass die Gewichtszunahme des Katalysators hauptsächlich durch Verkokung entstanden ist, und es sich somit um reinen Kohlenstoff handelt. Wird dieser Kohlenstoff in der Gesamtbilanz berücksichtigt, ist die Kohlenstoffbilanz zu 73.7 % erfüllt. In der Arbeit von Elliot et al wird die Kohlenstoffbilanz zu ungefähr 80 % erfüllt. Der Gesamtbilanzfehler für diesen Versuch wird durch die Berücksichtigung der Verkokung von 6.27 % auf 4.78 % vermindert werden. In der Arbeit von Elliot et al. [20] liegt der Bilanzfehler zwischen 15.5 % und 15.8 %.

Eine große Menge des Kohlenstoffes geht derzeit noch über das Abgas als CO, CO<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> verloren, dies ist neben der großen Wasserstoffmenge auch in der Elementarbilanz des Abgases zu sehen.

### 6.2.2 Dichte und Viskosität

Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen die Dichte und kinematische Viskosität von MF1 und als Vergleich Kat2 bzw. Pyrolyseöl, Benzin und Diesel. Verglichen mit Kat2 erhält man mit dem höheren Massenstrom und Wasserstoffüberschuss ähnliche Ergebnisse wie Kat2. Jedoch ist durch den verzeichneten Anstieg der Dichte und der Viskosität bei MF1 anzunehmen, dass 35.5 Stunden noch kein stationärer Betriebszustand erreicht wurde oder die Aktivität des Katalysators über die Versuchszeit abgenommen hat.

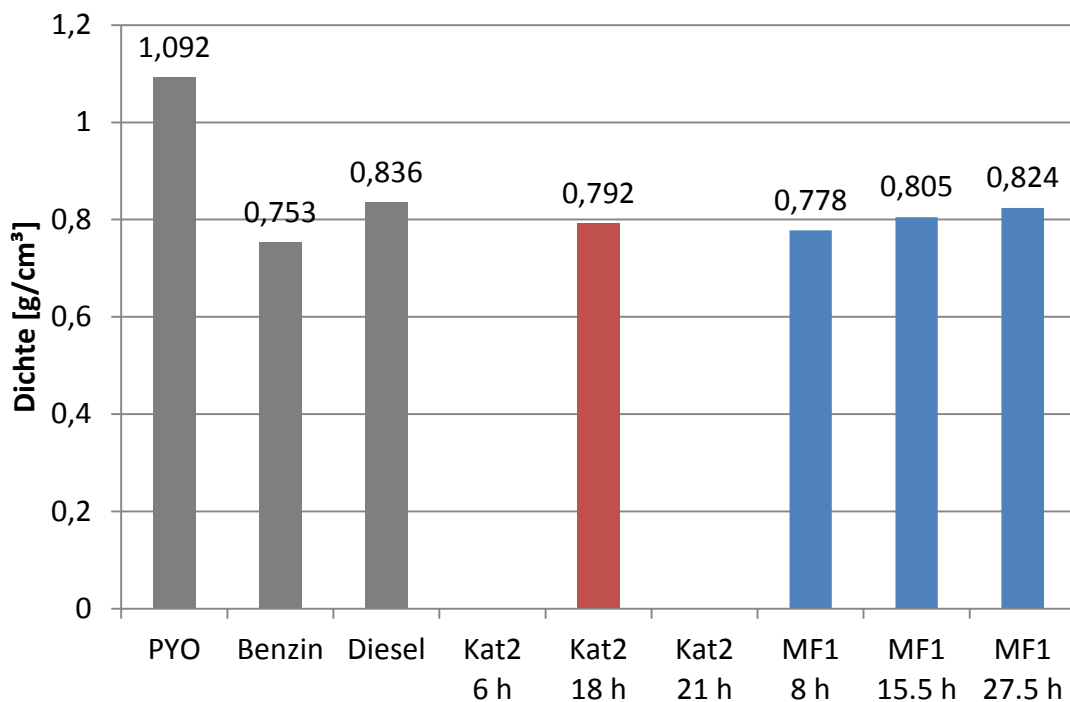


Abbildung 39: Dichte der organischen Produkte - Kat2 und MF1.

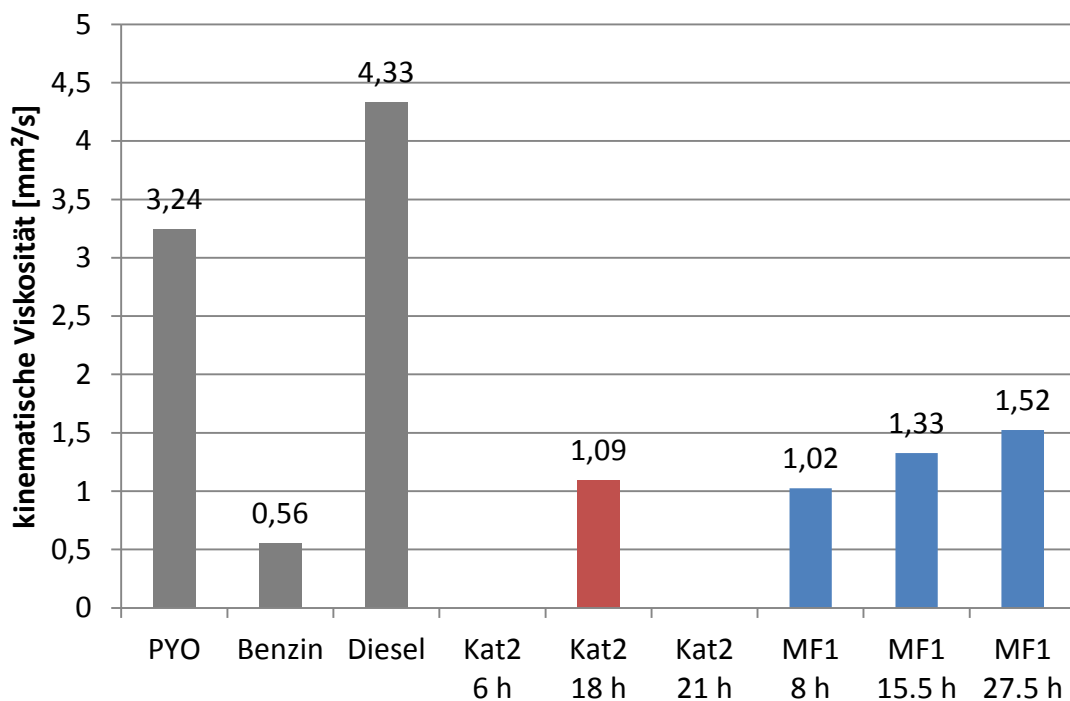


Abbildung 40: Kin. Viskosität der organischen Produkte - Kat2 und MF1.

Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Dichte und kinematischen Viskosität der wässrigen Produkte aus MF1 und als Vergleich Kat1 und Wasser. Hierbei ist keine wesentliche Änderung über den Versuchszeitraum zu erkennen.

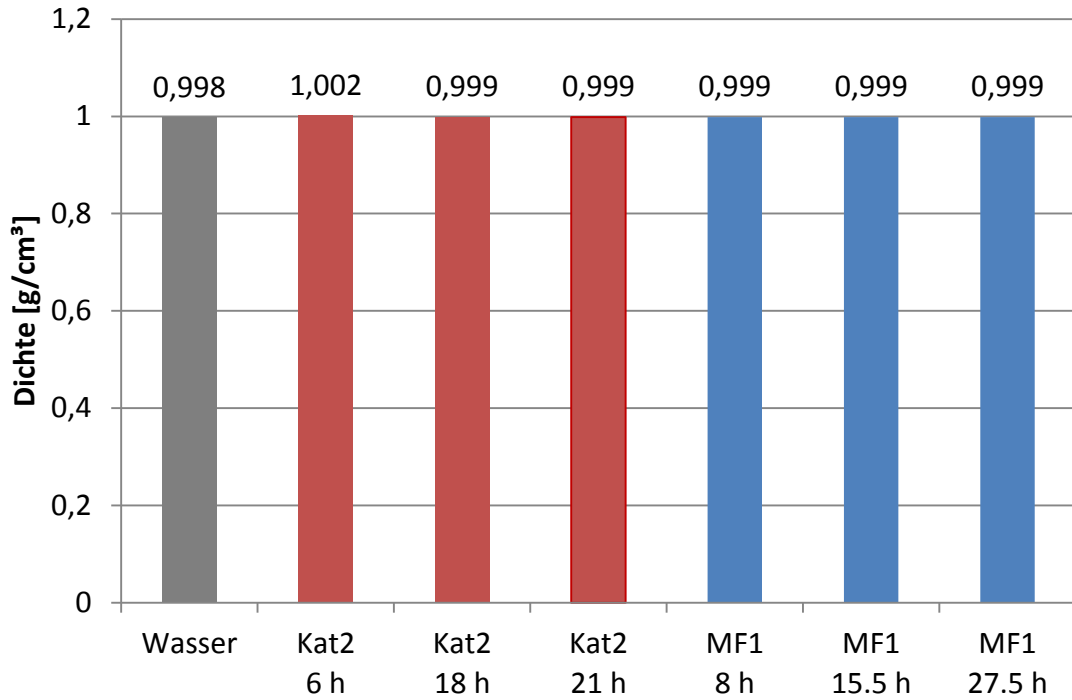


Abbildung 41: Dichte der wässrigen Produkte - Kat2 und MF1.

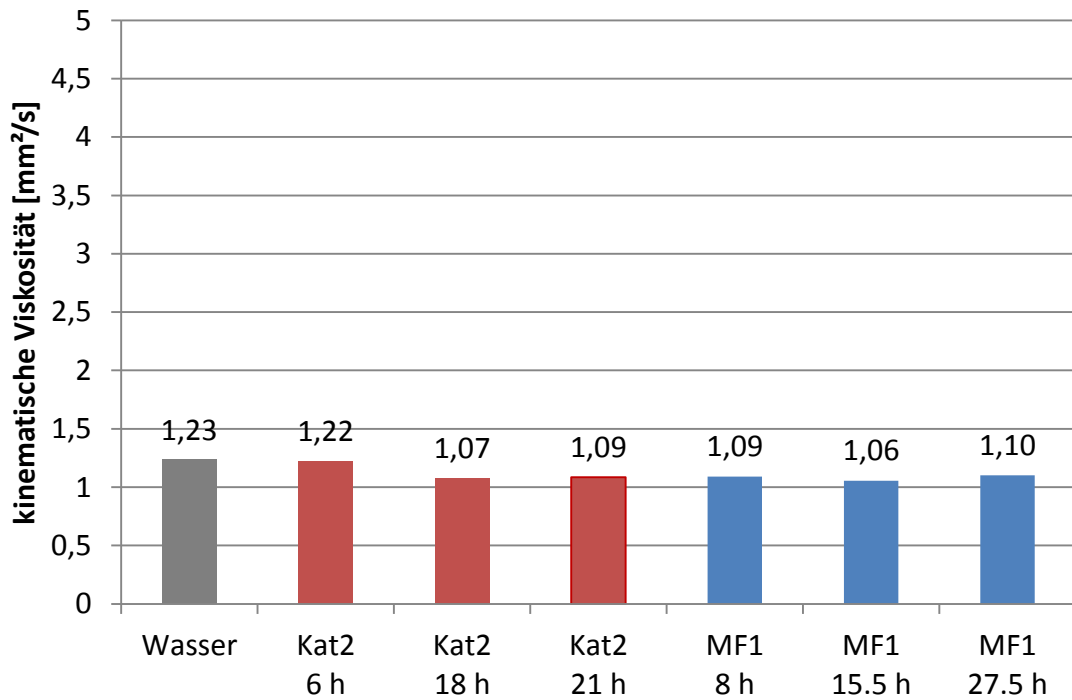


Abbildung 42: Kin. Viskosität der wässrigen Produkte - Kat2 und MF1.

### 6.2.3 Wassergehalt

In Tabelle 28 sind die Wassergehalte der flüssigen Produkte aus Versuch MF1 angegeben. Die organischen Produkte haben einen Wassergehalt von  $< 0.05\%$  und erreichen den angegebenen Grenzwert für den Wassergehalt in Diesel.

**Tabelle 28: Wassergehalt – MF1.**

Versuch	16 h	23.5 h	35.5 h
Organische Produkte			
MF1	0.02 %	0.04 %	0.03 %
Wässrige Produkte			
MF1	97.97 %	98.82 %	97.97 %

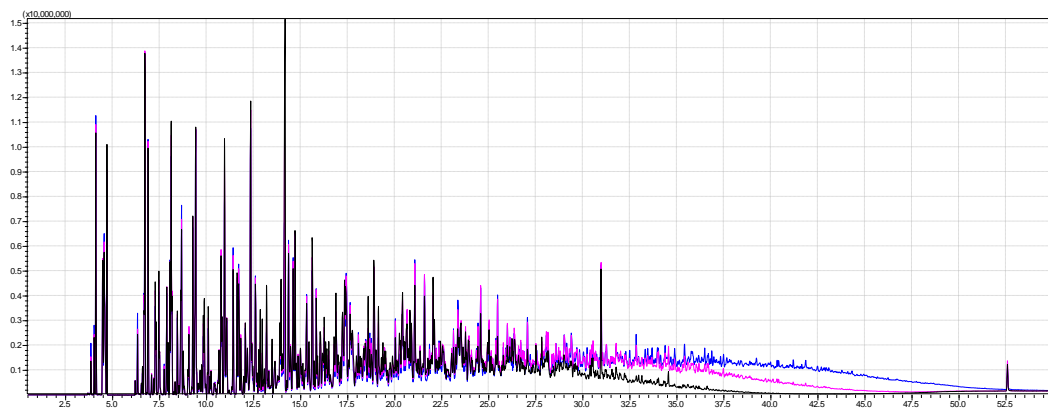
Aus dem Wassergehalt der wässrigen Produkte geht hervor, dass 121.5 % des eingesetzten Wassers gefunden wurden. Es wurden also insgesamt 21.5 % zusätzlich aus der Hydrierung gebildet. Es lässt sich ebenfalls kein Trend über die Versuchsdauer erkennen.

### 6.2.4 Säuregehalt

Der Säuregehalt der Produkte aus MF1 konnte nicht bestimmt werden, da die Produkte zu geringe Säureanteile enthalten. Die Messungen wurden sowohl mit 1-molarer als auch mit 0.1-molarer KOH-Lösung durchgeführt, aber es konnte weder bei den organischen noch bei den wässrigen Produkten ein Wendepunkt festgestellt werden. Die Produkte aus dem Versuch MF1 sind somit säurefrei.

### 6.2.5 GC-MS

Abbildung 43 zeigt das GC-MS Chromatogramm der organischen Produkte aus MF1 (Schwarz: 16 Stunden, Pink: 23.5 Stunden, Blau: 35.5 Stunden).



**Abbildung 43: GC-MS Chromatogramm - MF1.**

Bei diesem Chromatogramm wird der Trend, welcher auch bei Kat1 und Kat2 zu sehen war, deutlicher. Die Peaks zu Beginn der Retentionszeit, welche mit kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen gleichbedeutend sind größer, während die Peaks gegen Ende der Retentionszeit deutlich abnehmen. Es sind alle Komponenten verdampfbar und es wurden keine Sauerstoffhaltigen Komponenten gefunden.

In Tabelle 29 sind die Komponenten angeführt, welche die höchsten Flächenanteile in den Chromatogrammen der organischen Phasen aus MF1 ausmachen. Wie bereits bei Kat1 und Kat2 wurden Cyclopentane und Cyclohexane mit funktionellen Gruppen gefunden. Nach 16 Stunden sind auch bei diesem Versuch noch Komponenten aus dem Sulfidierungsprozess detektierbar. Im Unterschied zu Kat1 und Kat2 wurden geringere Anteile an Benzenen detektiert. Dies zeigt, dass durch den höheren Wasserstoffüberschuss und der geringeren Verweilzeit, welche aus dem höheren PYO Massenfluss resultiert, Verkokungsprozesse in einem geringeren Maß stattgefunden haben.

**Tabelle 29: Wichtigste Komponenten [Area%] – MF1.**

	16 h	23.5 h	35.5 h
Ethylcyclopentan	6.4 %	7.7 %	13.0 %
1-Methyl-2-Propyl-Cyclopentan	6.0 %	7.0 %	-
Methylcyclohexan	11.6 %	13.0 %	-
Ethylcyclohexan	10.7 %	12.1 %	19.8 %
Propylcyclohexan	13.2 %	14.5 %	22.6 %
Butylcyclohexan	6.9 %	6.6 %	-
Methylbenzen	7.4 %	8.8 %	15.5 %
Octan	10.0 %	11.0 %	17.0 %
Dodecan	18.9 %	11.1 %	12.2 %
Tetradecan	8.9 %	8.3 %	-

Bei diesem Versuch wurden wie bereits bei Kat1 und Kat2 Kohlenwasserstofftreibstoffe hergestellt, welche für Verbrennungsmotoren geeignet sind.

### 6.2.6 SimDis

Die Siedeverläufe der organischen Produkte aus MF1 sind in Abbildung 44 abgebildet. Sie zeigen einen wesentlich lineareren Verlauf als die Produkte aus Kat1 und Kat2. Nach 16 Stunden ist hier ebenfalls ein leichter Sprung bei ca. 190 °C zu verzeichnen. Dieser zeigt, dass sich trotz der langen Vorlaufzeit immer noch eine Restmenge an Dekan im Katalysatorbett befunden haben muss. Die Siedebereiche der Produkte liegen zwischen 100 °C und 320 °C bis 350 °C.

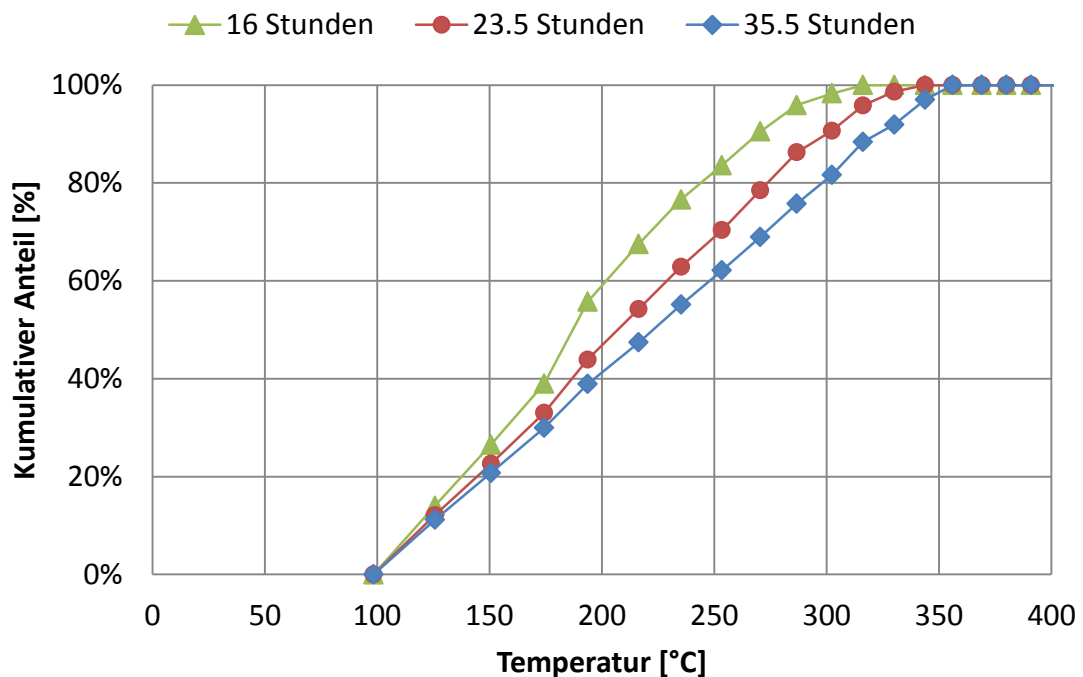


Abbildung 44: Siedeverlauf - MF1

In Abbildung 45 wird gezeigt, dass der Siedebereich der organischen Produkte, in diesem Fall nach 36 Stunden sehr gut mit dem Siedebereich der Treibstoffe Benzin und Diesel übereinstimmt.

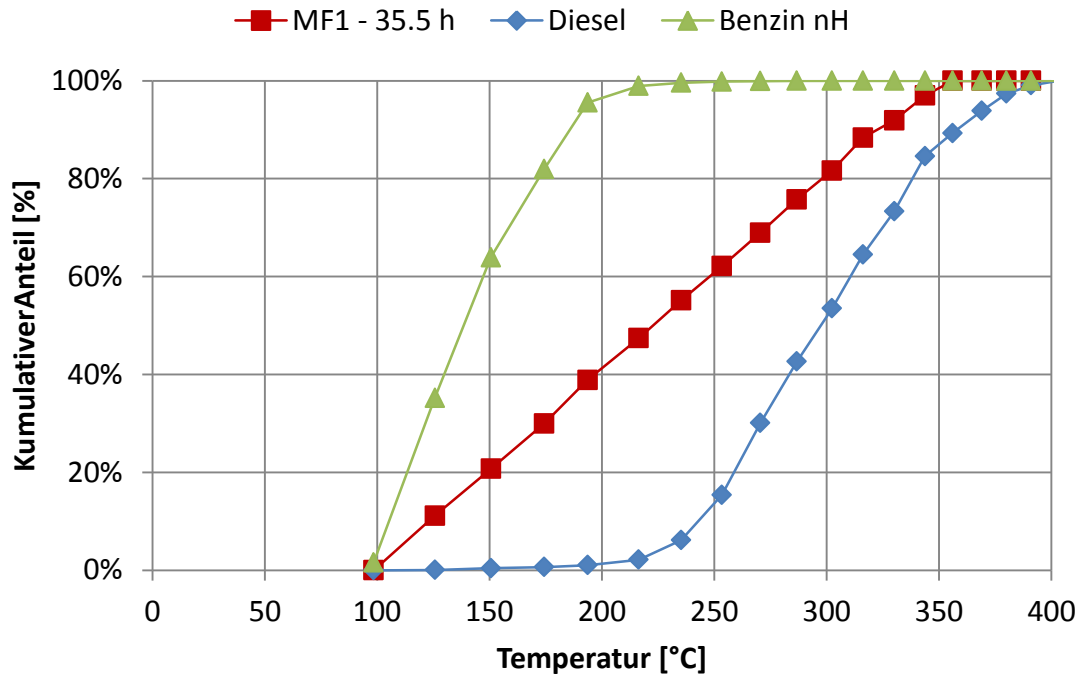


Abbildung 45: Siedeverlauf - MF1 im Vergleich mit Diesel und Benzin.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rohrreaktor zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung (HDO) von polaren Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) in Betrieb genommen. Der erste Versuch diente zum Kennenlernen der Anlage und deckte noch einige Probleme bei der Operationsweise auf. Diese konnten für die HDO-Experimente größtenteils gelöst werden.

Der Rohrreaktor war mit einem Metaloxid Katalysatorbett gefüllt, welches vor der HDO sulfidisiert wurde. Es wurden drei Experimente bei 400 °C und 121 bar H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die ersten beiden Versuche waren einmal mit frischem Katalysator und einmal mit einem bereits zur HDO verwendeten Katalysator. Der PYO-Fluss war ca 6 g/h und der Wasserstofffluss war 40 mln/min. Der dritte Versuch wurde mit frischem Katalysator bei einer PYO-Flussrate von 10 g/h und einer H<sub>2</sub>-Flussrate von 0.5 l/min durchgeführt. Durch diese Bedingungen sollte die Verweilzeit im Katalysatorbett verringert und ein höherer Wasserstoffüberschuss vorgelegt werden.

Es wurden eine GPC und GC-MS Analyse, sowie Dichte und Viskositätsmessung, Bestimmung des Wasser- und Säuregehalts, Elementaranalyse und Simulierte Destillation der flüssigen Produkte durchgeführt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die HDO bereits nach den ersten beiden Versuchen erfolgreich war, jedoch kam es zu Verkoagulationsreaktionen. Beim dritten Versuch waren diese aufgrund der geringeren Verweilzeit weniger ausschlagend und es konnten Treibstofffraktionen gewonnen werden, welche mit Benzin und Diesel vergleichbar sind.



## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Beschreibung
BPR	BiomassPyrolysisRefinery
C	Kohlenstoff
FFG	Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Wasserstoff
HDO	Hydrodeoxygenierung
Kat1	Langzeitversuch mit niederem Massenfluss und frischem Katalysator
Kat2	Langzeitversuch mit niederem Massenfluss und gebrauchten Katalysator
LPP	Flüssigphasenpyrolyse
$m$ ; $\dot{m}$	Masse; Massenstrom
M; MM	Molekulargewicht (Indizes m: über Masse gemittelt, Indizes n: über Anzahl gemittelt)
MF1	Langzeitversuch mit höherem Massenfluss
MFC	Mass Flow Controller
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
oP	Organisches Produkt
p	Druck

---

PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PYO	Pyrolyseöl
R	Gaskonstante
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
V; $\dot{V}$	Volumen; Volumenstrom
Vfm	Vorratsfestmeter Holz
wP	Wässriges Produkt
y	Volumenanteil
$\eta$	Dynamische Viskosität
v	Kinematische Viskosität

---

## 8.2 Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Zusammensetzung von Nadelhölzern.....</i>	<i>4</i>
<i>Tabelle 2: Bestandteile der Hemicellulose (Fischer-Projektion [15] und Haworth-Schreibweise [16, p. 106]).....</i>	<i>7</i>
<i>Tabelle 3: Eigenschaften des Pyrolyseöls (Massenanteile). ....</i>	<i>12</i>
<i>Tabelle 4: Polystyrenstandardmoleküle zur GPC Kalibration. ....</i>	<i>17</i>
<i>Tabelle 5: GPC-System. ....</i>	<i>18</i>
<i>Tabelle 6: GC-MS-System. ....</i>	<i>19</i>
<i>Tabelle 7: MicroGC-System. ....</i>	<i>20</i>
<i>Tabelle 8: GC-TCD-System. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabelle 9: SimDis-System. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabelle 10: Siebergebnis Katalysator. ....</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 11: Katalysatorschüttung im Reaktor.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabelle 12: Auswaage - erster Versuch.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabelle 13: Versuchsbedingungen Katalysatortest.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabelle 14: Massenbilanz - Kat1 und Kat2 (in % als g/g PYO). ....</i>	<i>39</i>
<i>Tabelle 15: Versuchsbedingungen Temperaturtest/Massenfluss. ....</i>	<i>39</i>
<i>Tabelle 16: Massenbilanz – MF1 (in % als g/g PYO). ....</i>	<i>41</i>
<i>Tabelle 17: Elementarbilanz organisch – Kat1 und Kat2. ....</i>	<i>42</i>
<i>Tabelle 18: Kennzahlen – Kat1 und Kat2.....</i>	<i>43</i>

Tabelle 19: Elementarbilanz wässrig – Kat1 und Kat2.....	44
Tabelle 20: Elementarbilanz Gas/Verlust – Kat1 und Kat2.....	44
Tabelle 21: Wassergehalt – Kat1 und Kat2.....	47
Tabelle 22: Säuregehalt in $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$ - Kat1 und Kat2.....	48
Tabelle 23: Wichtigste Komponenten [Area%] – Kat1.....	51
Tabelle 24: Wichtigste Komponenten [Area%] – Kat2.....	52
Tabelle 25: Produktausbeute - Kat1 und Kat2.....	55
Tabelle 26: Elementarbilanz – MF1.....	56
Tabelle 27: Kennzahlen – MF1.....	57
Tabelle 28: Wassergehalt – MF1.....	60
Tabelle 29: Wichtigste Komponenten [Area%] – MF1.....	61

### 8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zellulosestruktur.....	5
Abbildung 2: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zelluloseketten.....	5
Abbildung 3: Cellulose $I_{\alpha}$ und $I_{\beta}$ .....	6
Abbildung 4: Vorstufen von Lignin.....	9
Abbildung 5: Übersicht BPR-Projekt [18].....	10
Abbildung 6: Pyrolyseöl mit 150 ppm S als DTBDS.....	11
Abbildung 7: Mechanismus an der Katalysatoroberfläche [21].....	12
Abbildung 8: Reaktionsmechanismen bei der katalytischen Hydrodeoxygenierung [21].....	13
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Stabinger Viskosimeters. [23].....	15
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Rotationsviskosimeters. [23].....	15
Abbildung 11: GPC-System (1. Entgasungseinheit; 2. Pumpe; 3. Autosampler; 4. Vorsäule; 5. Säulen; 6. RI Detektor).....	18
Abbildung 12: GC-MS-System.....	20
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Wheatstone'schen Brücke im Wärmeleitfähigkeitsdetektor. [30].....	21
Abbildung 14: Versuchsstand: a) Rohrreaktor; b) Heizmantel und Temperatursensor; c) Gaszuleitung; d) Pumpen und Waagen; e) Produktbehälter; f) Expansionsbehälter; g) Laptop.....	24
Abbildung 15: Screenshot SpecView.....	26
Abbildung 16: Entwurfsskizze – zweiter Produktbehälter.....	27
Abbildung 17: Einhausung des Versuchsstandes.....	27
Abbildung 18: Befüllung des Reaktors.....	30
Abbildung 19: Lochplatte zum Verschließen des Reaktors.....	30
Abbildung 20: Temperatur- und Druckverlauf – Sulfidierungsprozess.....	31
Abbildung 21: Vergleich - Katalysator vor und nach Sulfidierung.....	32
Abbildung 22: Temperatur- und Druckverlauf – erster Versuch.....	34
Abbildung 23: Volumenfluss und Druckverlauf – erster Versuch.....	35
Abbildung 24: Flüssige Produkte aus dem ersten Versuch (links: organisch; rechts: wässrig).....	35
Abbildung 25: Temperatur- und Druckverlauf – Kat1.....	38

---

<i>Abbildung 26: Temperatur und Druckverlauf – Kat2.</i> .....	38
<i>Abbildung 27: Temperatur- und Druckverlauf – MF1.</i> .....	40
<i>Abbildung 28: Flüssige Produkte aus MF1 (links: 2 mal wässrig; rechts: organisch).</i> .....	41
<i>Abbildung 29: Dichte der organischen Produkte - Kat1 und Kat2.</i> .....	45
<i>Abbildung 30: Kin. Viskosität der organischen Produkte - Kat1 und Kat2.</i> .....	45
<i>Abbildung 31: Dichte der wässrigen Produkte - Kat1 und Kat2.</i> .....	46
<i>Abbildung 32: kin. Viskosität der wässrigen Produkte - Kat1 und Kat2.</i> .....	46
<i>Abbildung 33: Molekülgrößenverteilung – Kat1 und Kat2.</i> .....	49
<i>Abbildung 34: GC-MS Chromatogramm – Kat1.</i> .....	50
<i>Abbildung 35: GC-MS Chromatogramm – Kat2.</i> .....	50
<i>Abbildung 36: Wichtigste Komponenten - Kat2.</i> .....	53
<i>Abbildung 37: Siedeverlauf – Kat1.</i> .....	54
<i>Abbildung 38: Siedeverlauf - Kat2.</i> .....	54
<i>Abbildung 39: Dichte der organischen Produkte - Kat2 und MF1.</i> .....	58
<i>Abbildung 40: Kin. Viskosität der organischen Produkte - Kat2 und MF1.</i> .....	58
<i>Abbildung 41: Dichte der wässrigen Produkte - Kat2 und MF1.</i> .....	59
<i>Abbildung 42: Kin. Viskosität der wässrigen Produkte - Kat2 und MF1.</i> .....	59
<i>Abbildung 43: GC-MS Chromatogramm - MF1.</i> .....	61
<i>Abbildung 44: Siedeverlauf - MF1</i> .....	62
<i>Abbildung 45: Siedeverlauf - MF1 im Vergleich mit Diesel und Benzin.</i> .....	63

## 8.4 Literaturverzeichnis

- [1] "World Population Prospects - The 2012 Revision: Highligts and Advance Tables," New York, 2013.
- [2] G. Reichert, "Dossier Klimaschutz in der Europäischen Union Das EU-Klimaschutzpaket vom 23. April 2009," 2009.
- [3] "Lexikon der Nachhaltigkeit - Weltpolitik - Kyoto Protokoll." [Online]. Available: [http://www.nachhaltigkeit.info/artikel/kyoto\\_protokoll\\_1108.htm](http://www.nachhaltigkeit.info/artikel/kyoto_protokoll_1108.htm).
- [4] "pro:Holz - Der österreichische Wald," *Zuschnitt 51: Der Wald - Zeitschrift über Holz als Werkstoff und Werke in Holz*, 2013. [Online]. Available: <http://www.proholz.at/zuschnitt/51/der-oesterreichische-wald/>. [Accessed: 07-Mar-2016].
- [5] B. Widmann, M. Kaltschmitt, E. W. Münch, F. Müller-Langer, E. Remmele, and K. Thuncke, "Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren," in *Energie aus Biomasse*, 2009, p. 337.
- [6] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, 2006.
- [7] N. Schwaiger, V. Witek, R. Feiner, H. Pucher, K. Zahel, a. Pieber, P. Pucher, E. Ahn, B. Chernev, H. Schroettner, P. Wilhelm, and M. Siebenhofer, "Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 124, no. 1989, pp. 90–94, 2012.
- [8] "pro:Holz - Der Wald als Kohlenstoffsенke." [Online]. Available: <http://www.proholz.at/holz-ist-genial/co2-neutral/kohlenstoffsенke/>. [Accessed: 08-Mar-2016].
- [9] R. Pettersen, "The chemical composition of wood," in *The chemistry of solid wood*, 1984, p. 57.
- [10] H. G. Hirschberg, *Handbuch - Verfahrenstechnik und Anlagenbau*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [11] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröttner, and M. Siebenhofer, "Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood," *BioEnergy Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 294–302, Jun. 2011.
- [12] R. M. Rowell, *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2012.
- [13] H. J. Smit, "Theobromine and the Pharmacology of Cocoa," *Handb. Exp. Pharmacol.*, no. 200, pp. 201–234, 2011.
- [14] G. Henriksson and H. Lennholm, "4 Cellulose and Carbohydrate Chemistry," *Wood Chem. Wood Biotechnol. - DeGryter*, vol. 1, pp. 71–100, 2009.

- [15] "Wikipedia." [Online]. Available: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org). [Accessed: 07-Mar-2016].
- [16] D. Fengel and W. Gerd, *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. München: Kessel Verlag, 2003.
- [17] A. Teleman, "5 Hemicelluloses and Pectins," *Wood Chem. Wood Biotechnol. - DeGryter*, vol. 1, pp. 101–120, 2009.
- [18] R. Feiner, "Hydrierende Verflüssigung biogener Einsatzstoffe," TU Graz, 2013.
- [19] H. Pucher, "Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger," TU Graz, 2014.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] H. Leopold and H. Stabinger, "Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen aus der Periodendauer eines mit einem Präparat gefüllten Messschwingers," EP0538235 A11992.
- [23] "SVM™ 3000 Stabinger Viscometer™ and Xsample." [Online]. Available: <http://www.anton-paar.com/at-de/service-support/dokumente/>. [Accessed: 07-Apr-2016].
- [24] A. Rollett, "Vergleich von Katalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyse-Öl," TU Graz, 2013.
- [25] R. Matissek and G. Steiner, *Lebensmittelanalytik Grundzüge, Methoden, Anwendungen*, 3. ed. Springer, 2005.
- [26] P. Škufca, "Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß oxidierter Fette auf ausgewählte Parameter des Schilddrüsenhormon- und Lipidstoffwechsels beim Modelltier Ratte," Martin-Luther-Universität, 2002.
- [27] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*, 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [28] A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [29] "Bristol University - Gas Chromatographie Mass Spectrometry." [Online]. Available: <http://www.bris.ac.uk/nerclsmf/techniques/gcms.html>.
- [30] A. Toonen and R. van Loon, "Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier

Gas on the Agilent Micro GC," 2013.

- [31] A. Williams and H. Günzler, *Handbook of Analytical Techniques*, 1st Editio. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [32] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," TU Graz, 2015.
- [33] 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].