

Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Michael Sydney Schadler, BSc

Graz, April 2016



Michael Sydney Schadler, BSc

Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 12. April 2016

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

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

Graz, April 12, 2016

(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner universitären Ausbildung unterstützt und begleitet haben.

Besonderer Dank gilt dabei:

Dem Institutsleiter vom *Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik* der *Technischen Universität Graz* Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für zahlreiche verfahrenstechnische Erleuchtungen und die Möglichkeit zur Erstellung dieser Masterarbeit.

Meinem Betreuer bei dieser Arbeit Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger, für das entgegengebrachte Verständnis, die eingebrachte Zeit, die aufbauenden Worte wenn die erhofften Ergebnisse ausblieben, die Ausflüge in die Tiefen der organischen Chemie und die offensichtliche Freude bei der Wissensvermittlung.

Meiner Arbeitskollegin Andrea Rollett, die mir das Leben durch ihre kompetente Handhabung der Prozeduren im Labor erheblich erleichtert hat. Außerdem für den tollen Zusammenhalt und die Zusammenarbeit während dieser Arbeit und in der einen oder anderen Kaffeepause.

Dem BtL-Team, insbesondere Thomas Pichler, Klara Treusch und Manuel Menapace für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung und Auswertung sowie die Kollegialität und das überaus angenehme Arbeitsklima.

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

Allen Angestellten des ICVT, für die Hilfe und Unterstützung beim Alltag im Labor und die unterhaltsame Pausengestaltung.

Meiner Familie, für die Ermöglichung meines Bildungsweges durch psychische und physische Unterstützung, wann immer es nötig war.

Meinem Schatz Sarah, vor allem für ihre Liebe und die schöne mit ihr verbrachte Zeit. Außerdem für ihre Unterstützung bei der Meisterung meines Alltages, sei es durch die Sicherstellung meiner Grundversorgung oder durch die kreative Freizeitgestaltung.

Kurzfassung

Um die Ausbeute an verwertbaren Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse (LPP) zu erhöhen, wird in der Forschung zur Biomasseverflüssigung (BtL) an der Hydrodeoxygenierung von LPP-Öl gearbeitet. Dabei werden die durch Pyrolyse von biogenen Einsatzstoffen gewonnenen Produkte durch Nachbehandlung, sogenanntes Hydrodeoxygenieren (HDO), aufgewertet.

Bei der HDO wird aus polarem Flüssigphasenpyrolyseöl mit Wasserstoff, unter Einfluss von hoher Temperatur und hohem Druck, Sauerstoff mit Hilfe eines Katalysators entfernt.

Zur HDO wurde ein, kontinuierlicher Rohrreaktor aufgebaut. Die zu erreichenden Betriebsparameter sind 121 bar und 400 °C. Das aufzuwertende Pyrolyseöl (PYO) wird von der Firma BDI BioEnergy International AG in der OMV Raffinerie in Wien/Schwechat in einem Flüssigphasenpyrolyse-Prozess (LPP) aus Fichtenholzpellets hergestellt.

Die erste im Rahmen dieser Masterarbeit behandelte Aufgabe ist, einen Expansionsbehälter zu konstruieren und zu fertigen. Dieser soll im Falle des Ansprechens der Berstscheibe der Anlage, die austretenden Phasen (gasförmig, flüssig, fest) auffangen. Feste und flüssige Komponenten sollen im Behälter bleiben, während die gasförmigen Produkte über den Abzug abgeleitet werden. Der Behälter wurde in Druckstufe PN6 mit einem Fassungsvermögen von drei Litern gefertigt.

Im zweiten Teil der Arbeit, wurde die Anlage in Betrieb genommen. Das erfolgte im Rahmen von drei Versuchen. Vorbereitend dazu wurde der Rohrreaktor mit einem CoMo-Katalysator befüllt. Im ersten Versuch lag das Hauptaugenmerk auf der Flüssigkeitsförderung durch das Katalysatorbett. Dabei wurde Diesel bei 121 bar durch den Reaktor gefördert und die Temperatur auf 100 °C erhöht. Im nächsten Versuch erfolgte die Aktivierung des Katalysatorbetts. Diese erfolgt durch Sulfidierung mit Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) vermischem Diesel. Im dritten Versuch kam mit 150 ppm Schwefel versetztes PYO zum Einsatz, um zum ersten Mal eine HDO durchzuführen.

Die durchgeführte gaschromatographische Analyse des Produktes aus dem dritten Versuch zeigt, dass die HDO erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Im dritten Teil der Arbeit wurden erste 24 Stunden Versuche durchgeführt. Aufgrund der dabei erzielten Ergebnisse und den daraus erhaltenen Erkenntnissen wurden einige Adaptionen an der Anlage durchgeführt.

Es wurde ein zweiter Produktbehälter und zusätzliche Ventile zum Umschalten hinzugefügt. Des Weiteren wurde der MFC neu kalibriert um den Wasserstoffdurchsatz zu erhöhen. Außerdem wurde die Anlage vollständig eingehaust.

In Phase vier der Arbeit wurde ein 36 Stunden Versuch durchgeführt. Dieser sollte zeigen, dass die Adaptionen der Anlage zielführend sind.

Mit der dabei durchgeführten kontinuierlichen HDO konnte ein Kohlenwasserstoffgemisch mit 0 % Restsauerstoff erzeugt werden. Dabei wurden 38 % des im Pyrolyseöl enthaltenen Kohlenstoffs transferiert.

Abstract

To increase the yield of usable products from liquid phase pyrolysis (LPP) Biomass-to-Liquid (BtL) research has been carried out on the hydrodeoxygenation (HDO) of LPP-oil. The products obtained by pyrolysis of biogenic feedstocks are upgraded by after treatment, so called hydrodeoxygenation.

During HDO oxygen from the polar liquid product of LPP is removed with hydrogen under the influence of high temperature and high pressure with the aid of a catalyst.

To enable HDO a continuous tubular reactor was bought at PARR. The desired operating parameters are 121 bar and 400 °C. The pyrolysis-oil (PYO) which has to be upgraded is produced by BDI BioEnergy International AG in the OMV refinery in Vienna / Schwechat via Liquid Phase Pyrolysis (LPP) of spruce pellets.

The first attempted task in this master thesis was to construct and build an expansion tank. In case the rupture disc of the system bursts, the emergent phases (gaseous, liquid, solid) are contained there. Solid and liquid components have to remain in the container while gaseous components are discharged through the air vent. The container was manufactured for pressure stage PN6 with a volume of three liters.

In the second stage, the plant was put into operation. This was done in the context of three experiments. As a preparatory operation the reactor was filled with a CoMo catalyst. During the first experiment the focus was on the liquid transfer through the catalyst bed. Therefore diesel was pumped through the reactor at 121 bar while the temperature was increased to 100 °C. During the second experiment the catalyst bed was activated. This was done by sulfiding with a mixture of Diesel and DTBDS. In the third experiment PYO spiked with 150 ppm sulfur was used to do HDO for the first time.

The chromatographic analysis (GC-MS) of the products from the third experiment showed that HDO was carried out successfully.

In the third stage two 24-hour-experiments were carried out. Due to the achieved results some adaptations of the plant were carried out.

1. A second product vessel and valves to switch between them were installed.
2. The MFC was recalibrated to provide a higher hydrogen flow.
3. The whole plant was surrounded with a housing.

In phase four the accomplished adaptations were put to test in a 36-hour-experiment in order to show the improvements.

The carried out continuous HDO produced a hydrocarbon mixture with 0 % oxygen content. More than 38 % of the carbon supplied from the PYO was transferred into the hydrocarbon mixture.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	I
KURZFASSUNG	II
ABSTRACT	IV
INHALTSVERZEICHNIS	VI
1 EINLEITUNG	1
1.1 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	1
1.2 ROHSTOFF HOLZ	2
1.2.1 <i>Cellulose</i>	4
1.2.2 <i>Hemicellulose (Polyosen)</i>	5
1.2.3 <i>Lignin</i>	6
1.3 VERFLÜSSIGUNG VON BIOMASSE IN DER BIOMASSPYROLYSISREFINERY (BPR)	8
1.4 SULFIDISIEREN EINES KATALYSATORS	10
1.5 HYDRODEOXYGENIERUNGS-PROZESS	12
2 ÜBERBLICK ÜBER DIE VERSUCHSANLAGE	14
2.1 VERWENDETE EINSATZSTOFFE	16
2.2 VERWENDETE MESSGERÄTE UND ANALYSEMETHODEN	17
2.2.1 <i>Dichte- und Viskositätsmessung</i>	17
2.2.2 <i>Flüssigphasenchromatographie mit GPC</i>	20
2.2.3 <i>Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)</i>	21
2.2.4 <i>Mikro GC</i>	23
3 AUFGABEN	24
3.1 AUFGABENSTELLUNG INBETRIEBNAHME UND HOCHFahren	24
3.2 ADAPTION DER ANLAGE	25
3.3 INBETRIEBNAHME DER ANLAGE	26
3.4 SULFIDISIEREN DES KATALYSATORS.....	26
3.5 HYDRODEOXYGENIERUNGSVERSUCHE (HDO).....	27
3.6 EINHAUSUNG DER ANLAGE	27
4 DURCHFÜHRUNG DER AUFGABEN	28
4.1 ENTWURF DES EXPANSIONSBEHÄLTERS	28
4.2 AUSLEGUNG DES EXPANSIONSBEHÄLTERS	30
4.3 INSTALLATION DES EXPANSIONSBEHÄLTERS	33
4.4 INBETRIEBNAHME DER ANLAGE	34
4.4.1 <i>Befüllen des Reaktors mit Katalysator</i>	35

4.4.2	<i>Inertisieren und erste Dichtheitsprüfung mit N₂</i>	37
4.4.3	<i>Dichtheitsprüfung mit H₂</i>	38
4.4.4	<i>Einstellen des Gegendruckventils</i>	38
4.4.5	<i>Sulfidieren der Anlage</i>	40
4.4.6	<i>Erster Testlauf mit PYO</i>	43
4.4.7	<i>Ergebnisse aus der GC-MS der ersten HDO</i>	45
4.5	LANGZEITVERSUCHE	47
4.5.1	<i>Erster 24 Stunden Versuch (Kat_1)</i>	47
4.5.2	<i>Reaktor reinigen und mit neuem Katalysator befüllen</i>	49
4.5.3	<i>Zweiter 24 h Versuch mit neuem Katalysator (KAT_2)</i>	50
4.5.4	<i>Vergleich der Ergebnisse der 24 h Versuche</i>	53
4.5.5	<i>Installation des zweiten Produktbehälters</i>	57
4.5.6	<i>Weitere Modifikationen</i>	58
4.5.7	<i>Erster Langzeitversuch nach der Modifikation der Anlage</i>	61
4.5.8	<i>Ergebnisse aus 36 h Versuch</i>	64
4.5.9	<i>Probleme beim Umschalten → Plugging</i>	65
4.6	EINHAUSUNG DER ANLAGE	66
4.7	ZUSAMMENFASSUNG	68
5	VERZEICHNISSE	69
5.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	69
5.2	TABELLENVERZEICHNIS.....	70
5.3	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	70
5.4	LITERATURVERZEICHNIS.....	72

1 Einleitung

Diese Masterarbeit wurde im Zuge des Projekts „bioCRACK Scale Up“ am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz unter der Betreuung von Dr. Nikolaus Schwaiger erstellt. Das Projekt wird in Zusammenarbeit mit der Firma BDI BioEnergy International AG ausgeführt.

1.1 Motivation und Zielsetzung

Um den stetig steigenden Energiebedarf der Menschheit zu stillen, sind neue Wege für die Energiegewinnung zu erschließen. Dabei ist es wichtig, dass auf nachhaltige Ressourcen gesetzt und der ökologische Aspekt berücksichtigt wird. Beispielgebend hat die Europäische Union Richtlinien für den Einsatz von erneuerbaren Energiequellen bis 2030 erstellt. [1]

Der weltweite Verbrauch flüssiger Kraftstoffe betrug 2010 etwa 87 Millionen Barrel ($13,8 \cdot 10^9$ Ltr.) pro Tag. [2] Gegenwärtig stammen die meisten dieser flüssigen Brennstoffe aus limitierten fossilen Quellen. Eine alternative Kohlenstoffquelle stellt Biomasse dar. Diese liegt aber in fester Form vor, beispielsweise als Holz. Die geschätzte Verfügbarkeit beträgt zirka $498 \cdot 10^6$ Tonnen und könnte bis zu einer Milliarde Tonnen erweitert werden. [3]

Bei den Biokraftstoffen wird eine Unterteilung in erste, zweite und teilweise dritte Generation gemacht. Zur Erzeugung von Treibstoffen der ersten Generation wird nur die Frucht (Öl, Einfachzucker, Stärke) für die Kraftstoffproduktion genutzt. Ein Großteil der Pflanze wird als Futtermittel verwendet. Bei Kraftstoffen der zweiten Generation wird die vollständige Pflanze verwendet, einschließlich der schwer aufschließbaren Cellulose. Kraftstoffe der dritten Generation werden aus Algen gewonnen. [4]

Biomass-to-Liquid (BtL) ist ein Überbegriff und bezeichnet eine Prozesskette zur Herstellung biogener Kraftstoffe. Dabei wird Biomasse durch thermochemische Prozesse umgewandelt. Die Produkte werden anschließend zu flüssigen Kohlenwasserstoffen synthetisiert. Die so erzeugten biogenen Kohlenwasserstoffe können mit bekannten Prozessen der Erdölraffination zu marktfähigen Kraftstoffen wie Diesel nach EN 590 oder Benzin nach EN 228 aufgearbeitet werden. Bei BtL-Kraftstoffen handelt es sich um synthetisch hergestellte Biokraftstoffe der zweiten Generation. [5]

Es sind jedoch noch Hindernisse bis zur ökologischen und ökonomischen Anwendbarkeit der BtL-Kraftstoffe zu überwinden. Da Standardraffinationsprozesse nicht in der

Lage sind Biomasse direkt in Biotreibstoff zu konvertieren, sind Vorbehandlungsverfahren zur Steigerung der Energiedichte nötig. [6] Ein möglicher Weg der Umwandlung ist die Flüssigphasenpyrolyse.

1.2 Rohstoff Holz

Die Hauptkomponenten in fester pflanzlicher Biomasse sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Die Energielieferanten bei der Oxidation stellen Wasserstoff und Kohlenstoff dar, wobei letzterer die meiste Energie freisetzt. Sauerstoff dient lediglich zur Unterstützung des Oxidationsvorganges. [7]

Mit Ausnahme von Biomassen mit Ölgehalt (zb. Rapskörner) weisen Holzbrennstoffe die höchsten Kohlenstoffgehalte – zwischen 47 und 50 % Gewichtsanteil in der Trockenmasse (TM) – auf. Der Sauerstoffgehalt liegt durchschnittlich bei Gewichtsanteilen zwischen 40 und 45 % und der Wasserstoffanteil bei 5 bis 7 %.

Der „organische“ Kohlenstoff liegt in biogenen Festbrennstoffen in teiloxidierter Form vor. Deshalb ist der Kohlenstoffanteil im Vergleich zu Kohle-Brennstoffen (Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle) geringer. [7]

Tabelle 1: Gehalt der Hauptelemente in Fichtenholz und Nadelholzrinde [7]

Biomasseart	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
	in % Massenanteil der Trockenmasse									
Fichtenholz mit Rinde	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,70	0,08	0,03	0,015	0,005
Rinde (Nadelholz)	51,4	5,7	38,7	0,48	0,24	1,27	0,14	0,05	0,085	0,019

In Tabelle 1 ist der Gehalt der Hauptelemente in Nadelholzrinden und in Fichtenholz bezogen auf die Trockenmasse (TM) gezeigt. Für Fichtenholz ergibt sich daraus eine mittlere Zusammensetzung von $\text{CH}_{1,54}\text{O}_{0,65}$.

In Abbildung 1 ist der Input- und Outputstrom von Holz in Österreich aus dem Jahr 2013 abgebildet. Darauf ist zu sehen, dass über 50 % des eingesetzten Holzes, der energetischen Nutzung zugeführt werden. Wobei knapp 50 % des energetisch Verwerteten Holzes Abfallprodukte aus der Papier und Sägeindustrie sind.

Zur Herstellung des in den Versuchen eingesetzten Pyrolyseöls (PYO) wird als Biomasse Fichtenholz umgesetzt. Es gehört zur Gruppe der Nadelhölzer und hat einen Massenanteil von 41 % Cellulose, 24,3 % Hemicellulose und 30 % Lignin, der Rest sind mineralische Anteile, Harze und Fette. [7]

1.2.1 Cellulose

Cellulose ist ein unverzweigtes Polymer (Polysaccharid, Vielfachzucker). Sie wird synthetisiert durch eine Kondensationsreaktion, bei der β -D-Glucopyranose polymerisiert. Die Monomere (β -D-Glucopyranose) sind dabei über β -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft.

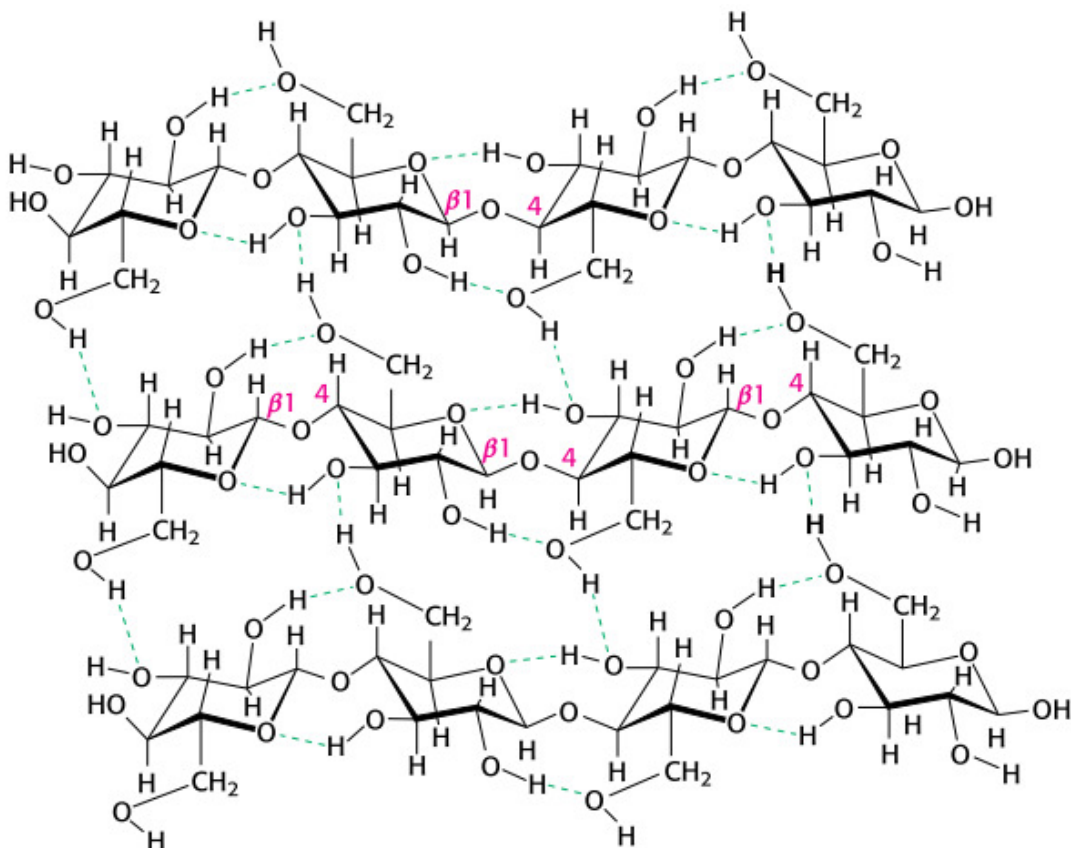


Abbildung 2: Cellulose-Ketten; β -1,4-glycosidische Bindungen [9]

In Abbildung 2 sind drei parallel angeordnete Polymerketten von Cellulose gezeigt. Die β -Konfiguration erlaubt die Bildung langer, gestreckter Ketten. Parallel angeordnete Ketten bilden Fibrillen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verbunden sind. [9]

Die Größe eines Cellulosemoleküls wird durch den Grad der Polymerisation (DP (degree of polymerization)) charakterisiert. Dieser wird mit Gleichung (1) berechnet. Dieser ist das Verhältnis der molaren Massen des Monomers zum Polymer.

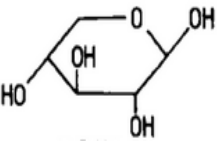
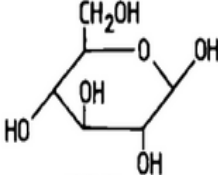
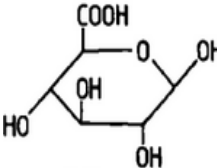
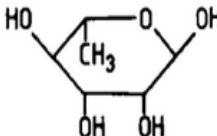
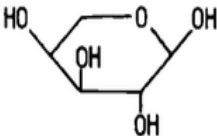
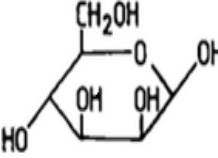
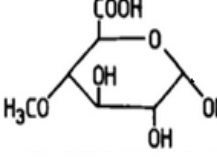
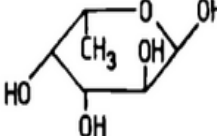
$$DP = \frac{M_{M,Cellulose}}{M_{M,Glukoseeinheit}} \quad (1)$$

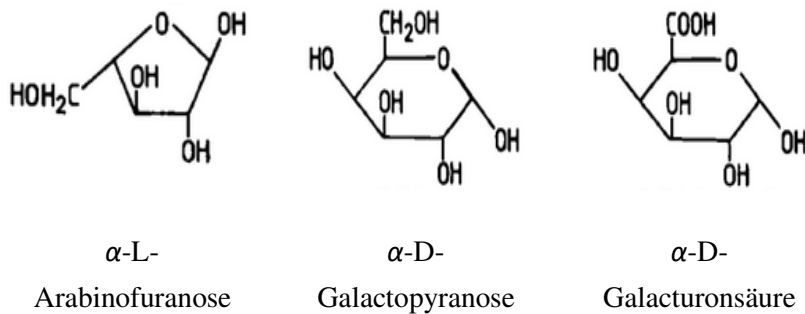
Bei Fichtenholz liegt der DP durchschnittlich bei 8000. [10]

1.2.2 Hemicellulose (Polyosen)

Hemicellulose ist neben Cellulose ein weiterer Hauptbestandteil von Biomasse. Sie besteht aus verschiedenen auf Kohlenhydraten basierenden Polymeren in Pflanzen. Im Unterschied zu Cellulose, sind bei Hemicellulose die Polymerketten wesentlich kürzer, verzweigt und setzen sich aus verschiedenen Monosacchariden zusammen. Die am häufigsten vorkommenden sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Hauptbestandteile von Hemicellulose in Haworth-Schreibweise [10]

Pentosen	Hexosen	Hexuronsäuren	Deoxyhexosen
			
<i>β</i> -D- Xylopyranose	<i>β</i> -D- Glucopyranose	<i>β</i> -D- Glucuronsäure	<i>α</i> -L- Rhamnopyranose
			
<i>α</i> -L- Arabinopyranose	<i>β</i> -D- Mannopyranose	<i>α</i> -D-4-O- Methylglucuronsäure	<i>α</i> -L- Fucopyranose



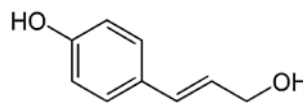
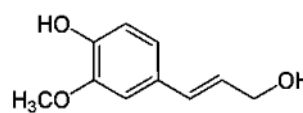
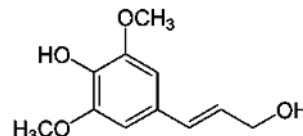
Die Zusammensetzung und der Gehalt der Hemicellulosen sind von der Pflanze abhängig. Im Fichtenholz kommen Mannose, Gallactose und Hexuronsäuren am häufigsten vor. [10]

1.2.3 Lignin

Die dritte in Biomasse vorkommende polymere organische Hauptkomponente ist Lignin. Es ist in den Zellen der Pflanzen für die Erhöhung der mechanischen Festigkeitseigenschaften zuständig, fungiert als Kleber zwischen verschiedenen Zellen, macht die Zellwände hydrophob und verhindert, die mikrobielle Degradation des Holzes. Der Gewichtsanteil im Holz liegt zwischen 20 und 40 %. Die Verteilung des Lignins im Baum ist inhomogen und hängt vom jeweiligen Teil des Baumes ab, beispielsweise weist das Innere des Stammes einen höheren Anteil auf. [10] [11]

Lignin ist aus drei Grundeinheiten aufgebaut. Diese sind p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohl und Sinapylalkohl. [10]

Tabelle 3: Lignin Grundkomponenten

	p-Cumarylalkohl
	Coniferylalkohl
	Sinapylalkohl

Die in Tabelle 3 dargestellten Alkohole – sogenannte Monolignole – sind Derivate von para-Propylphenol, die sich lediglich in der Anzahl der Methoxygruppen unterscheiden.

Die Lignine von Laub-, Nadelhölzern und einjährigen Pflanzen unterscheidet sich durch den Gehalt der Monolignole.

Aufgrund seiner komplexen Struktur kann Lignin nicht durch simple Kombination der Monomereinheiten – wie bei Cellulose oder Hemicellulose möglich – beschrieben werden. Die Struktur ist nach wie vor Thema der Forschung. Abbildung 3 zeigt eine mögliche Struktur von Nadelholzlignin. [11]

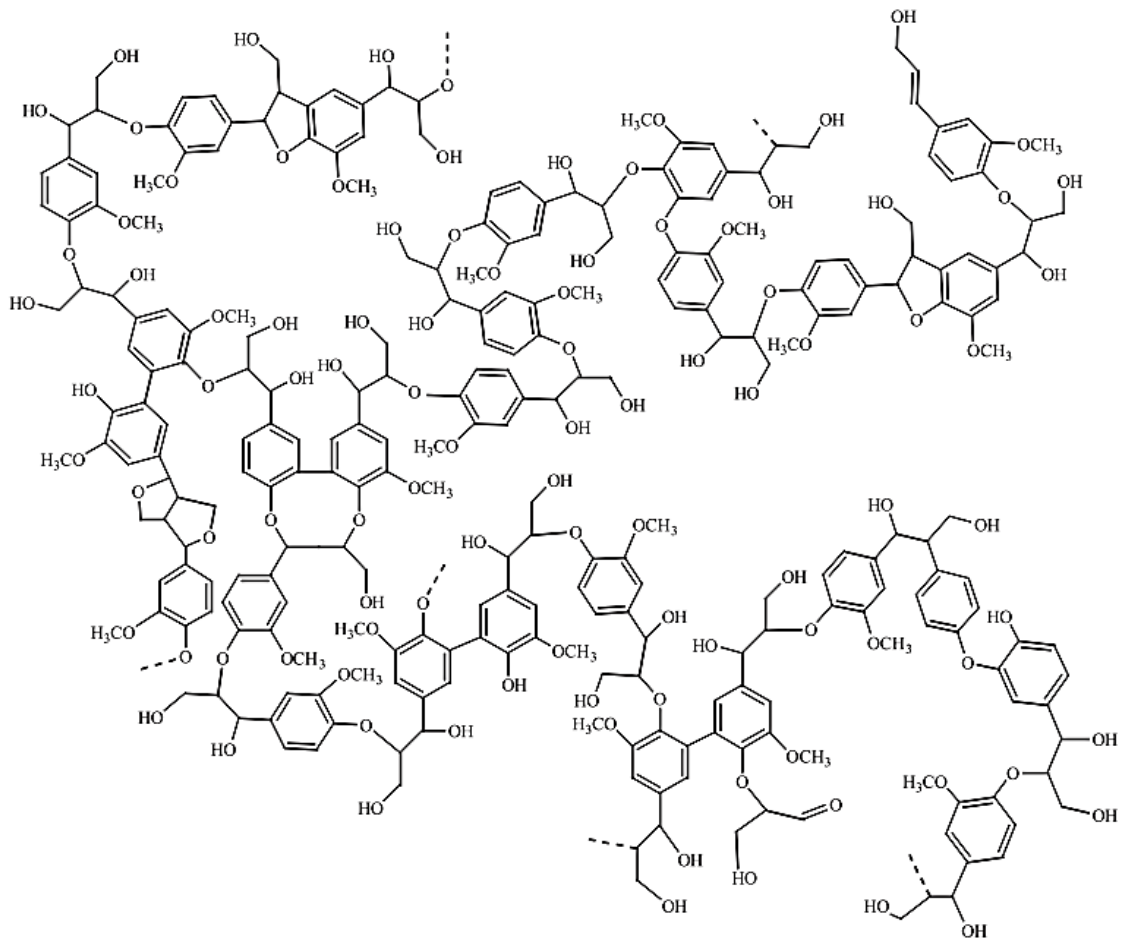


Abbildung 3: Vorgeschlagene Struktur von Nadelholzlignin [11]

1.3 Verflüssigung von Biomasse in der BiomassPyrolysisRefinery (BPR)

Das BPR-Konzept ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Es zeigt wie Biomasse in zwei Teilschritten in biogene Treibstoffe umgewandelt wird. Als Einsatzmaterial dienen getrocknete Fichtenholzpellets. Im ersten Teilschritt wird die Flüssigphasenpyrolyse (LPP (eng. Liquid Phase Pyrolysis)) angewendet. Bei der Flüssigphasenpyrolyse wird nicht essbare Lignozellulose in inerter Atmosphäre in einem flüssigen Wärmeträger aus Kohlenwasserstoffen pyrolysiert. [12] Die Vorteile der LPP gegenüber anderen Verfahren, wie zum Beispiel Fast- oder Flash-Pyrolyse (FP) sind die Bindung von festen Partikeln im Wärmeträgeröl, der bessere Wärmetransport und die Tatsache, dass bereits ein bedeutender Anteil des biogenen Einsatzstoffes in eine Rohtreibstofffraktion umgesetzt wird.

Die Flüssigphasenpyrolyse wird in der bioCRACK-Pilotanlage der Firma BDI in der OMV Raffinerie Wien/Schwechat durchgeführt. Dabei wird Vakuumgasöl, ein Zwischenprodukt der Erdölraffination, das zu Diesel oder Heizöl konvertiert wird, als Wärmeträgermedium verwendet. Es wurde ein Einsatzstrom von 60-100 kg/h getrocknete Fichtenholzpellets bei einer Trägeröltemperatur von 350-400 °C umgesetzt. [13]

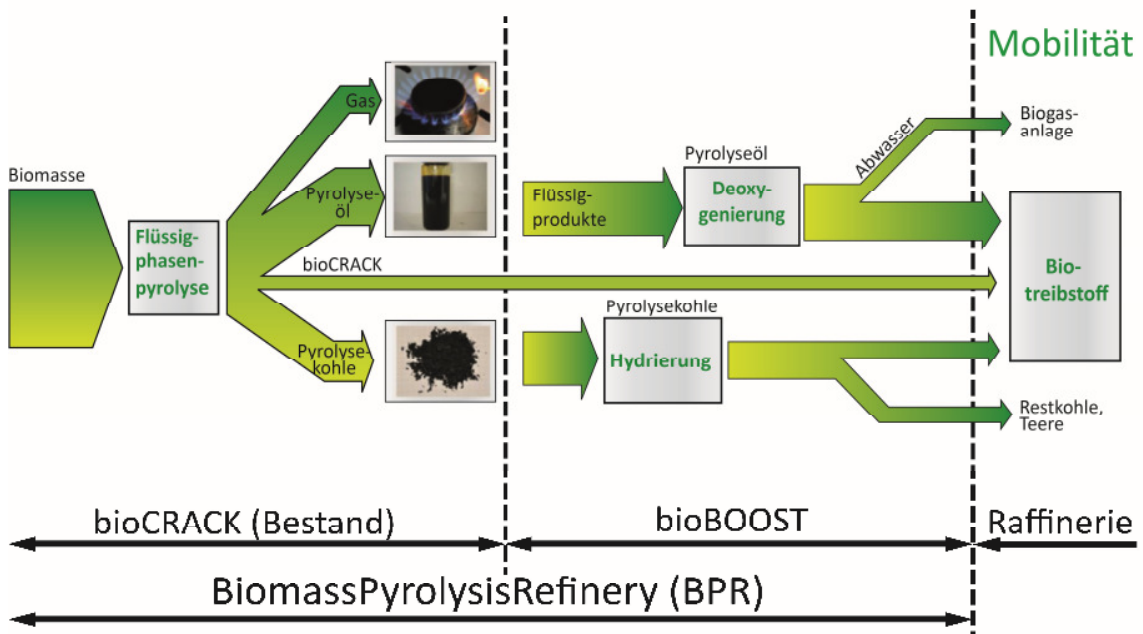


Abbildung 4: BPR-Konzept [14]

Der Transfer des biogenen Kohlenstoffes während der LPP ist in Abbildung 5 genauer aufgeschlüsselt.

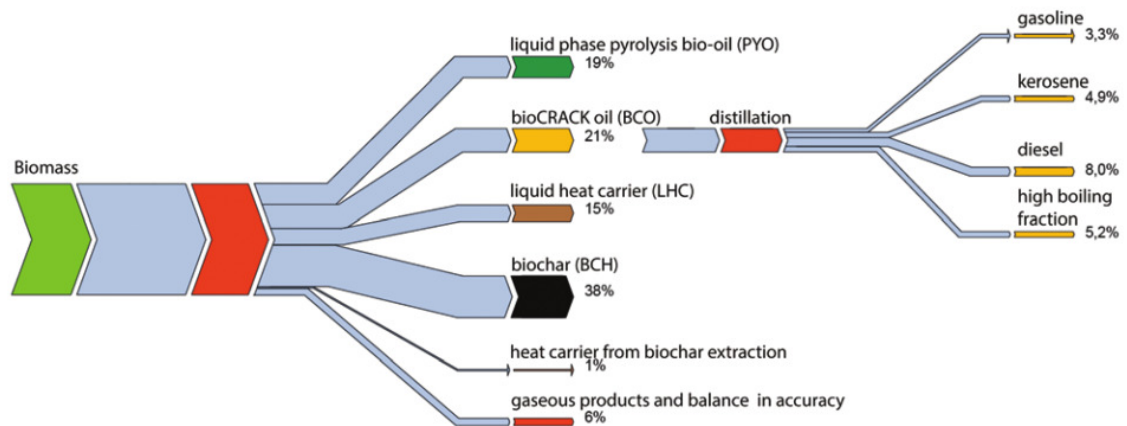


Abbildung 5: Massenbilanz des Kohlenstoffes bei der LPP beim bioCRACK Prozess [13]

Das anfallende bioCRACK oil (BCO) sowie das Pyrolysegas können direkt in einer Raffinerie weiterverarbeitet werden. Die entstehende Pyrolysekohle (biochar) und das polare Pyrolyseöl (liquid phase pyrolysis bio-oil) (PYO) werden im zweiten Schritt der BPR, dem bioBOOST aufgewertet.

Das PYO weist nach der LPP einen hohen Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen auf. Diese bringen folgende negative Eigenschaften mit sich: [15]

- hohe Viskosität
- geringe Flüchtigkeit
- hoher Säuregehalt und daraus resultierende Korrosivität und Instabilität bei der Lagerung
- geringere Energiedichte als herkömmliche Kraftstoffe (ca. 20-40 %)
- Inkompatibilität und Nichtmischbarkeit mit fossilen Brennstoffen
- thermische Instabilität
- Neigung sich unter Luftereinwirkung zur Repolymerisation

Deshalb wird versucht mit der neuen kontinuierlichen Hydrodeoxygenierungsanlage im Brennstoffzellenlabor des ICVT das PYO, im Prozessschritt bioBOOST aufzuwerten. Vorhergehende Versuche bei diskontinuierlicher Betriebsweise lieferten dafür vielversprechende Ergebnisse. [6] Außerdem läuft eine ähnliche Versuchsanlage („Mini-Hydrotreater“, Schema in Abbildung 6 dargestellt) bereits im PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) in den USA. Eines der Ziele der durchzuführenden Versuche ist, die dortigen Versuchsbedingungen und in weiterer Folge die erzielten Ergebnisse zu reproduzieren und weiter zu verbessern.

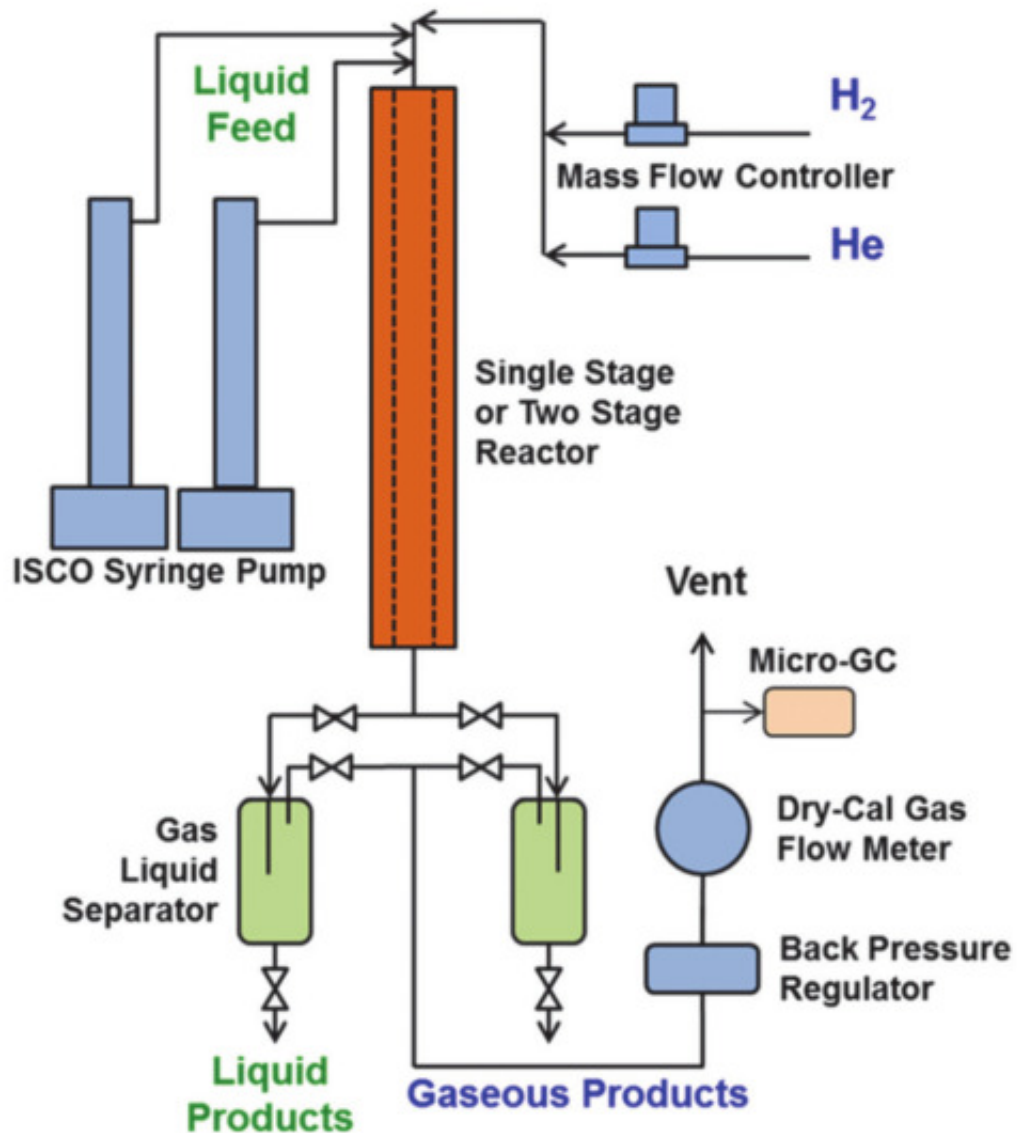


Abbildung 6: Schema der „Mini-Hydrotreater“-Anlage im PNNL [13]

1.4 Sulfidieren eines Katalysators

Durch die katalytische Hydrodeoxygenierung soll der hohe Sauerstoffanteil reduziert und große Kohlenstoffmoleküle aufgebrochen werden. Dadurch ändert sich die Polarität und der hohe Wasseranteil des Pyrolyseöls wird verringert. [16] Als Katalysator kommt Kobalt-Oxid (3,4-4,5 %) und Molybdän-Oxid (11,5-14,5 %) auf Aluminium zum Einsatz. [17] Dieser wird im Reaktor in situ sulfidiert. [13]

Durch das Sulfidieren wird der Katalysator aktiviert, wobei folgende Reaktionen ablaufen: [18]



Das Sulfidieren erfolgt durch das Einleiten eines mit Sulfidierungsmittel versetzten Feeds über das Katalysatorbett. Dieser Vorgang wird bei mehreren Temperaturstufen durchgeführt. Durch Erhitzen des mit Sulfidierungsagens versetzten Feeds unter Wasserstoffeinfluss, bildet sich das zur Vollendung der Sulfidierungsreaktion benötigte H_2S . Jeder Katalysatorhersteller hat seine eigenen Vorgehensweisen um die maximale Aktivität seiner Katalysatoren zu erzielen.

In Abbildung 7 ist als Beispiel ein Temperaturverlauf während einer Sulfidierung mit Dimethyldisulfid (DMDS) gezeigt. Darin findet zuerst eine Trocknung des Katalysatorbetts statt. Dadurch wird Feuchtigkeit aus den Poren entfernt, die durch Luftfeuchtigkeit in den Katalysator gelangt. Darauf folgt die Befeuchtung des Katalysators mit erwärmten Kohlenwasserstoff-Feed. Nach dem vollständigen Befeuchten – dies ist zu meist an einer Hitzewelle, die sich durch das Katalysatorbett zieht feststellbar – wird die Temperatur erhöht und mit der Beaufschlagung mit DMDS versetztem Feed begonnen. Während der Sulfidierung muss die Temperatur beobachtet werden, da die Zersetzung und die Sulfidierungsreaktionen exotherm erfolgen. Der in Abbildung 7 bezeichnete H_2S Durchbruch bedeutet, dass die austretende Menge H_2S 3000 ppm überschreitet. Es wird empfohlen, die Konzentration im Abgas regelmäßig zu ermitteln. Dieser Durchbruch zeigt an, dass die Temperatur erhöht werden kann, ohne eine Reduktion des Oxid Katalysators befürchten zu müssen, da die Katalysatorpartikel mit Schwefel gesättigt sind. Wenn die letzte Temperaturstufe der Sulfidierung erreicht ist (diese ist vom Katalysator abhängig) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und es wird mehr Schwefel verbraucht. Währenddessen sollte die zugeführte Menge an Schwefel erhöht werden. Am Ende der Sulfidierung ist ein rascher Anstieg der H_2S Konzentration im Abgas auf über 20000 ppm feststellbar. [18]

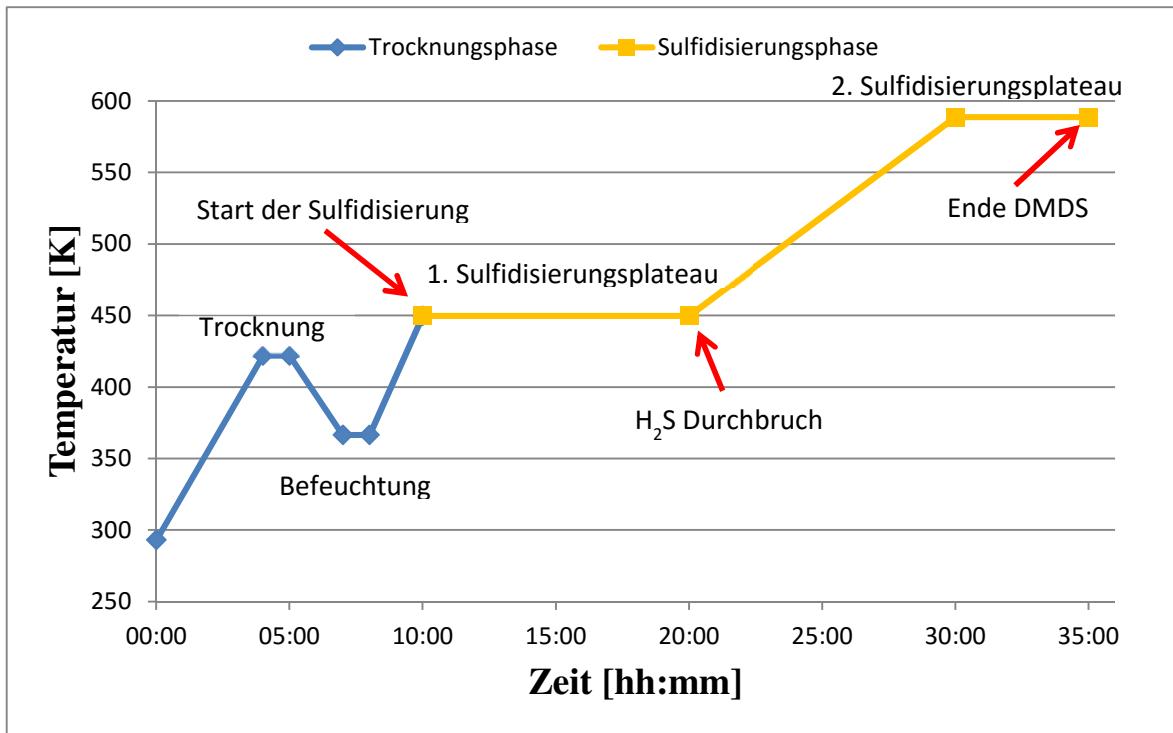
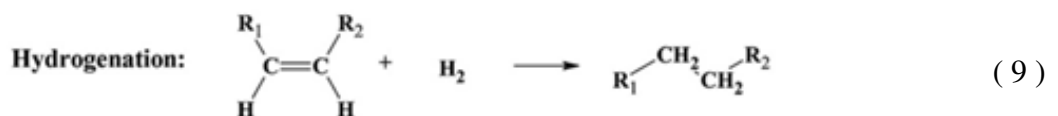
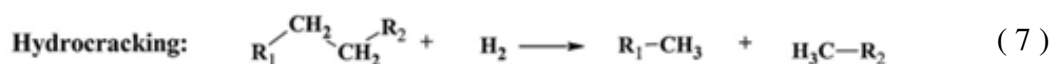
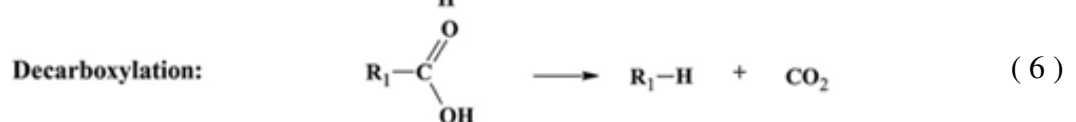
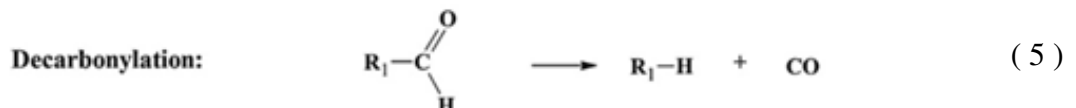
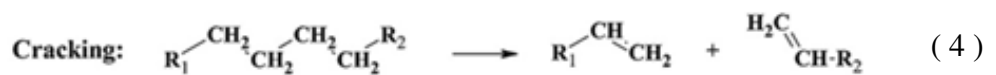


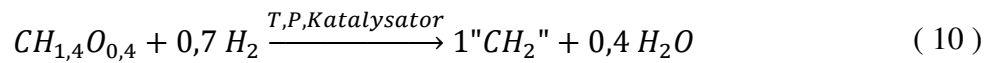
Abbildung 7: Schema einer Sulfidierung mit DMDS [18]

1.5 Hydrodeoxygenierungs-Prozess

Bei der HDO wird, wie beim Hydrodesulfurierungs-Prozess (HDS), der in Raffinerien zur Entfernung von Schwefel zum Einsatz kommt, Wasserstoff dazu verwendet, um Heteroatome aus einer organischen Verbindung zu lösen. Im Falle der HDO reagiert Sauerstoff katalytisch mit Wasserstoff zu H₂O.



Die Gleichungen (4) bis (9) zeigen die relevanten Reaktionen während des HDO-Prozesses, wobei die Hydrodeoxygenierungsreaktion die Hauptreaktion darstellt. Die Gesamtreaktion kann daher mit Gleichung (10) beschrieben werden. [19]



Das „CH₂“ steht als Synonym für unspezifizierte Kohlenwasserstoffe. Die Reaktion ist exotherm mit einem Energieoutput von etwa 24 MJ/kg. Bei der Reaktion entsteht Wasser, wodurch mindestens zwei Produktphasen gebildet werden. Es kann auch zur Bildung von drei Phasen kommen, wenn sich zwei organische Phasen mit unterschiedlichen Dichten bilden, wobei sich die leichtere über der Wasserphase absetzt und die schwerere unterhalb der wässrigen. Im Falle einer vollständigen stöchiometrischen Umsetzung, würde sich eine maximale Ölausbeute von zirka 58 % Massenanteil ergeben. Aufgrund der parallel ablaufenden Reaktionen wird kein vollständiger Umsatz erzielt. Dies führt zur Entstehung von Produkten mit Restsauerstoffgehalt. Standardmäßig wird die HDO bei Temperaturen zwischen 250 und 450°C durchgeführt. Der Betriebsdruck beträgt laut Patentliteratur 10 - 120 bar, wodurch die Löslichkeit von H₂ im Pyrolyseöl verbessert werden soll und der eingebrachte Wasserstoff näher an die Katalysatoroberfläche gebracht wird. Insgesamt wird dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Bildung von Verkokungen vermindert. [19]

2 Überblick über die Versuchsanlage

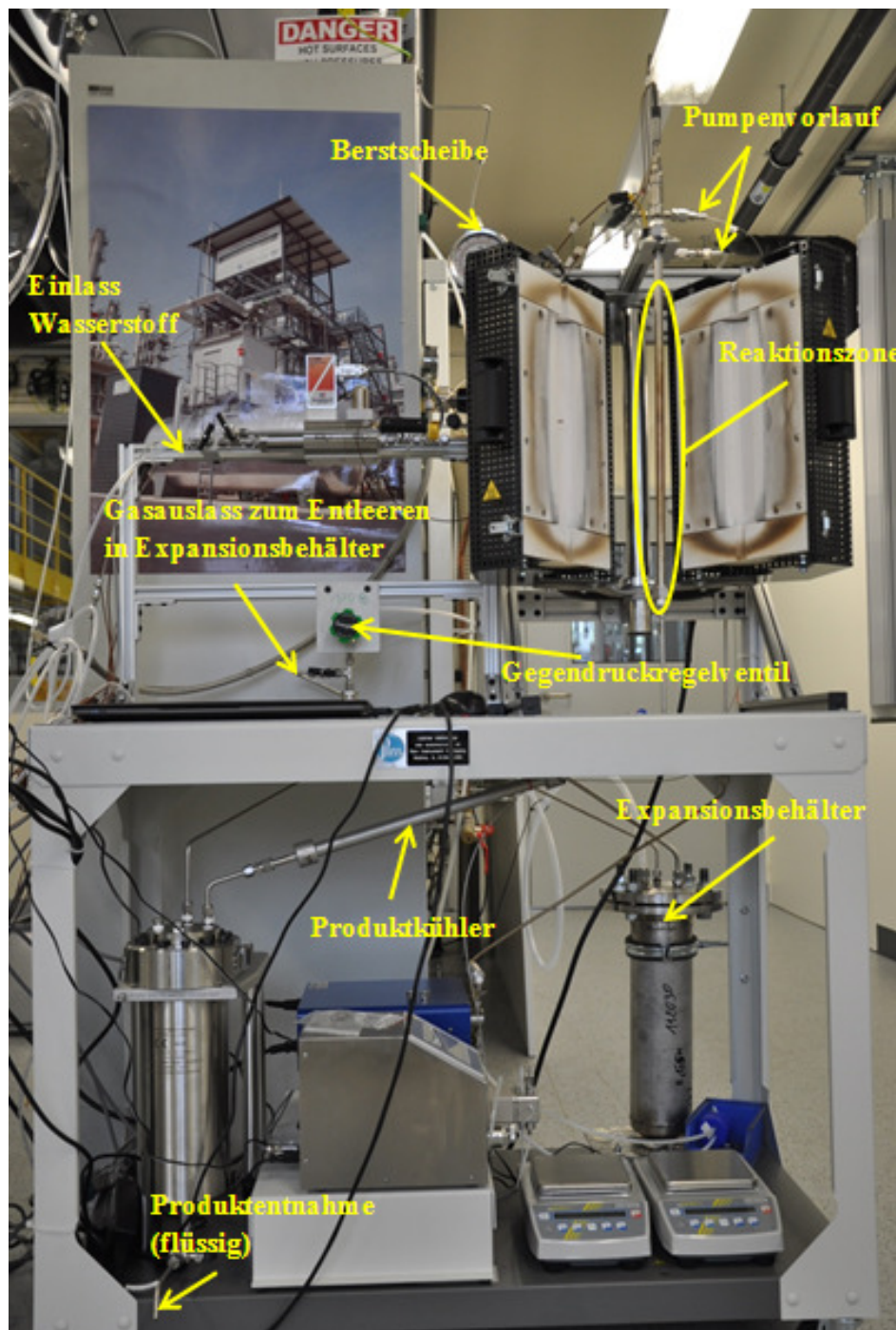


Abbildung 8: Versuchsanlage im Labor des ICVT

In Abbildung 8 ist die Anlage vor der Inbetriebnahme zu sehen. Der Heizmantel des Reaktors ist geöffnet und man erkennt die Anlassfarben am Reaktorrohr in der Heizzone. Durch die Isolierung des Heizmantels ist ein Thermoelement geführt, dieses misst die Temperatur an der Reaktorauswand.

Rechts unten, hinter den Waagen befindet sich der im Rahmen dieser Arbeit erstellte Expansionsbehälter zur Berstscheibenentleerung, der mit der Absaugung im Labor verbunden ist. Der Gasauslass zum Entleeren der Anlage ist ebenfalls über den Expansionsbehälter geführt.

Der Wasserstoffeinlass ist über zwei Vordruckregler mit einer Wasserstoffflasche im Gasschrank (links hinter der Anlage) verbunden. Über das Hauptventil der Anlage wird Wasserstoff bis zum Massenflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst geleitet. Parallel zum MFC verläuft eine zweite Leitung mit einem Ventil. Dieses dient zum schnellen Befüllen der Anlage bis kurz unter den Betriebsdruck (purgen), da der MFC nur für einen maximalen Durchfluss von 40 mln/min konzipiert ist.

Nach dem MFC befindet sich ein Rückschlagventil um einen Rückfluss bei einer Fehlfunktion im Reaktor zu verhindern, daran angeschlossen sind ein Manometer und eine digitale Druckerfassung für die Prozessregelung.

Nach dem Manometer ist eine Berstscheibe angebracht, die für einen Berstdruck von 206,86 bar bei 22 °C ausgelegt ist. Diese entleert in den Expansionsbehälter. Die Verrohrung nach dem Manometer führt in den Rohrreaktor. Vor dem Eintritt in den Reaktor trifft der Gasstrom über ein T-Stück auf den Pumpenvorlauf, der über eine 1/16 Zoll Kapillare eingepumpt wird.

Die Versorgung der Pumpen mit Edukt erfolgt über 1/8 Zoll Schläuche, diese sind über spezielle SaftyCaps von S.C.A.T. mit Schottflaschen verbunden. Diese verhindern die Geruchsbelästigungen durch austretende Gase. Am Ende der Pumpenvorlaufleitung, beim Übergang auf die Kapillare befinden sich Rückschlagventile, um den Rückfluss von Gas in die Vorlaufleitungen zu verhindern.

An der Oberseite des Reaktorkopfes befindet sich ein weiteres T-Stück, durch das ein Thermoelement eingebracht ist, welches die Temperatur im Reaktor an drei Stellen misst.

Nach der Reaktionszone gelangen die Reaktionsprodukte über einen Kühler in den Produktaufnahmebehälter, dieser hat ein Fassungsvermögen von 1900 ml und dient als Gas-Flüssigseparator. An der Oberseite wird das Abgas der Anlage über das Gegendruckregelventil in die Laborabsaugung geleitet. Zur schnellen Gasentleerung des Systems wird das Ventil unterhalb des Gegendruckregelventils verwendet. Das abgeleitete Gas gelangt dann über den Expansionsbehälter in die Absaugung.

Die Entnahme der flüssigen Produktphasen erfolgt über das Auslassventil an der Unterseite des Produktbehälters.

Die Temperaturregelung sowie die Regelung des MFC des Systems erfolgen durch den „4871 Process Controller“ von Parr. Dabei kann die Regelgröße selbst zur Temperaturregelung aus den vier Temperaturmessstellen gewählt werden. Das Heizsystem ist gesichert durch den „4875 Power Controller“, dieser zeigt Heiz- und Kühlvorgänge durch blinkende LEDs. Außerdem befindet sich eine mechanische Sicherung neben den LEDs, durch welche die Heizung komplett leistungsfrei wird.

2.1 Verwendete Einsatzstoffe

Zur Durchführung des Übernahmetests wurde Wasserstoff und Diesel verwendet. Wasserstoff wird aus einem 300 bar Gassystem im Labor entnommen. Der Diesel wird aus einer Schottflasche mit belüftetem Deckel mit den Pumpen der Versuchsanlage zugeführt.

Bei der Inbetriebnahme kamen Wasserstoff, ein mit einem Gewichtsanteil von 35 % DTBDS versetzter Diesel und ein mit 150 ppm Schwefel versetztes PYO zum Einsatz. Der verwendete Diesel ist ein Dieselmotorkraftstoff nach EN 590.

Vor der Inbetriebnahme mit Wasserstoff und PYO wird die Dichtheit der Anlage mit Stickstoff überprüft und gleichzeitig das System inertisiert. Stickstoff steht im Labor über eine permanente Leitung an der Decke zur Verfügung.

Tabelle 4: Einsatzstoff – Pyrolyseöl

Versuchsnummer	Bezeichnung	Eigenschaft	Wert	Einheit
H21 Berechnete Durchschnittswerte 5 Messpunkte	PYO1	Wassergewichtsanteil	58,86	%
		Dichte	1,092	g/ml
Elementarzusammensetzung in Massenanteilen				
		Kohlenstoff	21,48	%
		Wasserstoff	9,45	%
		Stickstoff	0,47	%
		Rest	68,60	%

Die Analyse des PYO wurde in der BDI in Grambach durchgeführt. Der „Rest“ in Tabelle 4 bezeichnet die Differenz auf 100 % und enthält die nicht erfassbaren Komponenten. Es wird angenommen, dass es sich dabei hauptsächlich um Sauerstoff handelt.

Tabelle 5: DTBDS 97% Lösung [20]

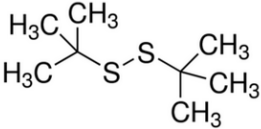
CAS Nummer	110-06-5
Strukturformel	
Molekulargewicht	178.36 g/mol
Dichte 25°C	0.923 g/ml

Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften und Strukturformel des zum Sulfidieren verwendeten DTBDS.

2.2 Verwendete Messgeräte und Analysemethoden

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

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

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Messprinzipien der jeweiligen Analysemethode kurz erklärt.

2.2.1 Dichte- und Viskositätsmessung

Die Dichte und die Viskosität der Proben wurden mit einem *AntonPaar SVM 3000* Viskometer bestimmt. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt in einem U-Rohr Viskosimeter. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 9 gezeigt. Es besteht aus einem U-Rohr, das mit der zu analysierenden Probe befüllt wird, und einem Referenzrohr, das mit einem Referenzfluid mit bestimmter Dichte gefüllt ist. Beide Rohre werden über

einen Erregerverstärker in Schwingung versetzt. Die mit Gleichung (13) zu berechnende Dichte ergibt sich dabei mit Gleichung (11) aus den jeweiligen Kreisfrequenzen, die mit Gleichung (12) für die beiden Rohre unter Kompensation der Temperaturänderungen und der Alterung des Messschwingers ermittelbar sind. [21]

$$Q^2 = \frac{\omega_{ref}^2}{\omega_{Probe}^2} = \frac{C_{ref}}{C_{Probe}} \cdot \frac{m_{ref}}{M + \rho \cdot V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta)} \quad (11)$$

$$\text{mit } \omega_i^2 = \frac{c_i f(\vartheta, t)}{m_i} \quad (12)$$

wobei:

A	Konstante
B	Konstante
C _i	Federkonstante des Schwingers <i>i</i>
M	Masse des leeren Messrohres
m _i	Masse des Messrohres gefüllt mit dem Fluid <i>i</i>
Q	Quotient der Kreisfrequenzen
t	Zeit
V	Volumen des Messrohres
α	Ausdehnungskoeffizient des Messschwingermaterials
ϑ	Messtemperatur
ρ	Dichte der Probe
ω _i	Kreisfrequenz des Rohres <i>i</i>
<i>ref</i>	Referenzfluid
<i>Probe</i>	Probe

Durch Vereinfachung der Gleichung (11) mit Hilfe der Konstanten A und B lässt sich daraus die Dichte der gemessenen Probe ausdrücken, siehe Gleichung (13) und (14).

$$\rho = \frac{A \cdot Q^2 - M}{B} \quad (13)$$

$$\text{mit } A = \frac{C_{ref} \cdot m_{ref}}{C_{Probe}} \text{ und } B = V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta) \quad (14)$$

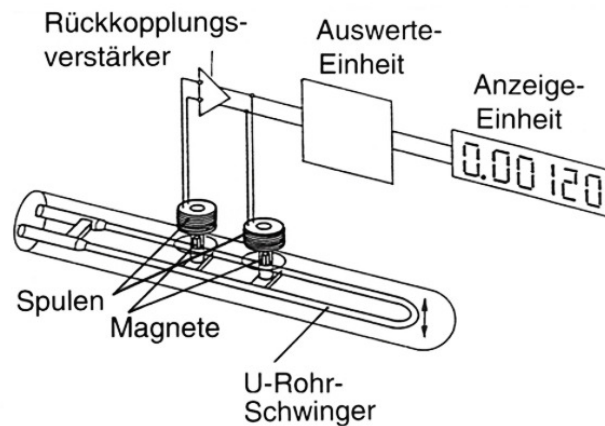


Abbildung 9: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [22]

Zur Ermittlung der dynamischen Viskosität wird das Stabinger Messprinzip angewendet. Dieses ist in Abbildung 10 dargestellt. Es wird ein sich in der Probenflüssigkeit befindlicher leichter magnetischer Rotor, durch die Zähigkeit (viskose Kräfte) der zu vermessenden, bewegten Flüssigkeit in Rotation versetzt. Die Bewegung der Flüssigkeit wird durch ein mit konstanter Drehzahl rotierendes Außenrohr induziert. Die sich einstellende Drehzahl des Rotors wird mit einer Hallsonde ermittelt. Diese nutzt den Hall-Effekt und detektiert damit die Winkelposition des magnetischen Rotors. Das ermöglicht die Berechnung der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit. [23]

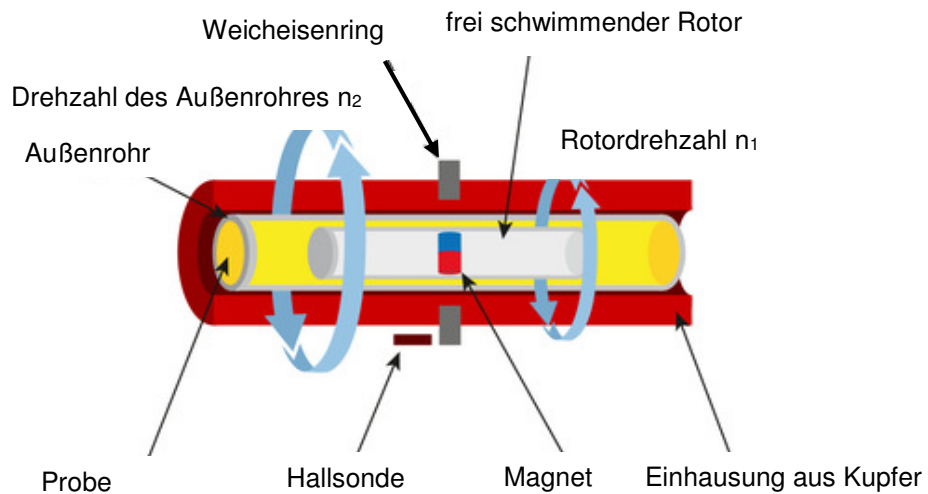


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Stabinger Viskometer™ [24]

Die kinematische Viskosität wird aus der Dichte und der dynamischen Viskosität nach Gleichung (15) berechnet.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (15)$$

2.2.2 Flüssigphasenchromatographie mit GPC

Zur Bestimmung der Molekülgrößenverteilung wird Gelpermeationschromatographie (GPC) angewendet. Diese ist eine Form der Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography (SEC)), bei der als mobile Phase ein organisches Lösungsmittel verwendet wird. [25]

In der Trennsäule befindet sich eine stationäre Phase aus porösem Divinylbenzol (DVB) Polystyrol Copolymer, die von einer mobilen Phase, Tetrahydrofuran (THF), bedeckt ist. Die Probe wird über die mobile Phase in die Säule eingebracht und durch die Säule bewegt. Die Trennung in der Säule erfolgt nach der Molekülgröße. Kleinere Moleküle gelangen bei der Durchwanderung der Säule eher in die Poren des DVB-Polystyrol Copolymers, werden darin festgehalten und weisen daher eine höhere Verweilzeit auf. Größere Moleküle gelangen hingegen nicht in die Poren und haben eine kürzere Verweilzeit in der Säule. [26]

Zur Bestimmung der Moleküle nach der Verweilzeit müssen zunächst Standardproben aus bekannten Komponenten mit unterschiedlichen Konzentrationen in der Säule getrennt werden. Diese Art der Kalibrierung wird als externe Standardmethode bezeichnet. Aus dem Elutionsverhalten der Moleküle der Standardprobe kann auf die unbekanntes Moleküle der Probe geschlossen werden. Die Detektion der getrennten Moleküle am Ende der Säule erfolgt über einen Lichtbrechungsindexdetektor (Refractive Index Detector (RID)). [25] Das GPC im Labor des ICVT ist nur auf die Molekülgröße kalibriert. Deshalb ist nur eine qualitative Auswertung möglich.

Tabelle 6: GPC Systemkomponenten

1	Entgasungseinheit	Shimadzu	DGU-20A 3R prominence degassing unit
2	HPLC Pumpe	Merck Hitachi	L-6000A
3	Autosampler	Merck Hitachi	AS-2000A
4	Vorsäule	PSS	SDV 5 µm 8x50 mm S/N 2090723
5.1	Säule	PSS	SDV 1000 Å 5 µm 8x300 mm S/N 2090401
5.2	Säule	PSS	SDV 1000 Å 5 µm 8x300 mm S/N 2090402
6	Brechungsindexdetektor	Shimadzu	RID-10A refractive index detector

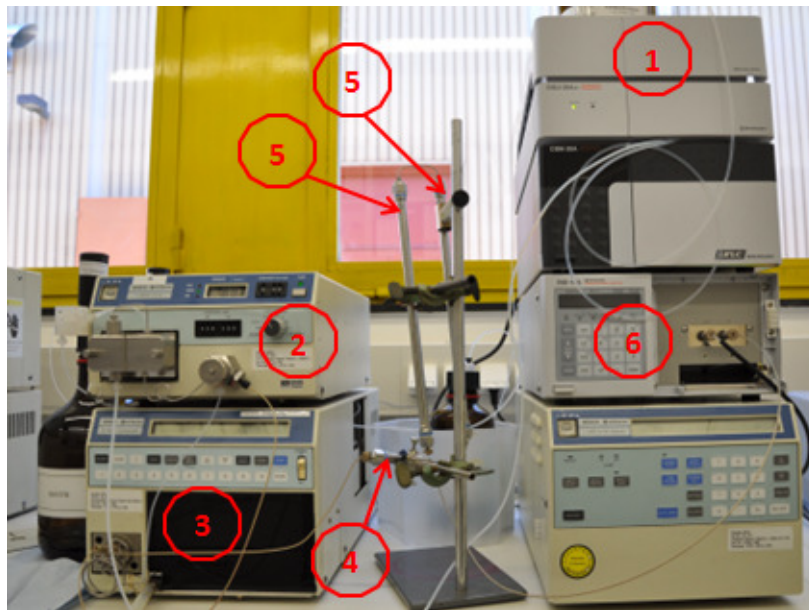


Abbildung 11: GPC System im Labor

In Abbildung 11 ist das GPC System im Labor des ICVT gezeigt. Die Systemkomponenten aus Tabelle 6 sind den Positionen zugeordnet.

2.2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung ist die Kopplung eines Gaschromatographen (GC) mit einem Massenspektrometer (MS). Dabei dient der Gaschromatograph zur Auftrennung des zu untersuchenden Stoffgemisches und das Massenspektrometer zur Identifizierung und gegebenenfalls auch Quantifizierung der einzelnen Komponenten. Bei den meisten moderneren Gaschromatographen kommen 15 bis 100 m lange Quarzglas-Trennsäulen zum Einsatz. Als stationäre Phasen kommen je nach Säulentyp unterschiedliche Substanzen zum Einsatz.

Die Säulen werden im temperierbaren Ofenraum von inerten Trägergasen wie z. B. Stickstoff oder Helium als mobile Phase durchströmt. In diesen Gasstrom wird über den beheizbaren Injektor oder Einspritzblock das verdampfte Stoffgemisch injiziert. Jede Komponente des Stoffgemisches hat durch ihre physiko-chemischen Eigenschaften eine charakteristische Mobilität in der Trennsäule, die unter anderem vom Verteilungskoeffizienten zwischen stationärer und mobiler Phase bestimmt wird. So können auch sehr komplexe Stoffgemische in ihre Komponenten aufgetrennt werden. Bei nicht trennbaren Stoffen spricht man von kritischen Paaren. Bei der Gaschromatographie können nur verdampfbare Substanzen mit relativ geringer Molekülmasse (< 1000 u) untersucht werden.

Nach Durchlaufen der GC werden die getrennten Stoffe ionisiert. Zur Ionisierung der Substanzen in der Ionenquelle wird meist die EI (electron impact – Elektronenstoß-

ionisation), aber auch die CI (chemische Ionisation) genutzt. Durch die Ionisierung werden die Moleküle der Einzelsubstanz entweder zertrümmert (EI) oder protoniert (CI). Aus den Massenzahlen des Molpeaks (=Peak des intakten Moleküls) (CI), charakteristischer Bruchstücke (EI) und eventuell vorhandenen Isotopenmustern, kann auf die Struktur-/ und Summenformel der Substanz geschlossen werden.

Da heute in der Regel Kapillar-GC-Säulen mit geringem Trägergasfluss verwendet werden, die das erforderliche Vakuum im Massenspektrometer nicht stören, werden die Geräte meist über eine beheizte „Transfer-Line“ direkt gekoppelt.

Zur Aufnahme der Massenspektren kommen typischerweise Ionenfallen- oder Quadrupol-Analysatoren zum Einsatz. [27] Im Massenanalysator werden Ionen anhand von massenbezogenen Eigenschaften getrennt. Nachdem die Ionen getrennt sind, gelangen sie in den Detektor. Dieser verstärkt das Signal und leitet es an den PC weiter. Vom PC aus wird das GC-MS gesteuert, überwacht und aufgezeichnet.

Anhand von Kalibrationsmolekülen 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 gemessenen Peaks werden mit der bekannten Konzentration, Kurven zur Berechnung der Konzentration der einzelnen Moleküle gefittet. [16]

Das für die Analysen eingesetzte GC-MS System vom Hersteller Shimadzu besteht aus dem Gaschromatographen GC 2010, dem massenselektiven Detektor GCMS QP 2010 Plus und dem Autoinjektor AOC-5000. Die Säule ist eine VF-1701 MS mit 60 m Länge und einem Durchmesser von 0,25 mm bei einer Wandstärke von 0,25 μm . Die Proben werden vor der Analyse mit Tetrahydrofuran (THF) verdünnt. In Abbildung 12 ist das GC-MS System im Labor abgebildet.



Abbildung 12: GC-MS System im Labor

2.2.4 Mikro GC

Ein Mikro GC Agilent 3000 A wurde zur Analyse des Abgases, das während der HDO entsteht, verwendet. Durch die Kenntnis der Gaszusammensetzung inklusive der Gasmenge soll die Massenbilanz geschlossen werden.

Die Bestimmung der Komponenten in der Gasprobe wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt. Dazu wird der Probengasstrom vermengt mit einem Trägergasstrom – meist Helium – mit einem reinen Trägergasstrom verglichen. Die beiden Gasströme werden über Glühdrähte geleitet. Diese erhitzen sich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten unterschiedlich, was zu unterschiedlichen Widerständen führt. Über eine Wheatstonesche Messbrücke sind die Glühdrähte miteinander verschaltet (siehe Abbildung 13). Eine Widerstands-Temperaturänderung führt somit zu einem Signal, das proportional der Konzentration der Probenkomponenten ist. [28]

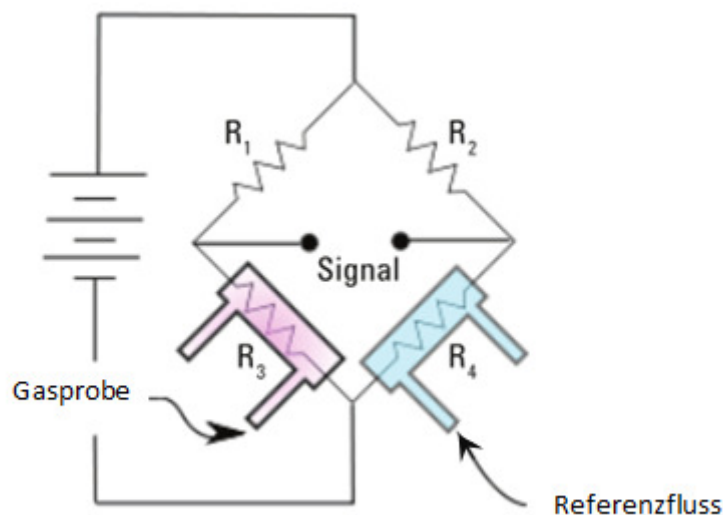


Abbildung 13: Wheatstonesche Messbrücke zur Signalerfassung beim Mikro GC

Das eingesetzte Mikro GC hat zwei Säulen, die von unterschiedlichen Trägergasen durchströmt werden:

1. Molsiebsäule, diese trennt nach Molmassen und wird von Argon durchströmt
2. Kapillarsäule (PLOT U), diese trennt nach der Polarität und wird von Helium durchströmt

3 Aufgaben

Um die Ausbeute an Bio-Kraftstoff in der BPR zu erhöhen, ist die Aufwertung des PYO nötig. Hydrodeoxygenierung ermöglicht das Upgrading von polarem Pyrolyseöl aus der Flüssigphasenpyrolyse, wodurch Treibstoffqualität hinsichtlich Brennwert, Sauerstoffgehalt, Wasseranteil und elementarer Zusammensetzung entsprechend der Treibstoffnormen erreicht wird. Durch einen kontinuierlichen, katalytischen HDO-Prozess soll dieses Upgrading gelingen.

3.1 Aufgabenstellung Inbetriebnahme und Hochfahren

In dieser Arbeit besteht die Aufgabe grundsätzlich darin, einen kontinuierlichen HDO-Versuchsreaktor bei 121 bar und 400 °C in Betrieb zu nehmen. Das Ziel dabei ist, ein Upgrading des PYO durchzuführen und dabei einen flüssigen Energieträger zu erzeugen, der treibstoffähnliche Eigenschaften aufweist.

Um den Betrieb der Anlage zu ermöglichen, musste diese nach ihrer Installation im Labor adaptiert werden. Anschließend wurde durch das erste Hochfahren der Anlage mit der Inbetriebnahme begonnen. Diese erstreckt sich von der Übernahme der Anlage von der Firma Parr bis hin zu ersten Langzeit-HDO-Versuchen.

In den folgenden Kapiteln werden die behandelten Aufgabenstellungen vorgestellt.

3.2 Adaption der Anlage

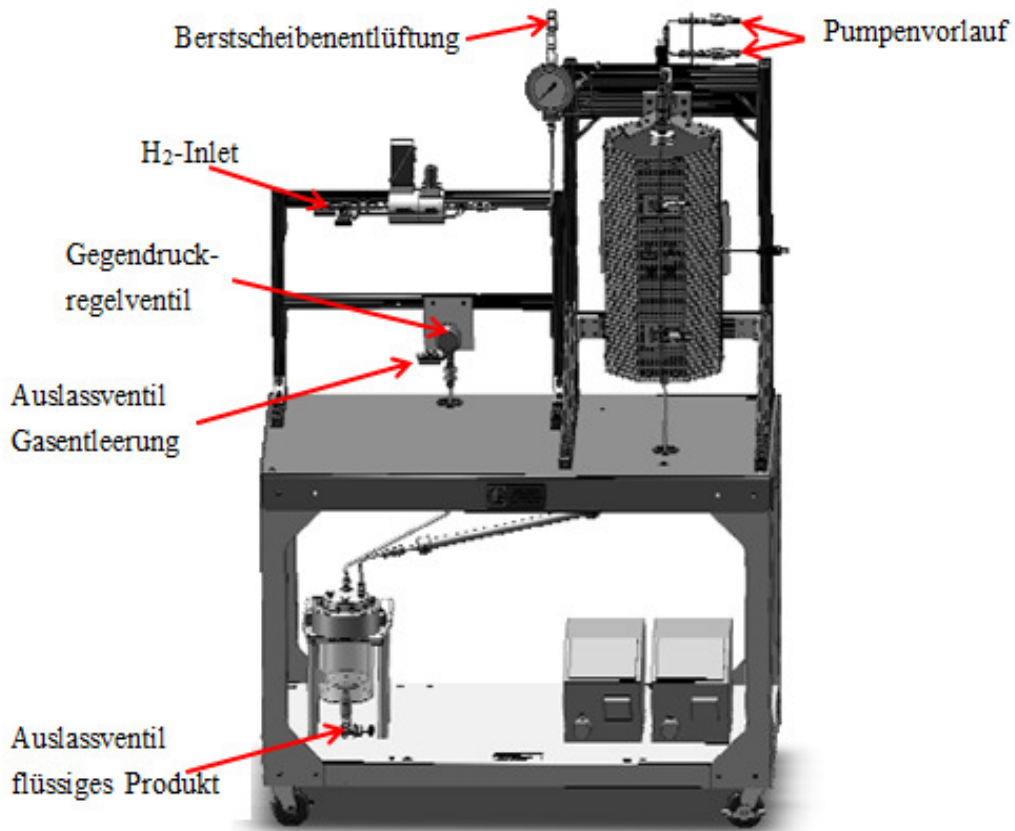


Abbildung 14: 3D-Zeichnung der Anlage von Parr

Abbildung 14 zeigt die 3D-Zusammenstellungszeichnung der von der Firma Parr gelieferten Anlage. Darin sind die Rohre der Pumpen zu den jeweiligen Einlässen nicht eingezeichnet, diese wurden vor Ort im Labor von Mitarbeitern der Firma Parr installiert.

Die Wasserstoffversorgung der Anlage im Labor wurde von der Firma Pock und Schöber hergestellt.

Die Anlage wurde ohne einen Behälter zum Auffangen von Gasen, Flüssigkeiten und eventuell Katalysatorpartikeln, die beim Ansprechen der Berstscheibe abgeführt werden, bestellt und ausgeliefert.

Die folgenden Aufgaben wurden erledigt:

1. Konzipieren und herstellen einer geeigneten Vorrichtung, die beim Ansprechen der Berstscheibe die austretenden Komponenten (fest, flüssig, gasförmig) aufnimmt. Dabei muss auf die Betriebsbedingungen von 400 °C und 207 bar (Berstdruck) geachtet werden. Mit dieser Vorrichtung soll auch die Gasentleerung des Reaktors beim Ablassen erfolgen, um nicht über das Gegen-

druckregelventil entleeren zu müssen (Auslassventil Gasentleerung in Abbildung 14).

2. Auswahl und Anschaffung geeigneter Waagen zur Erfassung der dem Reaktor zugeführten Menge an Pyrolyseöl. Es soll dabei eine Genauigkeit von 0,01 g erfassbar sein.

Im Zuge der Versuche stellte sich heraus, dass ein zweiter Produktbehälter installiert werden musste, um die Verunreinigungen durch das Sulfidieren und den instationären Betrieb zu minimieren.

Es wurde daher ein zweiter kleinerer Produktbehälter bei der Firma Parr bestellt und vor Ort montiert. Dabei wurden Ventile verbaut, wodurch beide Behälter separat vom System Abgetrennt werden können. Der neue (kleinere) Produktbehälter hat ein Volumen von 600 ml und dient zur Aufnahme der im stationären Betrieb erzeugten Produkte.

3.3 Inbetriebnahme der Anlage

Die Einschulung in die Bedienung der Anlage und die mitgelieferte Software (SpecView) erfolgte durch Mitarbeiter der Firma Parr. Anschließend wurde die Anlage auf Druck, Temperatur und Dichtheit sowie die Funktion des MFCs und der Pumpen unter Wasserstoffgasfluss und Dieselfluss geprüft.

Bevor die Anlage mit Wasserstoff betrieben wird, muss sie mit Stickstoff inertisiert werden. Das erfolgt über die im Labor installierte Versorgung.

Die Inbetriebnahme wurde mit Katalysatorbett durchgeführt. Dafür wurde der Versuchsreaktor mit Katalysatorpartikeln befüllt. Im nächsten Schritt wurde ein Versuch durchgeführt, um das Gegendruckventil einzustellen. Dabei wurde, unter Wasserstoffgasfluss, Diesel durch die Anlage gepumpt und die Temperatur auf 100 °C im Reaktor geregelt.

3.4 Sulfidieren des Katalysators

Zur Sulfidierung wurden die nötigen Betriebspunkte angefahren. Dazu wurde der mit Katalysator befüllte Reaktor unter Wasserstoffgas- und Sulfidierungsmediumfluss auf 150 °C erhitzt. Anschließend erfolgte eine Temperaturerhöhung von 150 auf 350 °C über drei Stunden bei durchgehendem H₂- und Sulfidierungsmediumfluss – Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) mit einem Massenanteil von 35 % in Diesel. Diesel wurde nur bei der ersten Sulfidierung verwendet. Bei späteren Versuchen wurde Dekan (techn.

rein) verwendet. Abschließend wurde die Temperatur auf 400 °C erhöht und für fünf Stunden gehalten. Damit sollte die Sulfidisierung abgeschlossen sein.

3.5 Hydrodeoxygenierungsversuche (HDO)

Bei der ersten Hydrodeoxygenierung in der Anlage konnte zum ersten Mal erfolgreich das polare Pyrolyseöl in biogene Treibstoffe umgewandelt werden.

In den später durchgeführten Versuchen mit längerer Versuchsdauer und durchgeführten Verbesserungen an der Anlage, konnte die Produktqualität hinsichtlich Reinheit verbessert werden. Es wurde dabei deutlich, dass die Katalysatoraktivität stark von den Versuchsbedingungen – insbesondere vom Wasserstoffgasüberschuss – abhängig ist.

3.6 Einhausung der Anlage

Um die Geruchsbelastung bei der Probennahme bzw. Produktentnahme im Labor zu minimieren, wurde eine Einhausung für die Anlage konstruiert und bei der Firma Haberkorn in Auftrag gegeben.

4 Durchführung der Aufgaben

Die im Rahmen dieser Masterarbeit gestellten Aufgaben, wie unter Kapitel 3 beschrieben, konnten erfolgreich durchgeführt werden. In den folgenden Kapiteln werden deren Durchführung sowie die Ergebnisse daraus gezeigt.

4.1 Entwurf des Expansionsbehälters

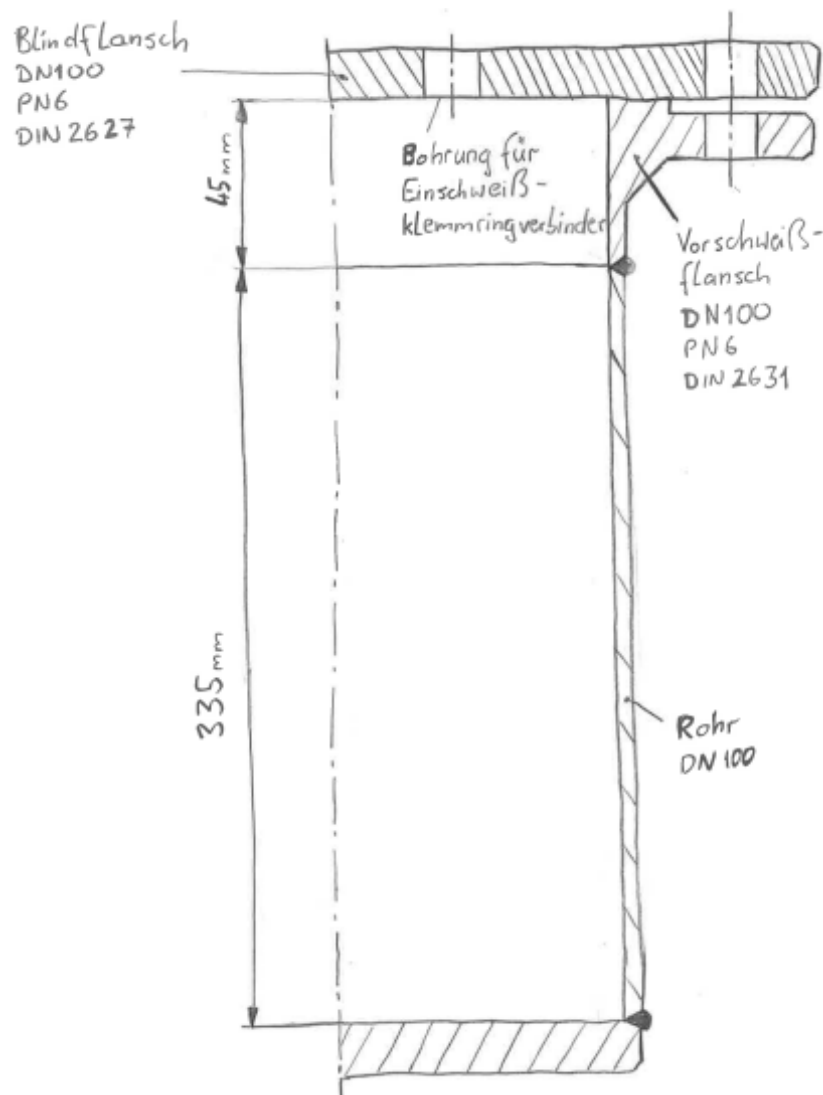


Abbildung 15: Entwurfsskizze des Expansionsbehälters

Die grundsätzliche Form des Behälters war von Beginn an als einfaches Rohr gedacht, das an beiden Seiten abgeschlossen wird und an der Oberseite geöffnet werden kann. Es führen drei Anschlüsse in den Behälter, diese sind auf einem Lochkreis mit 170 mm Durchmesser angebracht. Zwei Anschlüsse sind Einlässe und einer ein Auslass. Der Einlass für die Berstscheibenentlüftung hat einen Durchmesser von 3/8 Zoll, der für das

Ablassen der Anlage $\frac{1}{4}$ Zoll. Der Auslass, ist mit der Laborabsaugung verbunden und wird aus sicherheitstechnischen Gründen größer als die Einlässe, mit einem Durchmesser von $\frac{1}{2}$ Zoll ausgeführt.

Die gewählten Abmessungen des Behälters folgen aus der Berechnung der isentropen Expansion des maximalen Reaktorvolumens – siehe Kapitel 4.2.

Ausgeführt ist der Behälter als Rohrstück mit einer Länge von 335 mm und einem Innendurchmesser von 100 mm bei einer Wandstärke von 3 mm. Daran wurden an der Unterseite eine Rohrkappe DIN 2617 mit DN100, sowie an der Oberseite ein Vorscheißflansch DIN2631 DN100 PN6 dicht angeschweißt. Als öffentlicher Verschluss dient ein Blindflansch DIN2627 DN100 PN6, an den die Anschlüsse als Einschweißklemmring-Verbindungen geschweißt wurden. Die Flansche sind aus Edelstahl der Werkstoffnummer 1.4306 und das Rohrstück aus 1.4301. Es handelt sich dabei um austenitische, gut schweißbare, hochlegierte Edelstähle.



Abbildung 16: Expansionsbehälter Zusammenstellung

In Abbildung 16 ist der vollständige Expansionsbehälter, so wie er später gefertigt wurde, gezeigt.

4.2 Auslegung des Expansionsbehälters

Die Berechnung der Behältergröße erfolgte über das benötigte Volumen von Wasserstoff bei einer isentropen Expansion. Die Annahme einer isentropen Expansion wird getroffen, weil die Entleerung bei einem Durchbruch der Berstscheibe sehr schnell geschieht. Dadurch kann Näherungsweise von adiabaten Bedingungen ausgegangen werden.

Isentrope Expansion wird in einer abgewandelten Form der Zustandsgleichung des Idealgases berechnet, diese wird dabei um den Isentropenexponent erweitert. Dieser Exponent kann für Wasserstoff bei Normalbedingungen mit 1,4 angenommen werden, oder lässt sich über das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck (c_p) zur spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen (c_v) bestimmen. Dabei wird über einen Polynomansatz die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck bestimmt.

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (16)$$

Die Konstanten a, b, c, d sind stoffspezifisch und wurden den Studienblättern aus CTI aus der Tabelle auf Seite 17 entnommen. [29]

c_v wird in Gleichung (17) berechnet:

$$c_v = c_p - R \quad (17)$$

Aus Gleichung (18) folgt der Isentropenexponent:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (18)$$

Mit den durch die Gleichungen (16) bis (18) erhaltenen Werten kann das Expansionsvolumen mit Gleichung (19) berechnet werden.

$$P_2 = P_1 \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa \quad (19)$$

Tabelle 7: Berechnung des Expansionsvolumens

Eingangsdaten	Wert	Einheit
Reaktorvolumen V1	40	ml
Berstdruck P1	207	bar
Auslegungstemperatur T1	293,15	K
Expansionsbehälterdruck P2	1	bar
Parameter aus Stbl. CTI	Wert	Einheit
a	27,124	
b	0,009267	
c	-0,000013799	
d	$7,64 \cdot 10^{-9}$	
Ergebnisse	Wert	Einheit
c_p	28,85	J/(mol K)
c_v	20,53	J/(mol K)
κ	1,405	
Expansionsvolumen	1780	ml

Die Berechnung zeigt, dass die Annahme von 1,4 für den Isentropenexponent bei Standardbedingungen zulässig wäre.

Mit den durch die Anlagenspezifikation gegebenen Eingangsdaten und den gewählten Parametern ergibt sich ein Mindestvolumen von 1,78 Liter für den Expansionsbehälter.

Das Volumen des gefertigten Behälters beträgt 3,1 Liter, das entspricht dem 1,74-fachen benötigten Volumen. Es ist dabei noch zu bedenken, dass die bei der Berechnung ver-

wendeten 40 ml Reaktorvolumen dem Leervolumen der Anlage entsprechen, das heißt dieses Volumen wird im Betrieb niemals allein dem Wasserstoffgas zur Verfügung stehen, da noch das Katalysatorbett, das PYO und das Thermoelementschutzrohr einen Teil des Volumens einnehmen.

Eine Nachrechnung der Schweißnähte des Vorschweißflansches und der Rohrkappe am Umfang des Behälterkörpers mit einem Innendurchmesser von 100,8 mm zeigt, dass für die gewählte Druckstufe PN6 bereits Schweißnähte von 0,14 mm Dicke ausreichend sind. Der zulässige Spannungswert für den verwendeten Edelstahl X 2 CrNi 19-11 wurde von www.schweizer-fn.de entnommen. [30]

Tabelle 8: Berechnung der Schweißnahtdicke bei PN6

Parameter	Wert	Einheit
Nenndruckstufe PN6	6	bar
Innendurchmesser Vorschweißflansch	100,8	mm
zulässige Spannung	110	N/mm ²
Querschnittsfläche QS_{innen}	7980,15	mm ²
wirkende Kraft F	4788,09	N
erforderliche Schweißnahtfläche A_{weld}	43,53	mm ²
erforderliche Schweißnahtdicke s_{erf}	0,14	mm

Die Nachrechnung der erforderlichen Wandstärke für den Expansionsbehälter ergibt einen Mindestwert von 0,14 mm.

Tabelle 9: Nachrechnen der erforderlichen Rohrwandstärke

Parameter	Wert	Einheit
Nenndruckstufe PN6	6	bar
Innendurchmesser Rohr	100	mm
Wandstärke Rohr	3	mm
zulässige Spannung X 2 CrNi 19-11	210	N/mm ²
wirkende Radialspannung	0,6	N/mm ²
wirkende Tangentialspannung	10,00	N/mm ²
wirkende Axialspannung	4,85	N/mm ²
erforderliche Wandstärke	0,14	mm

Die ausgeführte Wandstärke hat laut Berechnung 20-fache Sicherheit. Aufgrund der Wandstärke des Vorschweißflansches wurden für das Rohrstück 3 mm gewählt.

4.3 Installation des Expansionsbehälters

Zur Montage des Expansionsbehälters wurde eine Plattform in der unteren Etage des Anlagentisches montiert. Dieser wird darauf befestigt und durch eine Manschette in Position gehalten.

Die Verlegung der Rohre wurde mit 3D-CAD geplant. Dazu wurde ein Schema der Anlage mit den Anschlusspunkten der realen Anlage konstruiert und die Rohre eingepasst. Das Biegen der Rohre erfolgte nach einer Anleitung von Swagelok. [31]

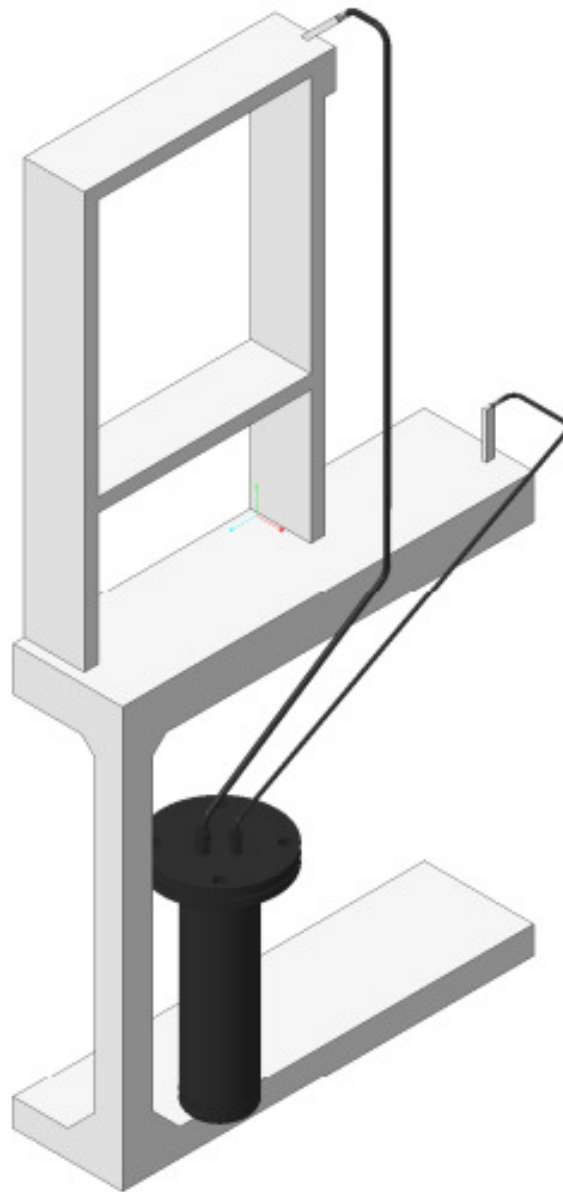


Abbildung 17: Anlagenschema inklusive Behälter und Rohre

Abbildung 17 zeigt die zur Ermittlung der Rohrlängen und Biegeradien erstellte Konstruktion. Nicht eingezeichnet ist die Verbindung zur Absaugung, da diese über einen PFA-Schlauch erfolgt.

4.4 Inbetriebnahme der Anlage

Die Inbetriebnahme erfolgte in fünf Schritten. Drei davon sind Versuche, die bis zur ersten HDO führen.

4.4.1 Befüllen des Reaktors mit Katalysator

Der erste Schritt zur Inbetriebnahme ist das Befüllen des Reaktors mit einem CoMo-Katalysator. Da dieser karzinogen ist, wird dies im Abzug durchgeführt. Der Katalysator wird zuerst gemahlen und anschließend gesiebt um eine Korngrößenfraktion zwischen 200 und 600 μm zu erhalten. Beim Befüllen, wird der Reaktor mit eingebautem Thermoelement vom Rest der Anlage getrennt. Dies ermöglicht eine Klemmringverschraubung am Ende der Heizzone und zwei Verschraubungen beim T-Stück des Reaktorkopfes. Beim T-Stück muss die Kapillare des Pumpenvorlaufes und die Gaszuleitung entfernt werden, diese sind in Abbildung 18 gezeigt.

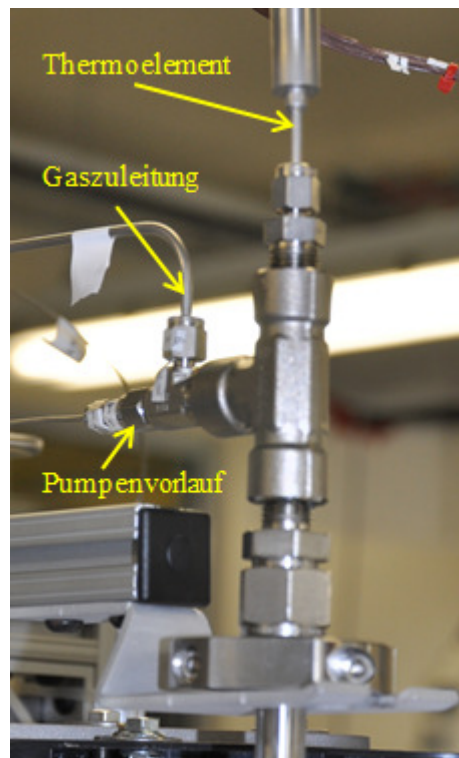


Abbildung 18: Reaktorkopf mit Anschlüssen

Der Reaktor wird kopfüber in die dazu zusammengestellte Befüllvorrichtung eingespannt und mithilfe eines Papiertrichters befüllt (Abbildung 20). Dabei wird durch Klopfen auf die Außenwand des Reaktors eine Verdichtung der Schüttung bewirkt, da das Stopfen mit einem geeigneten Röhrchen zu Beschädigungen der Katalysatorpartikel führen könnte. Beim Befüllen wird zuerst eine Schicht aus ungemahlene Katalysatorpartikeln ($> 2 \text{ mm}$), dann eine mit größeren ($> 600 \mu\text{m}$) gebildet (siehe Abbildung 20), um zu verhindern, dass feine Partikel beim T-Stück herausfallen. Anschließend wird das Reaktorrohr mit den 200 bis 600 μm Katalysatorpartikeln bis etwa einen Zentimeter unter das Reaktorende befüllt. Darüber wird wieder eine Schicht der grobkörnigeren Katalysatorpartikel eingefüllt und anschließend der Reaktor mit einem feinporigen, durch Laserzuschnitt genau auf 9,3 mm Durchmesser zugeschnittenen, Edelstahllochplättchens verschlossen (siehe Abbildung 19 und Abbildung 20).

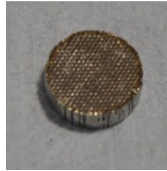


Abbildung 19: Verschlussplättchen mit 9300 μm Durchmesser



Abbildung 20: Verschlussplättchen in Reaktorende verbaut

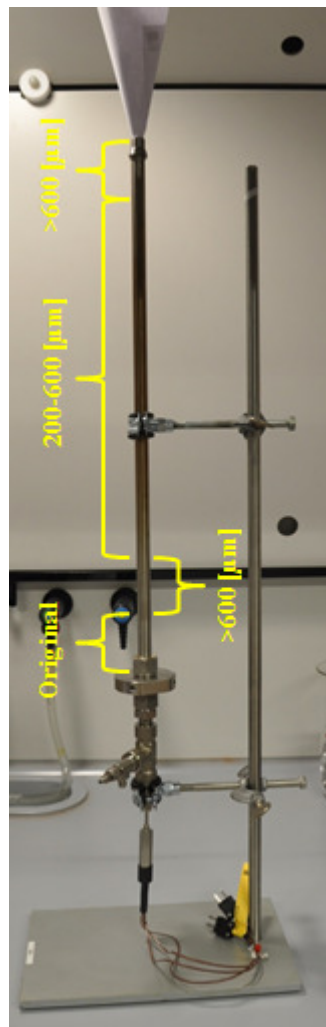


Abbildung 21: Befüllvorrichtung mit eingespanntem Reaktor und Trichter

Das Plättchen sitzt an der Durchmesserverjüngung der Klemmringverschraubung auf und hält das Katalysatorbett, nach dem Einbau des Reaktorrohres in die Anlage, in Position.

Tabelle 10: Einwaage Katalysator bei Inbetriebnahme (Versuch 2)

Fraktionen in Behältern			
Gewicht	vorher [g]	nachher [g]	Differenz [g]
Ungemahlen >2 mm	114,5	112	2,5
>600 μm	109,4	107,6	1,8
200-600 μm	174,9	156,6	18,3
		Σ	22,6
Gesamter Rohrreaktor			
Gewicht	vorher [g]	nachher [g]	Differenz [g]
	4281,5	4303,94	22,44

Die in Tabelle 10 berechnete Differenz zwischen der ermittelten Masse des befüllten Reaktors zu der aus den Behältern entsteht durch Anhaften von Partikeln am Trichter und durch Messungenauigkeiten beim Wiegen. Die ermittelten ca. 22 g dienen bei den Vorbereitungen für nachfolgende Sulfidierungsversuche als Anhaltspunkt, um das Befüllen des Reaktors zu erleichtern.

4.4.2 Inertisieren und erste Dichtheitsprüfung mit N₂

Nachdem die Klemmringverschraubungen am Kopf und Ende des Reaktors angezogen sind – die Position der Überwurfmutter sollte vor der Demontage gekennzeichnet werden [32] – wird die Dichtheit der Anlage mit Stickstoff überprüft.

Dazu wird beim H₂-Einlass Stickstoff mit einem 6 mm PFA-Schlauch (Laborversorgung von der Decke) angeschlossen. Bevor die N₂-Versorgung erfolgt, muss kontrolliert werden, ob das Hauptventil, das Purgeventil sowie das Auslassventil der Anlage geschlossen sind. Danach wird das Einlassventil und dann das Purgeventil der Anlage geöffnet. Auf die zu testenden Verbindungen wird Lecksuchspray aufgesprüht und auf Blasenbildung geachtet. Der N₂-Vordruck ist relativ gering im Vergleich zum Betriebsdruck, für die Inertisierung jedoch ausreichend.

Wenn die Verbindungen dicht sind, wird das Auslassventil zur Schnellentleerung geöffnet, anschließend die N₂-Versorgung (an der Decke im Labor) abgedreht, das Einlass und Purgeventil der Anlage und abschließend das Gasentleerungsventil geschlossen. Danach wird an den H₂-Inlet wieder die Wasserstoffleitung angeschlossen.

4.4.3 Dichtheitsprüfung mit H₂

Vor jedem Versuch wird die Dichtheit nach dem Inertisieren und der ersten Dichtheitsprüfung – mit Stickstoff bei 2 bar – mit Wasserstoff wiederholt. Dabei erfolgt die Prüfung beim angepeilten Versuchsdruck von 121 bar.

Es ist darauf zu achten, dass die Ein- und Auslassventile – wie in 4.4.2 gehabt – geschlossen sind.

Aufgrund der letzten Modifikationen an der Anlage, respektive den Produktbehältern, ist es möglich die Dichtheitsprobe effizienter zu gestalten. Es ist nur erforderlich Verbindungen auf Dichtheit zu prüfen, die auch zuvor geöffnet waren – zum Beispiel nur jene beim Reaktorrohr nach dem Befüllen mit Katalysator – und nicht generell alle Verbindungen. Dadurch ergibt sich ein Einsparungspotential an H₂, da die Produktbehälter im Zuge der Modifikationen eigene Einlassventile bekamen. Diese können zum Zwecke der Dichtheitsprüfung geschlossen werden. Dadurch werden nur das Reaktorvolumen sowie das der Zuleitung auf Überdruck gebracht. Dies spart im Falle einer Leckage 2500 ml H₂ bei 121 bar ein, da das Nachziehen der Klemmringverbindungen nur ohne anliegenden Überdruck erfolgen darf.

4.4.4 Einstellen des Gegendruckventils

Während des ersten Versuches wurde das Gegendruckregelventil auf 121 bar eingestellt.

Begonnen wurde mit einer Kontrolle ob alle Ventile der Anlage, auch das Gegendruckregelventil, geschlossen sind – d.h. das Gegendruckregelventil wurde auf Maximaldruck eingestellt. Anschließend wurde die Wasserstoffgasversorgung bis zum Hauptventil der Anlage hergestellt. Dazu wurde zuerst der – von der Flaschenseite aus betrachtet – zweite Vordruckregler auf der Hinterseite des Gasschranks abgedreht, anschließend das Flaschenventil der Gasflasche mit 220 bar Vordruck geöffnet und dann der Vordruck beim zweiten Regler auf 130 bar eingestellt. Dann wurde die Anlage mit 10 ml/min Diesel über die Pumpe versorgt. Danach wurde das Hauptventil der Anlage geöffnet und der Wasserstoffdruck auf 100 bar erhöht. Die Versorgung und Einstellung dieser 100 bar in der Anlage erfolgte dabei über das Purgeventil. Nachdem nochmals die Dichtheit aller Verbindungen sichergestellt wurde, konnte der Reaktordruck auf 130

bar erhöht werden. Anschließend wurde über das Gegendruckregelventil ein Druck von 121 bar eingestellt. Danach wurde der Volumenstrom Diesel auf 0,12 ml/min gedrosselt. Der nächste Schritt war, die Wasserstoffversorgung über den MFC zu regeln, dazu wurde das Purgeventil geschlossen und ein Volumenstrom von 40 mln/min eingestellt.

Als letzter Punkt wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht um etwaige Einflüsse auf das Verhalten der Anlage feststellen zu können. Nach einer Stunde bei 100 °C, ohne auffällige Druckerhöhungen oder anderes, wurde der Versuch beendet.

Beim Herunterfahren der Anlage wird zuerst der Heizer ausgeschaltet und gesichert – über „Pop Breaker“ in der Betriebssoftware –, die Isolierung geöffnet und erst bei einer Temperatur von unter 50 °C in der Reaktormitte die Pumpe und danach die Wasserstoffzufuhr abgeschaltet.

Es wurde bei diesem Versuch ein Verbrauch von 113,57 g Diesel ermittelt.

Die protokollierten Volumenströme, Temperatur- und Druckverläufe des Versuches sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 gezeigt.

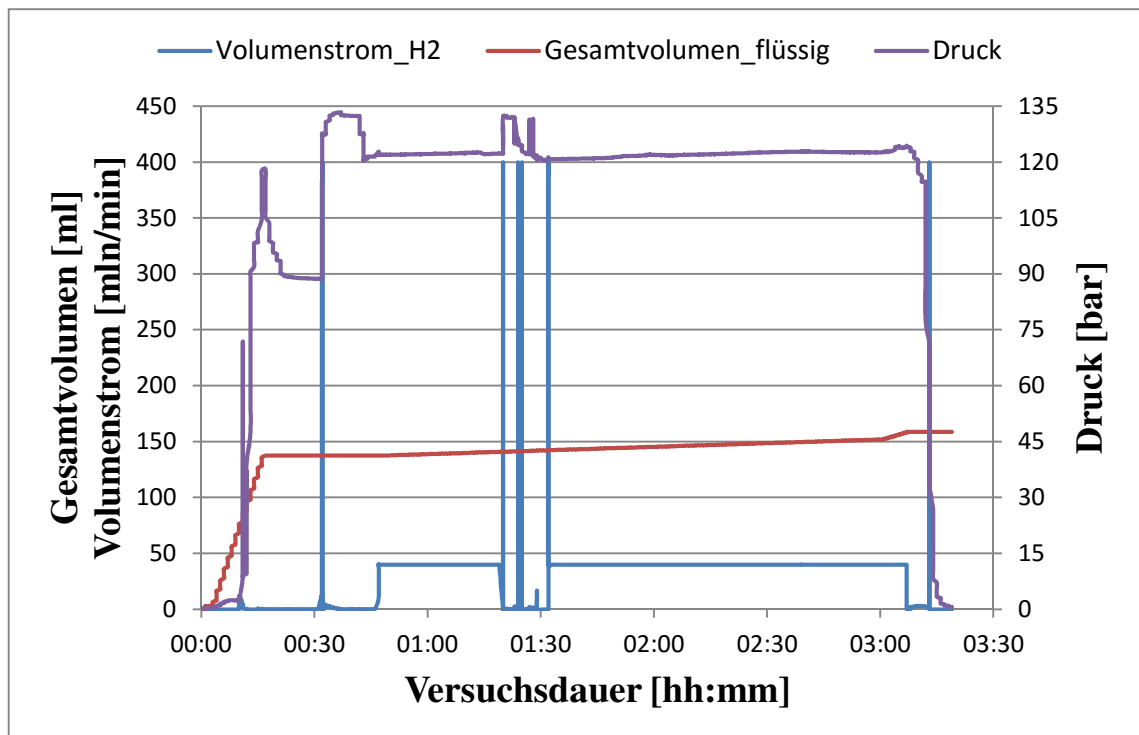


Abbildung 22: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versuch 1)

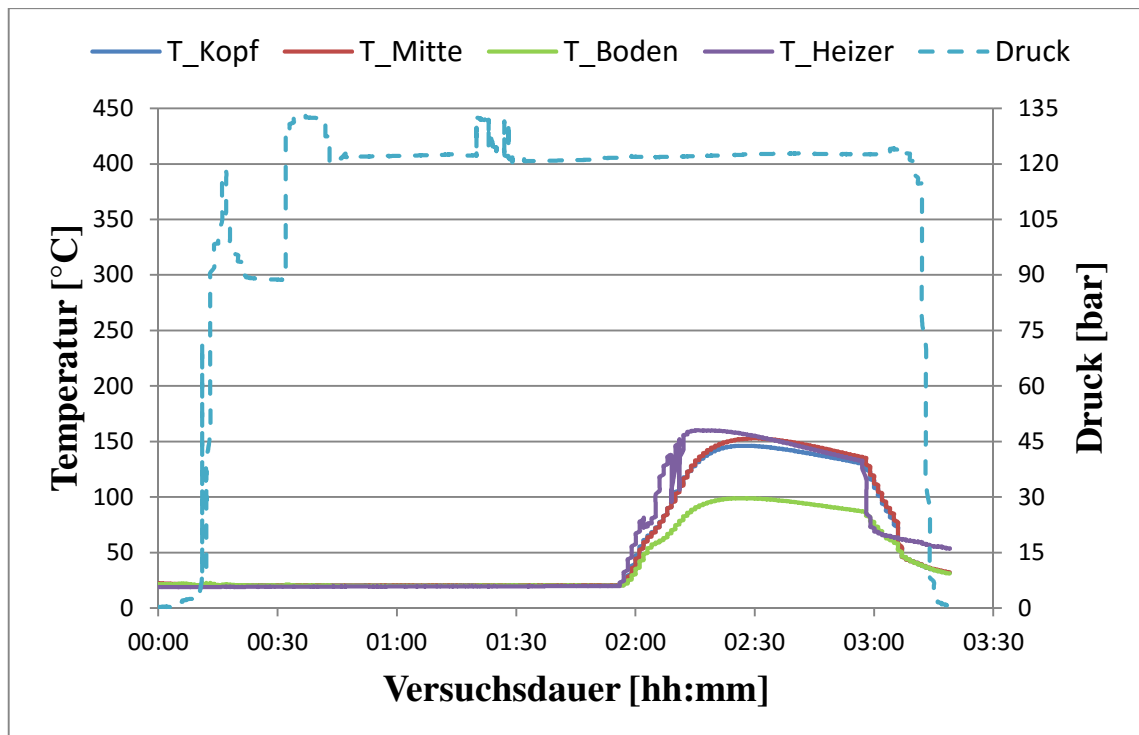


Abbildung 23: Temperatur-/ Druckprofil beim Einstellen des Gegendruckventils (Versuch 1)

Die in Abbildung 22 zu sehenden Peaks beim H_2 -Gasfluss entstehen durch falsche vom Regler übermittelte Werte, die manchmal beim „Reset“ des MFC auftreten, dabei wird kurz ein Wert von 399,8 mln/min statt 40 mln/min angezeigt. In den Abbildung 22 und Abbildung 23 sind die Druckschwankungen während des Einstellens des Gegendruckregelventils gut erkennbar.

4.4.5 Sulfidieren der Anlage

Zur Sulfidierung des Katalysators wurde ein Sulfidierungsagens aus einer Mischung aus 130,6 g Diesel und 70,19 g DTBDS hergestellt, dies entspricht annähernd dem vorgegebenen DTBDS Massenanteil von 35 % in Dekan. [13]

Das Befüllen der Anlage mit Wasserstoffgas über den MFC wäre zwar möglich, dauert jedoch sehr lange, da dieser auf maximal 40 mln/min eingestellt werden konnte. Deshalb erfolgte die Befüllung über den Bypass, mit Hilfe des Purgeventils. Dieses muss vorsichtig bedient werden, um den Druckstoß gering zu halten. Nach dem Erreichen von etwa 120 bar wurde das Purgeventil geschlossen und der Gasfluss des MFC auf 40 mln/min eingestellt. Damit wurde die kontinuierliche Versorgung der Anlage mit Wasserstoff sichergestellt. Der Druck pendelte sich bei 121,9 bar ein.

Als nächstes erfolgte die Befüllung der Anlage mit dem Sulfidierungsagens über die FINK-Pumpe. Dazu wurde ein Volumenstrom von 10 ml/min gefördert, bis es zu einem Druckanstieg in der Anlage kam (138 bar). Das tatsächlich geförderte Volumen konnte

dabei nicht ermittelt werden, da die Pumpe beim Anfahren entlüftet werden musste. Nach dem Druckanstieg wurde der Volumenstrom auf 3 ml/min reduziert, wobei der Druck dadurch auf 122,4 bar absank.

Als nächstes wurde mit der Erhöhung der Temperatur begonnen. Dazu wurde erst der benötigte Volumenstrom von 0,12 ml/min zur Sulfidisierung eingestellt und anschließend der Temperatursollwert in der Heizonenmitte auf 100 °C gesetzt. Im Anschluss wurde der Setpoint für die Temperatur auf 120 °C erhöht. Die zu erreichende Temperatur war 150 °C in der Mitte der Reaktionszone. Bei den gesetzten 120 °C wurde jedoch ein Überschwingen auf 169,2 °C erreicht. Deshalb wurde die Isolierung kurz geöffnet und der zu regelnde Wert auf die Heizertemperatur (T_{Heater}) umgestellt. Bei einer Vorgabe von 155 °C für den Regelwert konnte in der Reaktionszonenmitte 150 °C erreicht werden. Beim Erreichen der 150 °C wurde begonnen die in der Literatur beschriebene Temperaturrampe über drei Stunden auf 350 °C nachzustellen. Dazu wurde eine Temperaturerhöhung von 33,3 °C alle 30 Minuten vorgegeben.

Beim Erreichen von 215 °C in der Reaktormitte stieg die Temperatur unverhältnismäßig an. Dieser Vorgang war auch beim Erreichen von 215 °C im Reaktorkopf zu beobachten. Dies lässt auf eine exotherme Reaktion bei der Sulfidisierung schließen. Fraglich ist, ob dies die in Kapitel 1.4 erwähnte Hitzewelle nach der abgeschlossenen Befeuchtung ist.

Nachdem die Temperatur wieder gesunken war, konnte die Temperaturerhöhung fortgesetzt werden. Während der Temperaturerhöhungsphase wurden beim Regler einige Einstellungen bezüglich des Leistungsoutputs getestet, dabei stellte sich heraus, dass die Regelung besser funktioniert, wenn nach Erreichen der eingestellten Temperatur, der Heizer einmal aus- und sofort wieder eingeschaltet wird. Dadurch konnte das weite Überschwingen gedämpft werden. Außerdem war das Absenken des Heatermultiplierwertes auf 0,25 hilfreich, da dieser Multiplierwert den effektiven Leistungsoutput reduziert.

Nachdem 350 °C in der Reaktormitte erreicht waren, wurden die geforderten 400 °C eingestellt. Diese wurden für fünf Stunden gehalten und dann der Versuch beendet. Das heißt, der Heizer abgeschaltet und die Isolierung geöffnet. Die Pumpen und der Gasfluss blieben bis zum Erreichen einer niedrigen Temperatur eingeschaltet, um zu verhindern, dass elementarer Kohlenstoff ausfällt, da dieser zu Verstopfungen führen könnte und um die Kühlung zu beschleunigen.

Der Verbrauch von Diesel/DTBDS wurde mit 116,46 g ermittelt. Die protokollierten Volumenströme, Temperatur- und Druckverläufe des Versuches sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigt.

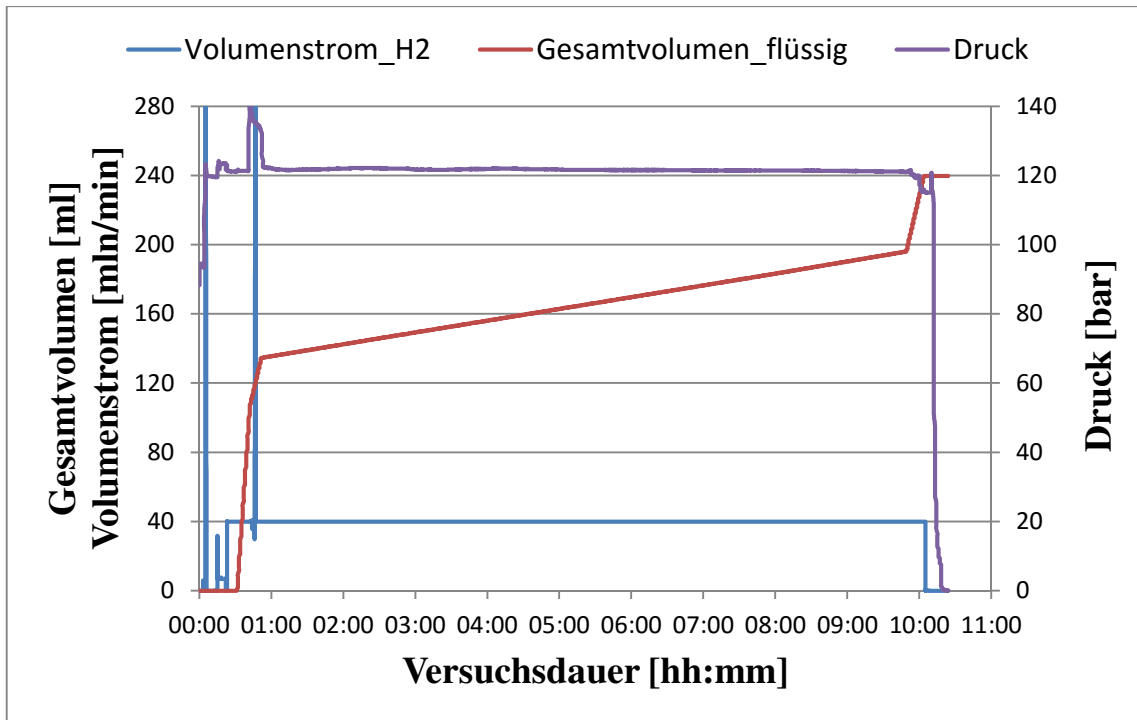


Abbildung 24: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versch 2)

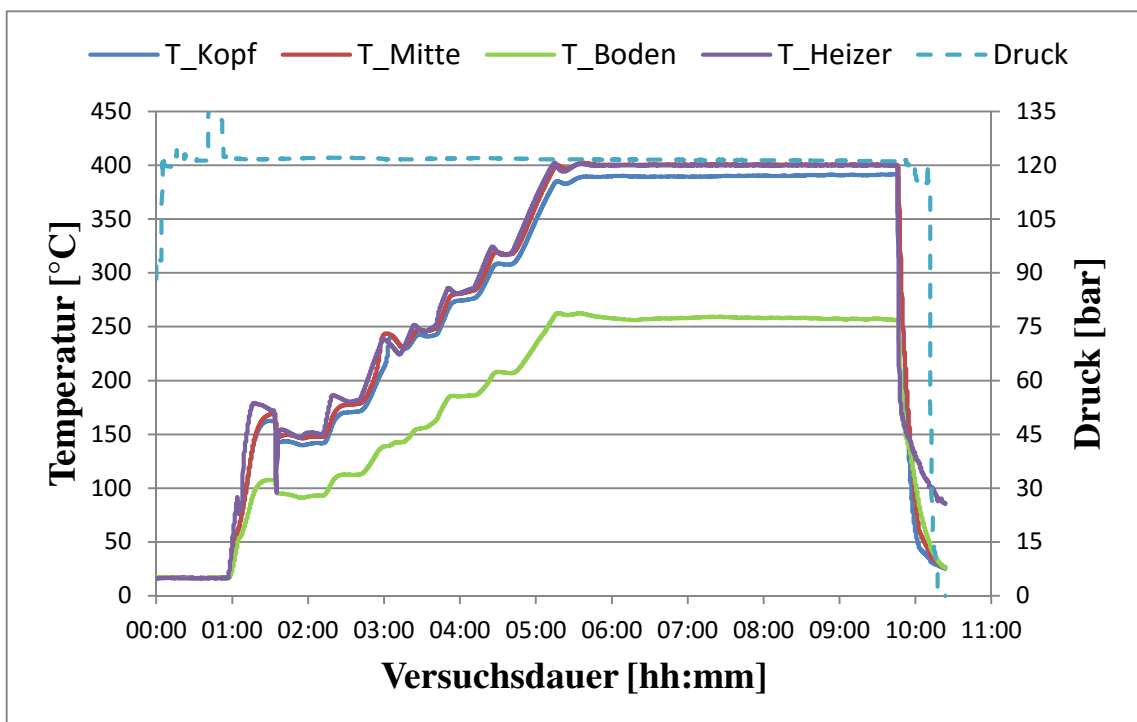


Abbildung 25: Temperatur-/ Druckprofil während Sulfidierung (Versuch 2)

Abbildung 24 zeigt erneut den Messfehler beim MFC. Im Temperaturprofil in Abbildung 25 sieht man die Temperaturrampe sowie das Überschwingen des Reglers. Auch der Temperaturanstieg bei den einzelnen Messbereichen bei 215 °C ist zu erkennen.

4.4.6 Erster Testlauf mit PYO

Das Anfahren der Anlage erfolgte wie in Absatz 4.4.4 beschrieben. Dabei wurde wieder eine Diesel/DTBDS (65/35) Mischung verwendet um auf 400 °C aufzuheizen. Der Temperaturregler musste wieder aus- und eingeschaltet werden um ein weites Überschwingen zu vermeiden.

Nachdem eine Temperatur von 400 °C in der Reaktormitte erreicht war, wurde der Feed der Pumpen auf PYO umgestellt. Dieses soll laut Literatur [13] mit 150 ppm Schwefel versetzt sein. Die verwendete Mischung besteht aus 249,96 g PYO und 0,23 g DTBDS, dies entspricht zirka 160 ppm.

Nach dem Umschalten auf PYO wurde die Fördermenge der Pumpe auf 3 ml/min erhöht, um den Reaktor mit PYO zu füllen. Dazu ist etwa ein Volumen von 30 ml nötig.

Während des Spülens kam es zu einem Temperaturabfall auf 329,5 °C. Nachdem 36 ml gespült waren, wurde der Flow wieder auf den Wert von 0,1 ml/min gesetzt, um einen Massenfluss von 6 g/h zu erreichen.

Anschließend wurde der Probennahmebehälter entleert, wodurch eine intensive Geruchsbelastung, vor allem durch enthaltenen Schwefel, entstand.

Das sich bei einer Heizertemperatur von 400 °C einstellende Temperaturprofil über den Reaktor zeigte einen anderen Verlauf als beim Sulfidisieren, die Temperatur am Reaktorende war sehr hoch im Vergleich zum letzten Versuch (siehe Abbildung 25 und Abbildung 27). Es wird vermutet, dass sich das Temperaturprofil aufgrund eines Fehlers des MFC verschob, da dieser durch einen Fehler in der Software einen zu geringen Wasserstoffstrom zur Verfügung stellte.

Um das Problem des zu geringen Wasserstoffflusses – dieser lag nur bei 6,89 ml/min obwohl der Regler auf 40 ml/min eingestellt war! – zu beheben, wurde beim MFC der Fluss auf 0 und wieder auf 40 ml/min gestellt. Dadurch veränderte sich das Temperaturprofil erneut. Die Temperaturen in Kopf und Mitte des Reaktors stiegen an und am Reaktorende sank die Temperatur ab.

Da die Temperatur in der Mitte des Reaktors über 410 °C stieg, wurde die Heizung abgeschaltet. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf die Wasserstoffunterversorgung bei der HDO zurückzuführen.

Um den Folgen der geringen Wasserstoffversorgung entgegen zu wirken, wurde die PYO Zufuhr auf 0,05 ml/min gedrosselt, um den Verbrauch von Wasserstoff zu senken. Dadurch konnte dem verursachten Druckabfall von 122 auf 116 bar im System entgegengewirkt werden. Zusätzlich wurde über den Bypass gespült um den Betriebsdruck

wieder auf 121 bar zu erhöhen. Dabei fiel der H₂-Fluss vom MFC erneut auf 6,89 ml/min ab.

Nach dem erneuten Aktivieren der Heizung, wurde durch nochmaliges Spülen über den Bypass und anschließendes Einstellen des MFC der Wasserstofffluss wieder normalisiert und der Druck stellte sich bei 120,9 bar ein.

Nach weiteren 2,5 Stunden wurde der Versuch beendet. Anschließend wurde der Produktbehälter komplett entleert.

Die Anlage wurde abschließend mit Diesel bei einer Temperatur von 400 °C gespült, anschließend abgekühlt, die Pumpen abgeschaltet und zum Schluss die Wasserstoffzufuhr abgestellt.

Es wurden insgesamt 43,41 g versetztes PYO verbraucht und eine Produktmenge von 20,53 g erzielt, davon waren 15,91 g organisches und der Rest wässriges Produkt. Die protokollierten Volumenströme, Temperatur- und Druckverläufe des Versuches sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 gezeigt.

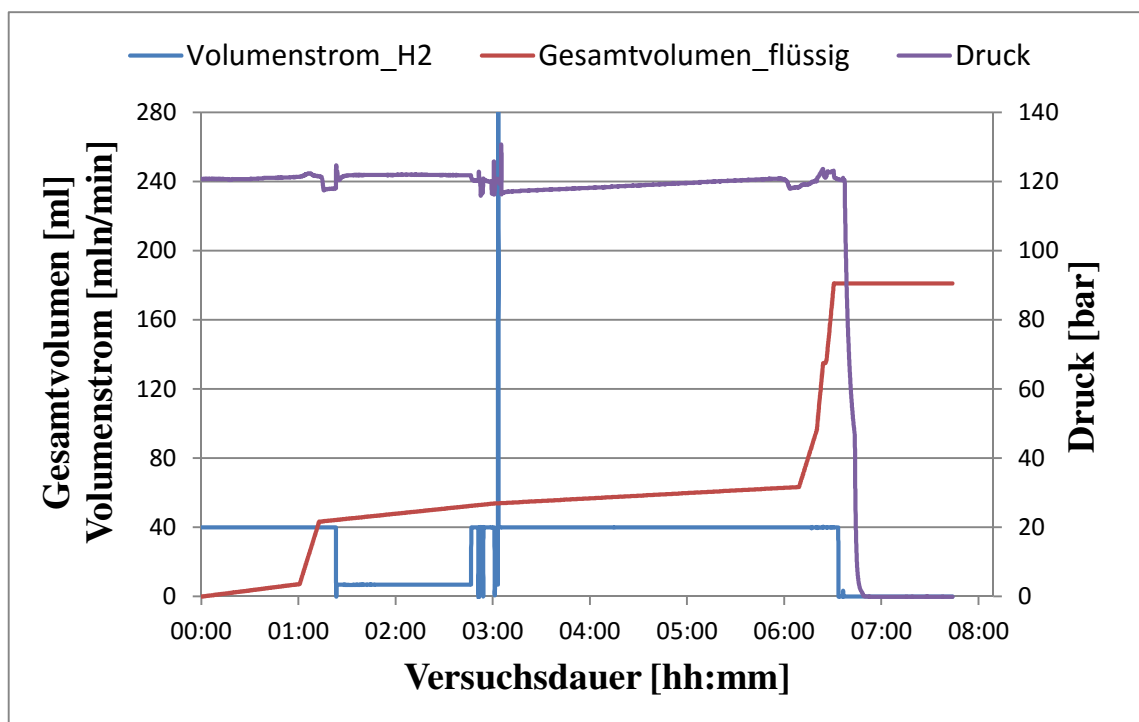


Abbildung 26: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versuch 3)

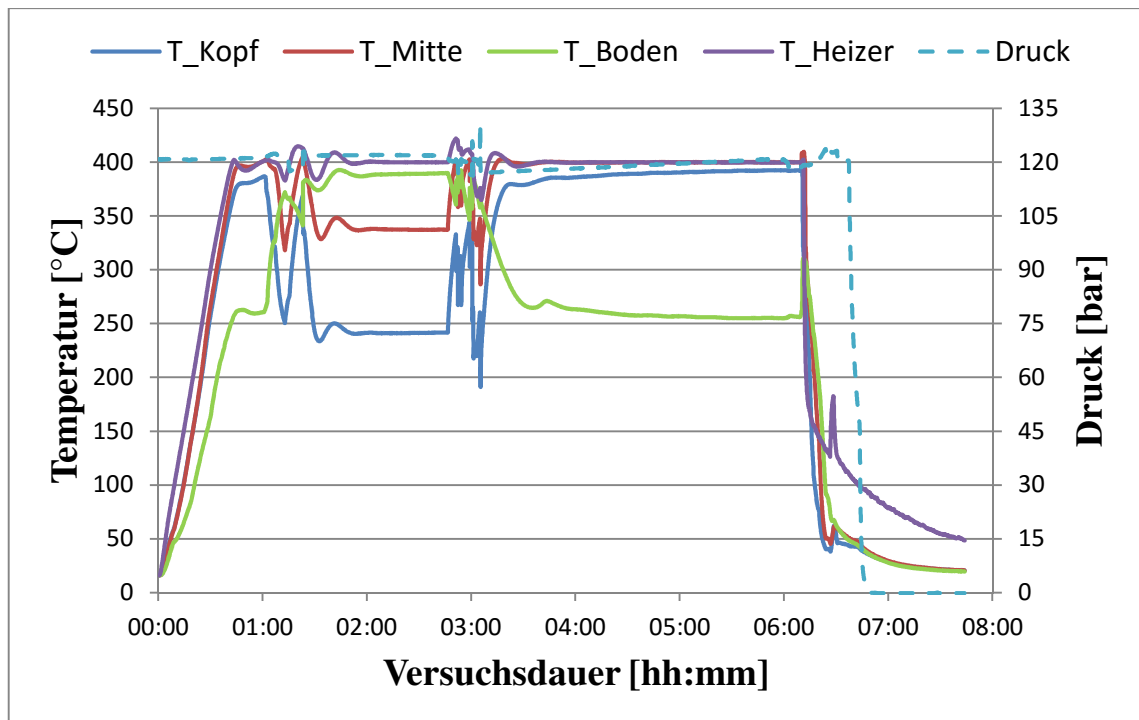


Abbildung 27: Temperatur-/ Druckprofil bei Testlauf mit PYO (Versuch 3)

In Abbildung 26 ist das aufgetretene Problem mit dem Wasserstoffmassenfluss deutlich zu erkennen. Der ersichtliche Peak bei 3 Stunden ist auf dieses Problem zurückführbar. Es ist auch die Schwankung des Druckes aufgrund des Fehlers in der Wasserstoffzufuhr gut zu erkennen.

In Abbildung 27 sieht man, dass nach zirka drei Stunden Schwankungen des Temperaturprofils auftreten, bei der die Bodentemperatur stark sinkt und die Kopf-temperatur steigt. Das führt zu einem ähnlichen Profil wie im vorhergehenden Versuch (siehe Kapitel 4.4.5).

Der beim Anfahren zuerst schwankende Druck ist nicht unbedingt ein Indiz für Undichtheit, sondern basiert auf Temperaturschwankungen aufgrund von Rohrreibung, Expansion und Kompression des zugeführten Gases.

4.4.7 Ergebnisse aus der GC-MS der ersten HDO

Die Analyse der Produktphasen – organisch und wässrig – aus dem ersten Versuch mit Pyrolyseöl (Versuch 3) erfolgte mit GC-MS am ICVT.

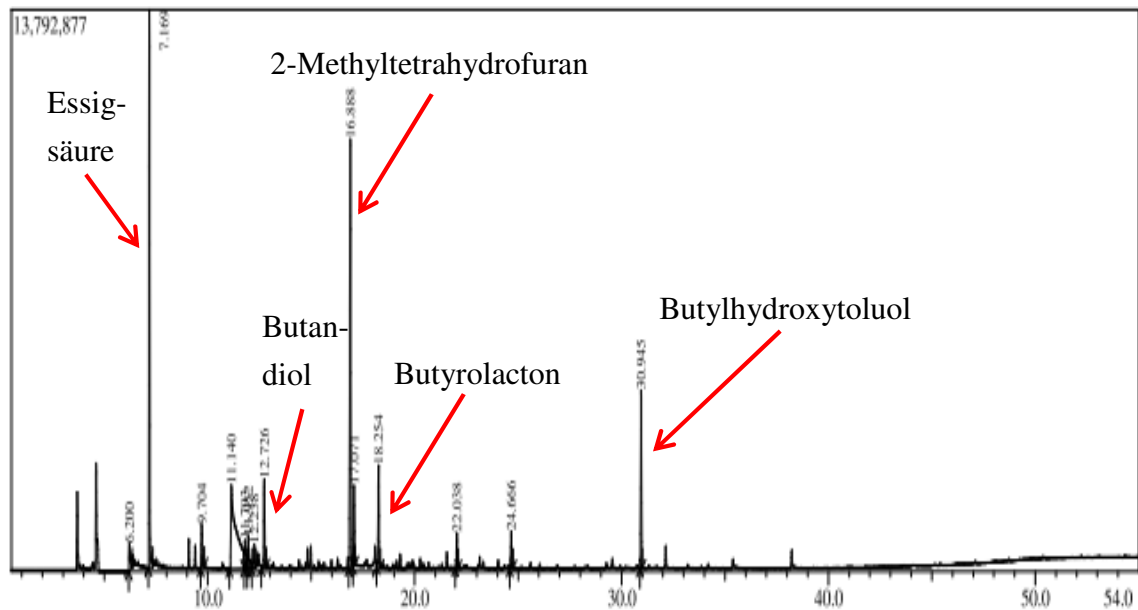


Abbildung 28: GC-MS der wässrigen Produktphase

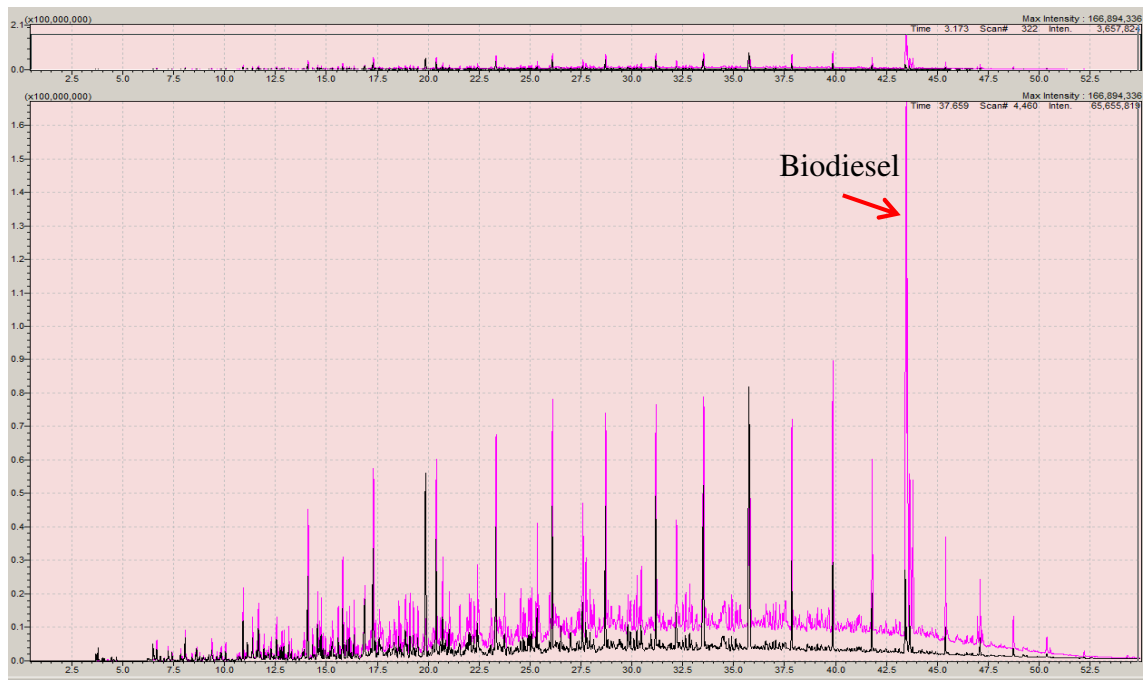


Abbildung 29: GC-MS der organischen Phase (schwarz) und Diesel (rosa) als Vergleichsmedium

In Abbildung 28 ist das Chromatogramm der wässrigen Produktphase gezeigt. Darin sind die wichtigsten Peaks bezeichnet. Abbildung 29 zeigt das Chromatogramm der organischen Phase aus dem Versuch 3 im Vergleich zu Diesel. Darin ist zu sehen, dass die Peaks der Probe kleiner sind als beim Diesel. Das bedeutet, dass eine Verdünnung mit kleineren Komponenten stattgefunden hat. Es stellt sich heraus, dass der Anteil an Alkanen im Produkt geringer ist, wobei eine genaue Unterscheidung der Produkte nur durch ^{14}C -Analyse möglich ist. Es ist ersichtlich, dass bis auf Biodieselerückstände und Abbauprodukte von THF keine sauerstoffhaltigen Komponenten im Produkt zu finden sind.

4.5 Langzeitversuche

Dieses Kapitel zeigt die Langzeitversuche und deren Ergebnisse. Diese sind durch eine Versuchsdauer von mehr als 20 Stunden charakterisiert. Zur Durchführung dieser Versuche war es notwendig die Anlage in Nachtschichten durchgehend zu betreiben.

4.5.1 Erster 24 Stunden Versuch (Kat_1)

Beim ersten längeren Versuch wurde der Katalysator der vorherigen Versuche weiterverwendet. Das Aufheizen der Anlage auf 400 °C erfolgte mit Dekan (mit 150 ppm Schwefel) anstatt Diesel.

Nachdem die Temperatur von 400 °C erreicht war, wurde von Dekan auf PYO umgestellt. Anschließend wurde mit 3 ml/min, dann 8 ml/min das PYO in die Anlage gespült – das ist in Abbildung 30 bei etwa 2,3 Stunden zu sehen. Danach wurde der geloggte Wert wieder auf null gesetzt, um die Menge an PYO erfassen zu können. Durch das Spülen sank die Temperatur auf unter 140 °C ab, wie in Abbildung 31 zu sehen ist. Es ist auch zu sehen, dass die „heiße Zone“ in Richtung des Reaktorauslasses gedrückt wird.

Der Versuch wurde bei 121 ± 1 bar und 400 °C durchgeführt. Während des Versuches wurde die geförderte Menge Pyrolyseöl durch wiegen festgestellt und bemerkt, dass die geforderten 6 g/h bei einem eingestellten Volumenstrom von 0,1 ml/min von der Pumpe nicht erreicht wurden. Um die 6 g/h zu fördern, wurde empirisch der Wert 0,12 ml/min gefunden.

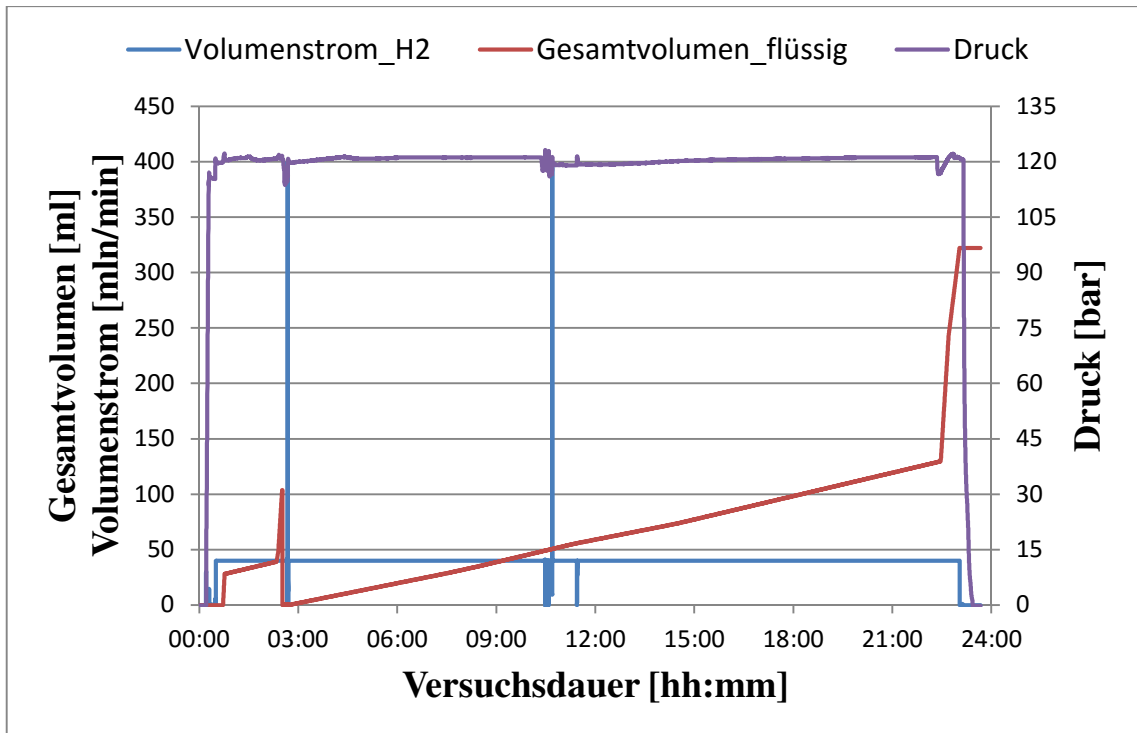


Abbildung 30: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Kat_1)

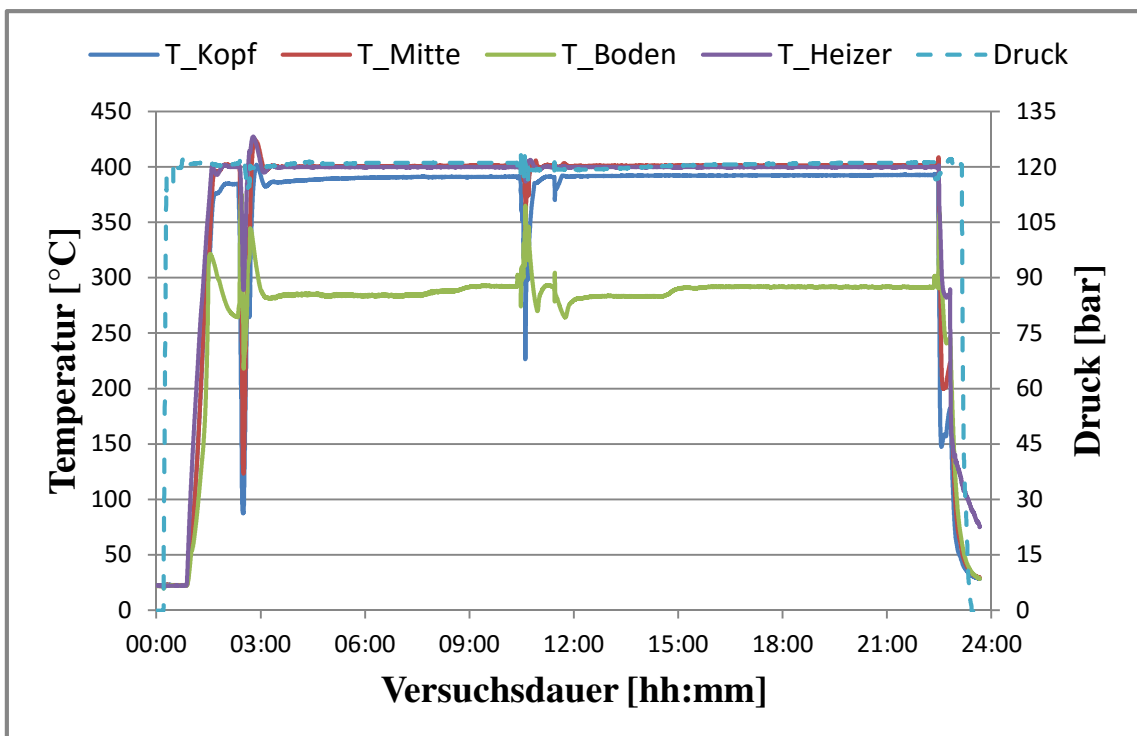


Abbildung 31: Temperatur-/ Druckprofil bei erstem Langzeitversuch (Kat_1)

In Abbildung 30 und Abbildung 31 sind die zum ersten 24 Stunden Versuch zugehörigen Verläufe von Druck, Temperatur und die Fördermengen von Wasserstoff und PYO gezeigt. Die beim Purgen entstandenen Peaks bei 2,3 und 10 Stunden sind darin zu sehen.

Es wurde bei diesem Versuch zweimal flüssiges Produkt abgezogen – nach 9,2 Stunden und nach 21,2 Stunden.

Die erhaltenen Produkte zeigen, dass der Katalysator an Aktivität verliert. Die Analyseergebnisse werden im Kapitel 4.5.4 mit denen aus dem zweiten 24 Stunden Versuch mit neuem Katalysator verglichen.

4.5.2 Reaktor reinigen und mit neuem Katalysator befüllen

Nach dem ersten 24 Stunden Versuch wurde der Reaktor mit frischem Katalysator bestückt.

Das Entleeren des gebrauchten Katalysators wurde in einem Abzug durchgeführt. Dazu musste der Reaktor inklusive Thermoelement ausgebaut werden (siehe dazu Kapitel 4.4.1).

Um den teils festgebackenen und verkokten Katalysator aus dem Rohrreaktor zu bekommen, wurde mit einem Gummihammer auf die Außenseite geklopft und es musste mit einem geeigneten Flachblech immer wieder das Katalysatorbett gelockert werden. (Dies funktioniert am besten, durch das Drehen des Flachblechs. Es wird damit von einer Seite des Reaktors in das Katalysatorbett „gebohrt“)

Der gebrauchte Katalysator wurde auf Millimeterpapier aufgebracht. Die meisten agglomerierten Katalysatorpartikel wurden durch das Ausbringen aus dem Reaktor wieder zerteilt, es sind trotzdem die verbackenen Partikel in Abbildung 32 gut erkennbar.

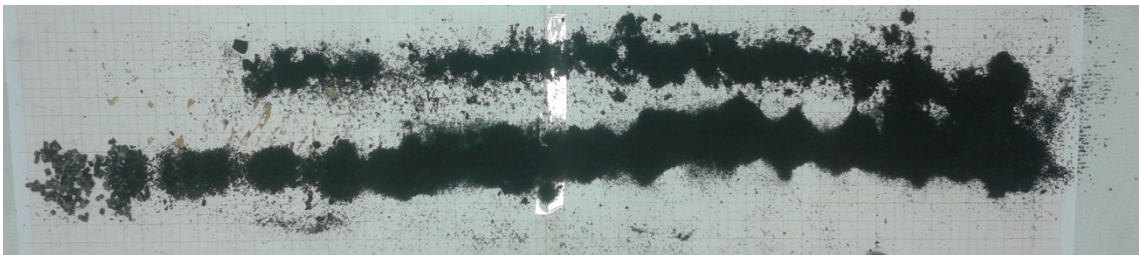


Abbildung 32: Katalysator auf Millimeterpapier nach Versuch Kat_1

4.5.3 Zweiter 24 h Versuch mit neuem Katalysator (KAT_2)

Zur Durchführung des zweiten 24 h Versuches wurde der Rohrreaktor mit frischem Katalysator befüllt. Dabei wurde wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben vorgegangen. Nach dem Befüllen wurde der Katalysator sulfidisiert. Das erfolgte im Versuch Kat_2. Im Gegensatz zum ersten Sulfidisieren wurde dabei Dekan mit DTBDS statt Diesel mit DTBDS im Mischungsverhältnis 65/35 % Massenanteil verwendet.

Tabelle 11: Einwaage Katalysator zweiter 24 h Versuch (Kat_2)

Fraktionen in Behältern			
Gewicht	vorher [g]	nachher [g]	Differenz [g]
Ungemahlen >2 mm	112,00	108,19	3,81
>600 μm	107,60	105,91	1,69
200-600 μm	156,60	139,44	17,16
		Σ	22,66
Gesamter Rohrreaktor			
Gewicht	vorher [g]	nachher [g]	Differenz [g]
	4281,81	4304,32	22,51

Die Differenz in Tabelle 11 zwischen der ermittelten Masse des befüllten Reaktors zu der aus den Behältern entsteht durch Anhaften von Partikeln am Trichter und durch Messungenauigkeiten beim Wiegen.

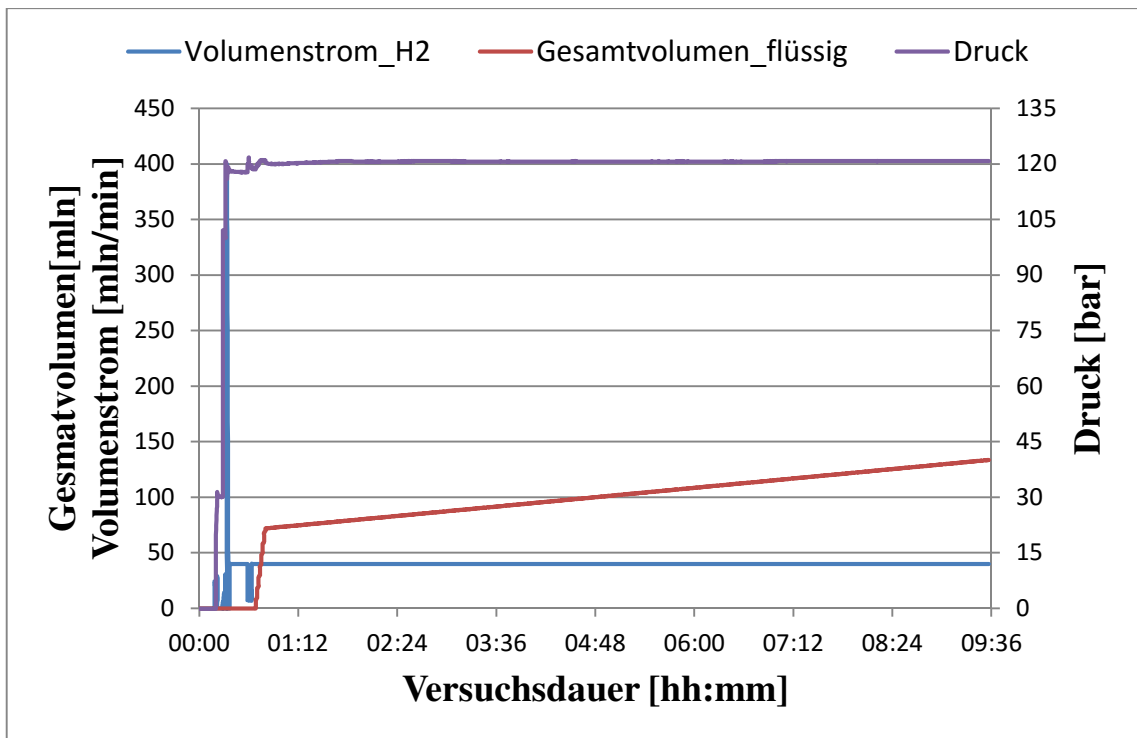


Abbildung 33: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Kat_2)

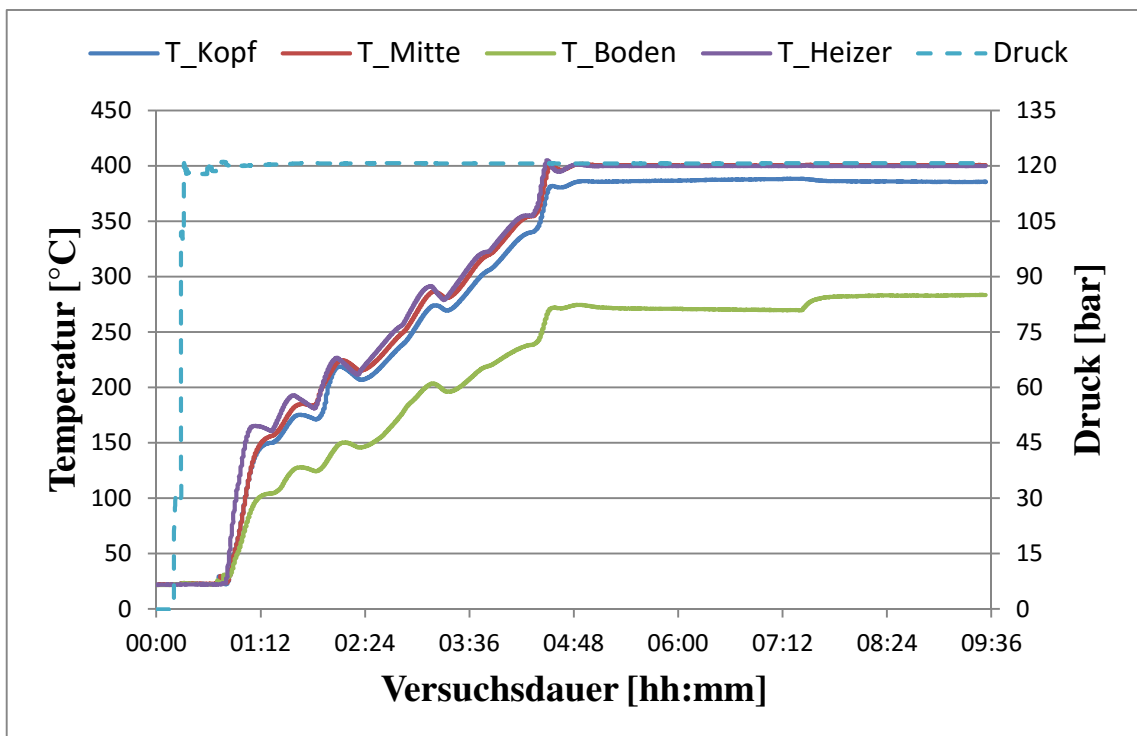


Abbildung 34: Temperatur-/ Druckprofil während Sulfidisierung (Kat_2)

In Abbildung 33 ist der Druck, der Wasserstoffgasfluss und die eingesetzte Menge an Sulfidierungsmedium (Dekan/DTBDS) während der Sulfidisierung der neuen Katalysatorcharge gezeigt. Abbildung 34 zeigt die zugehörigen Temperaturverläufe und den Druck. Durch Anpassung des Heitermultiplier in der Regelungssoftware konnte die

Temperaturrampe besser als beim ersten Sulfidieren realisiert werden. Um die Rampe zu erhalten wurde wie zuvor eine Temperatursteigerung von 33 °C alle 30 Minuten angepeilt. Durch den auf 0,17 reduzierten Hetermultiplier wird der Energieoutput des Heizmantels verringert. Dadurch verzögert sich das Aufheizen auf etwa die gewünschte Dauer. Wie im Diagramm zu sehen ist, konnte ein Überschwingen bei erreichter Temperatur trotzdem nicht verhindert werden – deshalb ist die Temperaturrampe während der Sulfidierung genau im Auge zu behalten!

Der Hydrodeoxygenierungsversuch mit neuem Katalysator (KAT_2) wurde direkt nach der Sulfidierung gestartet. Dazu wurde auf PYO umgeschaltet und dieses mit 8 ml/min in den Rohreaktor gespült. Dabei zeigt sich der im Diagramm in Abbildung 36 erkennbare Peak in den Temperaturkurven. Nach dem Füllen des Reaktors wurde die Fördermenge auf 6 g/h reduziert und gewartet, bis sich die Temperaturen wieder eingependelt hatten. Anschließend wurde das geförderte PYO Volumen auf null gesetzt – zu sehen in Abbildung 35. Der steile Anstieg des geförderten Volumens zu Versuchsende zeigt das Spülen der Anlage mit Dekan. Dieses wurde zur Reinigung des Reaktors verwendet.

Während dieses Versuchs wurde dreimal Produkt entnommen. Dies zeigt sich in den Peaks im Druckverlauf (in Abbildung 35 und Abbildung 36).

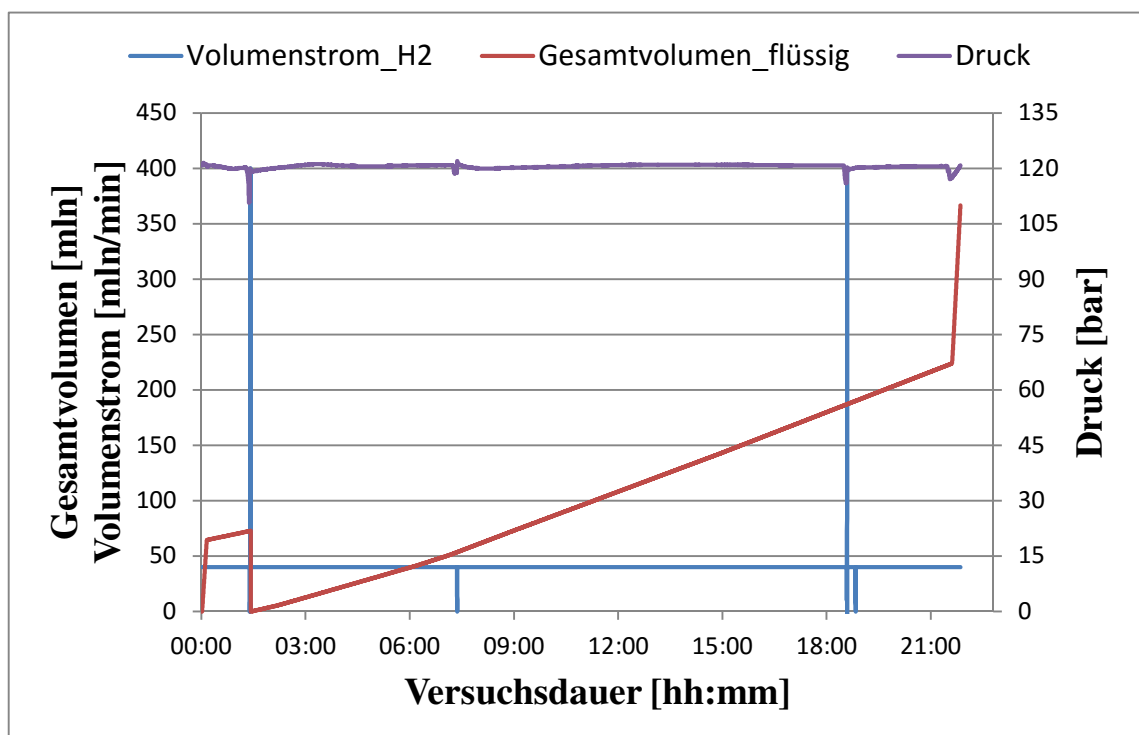


Abbildung 35: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (KAT_2)

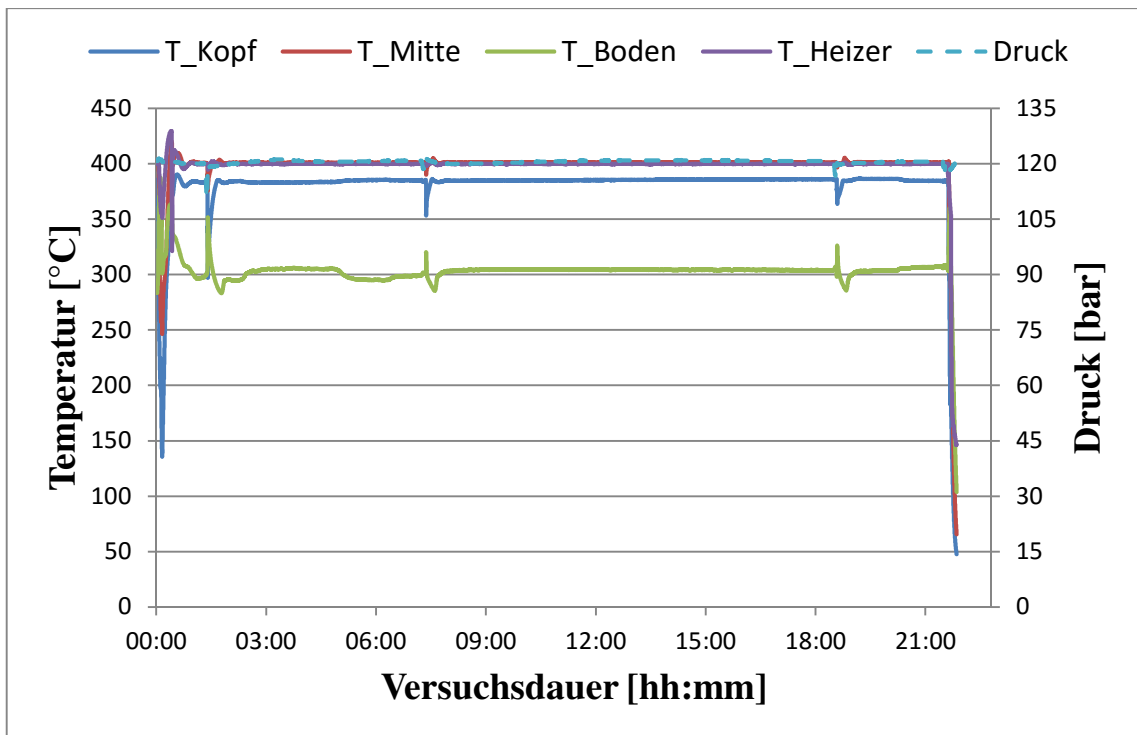


Abbildung 36: Temperatur-/ Druckprofil bei Langzeitversuch 2 mit neuem Katalysator (KAT_2)

Während dieses Versuches wurde ein Abfallen der Fördermenge durch die Pumpe bemerkt. Diesem wurde durch Anpassen der Flussrate entgegengesteuert. Zu Beginn des Versuchs genügte eine Fördermengenvorgabe von 0,12 ml/min, zum Ende war eine Menge von 0,2 ml/min nötig, um 6 g/h zu erhalten.

4.5.4 Vergleich der Ergebnisse der 24 h Versuche

Der Vergleich der beiden 24 Stunden Versuche erfolgt hinsichtlich der Ergebnisse aus den Analysen der erzeugten Produkte. Die Analysenmethoden sind in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Durchgeführte Analysen

Dichte und Viskosität

Wasserwert

Säurezahl

Elementaranalyse

Simulierte Destillation

GPC

GCMS

Tabelle 13: Massenbilanz Kat_1 und Kat_2

	PYO	H ₂	organische Phase	wässrige Phase	Abgas
	g	g	%	%	%
Kat_1	106,81	4,04	13,35	69,75	16,90
Kat_2	109,06	4,35	10,97	67,37	21,66

Die Gewichtsanteile in Tabelle 13 sind auf die gesamte Einsatzmenge (PYO+H₂) bezogen. Die Anteile für den Abgasstrom sind dabei berechnet und entsprechen der Differenz zwischen den gemessenen Input- und Outputströmen. Darin sind auch die Verluste bei der Probennahme beinhaltet.

Tabelle 14: Gewichtsanteile der Komponenten; organische Produktphasen (KAT_1 und KAT_2)

		C	H	N	Rest
		%	%	%	%
PYO		21,48	9,45	0,47	68,60
Kat_1	6 h	84,44	14,44	0,45	0,67
	18 h	86,03	13,30	0,50	0,17
Kat_2	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

Tabelle 14 zeigt die Massenanteile der von BDI BioEnergy durchgeführten Elementaranalyse der organischen Phasen aus den erzeugten Produkten. Diese wurden nach sechs, 18 und beim Versuch mit frischem Katalysator nach 21 Stunden gezogen.

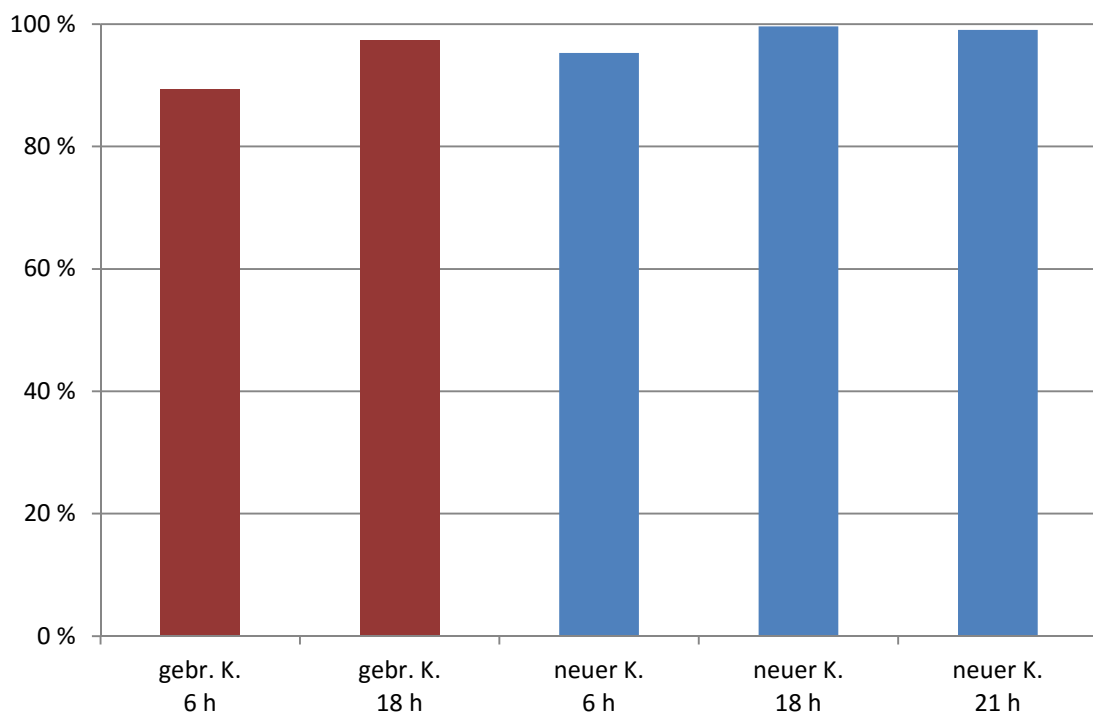
Die Ergebnisse legen dar, dass der Kohlenstoffgehalt mit zunehmender Versuchsdauer steigt. Der Anteil an Rest – der hauptsächlich aus Sauerstoff besteht – sinkt mit zunehmender Versuchsdauer.

Mit den Produktmengen aus Tabelle 13 ergibt sich ein durchschnittlicher Kohlenstofftransfer – das Verhältnis von Kohlenstoff in PYO zu Kohlenstoff in organischer Phase – von 54,97 % bei Kat_1 und 45,30 % bei Kat_2.

Tabelle 15: Gewichtsanteile der Komponenten; wässrige Produktphasen (KAT_1 und KAT_2)

		C	H	N	Rest
		%	%	%	%
PYO		21,48	9,45	0,47	68,60
gebrauchter Kat.	6 h	5,56	10,77	0,38	83,28
	18 h	1,22	11,12	0,42	87,25
frischer Kat.	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

Die in Tabelle 15 aufgelisteten Kohlenstoffgehalte zeigen, dass beim Versuch mit neuem Katalysator der Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase geringer ist. Das bedeutet, dass in den Produkten von KAT_2 weniger Säuren sind. Der Wasserwert und die Säurezahl (TAN) bestätigen diese Ergebnisse (siehe Abbildung 37 und Abbildung 38).

**Abbildung 37: Wasserwerte 24 h Versuche (KAT_1 und KAT_2)**

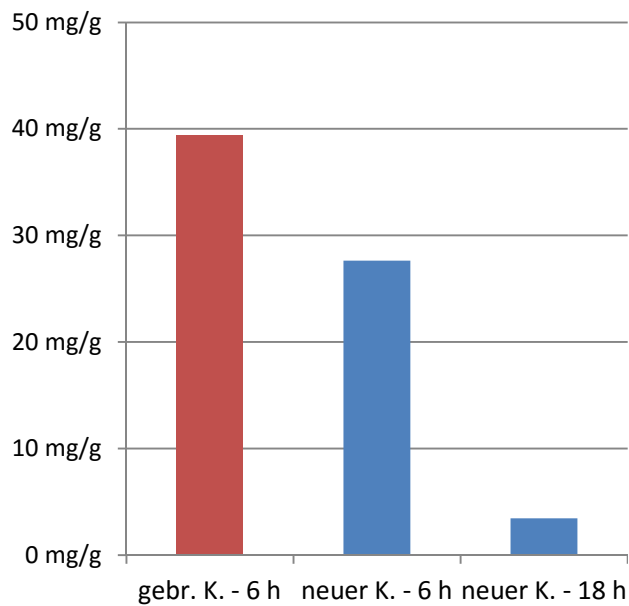


Abbildung 38: Säurezahlen 24 h Versuche (KAT_1 und KAT_2)

Derzeit wurde noch kein Betriebszustand für die kontinuierliche HDO von PYO gefunden, der nicht den Katalysator deaktiviert. Die Ausbeute an organischer Produktphase nimmt während der Versuche bei KAT_1 von 17,75 % bei der ersten Produktentnahme nach 6 h auf 14,73 % nach 18 h ab. Beim Versuch KAT_2 sank die Ausbeute von 18,46 % organische Phase nach 6 h Betrieb, über 14,36 % nach 18 h und schließlich auf 6,27 % nach 21 h ab – in Abbildung 39 gezeigt. Nach den Versuchen wurde Koksbildung im Katalysatorbett festgestellt wie Abbildung 32 zeigt. Diese Verkokung ist vermutlich auf noch zu lange Verweilzeiten der Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. In weiteren Versuchen soll diese verringert werden, um eine Verkokung zu vermeiden.

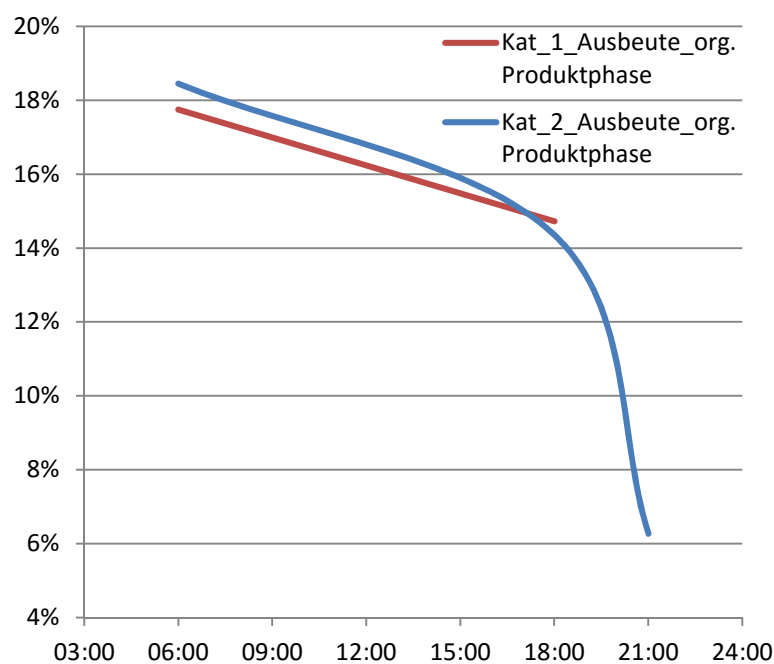


Abbildung 39: Verlauf des Anteils der organischen Produktphase (KAT_1 und KAT_2)

4.5.5 Installation des zweiten Produktbehälters

Der zweite Produktbehälter wurde zusammen mit der instandgesetzten Pumpe und dem neu kalibrierten MFC vor Ort in die Anlage von einem Mitarbeiter der Firma Parr eingebaut.

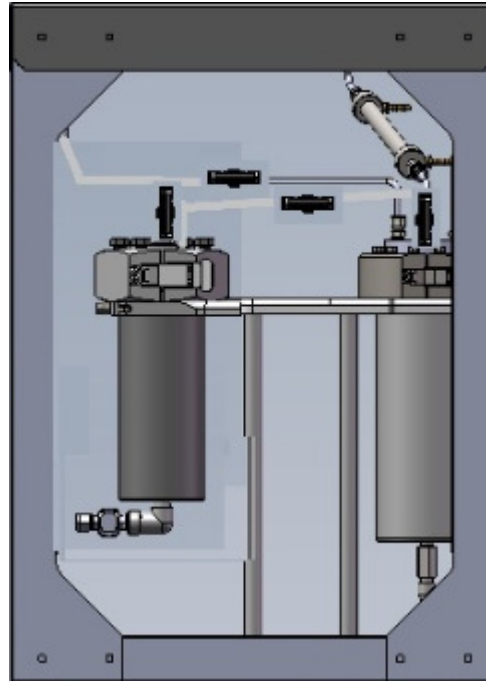


Abbildung 40: Skizze für zweiten Produktbehälter (Parr)

Die Zeichnung in Abbildung 40 zeigt, wie der neue Behälter in die Anlage integriert werden sollte. Da die Anlage noch eingehaust werden sollte, wurde der neue Produktbehälter jedoch an Stelle des alten an der Vorderseite angebracht, da dieser öfter entleert werden muss. Der alte Behälter wurde so positioniert, dass die Produktentnahme seitlich erfolgt. Um die Behälter separat befüllen zu können, wurden vier Nadelventile verbaut – diese ermöglichen eine komplette Absperrung der Anlage! Im Betrieb ist daher darauf zu achten, dass der Gasstrom bis zum Rückschlagregelventil nicht unterbunden ist.

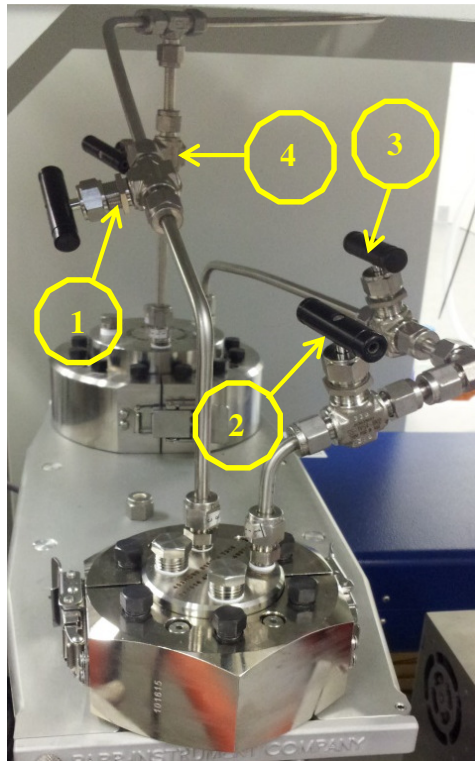


Abbildung 41: Ventile mit eingebautem zweitem Produktbehälter

In Abbildung 41 ist der neue Produktbehälter (vorne im Bild) bereits eingebaut. Die Ventile 2 und 3 dürfen während des Betriebs nicht gleichzeitig längere Zeit geschlossen sein! Ebenso ist darauf zu achten, dass entweder Ventil 1 oder Ventil 4 geöffnet ist.

4.5.6 Weitere Modifikationen

Nach dem zweiten 24 h Versuch wurden bei der Pumpe Verschleißerscheinungen bemerkt. Neben dem bereits erwähnten Absinken der Förderrate war ein auffälliges Klickgeräusch hörbar. Die Wartung wurde bei der Firma Parr durchgeführt. Die Pumpe wurde dazu versandt.

Um der Abnahme der Katalysatoraktivität durch Verkokungen entgegenzuwirken und um größere PYO-Einsatzströme verarbeiten zu können, wurde ein erhöhter Wasserstoffbedarf berechnet. Um eine höhere Wasserstoffversorgung zu ermöglichen wurde der MFC recalibriert. Dazu wurde der MFC ebenfalls an Parr geschickt. Durch die Modifikation wurde der maximale Durchfluss von 40 l/min auf 10 l/min angehoben. Dieser Wert wurde angestrebt, um einen fünffachen stöchiometrischen Wasserstoffüberschuss bei der Hydrodeoxygenierung von maximal 180 g_{PYO}/h zu ermöglichen.

Zur Ermittlung des benötigten Wasserstoffes wurde davon ausgegangen, dass bei der HDO Dekan und Wasser erzeugt werden. Unter Berücksichtigung des durch das PYO eingebrachten Wasserstoffes – laut BDI Elementaranalyse – konnte der Bedarf ermittelt werden. Die Berechnung ist in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Berechnung des Wasserstoffbedarfes beim MFC

BDI Analyse des PYO			
	Sauerstoff im PYO	68,60	Massen%
	Wassergehalt	58,86	Massen%
	Kohlenstoff im PYO	21,48	Massen%
	Wasserstoff im PYO	9,45	Massen%
Molmassen			
	M_{MH}	1,008	g/mol
	M_{MC}	12,011	g/mol
	M_{MO}	16,00	g/mol
	M_{MH_2O}	18,02	g/mol
Molares Normvolumen			
	V_m	22,419	ln/mol
Eingesetzte Menge PYO			
	PYO_Einsatzstrom	180	g/h
H ₂ O Bildung			
	mol H ₂ O_imPYO	5,881	mol
	g O_imPYO	123,48	g
	mol O_imPYO	7,718	mol
	mol O_reakt_imPYO	1,837	mol
	mol H_benötigt	3,674	mol

organisch gebundener Wasserstoff im PYO		
mol H ₂ O_imPYO	5,881	mol
mol H_imPYO	16,876	mol
mol H_Wasserfrei	5,114	mol
Anteil Kohlenstoff/Wasserstoff Alkane		C _n H _(2*n+2)
n	10	
Verh C	84,41	Massen%
Verh H	15,59	Massen%
Verh C	31,25	Mol%
Verh H	68,75	Mol%
Wasserstoffbedarf		
H _{hydrieren}	7,082	mol/h
H _{H₂O_bilden}	3,673	mol/h
H _{HDO}	10,755	mol/h
Stöch. Überschuss	5,00	molH _{ist} /molH _{soll}
H _{HDO_stöch}	53,778	mol/h
H _{PYO_wasserfrei}	5,113	mol/h
H _{2_MFC_soll}	24,332	mol/h
H _{2_MFC_soll}	545,505	ln/h

Die Berechnung ergibt einen benötigten Wasserstofffluss beim MFC von 545,505 ln/h um die HDO bei fünffachem stöchiometrischem Überschuss durchzuführen.

4.5.7 Erster Langzeitversuch nach der Modifikation der Anlage

In diesem Kapitel sind das Sulfidieren und der anschließende HDO-Versuch nach der Wartung der Pumpe und der Rekalibrierung des MFC gezeigt. Es wurde zum ersten Mal das im stationären Betrieb erzeugte Produkt im neuen Produktbehälter aufgefangen. Um eine Verunreinigung des Produktes durch Rückstände im Reaktor aus der Sulfidierungsphase zu minimieren, wurde erst nach acht Stunden im stationären Betrieb auf den neuen Produktbehälter umgeschaltet.

Es wurde bei diesem Versuch eine frische Charge Katalysator verwendet. Die HDO wurde direkt im Anschluss an die Sulfidierung durchgeführt. In Tabelle 17 sind die Massenfraktionen des eingesetzten Katalysators gezeigt.

Tabelle 17: Einwaage Katalysator 36 h Versuch

Gesamter Rohrreaktor			
Gewicht	vorher [g]	nachher [g]	Differenz [g]
Ungemahlen >2 mm	4281,51	4285,70	4,19
>600 μm	4285,70	4293,63	7,93
200-600 μm	4293,63	4303,81	10,18
		Σ	22,30

Das Sulfidieren wurde bei einem höheren Wasserstoffstrom durchgeführt. Dieser lag bei 0,22 l/min. Diese erhöhte Flussrate ist die minimale vom rekalibrierten MFC realisierbare.

In Abbildung 42 ist das geförderte Gesamtvolumen an Sulfidierungsmedium (Gesamtvolumen_flüssig) und der Volumenstrom H_2 dargestellt.

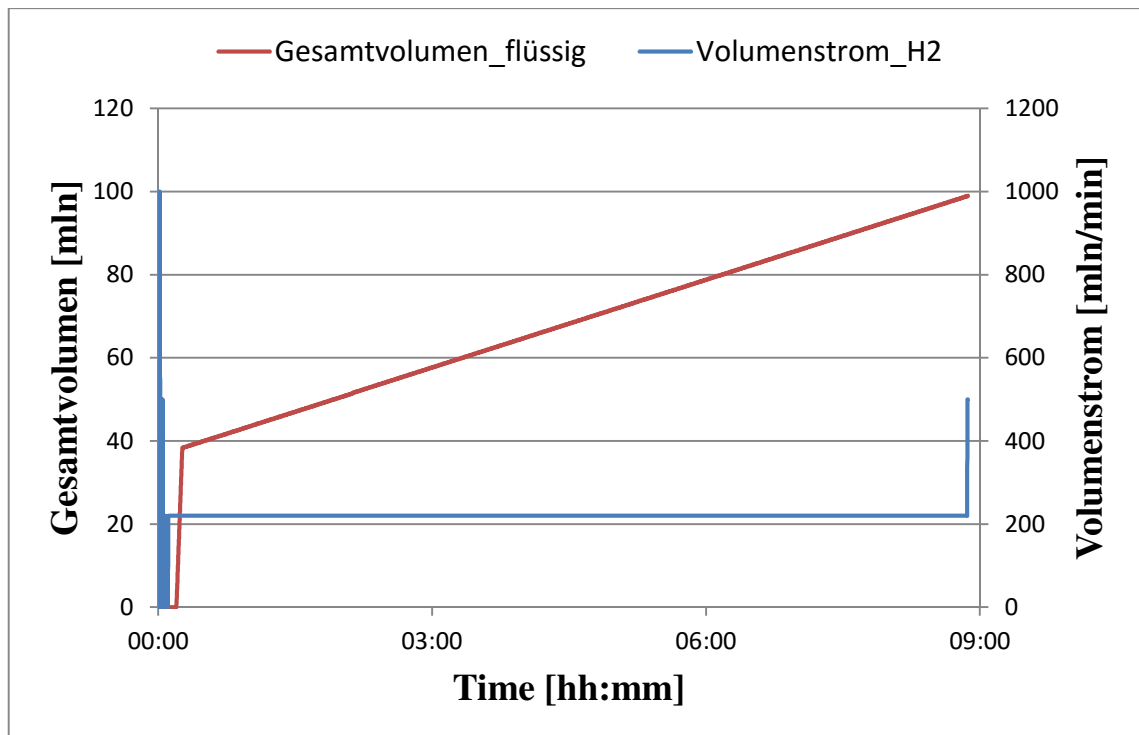


Abbildung 42: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom beim Sulfidieren für 36 h Versuch

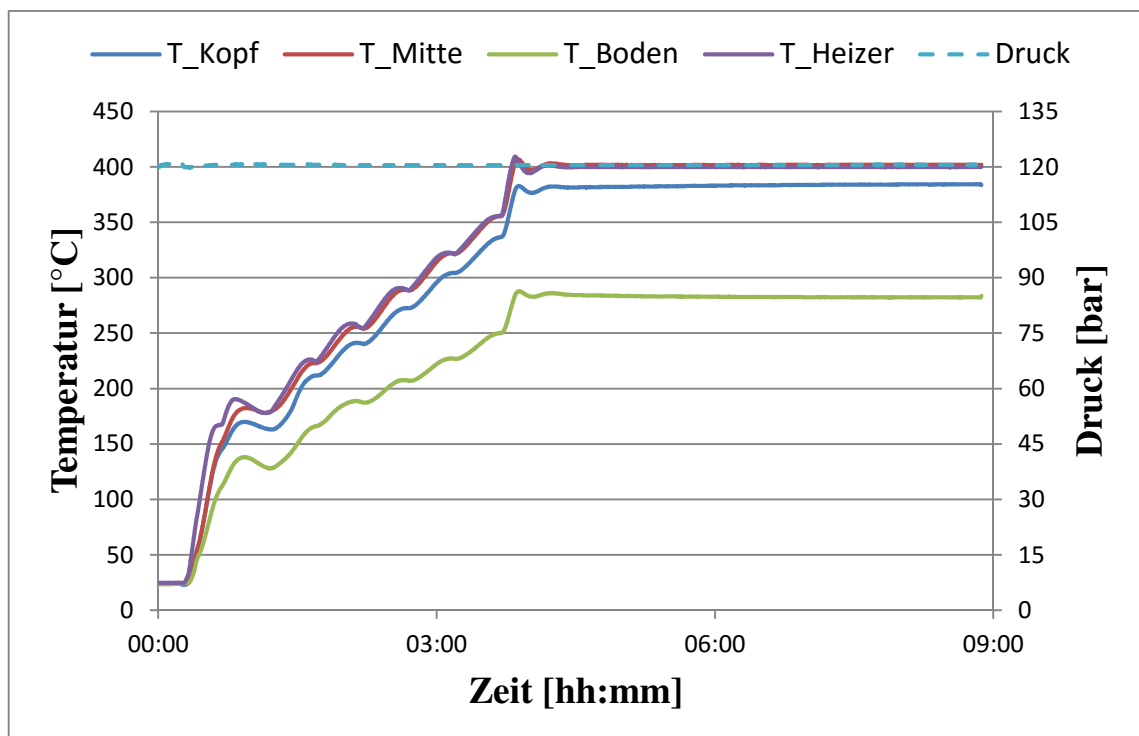


Abbildung 43: Temperatur-/ Druckprofil beim Sulfidieren für 36 h Versuch

In Abbildung 43 sind die Verläufe der Temperaturen sowie der Druck beim Sulfidieren gezeigt. Durch gezieltes Anpassen des Heaternmultiplizierwertes konnte die Temperaturrampe – von 150 °C auf 350 °C – ohne weites Überschwingen realisiert werden.

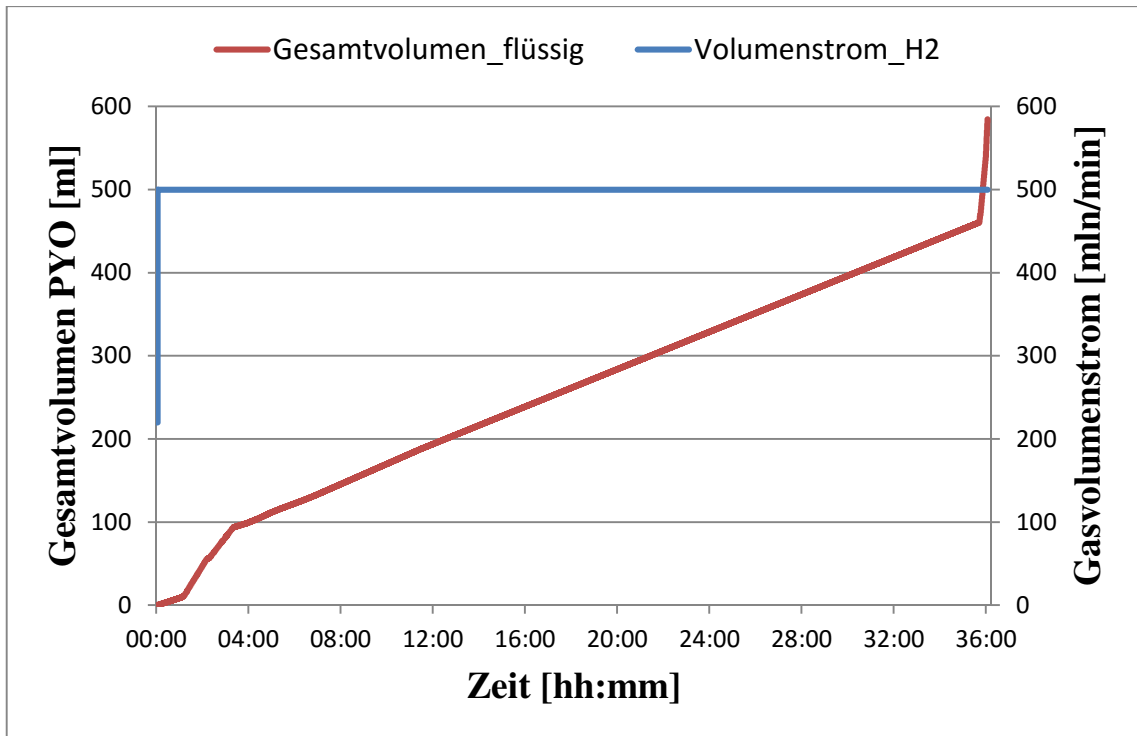


Abbildung 44: Kumulativ gefördertes PYO-Volumen, Gasvolumenstrom 36 h Versuch

In Abbildung 44 ist das geförderte Volumen PYO und der Wasserstoffvolumenstrom dargestellt. Es wurde während der gesamten Versuchsdauer mit konstanten 0,5 l/min Wasserstoff gefördert. Der nicht lineare Bereich bei der Gesamtvolumen PYO (Gesamtvolumen_flüssig) Kurve innerhalb der ersten vier Stunden ist auf Anfahrschwierigkeiten mit der Pumpe zurückzuführen.

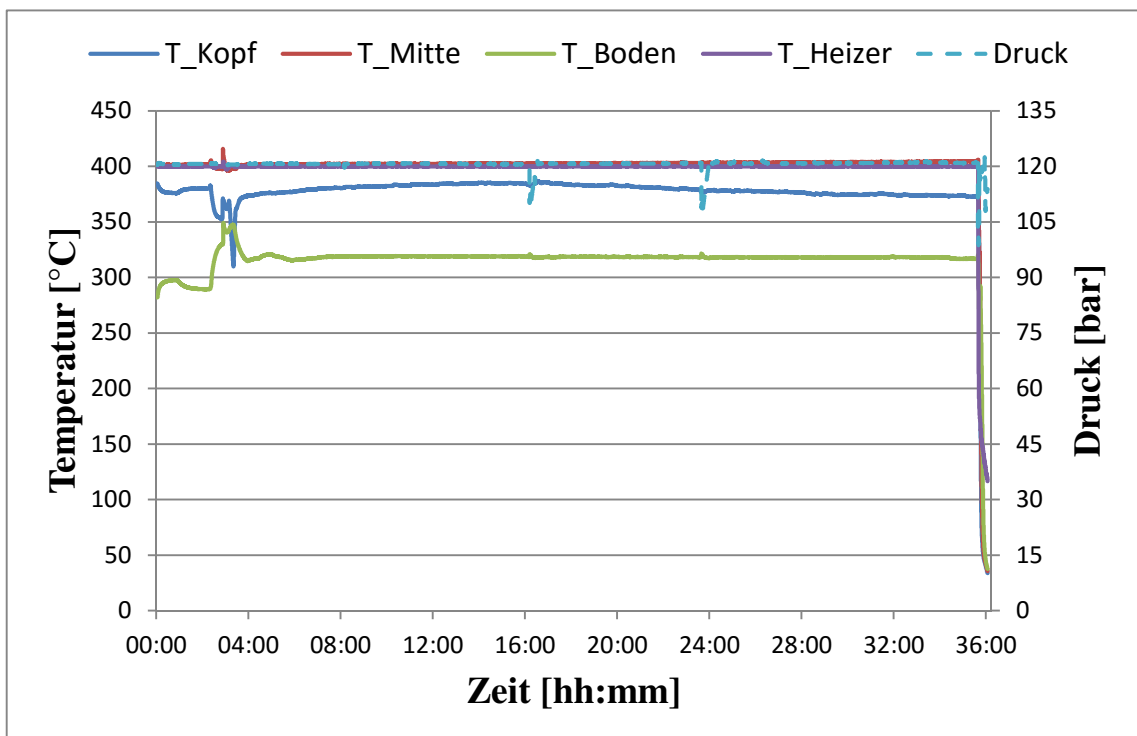


Abbildung 45: Temperatur-/ Druckprofil 36 h Versuch

Abbildung 45 zeigt den Druck und Temperaturverlauf während des 36 Stunden Versuches. Das Umschalten auf den neuen Produktbehälter nach acht Stunden ist im Druckverlauf nicht zu erkennen. Es findet nur eine geringe Druckschwankung durch den Druckausgleich beim Umschalten vom ersten auf den zweiten Produktbehälter statt, da dieser nicht exakt beim aktuellen Systemdruck liegt – das heißt, bei höherer Auflösung ist ein minimaler Sprung zu erkennen.

Die erste Produktentnahme erfolgte bei 16 h Versuchsdauer. Diese ist an den Peaks im Druck- und Temperaturprofil zu erkennen. Weitere Proben wurden nach 23,5 Stunden und nach 35,5 Stunden entnommen.

4.5.8 Ergebnisse aus 36 h Versuch

Bei der Ermittlung der Ergebnisse wurden dieselben Analysemethoden wie in Absatz 4.5.4 herangezogen. Zusätzlich wurden bei diesem Versuch Abgasproben entnommen und via Mikro GC analysiert.

Tabelle 18: Massenbilanz, 36 h Versuch

PYO	H ₂	organische Phase	wässrige Phase	Gesamtabgasmenge
g	g	%	%	%
277,15	69,75	7,73	58,21	34,06

Die Massenanteile in Tabelle 18 zeigen im Vergleich zu den ersten Langzeitversuchen eine Erhöhung der Abgasmenge und der wässrigen Phase. Das ist auf die stark erhöhte Wasserstoffversorgung rückführbar.

Die Gesamtabgasmenge setzt sich aus den Verlusten bei der Produktentnahme – diese sind unvermeidlich – und den mit der Gasuhr gemessenen Volumina zusammen. Das Verhältnis ist in Tabelle 19 wiedergegeben. Die Verluste bei der Produktnahme wurden aus der Massendifferenz aus In- und Outputgasstrom berechnet.

Tabelle 19: Verhältnis der Abgasmassen, 36 h Versuch

	g	%
Abgasmenge (Gasuhr)	91,24	77,21
Verluste bei Produktnahme	26,93	22,79

Tabelle 20: Elementarzusammensetzung des Abgases, 36 h Versuch

	C %	H %	N %	O %
Abgas	16,58	68,35	0,00	15,08

Tabelle 20 zeigt die durchschnittlich gemessene Elementarzusammensetzung der Abgasphase in Massenanteilen.

Tabelle 21: Gewichtsanteile der Komponenten, organische Produktphasen, 36 h Versuch

	C %	H %	N %	Rest %
PYO	21,48	9,45	0,47	68,60
16 h	86,03	13,33	0,64	<0,01
23,5 h	86,61	12,94	0,44	<0,01
35,5 h	85,56	14,00	0,45	<0,01

Tabelle 21 zeigt, dass in der organischen Produktphase bei diesem Versuch nur C, H und N enthalten sind. Das impliziert, dass die Erhöhung des Wasserstoffflusses sich positiv auf die Produktqualität auswirkt. Ein weiterer Grund für dieses Ergebnis ist, dass Verunreinigungen durch Rückstände im ersten Produktbehälter – wie bei vorangegangenen Versuchen – durch den neuen Produktbehälter verhindert wurden.

Es ergibt sich bei diesem Versuch ein Kohlenstofftransfer von 38,79 % bei einer Ungenauigkeit der Massenbilanz von 7,76 %.

4.5.9 Probleme beim Umschalten → Plugging

Beim vierten Langzeitversuch kam es nach dem Sulfidieren, beim Spülen des PYO in den Reaktor, zu einer Verstopfung im Kopf des Reaktors. Das führte zu einem starken Druckanstieg und zum Abbruch des Versuches.

Als Folge davon wurde eine weitere Modifizierung der Anlage geplant. Diese sieht vor, dass eine Druckentlastung der Anlage auch vor dem Reaktor möglich ist. Dazu wird beim Vorlauf der Pumpen, das vorhandene T-Stück durch ein Kreuzstück ersetzt. Das ermöglicht die Anbringung eines Ventils mit einer Verbindung zum Expansionsbehälter. Wodurch eine Druckentlastung in diesen möglich wird.

Die Verstopfung des Rohrreaktors konnte durch das Ablassen des Druckes auf der Produktseite der Anlage gelöst werden.

4.6 Einhausung der Anlage

Im ersten Schritt wurde eine Konstruktionsskizze mit allen Hauptabmessungen für eine Einhausung erstellt. Diese wurde bei der Firma Haberkorn GmbH überarbeitet und zu einer Werkstattzeichnung erweitert. Der Aufbau der von der Firma Haberkorn vormontierten Bestandteile erfolgte anhand dieser Werkstattzeichnung.

In Abbildung 46 ist die aufgebaute Einhausung im Labor gezeigt. Darin sind die Füße an den Ecken zu erkennen. Diese sollen die Dichtlippe an der Unterseite der Einhausung vom Eigengewicht der Konstruktion entlasten.

Um den in der Mitte der Einhausung erkennbaren Kabelschacht vom Labor einzufassen, wurde das Deckenelement zweigeteilt ausgeführt.

Das tragende Gerüst der Einhausung besteht aus Alu ITEM Profilen. Die Fenster sind aus 6 mm starken Polyethylenterephthalat-Platten (PET-G). Die Deckenelemente sind 10 mm dick.

An der Vorderseite und rechts sind Doppeltüren angebracht, um einen einfachen Zugang zur Eduktversorgung sowie Produktentnahme und gesamten Versuchsanlage zu ermöglichen.



Abbildung 46: Einhausung der Anlage

4.7 Zusammenfassung

Es wurde in drei Langzeitversuchen (>24 h) gezeigt, dass mit der Anlage ein flüssiger Energieträger mit treibstoffähnlichen Eigenschaften aus dem Pyrolyseöl der LPP Pilotanlage erzeugt werden kann. Das produzierte Kohlenwasserstoffgemisch enthält keinen Restsauerstoff und keinen Wasseranteil. Das heißt, dass die kontinuierliche HDO im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt wurde. Bei den durchgeführten Versuchen konnten mehr als 38 % des zugeführten Kohlenstoffs in das Produkt transferiert werden.

Bei den durchgeführten Versuchen bezüglich des Katalysators (Kat_1 und Kat_2) wurde in 24 h Versuchen eine Abnahme der Aktivität festgestellt. Diese ist auf das Verkoken des Katalysatorbetts zurückführbar.

Um der Abnahme der Katalysatoraktivität entgegenzuwirken und um die Qualität des Produktes zu erhöhen, wurden einige Optimierungen durchgeführt.

Es wurde der MFC recalibriert um einen höheren Wasserstoffgasstrom zu ermöglichen. Außerdem wurde ein zweiter Produktbehälter installiert um eine Trennung des im stationären Betrieb erzeugten Produktes vom transient erzeugten Produkt während des Anfahrens der Anlage zu ermöglichen.

Beim anschließenden 36 h Versuch mit erhöhter Wasserstoffzufuhr und neuem Produktbehälter, konnte der Aktivitätsverlust des Katalysators deutlich gesenkt werden. Das zeigt sich an der über die Zeit konstanten Produktzusammensetzung.

Der zweite, nachträglich eingebaute Produktbehälter konnte die Reinheit des im stationären Betrieb erzeugten Produktes beim 36 h Versuch erhöhen. Weiters ist durch die im Zuge des Einbaus angebrachten Ventile eine Wasserstoffeinsparung bei der Dichtheitsprüfung möglich.

5 Verzeichnisse

5.1 Abkürzungsverzeichnis

Zeichen	Beschreibung
atro	Absolut trocken
BCO	BioCRACK oil
CoMo	Kobalt-Molybdän
DMDS	Dimethylsulfid
DP	Degree of Polymerization
DTBDS	Ditertiärbutylsulfid
fm	Festmeter (dicht gepacktes Volumen)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfidisierung
PYO	Pyrolyseöl
R	Ideale Gaskonstante
TM	Trockenmasse
u	Atomare Masseneinheit = $1/(6,022 \cdot 10^{20})$ g

5.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gehalt der Hauptelemente in Fichtenholz und Nadelholzrinde [7]	2
Tabelle 2: Hauptbestandteile von Hemicellulose in Haworth-Schreibweise [10].....	5
Tabelle 3: Lignin Grundkomponenten.....	6
Tabelle 4: Einsatzstoff – Pyrolyseöl.....	16
Tabelle 5: DTBDS 97% Lösung [20]	17
Tabelle 6: GPC Systemkomponenten	20
Tabelle 7: Berechnung des Expansionsvolumens.....	31
Tabelle 8: Berechnung der Schweißnahtdicke bei PN6	32
Tabelle 9: Nachrechnen der erforderlichen Rohrwandstärke	33
Tabelle 10: Einwaage Katalysator bei Inbetriebnahme (Versuch 2)	37
Tabelle 11: Einwaage Katalysator zweiter 24 h Versuch (Kat_2).....	50
Tabelle 12: Durchgeführte Analysen.....	53
Tabelle 13: Massenbilanz Kat_1 und Kat_2.....	54
Tabelle 14: Gewichtsanteile der Komponenten; organische Produktphasen (KAT_1 und KAT_2).....	54
Tabelle 15: Gewichtsanteile der Komponenten; wässrige Produktphasen (KAT_1 und KAT_2)	55
Tabelle 16: Berechnung des Wasserstoffbedarfes beim MFC.....	59
Tabelle 17: Einwaage Katalysator 36 h Versuch	61
Tabelle 18: Massenbilanz, 36 h Versuch	64
Tabelle 19: Verhältnis der Abgasmassen, 36 h Versuch.....	64
Tabelle 20: Elementarzusammensetzung des Abgases, 36 h Versuch	65
Tabelle 21: Gewichtsanteile der Komponenten, organische Produktphasen, 36 h Versuch	65

5.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Holzströme in Österreich (2013) [8].....	3
Abbildung 2: Cellulose-Ketten; β -1,4-glycosidische Bindungen [9]	4
Abbildung 3: Vorgeschlagene Struktur von Nadelholzlignin [11]	7
Abbildung 4: BPR-Konzept [14].....	8
Abbildung 5: Massenbilanz des Kohlenstoffes bei der LPP beim bioCRACK Prozess [13].....	9
Abbildung 6: Schema der „Mini-Hydrotreater“-Anlage im PNNL [13]	10
Abbildung 7: Schema einer Sulfidisierung mit DMDS [18]	12
Abbildung 8: Versuchsanlage im Labor des ICVT	14
Abbildung 9: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [22].....	19
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Stabinger Viskometer TM [24]	19
Abbildung 11: GPC System im Labor.....	21
Abbildung 12: GC-MS System im Labor.....	22
Abbildung 13: Wheatstonesche Messbrücke zur Signalerfassung beim Mikro GC	23
Abbildung 14: 3D-Zeichnung der Anlage von Parr	25
Abbildung 15: Entwurfsskizze des Expansionsbehälters	28
Abbildung 16: Expansionsbehälter Zusammenstellung	29
Abbildung 17: Anlagenschema inklusive Behälter und Rohre.....	34
Abbildung 18: Reaktorkopf mit Anschlüssen	35
Abbildung 19: Verschlussplättchen mit 9300 μ m Durchmesser.....	36

Abbildung 20: Verschlussplättchen in Reaktorende verbaut	36
Abbildung 21: Befüllvorrichtung mit eingespanntem Reaktor und Trichter	36
Abbildung 22: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versuch 1).....	39
Abbildung 23: Temperatur-/ Druckprofil beim Einstellen des Gegendruckventils (Versuch 1)	40
Abbildung 24: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versch 2).....	42
Abbildung 25: Temperatur-/ Druckprofil während Sulfidisierung (Versuch 2).....	42
Abbildung 26: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Versuch 3).....	44
Abbildung 27: Temperatur-/ Druckprofil bei Testlauf mit PYO (Versuch 3)	45
Abbildung 28: GC-MS der wässrigen Produktphase.....	46
Abbildung 29: GC-MS der organischen Phase (schwarz) und Diesel (rosa) als Vergleichsmedium.....	46
Abbildung 30: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Kat_1).....	48
Abbildung 31: Temperatur-/ Druckprofil bei erstem Langzeitversuch (Kat_1)	48
Abbildung 32: Katalysator auf Millimeterpapier nach Versuch Kat_1.....	49
Abbildung 33: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (Kat_2).....	51
Abbildung 34: Temperatur-/ Druckprofil während Sulfidisierung (Kat_2).....	51
Abbildung 35: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom und Druck (KAT_2).....	52
Abbildung 36: Temperatur-/ Druckprofil bei Langzeitversuch 2 mit neuem Katalysator (KAT_2).....	53
Abbildung 37: Wasserwerte 24 h Versuche (KAT_1 und KAT_2)	55
Abbildung 38: Säurezahlen 24 h Versuche (KAT_1 und KAT_2)	56
Abbildung 39: Verlauf des Anteils der organischen Produktphase (KAT_1 und KAT_2)	56
Abbildung 40: Skizze für zweiten Produktbehälter (Parr)	57
Abbildung 41: Ventile mit eingebautem zweitem Produktbehälter.....	58
Abbildung 42: Kumulativ gefördertes Volumen, Gasvolumenstrom beim Sulfidisieren für 36 h Versuch .	62
Abbildung 43: Temperatur-/ Druckprofil beim Sulfidisieren für 36 h Versuch	62
Abbildung 44: Kumulativ gefördertes PYO-Volumen, Gasvolumenstrom 36 h Versuch	63
Abbildung 45: Temperatur-/ Druckprofil 36 h Versuch.....	63
Abbildung 46: Einhausung der Anlage.....	67

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] “Climate Action,” 2015. [Online]. Available: http://ec.europa.eu/clima/news/articles/news_2014012202_en.htm. [Accessed: 28-Sep-2015].
- [2] U.S. Energy Information Agency, “International Energy Outlook 2013,” *Outlook 2013*, p. 312, 2013.
- [3] V. K. Venkatakrishnan, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, and R. Agrawal, “Oxygen removal from intact biomass to produce liquid fuel range hydrocarbons via fast-hydropyrolysis and vapor-phase catalytic hydrodeoxygenation,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 178–183, 2015.
- [4] J. Böttcher, N. Hampl, M. Kügemann, and F. Lüdeke-Freund, *Biokraftstoffe und Biokraftstoffprojekte Rechtliche, technische und wirtschaftliche Aspekte*, vol. 53. 2013.
- [5] FNR, “Was sind BtL-Kraftstoffe?” [Online]. Available: <http://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/btl-biomass-to-liquid/>. [Accessed: 28-Sep-2015].
- [6] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, L. Ellmaier, P. Pucher, B. Chernev, and M. Siebenhofer, “Biofuel production from liquid phase pyrolysis oil: A two-step HDO process,” *Green Chem.*, vol. 17, pp. 1291–1298, Dec. 2015.
- [7] 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.
- [8] “Holzströme_Österreich_25.06.2015_FINAL.pdf,” 2016. [Online]. Available: http://www.klimaaktiv.at/erneuerbare/energieholz/holzstr_oesterr.html. [Accessed: 19-Jan-2016].
- [9] H. J. Smit, “Theobromine and the Pharmacology of Cocoa,” *Handb. Exp. Pharmacol.*, no. 200, pp. 201–234, 2011.
- [10] D. Fengel and G. Wegener, *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*. 2003.
- [11] G. Henriksson, “6 Lignin,” *Wood Chem. Wood Biotechnol. - DeGryter*, vol. 1, pp. 121–146, 2009.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, P. Pucher, L. Ellmaier, and M. Siebenhofer, "Catalytic hydrodeoxygenation of dehydrated liquid phase pyrolysis oil," *Int. J. Energy Res.*, vol. 38, no. 15, pp. 1964–1974, 2014.
- [15] A. Imran, E. a. Bramer, K. Seshan, and G. Brem, "High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate," *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 72–79, 2014.
- [16] A. Rollett, "Analyse des Alterungsverhalten sowie experimentelle und simulierte Bestimmung des Siedeverhalten von hydrodeoxygeniertem Pyrolyseöl," 2014.
- [17] Alfa Aesar GmbH & Co.KG, "Sicherheitsdatenblatt CoMo-Al-Katalysator." pp. 29–32, 2013.
- [18] Reactor Resources, "Sulfiding 101," 2013. [Online]. Available: <http://www.reactor-resources.com/sulfiding-services/sulfiding-101.html>. [Accessed: 01-Oct-2015].
- [19] 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, 2011.
- [20] SIGMA-ALDRICH, "DTBDS." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/247545?lang=de®ion=AT>. [Accessed: 06-Oct-2015].
- [21] H. Leopold and H. Stabinger, "Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen aus der Periodendauer eines mit einem Präparat gefüllten Messschwingers," EP0538235 A1, 1992.
- [22] G. Hradetzky and K.-D. Sommer, "Flüssigkeitsdichtemessung," no. 1994, p. 24, 2002.

- [23] A. Paar, "Grundlagen der Viskositätsmessung." [Online]. Available: <http://www.viscopedia.com/methods/measuring-principles/>. [Accessed: 05-Feb-2016].
- [24] "Viskopedia Stabinger Prinzip." [Online]. Available: <http://www.viscopedia.com/methods/measuring-principles/>. [Accessed: 08-Feb-2016].
- [25] A. Williams, *Handbook of Analytical Techniques*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [26] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [27] analytik.de, "Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung." [Online]. Available: <http://www.analytik.de/content/view/4288/809/>. [Accessed: 15-Oct-2015].
- [28] A. Toonen and R. van Loon, "Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC," 2013.
- [29] "Studienblätter zur Chemischen Thermodynamik." TU Graz, 2010.
- [30] "schweizer-fn." [Online]. Available: <http://www.schweizer-fn.de/maschinenelemente/schweissnaht/schweissverbindung.php#zulspannung>. [Accessed: 07-Oct-2012].
- [31] "Benutzerhandbuch für Handrohrbiegevorrichtungen." .
- [32] Swagelok, "Klemmringverschraubungen Montageanleitung." .