



Dipl.-Ing. Jürgen Ritzberger

# **Flüssigphasenpyrolyse Prozessmodellierung und Scale-Up**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Erstbegutachter

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

Zweitbegutachter

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Narodoslawsky  
Institut für Prozess- und Partikeltechnik  
Technische Universität Graz

Mitbetreuer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz

Graz, Jänner 2016



## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Graz, .....

.....

DI Jürgen Ritzberger

## AFFIDAVIT

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 indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral thesis.

Graz, .....

.....

MSc Jürgen Ritzberger



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG .....</b>	<b>I</b>
<b>AFFIDAVIT .....</b>	<b>II</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>III</b>
<b>DANKSAGUNG.....</b>	<b>V</b>
<b>KURZFASSUNG .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2 FLÜSSIGE ENERGIETRÄGER AUS BIOGENEN RESSOURCEN .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 RECHTLICHE RAHMENBEDINGUNGEN .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 EINTEILUNG DER BIOKRAFTSTOFFE .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 BIOMASSE ZUR HERSTELLUNG VON KRAFTSTOFFEN .....</b>	<b>12</b>
2.3.1 ÖLE UND FETTE .....	13
2.3.2 ZUCKER- UND STÄRKEHALTIGE BIOMASSE .....	15
2.3.3 LIGNOCELLULOSEHALTIGE BIOMASSE .....	17
2.3.4 ABFÄLLE UND RESTSTOFFE.....	21
<b>2.4 DERZEITIGE PRODUKTIONSKAPAZITÄTEN UND ZUKÜNFTIGES POTENTIAL .....</b>	<b>22</b>
2.4.1 DERZEITIGE PRODUKTIONSKAPAZITÄTEN .....	22
2.4.2 ZUKÜNFTIGES POTENTIAL .....	25
<b>2.5 TECHNOLOGIEN ZUR HERSTELLUNG FLÜSSIGER ENERGIETRÄGER .....</b>	<b>27</b>
<b>2.6 EIGENSCHAFTEN DER UNTERSCHIEDLICHEN BIOKRAFTSTOFFE .....</b>	<b>33</b>
<b>3 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 THERMISCHE STABILITÄT VON KOHLENWASSERSTOFFEN .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 THERMISCHE STABILITÄT VON KOHLENWASSERSTOFFEN IN WECHSELWIRKUNG MIT BIOMASSE .....</b>	<b>45</b>
<b>3.3 REAKTIONSKINETIK.....</b>	<b>47</b>
<b>3.4 MESSTECHNISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>54</b>
3.4.1 ELEMENTARANALYSE .....	54
3.4.2 DICHTMESSUNG .....	55
3.4.3 WASSERGEHALT .....	55
3.4.4 GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSEN .....	56
3.4.5 <sup>14</sup> C-ANALYSE .....	58
<b>4 bioCRACK .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 DER bioCRACK-PROZESS .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2 DIE PILOTANLAGE .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3 CHARAKTERISIERUNG DER EDUKTE .....</b>	<b>66</b>

4.3.1 FOSSILE AUSGANGSSTOFFE .....	66
4.3.2 ERNEUERBARE AUSGANGSSTOFFE (LIGNOCELLULOSEN) .....	73
<b>4.4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>76</b>
<b>4.5 VERSUCHSÜBERSICHT .....</b>	<b>79</b>
<b>4.6 ANALYSE DER VERSUCHSREIHEN .....</b>	<b>81</b>
4.6.1 NULLVERSUCHE .....	81
4.6.2 FLÜSSIGPHASENPYROLYSE MIT FICHTENHOLZ BEI 375°C.....	85
4.6.3 VARIATION DER TEMPERATUR .....	95
4.6.4 EINFLUSS DER TRÄGERÖLRÜCKFÜHRUNG .....	108
4.6.5 VERSUCHE MIT SPRÜHKÜHLER .....	121
4.6.6 EINFLUSS DES WÄRMETRÄGERÖLS.....	134
4.6.7 IMPRÄGNIERUNG MIT LEICHTSIEDER .....	146
4.6.8 FPP-VERGLEICH UNTERSCHIEDLICHER LIGNOCELLULOSEN .....	157
4.6.9 REAKTIONSKINETIK DER FPP VON LIGNOCELLULOSEN.....	180
4.6.10 THERMISCHE STABILITÄT DER FLÜSSIGPHASENPYROLYSE .....	184
<b>4.7 AUFBEREITUNG DER FLÜSSIGPHASENNEBENPRODUKTE.....</b>	<b>187</b>
<b>4.8 INTEGRATION DES FPP-PROZESSES IN DEN RAFFINERIEBETRIEB .....</b>	<b>193</b>
<b>4.9 SCALE-UP DES FLÜSSIGPHASENPYROLYSEPROZESSES.....</b>	<b>199</b>
<b>4.10 TREIBHAUSGASEINSPARUNGEN BEI DER TREIBSTOFFPRODUKTION DURCH DEN bioCRACK-PROZESS .....</b>	<b>204</b>
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>209</b>
<b>LITERATUR .....</b>	<b>215</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>221</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>227</b>
<b>ACRONYMS.....</b>	<b>229</b>
<b>SYMBOLS .....</b>	<b>231</b>
<b>APPENDIX .....</b>	<b>233</b>
<b>VERSUCHSSTAND FÜR DIE EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER HDO VON PYROLYSEÖL UND DER HYDRIERUNG VON PYROLYSEKOHLE.....</b>	<b>233</b>
ROHRLEITUNGS- UND INSTRUMENTIERUNGSSCHEMA (R&I) DES VERSUCHSSTANDES [22],[23].....	233
FOTO DES VERSUCHSSTANDES [23] .....	234
DATEN DER VERWENDETEN REAKTOREN [22] .....	235
VERWENDETE REAKTOREN [22] .....	235
<b>VOLLKONTINUIERLICHE FCC-PILOTANLAGE .....</b>	<b>236</b>
PROZESSSCHEMA DER VOLLKONTINUIERLICHEN FCC-PILOTANLAGE [119] .....	236
CHARAKTERISTISCHE DATEN DER FCC-PILOTANLAGE [119] .....	236

## Danksagung

---

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Matthäus Siebenhofer danke ich, dass ich die vorliegende Arbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik durchführen durfte. Meine Wertschätzung gilt besonders seinem fachlichen Input, seiner angenehmen Wesensart und dem entgegengebrachten Vertrauen bei der Entstehung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt auch meinem Mitbetreuer Dipl.-Ing. Dr. Nikolaus Schwaiger. In ihm habe ich nicht nur einen „Chemiejoker“ für etwaige Fernsehshows sondern auch einen Freund gewonnen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dipl.-Ing. Dr. Peter Pucher von BDI-BioEnergy International AG nicht nur für die interessante Aufgabenstellung. Ich habe ihn im Zuge der Arbeit nicht nur fachlich sondern auch menschlich sehr zu schätzen gelernt. Sein guter Geist ist in der gesamten F&E-Abteilung spürbar.

Für ihren unermüdlichen Einsatz und Unterstützung während des nicht immer einfachen Versuchsbetriebes gilt mein besonderer Dank Dipl.-Ing. Michael Rumpl und Gerhard Konrad. Den übrigen Arbeitern an der Anlage möchte ich auf diesem Wege ebenfalls danken.

Für deren gewissenhafte Unterstützung bei der Analyse der unzähligen Proben gilt mein Dank Lisa Ellmaier und Klara Treusch.

Meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Renate Ritzberger und meinem Vater Karl Ritzberger möchte ich für deren steten Rückhalt auf meinem Lebensweg danken. Ich widme diese Arbeit meinem Vater, der die Fertigstellung leider nicht mehr miterleben durfte.

Mein größter Dank gebührt meiner Freundin Renate Kruschitz. Einerseits dafür, dass sie mich aufgrund Ihrer Profession stets fit hält und bestens umsorgt. Und andererseits, dass Sie immer zu mir hält, mir den Rücken stärkt und mir, insbesondere während der Entstehung dieser Arbeit, sehr viel Verständnis entgegengebracht hat.

---

## Kurzfassung

---

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung einer neuartigen Technologie zur Herstellung von flüssigen Energieträgern. Bedingt durch die Verwendung von Lignocellulose als Rohstoff ist dieses Verfahren der Biokraftstoffkategorie der zweiten Generation zuzuordnen. Biokraftstoffe der zweiten und dritten Generation, die im Gegensatz zu Biokraftstoffen der ersten Generation nicht in Nutzungskonkurrenz mit Nahrungs- und Futtermittel stehen, müssen zukünftig einen wichtigen Beitrag leisten, um die globalen Ziele in Bezug auf Treibhausgasreduktion und Eigenversorgung zu erreichen. Aufgrund des großen Potentials stellt Lignocellulose eine vielversprechende Rohstoffquelle zur großtechnischen Produktion von Biokraftstoffen dar.

Das bioCRACK-Verfahren repräsentiert einen Flüssigphasenpyrolyseprozess der Firma BDI - BioEnergy International AG zur Herstellung von flüssigen Energieträgern. Damit ein hoher Wärmeübergang während der Reaktion sichergestellt wird, fungiert bei der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) im Gegensatz zu Fast- oder Flash-Pyrolyseverfahren ein Wärmeträgeröl als Wärmeträgermedium. Als Wärmeträgeröl wird Vakuumgasöl (VGO), ein Zwischenprodukt des Raffinerieprozesses, eingesetzt. Bei Reaktionstemperaturen von 350°C bis 400°C reagiert die lignocellulosehaltige Biomasse gemeinsam mit dem Trägeröl. Die chemische Interaktion der Edukte führt zum Aufbrechen von Kohlenwasserstoffverbindungen im Wärmeträgeröl und der Lignocellulose. Als FPP-Produkte werden kondensierbare flüssige Produkte (Rohtreibstoffe, Pyrolyseöl), nicht kondensierbare Gase und Pyrolysekohle als fester Rückstand gebildet.

Ziel dieser Arbeit ist die wissenschaftliche Begleitung der Ermittlung der optimalen Prozessparameter der bioCRACK-Technologie, um den Prozess auf die nächste Entwicklungsstufe - von der Pilotanlage in den Demonstrationsmaßstab - zu bringen. Zu diesem Zweck wurde eine Pilotanlage mit einer nominalen Biomassekapazität von 100 kg/h vollständig integriert am Raffineriestandort Schwechat in Kooperation mit der Fa. OMV AG errichtet. Der Fertigstellung der Pilotanlage im Frühjahr 2012 folgte die Kalt- und Warminbetriebnahme. Mit dem Regelbetrieb wurde im Oktober 2012 begonnen. Innerhalb des zweieinhalbjährigen, intensiven Versuchsbetriebes wurde eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt, um den Prozess sukzessive zu optimieren und die Herausforderungen der Zielsetzung zu lösen.

Die Prozessmodellierung und das anschließende Scale-Up der Technologie wurden durch umfangreiche Parameterstudien gestützt. Der Einfluss der Reaktionstemperatur, der Trägerölrückführung, der Biomassemenge, unterschiedlicher Wärmeträgeröle, verschiedener Biomasseimprägnierungsvarianten und einer Sprühkühlung auf die

Transferraten und Wechselwirkung mit dem eingesetzten Wärmeträgeröl wurden untersucht.

Wirtschaftlich ist es für eine erneuerbare Technologie ein entscheidender Vorteil, ein möglichst breites Rohstoffband nutzen zu können. Die Überprüfung verschiedener Lignocellulosen auf den Betrieb und die Auswirkungen auf die Quantität und Qualität der FPP-Produkte stellte deshalb einen wesentlichen Teil des Versuchsbetriebes dar. Als Lignocellulosen wurden Fichtenholz, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh verwendet.

Der Einfluss der Flüssigphasenpyrolyse auf die Umsetzung von Vakuumgasöl, die thermische Stabilität der gemeinsamen Umsetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse und Kohlenwasserstoffen und reaktionskinetische Betrachtungen bildeten die weiteren Schritte, um die Überführung des Prozesses in den Demonstrationsmaßstab zu ermöglichen.

Auf Grundlage der vorliegenden Arbeit konnte eine FPP-Demonstrationsanlage erfolgreich konzipiert werden. Als Auslegungsparameter für die Industrieanlage im Demonstrationsmaßstab wurde eine Reaktionstemperaturbandbreite von 375°C bis 390°C mit einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von vier und einer Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen festgelegt.

## Abstract

---

Subject of this thesis is the optimization of a novel technology to generate liquid energy carriers from renewable feed. The process uses lignocellulose as raw material and it is therefore referred to as second-generation biofuels. Second and third-generation biofuels, manufactured from non-food feedstock, play a key role in reducing greenhouse gas emissions and the dependency on fossil oil. Due to the huge availability lignocellulose represents a promising resource for large-scale production of biofuels.

The bioCRACK process of BDI - bioEnergy International AG represents a biomass-to-liquid concept to generate advanced biofuel. In contrast to Fast- or Flash-Pyrolysis procedures the pyrolysis process is carried out in liquid-phase to allocate high heat transfer. Vacuum gas oil (VGO), an intermediate heavy oil product from crude oil refining, was used as liquid heat carrier. The biomass and the vacuum gas oil interact at preferred temperature between 350°C and 400°C. The chemical interaction of the feed leads to cleavage of hydrocarbon bonds of the heat carrier as well as the lignocellulosic “reactant”. During liquid phase pyrolysis (LPP) the lignocellulosic biomass is transferred into condensable liquid products (raw fuel, pyrolysis oil), non-condensable products and biochar as solid residue.

The objective of this thesis was to develop optimal process parameters for the scale-up of the bioCRACK technology from pilot scale to demonstration scale. For this purpose a fully integrated pilot plant in cooperation with OMV at the Schwechat-refinery/Austria with a nominal biomass capacity of 100 kg/h was constructed, commissioned and operated successfully. The completion of the pilot plant in spring 2012 was followed by the cold and warm commissioning. Regular operation finally started in October 2012. Within two and a half years of intensive operation multiple tests were carried out to optimize the LPP-process addressing the challenges of process modelling and scale-up of the technology.

The impact of various reaction parameters such as reaction temperature, recirculation rate of the carrier oil, biomass feed rate, carrier oils, biomass impregnation and the effect of spray scrubbing on distribution and chemical composition of the reaction products and the interaction with the carrier oil were investigated.

In economic terms raw material feed flexibility is a decisive necessity to enable continuous operation. The effect of different lignocellulosic biomass on the continuous operation and the quantity and quality of LPP-products was an essential task of the test operation. Four different lignocelluloses were tested: spruce wood, beech wood, miscanthus and wheat straw.

The influence of liquid phase pyrolysis operation conditions on the stability and cleavage of vacuum gas oil, the thermal process stability and kinetics of reactions were further topics of the scientific program.

Based on the operation experience and the scientific outcome of this thesis the scale-up of the LPP-process to a demonstration plant scale has been successfully completed. The specified design parameters of the demonstration plant are:

- reaction temperature range from 375°C to 390°C,
- VGO/BM<sub>atro</sub>-ratio of four and
- biomass capacity of 400.000 tonnes per year.



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Angesichts der Klimaproblematik wurden in den letzten Jahrzehnten vermehrt Anstrengungen unternommen den Anteil erneuerbarer Energieträger an der Energieversorgung zu erhöhen. Die vorrangige Reduktion der klimarelevanten Treibhausgase durch vermehrten Einsatz regenerativer Energiequellen sollte mit einer Steigerung der Versorgungssicherheit und einer wirtschaftlichen Belebung des ländlichen Raumes einhergehen. Trotz der Bemühungen ist die weltweite Energiebereitstellung weiter sehr stark von fossilen Energieträgern abhängig. 2012 betrug der jährliche Primärenergieverbrauch 559,8 EJ [1] - Abbildung 1.1 - wovon weiterhin 82% durch fossile Energieträger bereitgestellt werden mussten [2]. Während bei der Wärme- und Strombereitstellung bereits ein Anstieg an regenerativen Energiequellen bemerkbar wurde, ist der Verkehrssektor weiter überdurchschnittlich auf fossile Energieträger angewiesen. Aufgrund der hohen Energiedichte, der leichten Transportierbarkeit und des umfangreichen Distributionsnetz ist Erdöl weiterhin mit einem Anteil von 93% (EU 95% [3], Österreich 89,2% [4]) am Gesamtenergieverbrauch im Verkehrssektor der bestimmende Energieträger. Die International Energy Agency (IEA) nimmt an, dass 2040 immer noch 85% des globalen Transportaufkommens von erdölbasierten Energieträger gedeckt werden. Wobei 75% des globalen Ölverbrauchs auf lediglich zwei Sektoren, bei denen die Substitution am herausforderndsten ist, konzentriert sein werden: Transport und Petrochemie [2].

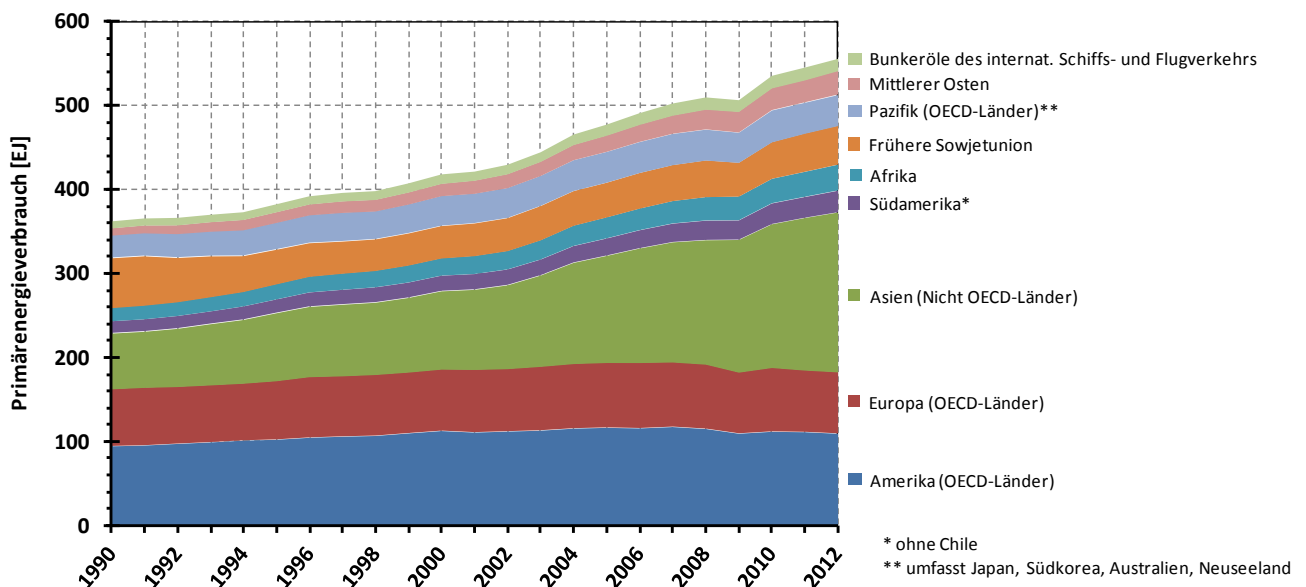


Abbildung 1.1: Weltprimärenergieverbrauchsentwicklung von 1990 bis 2012 - nach [1]

Infolge des erwarteten Bevölkerungszuwachses, von 6,8 Mrd. 2010 auf 8,6 Mrd. 2035 [5], und des steigenden Mobilitätsaufkommens in Entwicklungs- und Schwellenländern wird vor allem für den Verkehrssektor ein überdurchschnittlicher Verbrauchszuwachs prognostiziert [2]. Dies verdeutlicht, dass es unabdingbar sein wird die Anstrengungen in Bezug auf Nutzung von Biokraftstoffen zu intensivieren um die globalen Ziele hinsichtlich Treibhausgasreduktion und Eigenversorgung zu erreichen. Die Europäische Union (EU) benennt den Verkehrssektor als den Bereich, in dem das Problem der Versorgungssicherheit am größten ist [6].

Abbildung 1.2 und Abbildung 1.3 verdeutlichen den Einfluss des Transportsektors auf die Entwicklung des Endenergieverbrauchs und die Treibhausgasemissionen anhand österreichischer Entwicklungsdaten. Die Importabhängigkeit der österreichischen Energieversorgung beläuft sich auf 62% (2012) - die Ausgaben für die importierten Energiegüter betragen 17,3 Mrd. Euro [7].

Im Verkehrssektor betragen 2012 die CO<sub>2</sub>-äquivalenten Emissionen 21,68 Mio. t, mehr als ein Drittel der energetisch bedingten Emissionen. In Österreich sind im Vergleich zu 1990 die verkehrsbedingten Emissionen um beachtliche 54% gestiegen. Durch Effizienzsteigerungsmaßnahmen und vermehrten Einsatz von Biokraftstoffen konnten 2012 etwa 1,7 Mio. t CO<sub>2</sub>-Äquivalente eingespart werden. Der starke Anstieg an Fahrleistungen konnte jedoch trotz dieser Maßnahmen nicht kompensiert werden. [4]

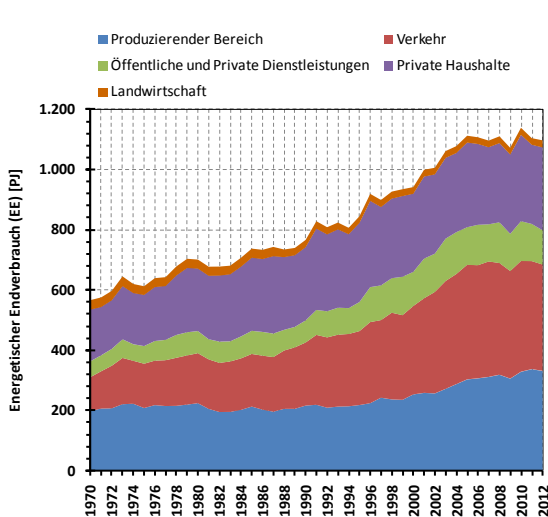


Abbildung 1.2: Endenergieverbrauchsentwicklung in Österreich - nach [8]

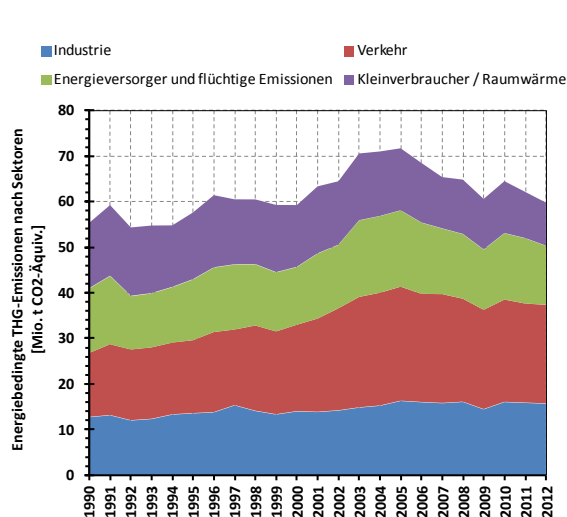


Abbildung 1.3: Energiebedingte Treibhausgasemissionen - nach [4]

Mit der Veröffentlichung des Weißbuchs „Die Europäische Verkehrspolitik bis 2010: Weichenstellungen für die Zukunft“ [9] legte die Europäische Kommission den Grundstein für den Einsatz von Biokraftstoffen [10]. Seit 2009 definieren die Erneuerbare-Energien-Richtlinie 2009/28/EG [11] und die Kraftstoffqualitäts-Richtlinie 2009/30/EG [12] verbindliche Nachhaltigkeitsanforderungen für Biokraftstoffe und flüssige Biobrennstoffe [13]. Weiterführende Informationen werden in Kapitel 2.1 erläutert.

Für die EU-Mitgliedstaaten wurden die bekannten „20/20/20-Ziele“, die bis 2020 realisiert werden sollen, definiert [7]:

- 20% weniger Treibhausgas-Emissionen als 1990 (für Österreich bedeutet diese Zielvorgabe eine Reduktion von 16% verglichen mit 2005)
- 20% Anteil erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch (für Österreich wurde ein Zielwert von 34% festgeschrieben)
- 20% mehr Energieeffizienz

Bis 2020 soll ferner ein 10%iger Anteil von Biokraftstoffen im Verkehrssektor erreicht werden. Als Biokraftstoffe gelten gemäß Richtlinie 2003/30/EG [14] flüssige oder gasförmige Verkehrskraftstoffe die aus Biomasse hergestellt werden. Der Ursprung von Biokraftstoffen ist auf das späte 19. Jahrhundert zurückzuführen, als Ethanol aus Mais hergestellt wurde [15]. Rudolf Diesels erster Motor wurde 1882 ebenfalls bereits mit Erdnussöl betrieben [16]. Angesichts fallender Preise für fossile Rohstoffe wurde 1940 die Entwicklung von Biotreibstoffen gestoppt. Erst in der Mitte der 1970er Jahren stieg das Interesse an einer kommerziellen Erzeugung von Biotreibstoffen für den Transport wieder an, als die Herstellung von Ethanol aus Zuckerrohr und Mais wieder forciert wurde. In den meisten Teilen der Welt fand jedoch der rasante Aufschwung der Biokraftstoffherstellung erst in den letzten zehn Jahren statt. [15]

Die Menge an Fahrzeugen mit Verbrennungskraftmaschinen und die Verfügbarkeit notwendiger Infrastruktur zur Lagerung und Verteilung werden die Dominanz flüssiger Kraftstoffe lange aufrechterhalten [17]. Flüssigen Energieträgern, die auf eine vorhandene Infrastruktur und konventioneller Antriebsarten zurückgreifen können, werden deshalb die besten Chancen prognostiziert, die Abhängigkeit von erdölbasierten Energieträger im Transportsektor zu verringern. Beispielsweise sind Automobile mit Elektro- oder Hybridantrieb bereits kommerziell erhältlich, jedoch wurden 2011 weltweit lediglich 40.000 Elektro- und Hybridfahrzeuge verkauft, dies entspricht weniger als 0,05% des weltweiten Automobilmarktes [5].

Mehr als 99% aller heute produzierten Biokraftstoffe fallen unter die verbreitete Bezeichnung „Biokraftstoffe erster Generation“ [13] (Kapitel 2.2); daher von eigens zur Energiegewinnung angebauten Feldfrüchten, die in Konkurrenz zu anderen Nutzungsmöglichkeiten stehen. Mittelfristig müssen Biokraftstoffe der ersten Generation durch Biokraftstoffe der zweiten und dritten Generation, die auf Rohstoffen beruhen, die nicht in Nutzungskonkurrenz mit Futter- und Nahrungsmitteln stehen, ersetzt werden. Lignocellulose (Hauptbestandteile: Cellulose, Hemicellulose und Lignin - Kapitel 2.3.3) stellt die größte Rohstoffquelle zur großtechnischen Produktion von Biotreibstoffen dar [18].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer neuartigen Technologie zur Herstellung von flüssigen Energieträgern, die, bedingt durch die Verwendung von Lignocellulose als Rohstoff, der Biokraftstoffkategorie der zweiten Generation zuzuordnen sind.

Diese Dissertation ist in Kooperation mit der Firma BDI - BioEnergy International AG (BDI) entstanden und wurde im Rahmen eines von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) geförderten Projektes mit dem Titel bioCRACK durchgeführt.

Die Firma BDI - BioEnergy International AG hat sich bereits seit ihrer Gründung 1996 gemäß der Firmen-Philosophie „from Waste to Value“ zum Ziel gesetzt Technologien zur Energiegewinnung aus Neben- und Abfallprodukten, die nicht in Konkurrenz mit land- und forstwirtschaftlichen Produkten stehen, zu entwickeln. Seit der Gründung ist BDI zum Technologieführer im Bereich von Multi-Feedstock BioDiesel-Anlagen aufgestiegen. 2010 wurde die Produktpalette strategisch um die BioGas-Technologie erweitert. [19]

Um das Produktportfolio zu erweitern und die Marktposition weiter zu stärken wurde 2007 mit intensiver Forschungstätigkeit im Bereich Biomass-to-Liquid (BtL) begonnen. Mit der Initiierung des von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) geförderten Projektes LAB4BtL wurde auch die Kooperationstätigkeit mit dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (CEET - Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology) der Technischen Universität Graz (TU Graz) intensiviert, und seither wurden mehrere Kooperationsprojekte umgesetzt (Tabelle 1.1).

Mit dem Projekt LAB4BtL wurden die Vorarbeiten zu dieser Dissertation geleistet. Dieses Projekt hatte die „Entwicklung eines integrierten Gesamtverfahrens zur Herstellung von BtL Treibstoffen aus Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse“ zum Thema. Auf Basis von experimentellem Arbeiten konnten die Grundlagen der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) erarbeitet und für den zweiten Schritt, die Auslegung und den Bau einer Pilotanlage, verwertet werden. [20],[21]

Das Folgeprojekt bioCRACK beschäftigte sich mit der technischen Auslegung, der Inbetriebnahme und dem Versuchsbetrieb einer FPP-Pilotanlage. Diese Pilotanlage wurde vollständig integriert am Raffineriestandort Schwechat in Kooperation der OMV AG errichtet.

Mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Projekten wurde das bioBOOST Projekt ins Leben gerufen, um die Energieeffizienz und die Ausbeute an Biotreibstoffen weiter zu optimieren. Mit diesem Projekt wurden die wissenschaftlichen Grundlagen geschaffen die wichtigen Nebenprodukte der FPP, das Flüssigphasenpyrolyseöl und die Flüssigphasenpyrolysekohle, weiterzuverarbeiten. [22],[23]

Tabelle 1.1: Kooperationsprojekte von CEET und BDI im Bereich BtL

Kurztitel	Langtitel / Thema	Beginn	Ende
LAB4BTL	Entwicklung eines integrierten Gesamtverfahrens zur Herstellung von BtL Treibstoffen aus Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse	2008	2011
bioCRACK	Pilotanlage zur kombinierten Umsetzung von fester Biomasse und schweren Mineralölen zu dieselartigen Treibstoffen	2010	2014
bioBOOST	Aufarbeitung fester und flüssiger Flüssigphasen-pyrolyseprodukte zu Biotreibstoffen	2012	2014

Diese Dissertation wurde im Rahmen des bereits kurz erläuterten FFG-Projektes bioCRACK durchgeführt und hatte neben der wissenschaftlichen und operativen Versuchsbegleitung, die Auswertung und Prozessoptimierung der FPP anhand der in Betrieb genommenen Pilotanlage zum Gegenstand.

Durch detaillierte Massen- und Energiebilanzen des kontinuierlichen Versuchsbetriebes sollen wichtige verfahrenstechnische Erkenntnisse gewonnen werden, um die Technologie auf die nächste Ebene - von der Pilotanlage zur Demonstrationsanlage - zu heben. Des Weiteren wurden reaktionskinetische Betrachtungen durchgeführt, diese sind für die Überführung des Prozesses in den Demonstrationsmaßstab unumgänglich.

Biokraftstofftechnologien müssen, um auf dem umkämpften Markt bestehen zu können, hinsichtlich ihrer biogenen Ausgangsstoffe eine größtmögliche Flexibilität aufweisen, um zügig auf die sich immer schneller ändernden Marktsituationen bezüglich Rohstoffangebot und -preis reagieren zu können. Deshalb wurden in dieser Arbeit verschiedene auf Lignocellulose basierende Biomassen (Fichtenholz, Buchenholz, Weizenstroh und Miscanthus) auf deren Transferraten und Wechselwirkung mit dem eingesetzten Wärmeträgeröl untersucht. Neben der Prozessoptimierung durch Verwendung unterschiedlicher Wärmeträgeröle (VGO - Vakuumgasöl, HVGO - hydriertes Vakuumgasöl) wurden verschiedene Biomasseimprägnierungsvarianten getestet.



## 2 Flüssige Energieträger aus biogenen Ressourcen

---

In diesem Kapitel wird neben den rechtlichen Rahmenbedingungen bzgl. flüssiger biogener Energieträger dargelegt, welche biogenen Ressourcen und technischen Umwandlungsmöglichkeiten zur Herstellung von Biokraftstoffen derzeit zur Verfügung stehen.

### 2.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

Die seit der industriellen Revolution ständig steigende CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre führte zu einer Vielzahl von politischen Maßnahmen zur Förderung von Energien aus erneuerbaren Quellen und Biokraftstoffen, die abgesehen von einer Reduktion der klimaschädlichen Treibhausgase auch zu einem höheren Eigenversorgungsgrad und einer Wertschöpfungssteigerung des ländlichen Raumes führen sollen.

Mehr als 50 Staaten haben Beimischungsziele oder Mandate festgelegt und einige mehr haben zukünftige Biokraftstoffquoten angekündigt. Die häufigsten Maßnahmen sind Beimischungsgebote, diese definieren in welcher Proportion Biokraftstoffe im Verkehrssektor eingesetzt werden sollen. Diese sind oftmals mit anderen Förderungsmaßnahmen wie bspw. Steuerbegünstigungen kombiniert. [15]

Den Grundstein für den Einsatz von Biokraftstoffen in Europa legte die Europäische Kommission mit der Veröffentlichung des Weißbuchs „Die Europäische Verkehrspolitik bis 2010: Weichenstellungen für die Zukunft“ [9]. Das Weißbuch forderte, die Abhängigkeit im Verkehrssektor vom fossilen Erdöl durch Einsatz alternativer Kraftstoffe zu verringern. [10]

#### ***Biokraftstoff-Richtlinie - RL 2003/30/EG***

Um die Forderungen des Weißbuchs umzusetzen, wurde am 8. Mai 2003 die Richtlinie 2003/30/EG [14] des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor erlassen. Ziel der Biokraftstoffrichtlinie ist die Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen als Ersatz für fossile Otto- und Dieselmotorkraftstoffe im Verkehrssektor. Die Mitgliedstaaten sollten sicherstellen, dass ein Mindestanteil an Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen auf ihren Märkten in Verkehr gebracht wird, und legten hierfür nationale Richtwerte fest. Als Bezugswert für diese Richtwerte galt, gemessen am Energieinhalt, ein Anteil von 2% aller Otto- und Dieselmotorkraftstoffe für den Verkehrssektor, die auf den Märkten der Mitgliedstaaten bis zum 31. Dezember 2005 in Verkehr gebracht wurden. Der Bezugswert wurde bis zum 31. Dezember 2010 auf 5,75% aller Otto- und Dieselmotorkraftstoffe erhöht. [10]

### ***Erneuerbare-Energien-Richtlinie - RL 2009/28/EG***

Mit dem Inkrafttreten der Richtlinie 2009/28/EG [11] des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen wurde die Biokraftstoffrichtlinie aufgehoben. Darin wurden die in der Mitteilung der Kommission an den Rat und das Parlament vom 10. Januar 2007 „Fahrplan für erneuerbare Energien im 21. Jahrhundert: Größere Nachhaltigkeit in der Zukunft“ [24] dargelegten Ziele, 20% als Ziel für den Gesamtanteil von Energie aus erneuerbaren Quellen und 10% als Ziel für Energie aus erneuerbaren Quellen im Verkehrssektor, als angemessen und erreichbar bezeichnet. Des Weiteren wurde dargelegt, dass ein Rahmen, der verbindliche Ziele enthält, den Unternehmen die langfristige Sicherheit geben dürfte, die sie benötigen, um vernünftige und nachhaltige Investitionen in den Sektor der erneuerbaren Energie zu tätigen. Mit diesen soll die Abhängigkeit von importierten fossilen Brennstoffen verringert und die Nutzung neuer Energietechnologien gefördert werden. [11]

Das übergeordnete Ziel der Erneuerbaren-Energien-Richtlinie ist den Anteil erneuerbarer Energieträger am Gesamtenergieeinsatz auf 20% im Jahr 2020 zu steigern. Aufgrund des Umstandes, dass die Ausgangslage und das Potential im Bereich der erneuerbaren Energie und der Energiemix in den einzelnen Mitgliedstaaten unterschiedlich sind, wurde das Gemeinschaftsziel von 20% in Einzelziele für die einzelnen Mitgliedstaaten übersetzt - für Österreich wurde ein Zielwert für den Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen am Bruttoendenergieverbrauch im Jahr 2020 auf 34% festgelegt. In der Richtlinie wurde neben der Verbesserung der Energieeffizienz um 20% bis 2020 auch ein Subziel für den Verkehrssektor definiert. Es wurde für den Verkehrssektor festgesetzt, dass jedes Mitgliedsland mindestens 10% der im Verkehr eingesetzten Kraftstoffe durch erneuerbare Energieträger bereitstellen soll. Es wurde jedoch ebenfalls angeführt, dass der verbindliche Charakter des Biokraftstoffziels angemessen ist, sofern die Herstellung auf nachhaltige Weise erfolgt und Biokraftstoffe der zweiten Generation (Kapitel 2.2) kommerziell zur Verfügung stehen. [11]

### ***Treibstoffqualitäts-Richtlinie - RL 2009/30/EG***

Die Treibstoffqualitäts-Richtlinie 2009/30/EG [12] des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen, kann neben der Erneuerbaren-Richtlinie als Nachfolgeregelwerk der Biokraftstoffrichtlinie betrachtet werden.

Die Treibstoffqualitäts-Richtlinie sieht vor, dass Anbieter von Kraftstoffen die über die gesamte Produktionskette (Herstellung, Transport und Nutzung) entstehenden Treibhausgasemissionen bis 2020 um bis zu 10% senken müssen. Die Reduzierungen können



neben effizienzsteigernden Maßnahmen entlang der Produktionskette auch durch den vermehrten Einsatz von Biokraftstoffen erreicht werden. Die Ziele der beiden letztgenannten Richtlinien (Erneuerbaren-Richtlinie und Treibstoffqualitäts-Richtlinie) sind überwiegend durch Biokraftstoffe, die den in beiden Richtlinien definierten Nachhaltigkeitskriterien genügen, zu erreichen. Für anrechenbare Biokraftstoffe der beiden Richtlinien gelten die sogenannten Nachhaltigkeitskriterien, die in beiden Richtlinien deckungsgleich festgeschrieben sind und verbindlich eingehalten werden müssen - Abbildung 2.1. [10],[25]

Diese Kriterien beinhalten unter anderem Mindestwerte für die Einsparung von Treibhausgasemissionen von Biokraftstoffen. Bezogen auf den fossilen Vergleichskraftstoff - als Referenzwert gelten 83,8 g CO<sub>2</sub>-Äquivalente je Megajoule - müssen Biokraftstoffe Mindesteinsparungen entlang der gesamten Produktions- und Verwendungskette derzeit von 35% erbringen, diese erhöhen sich ab 2017 auf 50% bzw. 2018 auf 60% - Abbildung 2.16. Zum Schutz der Biodiversität dürfen nachhaltig eingestufte Biokraftstoffe nicht aus Rohstoffen hergestellt werden, die auf ökosensible Flächen mit hohem Wert („Hot Spots“ wie etwa Moore oder Regenwälder) hinsichtlich der biologischen Vielfalt gewonnen werden. [6],[13]

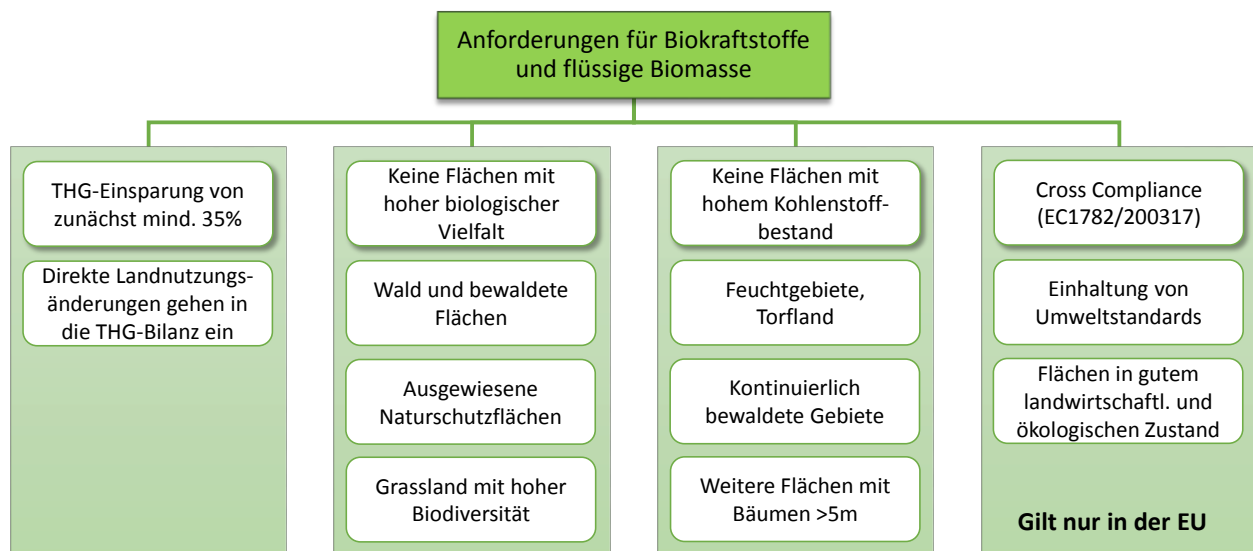


Abbildung 2.1: Nachhaltigkeitsanforderungen für Biokraftstoffe und flüssige Biomasse - nach [26]

## 2.2 Einteilung der Biokraftstoffe

Biogenen Kraftstoffen wird großes Potential beigemessen, um die fossilen Kraftstoffe wie Diesel und Benzin zu ersetzen. Der Vielzahl an biogenen Ressourcen steht eine nicht geringere Anzahl an Technologien zur Herstellung von biogenen flüssigen Energieträgern zur Verfügung (Kapitel 2.5). Zur Einteilung der Biokraftstoffe ist die Unterteilung anhand des technischen Entwicklungsstandes in Generationen weit verbreitet. Biokraftstoffe werden in Biokraftstoffe der ersten, der zweiten und der dritten Generation eingeteilt - Abbildung 2.2.

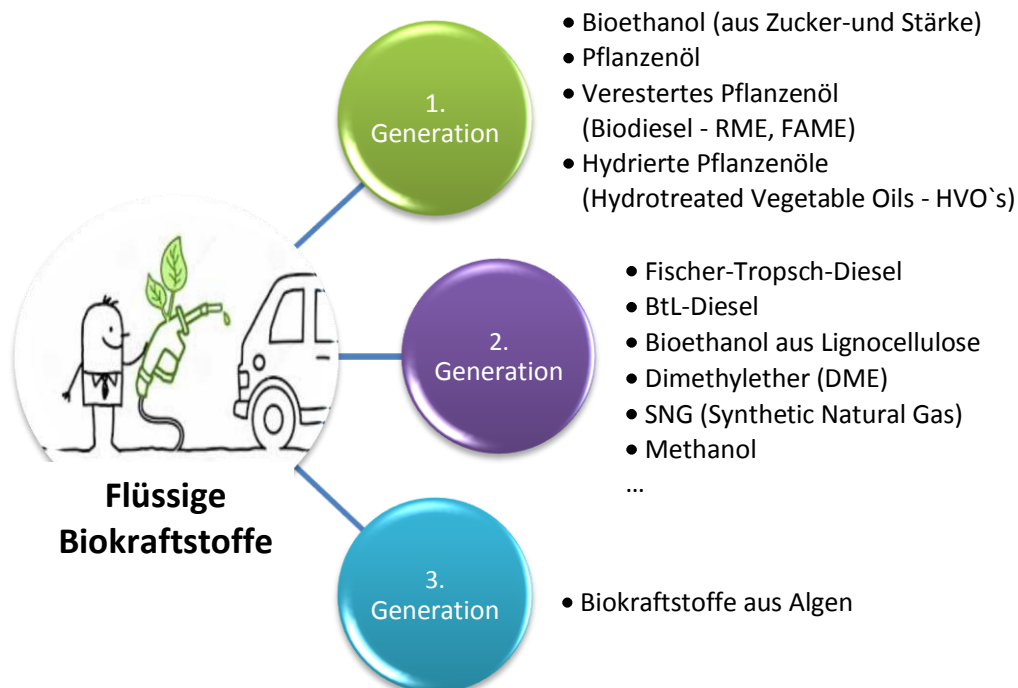


Abbildung 2.2: Einteilung der Biokraftstoffe

**Biokraftstoffe der ersten Generation** umfassen ausgereifte, auf dem Markt etablierte Technologien wie die Produktion von Ethanol aus saccharose- oder stärkehaltigen Rohstoffen, die Herstellung von Pflanzenölen, Biodiesel und hydrierte Pflanzenöle (hydrotreated vegetable oil, HVO) aus ölhaltigen Pflanzen und die Produktion von Biogas durch anaerobe Vergärung [15],[27]. Typische Rohstoffe für diese Biotechnologien inkludieren zuckerhaltige Pflanzen wie Zuckerrohr und Zuckerrübe, stärkehaltiges Getreide wie Mais und Weizen, Ölpflanzen wie Raps, Soja und Ölpalme, und in einigen Fällen tierische Fette und gebrauchte Speiseöle [15]. Die zur Kraftstofferzeugung herangezogenen Feldfrüchte dieser Kategorie werden extra zur energetischen Verwertung auf landwirtschaftlichen Flächen angepflanzt und konkurrieren somit mit der Nahrungs- und Futtermittelbereitstellung. Dies führte zur sogenannten „Teller vs. Tank“-Diskussion. Nahezu sämtliche Biokraftstoffe (99%), die derzeit nach dem Stand der Technik zur Verfügung stehen, fallen unter die Kategorie Biokraftstoffe der ersten Generation [13],[28]. In der Literatur werden Biokraftstoffe dieser Kategorie auch oftmals als konventionelle Biokraftstoffe bezeichnet.

**Biokraftstoffe der zweiten Generation** inkludieren Konversionstechnologien die sich weitestgehend noch in der Pilot- oder Demonstrationsphase befinden. Diese Kategorie beinhaltet Biotreibstoffe basierend auf lignocellulosehaltiger Biomasse (z.B. Stroh, Holz), wie Zellulose-Ethanol, Biomass-to-Liquid (BtL)-Diesel und synthetisches Biogas. [15] Die verwendete Lignocellulose umfasst agrarische Reststoffe (z.B. Stroh), Reststoffe aus der Forstwirtschaft, Anbaubiomasse wie Gräser (z.B. Chinaschilf) aber auch Holz aus Kurzumtriebsplantagen (Kapitel 2.3.3). [13]. Rohstoffe dieser Kategorie greifen nicht in die Nahrungs- und Futtermittelproduktion ein.

**Biokraftstoffe der dritten Generation:** Für aquatische Biomasse ist keine Anbaufläche im herkömmlichen Sinne erforderlich, deshalb werden Kraftstoffe, die aus Algen gewonnen werden in einer eigenen Kategorie zusammengefasst, der dritten Generation. Die energetische Algennutzung befindet sich jedoch in einem frühen Stadium der Forschung und Entwicklung. [13]

Biokraftstoffe der zweiten und dritten Generation werden auch oftmals unter dem Sammelbegriff Biokraftstoffe der nächsten Generation („advanced biofuels“ oder „next-generation biofuels“) geführt. Aufgrund des steigenden Bedarfs an Bioenergie, -kraftstoffen und -chemikalien und dem damit verbundenen Flächenbedarf auf der einen und wachsende Bevölkerungszahlen und ändernde Ernährungsgewohnheiten auf der anderen Seite wird es in Zukunft zu einer weiter ansteigenden Konkurrenz um land- und forstwirtschaftliche Flächen kommen. Deshalb werden Biokraftstoffen der zweiten und dritten Generation die größten Chancen zugerechnet die Kluft zwischen Biokraftstoffangebot und -nachfrage zu schließen.

## 2.3 Biomasse zur Herstellung von Kraftstoffen

Der Begriff Biomasse beinhaltet sämtliche Stoffe organischer Herkunft. Demnach umfasst Biomasse sämtliche in der Natur vorkommende Phyto- und Zoomasse (Pflanzen und Tiere), die daraus resultierenden Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle (z.B. tierische Exkremete), abgestorbene, aber noch nicht fossile, Phyto- und Zoomasse (z.B. Stroh) sowie im weiteren Sinne alle Stoffe, die bspw. durch eine stoffliche Nutzung und/oder technische Umwandlung entstanden sind bzw. anfallen (z.B. Schlachthofabfälle, organische Müllfraktionen,...). Biomasse stellt gespeicherte Sonnenenergie dar und unterscheidet sich dadurch generell von anderen Möglichkeiten der direkten und indirekten Sonnenenergienutzung wie z.B. der solarthermischen Wärmebereitstellung. Biomasse hat somit den Vorteil, dass deren Nutzung nicht unmittelbar an die von der Sonne eingestrahlte Energie gekoppelt ist und weist daher keine kurzfristigen Angebotsschwankungen auf. [23],[24]

Der wichtigste Prozess bei der Bildung von Biomasse ist die Photosynthese. Darunter wird die Umwandlung von Lichtenergie der Sonne in chemische Energie der Pflanzensubstanz verstanden. Aus dem  $\text{CO}_2$  der Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit Hilfe von Chlorophyll Glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) synthetisiert. Diese dient den Pflanzen sowohl als Energiequelle für ihre Stoffwechselprozesse, wie auch als Baustein für die zu bildende Pflanzensubstanz (u.a. Polysaccharide, Eiweißstoffe, Fette). [29],[31],[32]

Die Gesamtgleichung der Photosynthese beschreibt Gleichung (2-1) [29],[30]:



Abhängig davon, ob als erstes Photosyntheseprodukt eine Verbindung mit drei oder vier C-Atomen gebildet wird, unterscheidet man zwischen  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Pflanzen.  $\text{C}_4$ -Pflanzen (z.B. Mais, Zuckerrohr, Chinaschilf) können im Vergleich zu  $\text{C}_3$ -Pflanzen mehr  $\text{CO}_2$  assimilieren und damit eine höhere Effizienz der Photosynthese erreichen [29]. Die optimale Biomasse für die Produktion von Biokraftstoffen ist von regionalen Bedingungen, wie der Bodenqualität, Niederschlag und anderer klimatischen Bedingungen, abhängig [33].

Biomasse zur Biokraftstoffherstellung kann grundsätzlich eingeteilt werden in:

- Öle und Fette
- Zucker- und stärkehaltige Biomasse
- Lignocellulosehaltige Biomasse
- Abfälle und Reststoffe

### 2.3.1 Öle und Fette

Öle und Fette bestehen hauptsächlich aus Triclyceriden (ca. 97%). Bei Triglyceriden ist der dreiwertige Alkohol Glycerin mit drei Fettsäuren verestert. Das Fettsäuremuster in Triglyceriden ist für jede Tier- und Pflanzenart spezifisch. Es ist jedoch Schwankungen unterworfen, die bei tierischen Fetten von der Ernährung, sowie klimatischen Bedingungen bei pflanzlichen Fetten abhängen. [34],[35]

Die Einteilung von Ölen und Fetten erfolgt einerseits nach

- dem Aggregatzustandes bei Zimmertemperatur
  - fest = Fett
  - flüssig = Öl
- oder nach deren Herkunft
  - Pflanzliche Öle und Fette
  - Tierische Öle und Fette
  - aus Mikroorganismen (z.B. Algen) gewonnene Öle und Fette

Pflanzenöle und die meisten tierischen Fette werden primär für die menschliche Ernährung produziert [33],[36], lediglich ein geringer Anteil wird zur Produktion von Biokraftstoffen verwendet. Öle und Fette unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art und Anzahl an Carbonsäuren im Triglycerid. Die Fettsäuren treten in gesättigter und ungesättigter Form auf. Die Fettsäurezusammensetzung der einzelnen Öle- und Fette kann sehr unterschiedlich sein - Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Fettsäurezusammensetzung (%) wichtiger Öle und Fette - nach [34],[37],[38]

Pflanzenart	gesättigte Fettsäuren					ungesättigte Fettsäuren				
	Myristin- säure	Palmitin- säure	Stearin- säure	Arachin- säure	Behen- säure	Monoenfettsäuren			Polyenfettsäuren	
						Öl- säure	Eicosen- säure	Eruca- säure	Linol- säure	α-Linolen- säure
C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 18:1	C 20:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	
Olivenöl	<1	7-20	1-3	-	-	60-85	-	-	4-22	-
Sonnenblumenöl	Spur	3-9	1-4	0,4-4	<1	14-43	-	-	40-44	Spur
Rapsöl - hohe Erucas.	0-1,5	1-5	1-4	<1	<1	13-38	5-8	40-64	10-22	1-10
Rapsöl - niedr. Erucas.	<1	1-5	0,5-2	<1	0,5-2	50-65	1-3	0-2	15-13	-
Sojaöl	<0,4	2-10	2-6	<0,5	-	23-32	-	-	48-52	2-12
Palmöl	2	42	5	-	-	41	-	-	10	-
Schmalz	1	31	13	-	-	6	-	-	-	-

Regional werden aufgrund der unterschiedlichen klimatischen Bedingungen verschiedene Ölpflanzen zur Biokraftstoffgewinnung herangezogen. Während in Europa überwiegend Raps- und Sonnenblumensamen verarbeitet werden, dienen in Nordamerika Sojabohnen und im südostasiatischen Raum die Früchte der Ölpalme als ölhaltige Ausgangsstoffe für die Biokraftstoffproduktion. In Österreich wird zu drei Viertel Raps für die Biodieselproduktion verarbeitet [10] - Kapitel 2.4.

Neben den traditionell zur Biokraftstoffproduktion herangezogenen Ölen (Raps-, Palmöl) wird seit den letzten Jahren auch intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Bereich der Algenzüchtung und Produktion von Biokraftstoffen aus Algen geleistet. Algen wird in Zukunft eine große Bedeutung zur Herstellung von biogenen Kraftstoffen prognostiziert, da mittels Algen große Mengen an ölhaltiger Biomasse erzeugt werden könnten, und Algen ein höheres CO<sub>2</sub>-Bindungspotential aufweisen als die meisten anderen Pflanzen. [39-41]

Als stark chlorophyllhaltige Zellen sind Algen gut fünfmal so effizient in der Photosyntheseleistung als höhere Pflanzen. Darüber hinaus ziehen die Standortanforderungen an Algenproduktionsanlagen keine bzw. eine vergleichsweise sehr geringe Flächenkonkurrenz zu etablierten land- und forstwirtschaftlichen Kulturen nach sich. Die im Süß- und Salzwasser lebende Gruppe der Algen umfasst mikroskopisch kleine Einzeller (Mikroalgen) und bis zu 30 m lange Riesentange (Makroalgen). Die wesentlichsten Bestandteile von Mikroalgen, die in über 35.000 wissenschaftlich beschriebene Spezies eingeteilt werden, sind Proteine und Aminosäuren, Fette und Fettsäuren, Mineralstoffe und Spurenelemente, Pigmente, Vitamine und anti-oxidative Schutzkomponenten. Abbildung 2.3 gibt die Zusammensetzung ausgewählter Mikroalgen wieder. [28],[42]

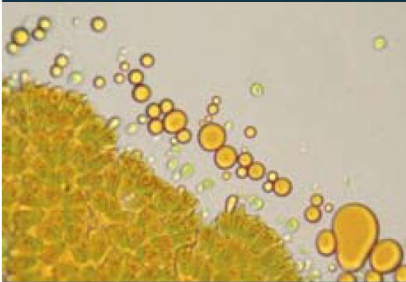
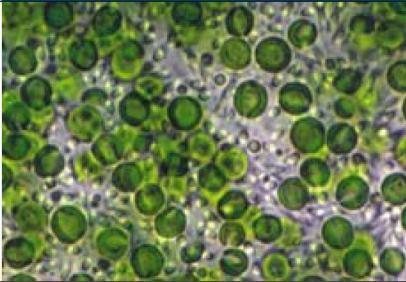
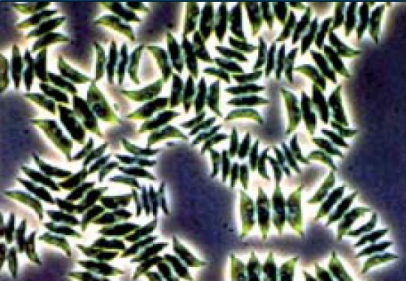
BOTRYOCOCCUS	CHLORELLA	SCENEDESMUS
		
10-16 % Protein	51-58 % Protein	8-12 % Protein
18-28 % Kohlenhydrate	12-17 % Kohlenhydrate	21-32 % Kohlenhydrate
30-62 % Lipide	14-25 % Lipide	16-40 % Lipide

Abbildung 2.3: Anteil von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten ausgewählter Mikroalgen [28]

### 2.3.2 Zucker- und stärkehaltige Biomasse

Biokraftstoffproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen wie Zuckerrohr und Zuckerrübe, sowie stärkehaltigen Ausgangsstoffen wie Mais und Getreide sind Stand der Technik. Sie gehören wie die Biokraftstoffherstellung aus ölhaltiger Biomasse zur Biokraftstoffkategorie erster Generation (Kapitel 2.2). Als Getreide werden gezüchtete Kulturpflanzen bezeichnet, die zur Familie der Gräser gehören und deren Samenkörner als Lebensmittel verwendet werden. [39]

Stärke ist, wie Cellulose, ein Polysaccharid, das aus Glucosebausteinen zusammengesetzt ist. Im Gegensatz zur Cellulose erfolgt die Verknüpfung der Glucosebausteine nicht über eine  $\beta$ -, sondern über eine 1,4- $\alpha$ -glykosidische Bindung der Glucosemoleküle. Stärke wird in den grünen Teilen der Pflanze aus der in der Photosynthese entstandenen Glucose gebildet und dient als Kohlenhydratspeicher. Sie wird in verschiedenen Pflanzenteilen gespeichert: in den Wurzeln, z.B. Kartoffeln (12-20%), in Getreidesamen, z.B. Weizen (53-70%), Reis (70-75%) und in Früchten, z.B. in Erbsen und Bohnen. Stärke besteht aus zwei Komponenten: dem Amylopektin und der Amylose. Amylopektin bildet mit 70-80% den Hauptanteil der Stärke und umhüllt in den Stärkekörnern die Amylose (restl. 20-30%). Ein Ausschnitt aus einem Amylopektin-Molekül ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

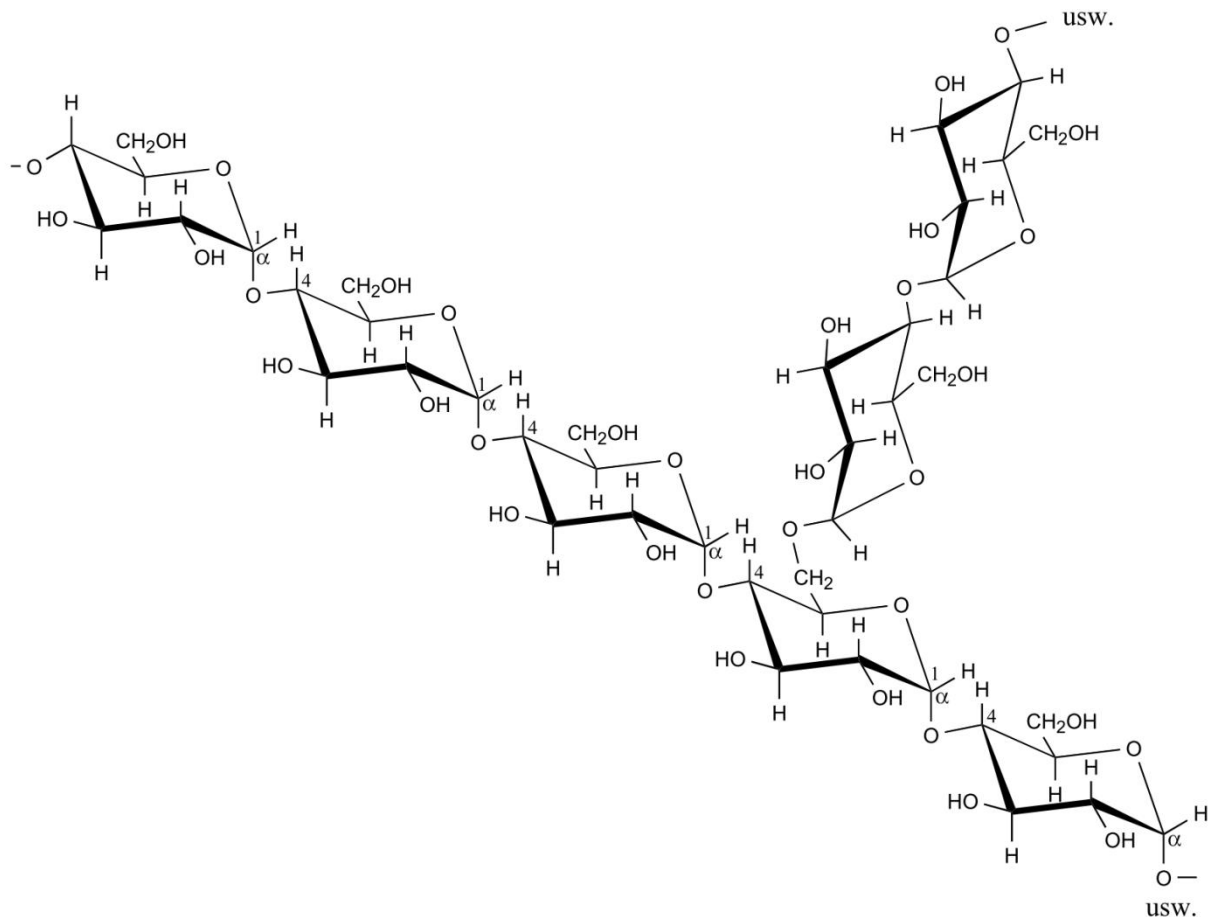


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus einem Amylopektin-Molekül [34]

Das Produktionsziel beim Getreideanbau zur erneuerbaren Kraftstoffproduktion ist ein möglichst hoher flächenspezifischer Stärkeertrag. Dieser kann durch hohen Kornertrag oder einen hohen Stärkegehalt im Korn (ca. 66% der Körnertrockenmasse) und niedrigen Kornfeuchtegehalt von ca. 15% erreicht werden. Entscheidend dafür ist eine gute Kornausbildung, da der Eiweißgehalt des Getreidekorns im Laufe der Kornfüllungsphase ständig abnimmt und Stärke eingelagert wird. Aufgrund ihrer hohen Kornertragspotenziale eignen sich besonders Weizen, Gerste, Roggen und Triticale zur Biokraftstoffproduktion. Eine weitere stärkehaltige Feldfrucht mit relativ geringen Bodenansprüchen ist Mais. Mais wird vor allem in Nordamerika zur Biokraftstoffherzeugung eingesetzt. [29]

Während in Europa zuckerhaltige Rohstoffe nur in geringen Mengen zur Biokraftstoffproduktion herangezogen werden, wird die Bioethanolproduktion in Brasilien, dem zweitgrößten Biokraftstoffproduzenten weltweit, fast ausschließlich durch Zuckerrohr gedeckt.



### 2.3.3 Lignocellulosehaltige Biomasse

Ungefähr 30% (4 Mrd. Hektar) der gesamten Erdoberfläche sind von Wäldern bedeckt. Damit ist Holz mengenmäßig der bedeutendste nachwachsende Rohstoff. Schätzungen zufolge existieren etwa 330 Mrd. m<sup>3</sup> Holz auf unserem Globus [37]. Diese Ressourcen können natürlich nicht gänzlich zur Biokraftstoff- bzw. Bioenergiegewinnung herangezogen werden, da pflanzliche Biomasse bekanntlich durch den Photosynthesevorgang für die lebensnotwendige Versorgung mit Sauerstoff verantwortlich ist - Gleichung (2-1).

Unter lignocellulosehaltiger Biomasse werden Pflanzen verstanden, bei denen ein wesentlicher Anteil der von ihnen gebildeten Biomasse aus unterschiedlichen Proportionen an Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen [30]. Den schematischen Aufbau von Lignocellulose zeigt Abbildung 2.5. Lignocellulose kann forstwirtschaftlich (Holz) und landwirtschaftlich produziert werden (z.B. Stroh, Kurzumtriebshölzer). Lignocellulosehaltige Rohstoffe, insbesondere Reststoffe (bspw. Zweige und Äste aus der Bewirtschaftung von Wäldern, Stroh aus dem Ackerbau) sind zunehmend in den Fokus von Forschung und Entwicklung zur Herstellung von biobasierten Materialien und Biokraftstoffen aufgrund ihrer hohen Flächenerträge und geringeren Klimawirksamkeit geraten. Ferner werden die Potentiale von Energiepflanzen untersucht, die eine Ganzpflanzenverwertung zur energetischen oder stofflichen Nutzung ermöglichen. Besonders geeignet zur Biokraftstoffproduktion scheinen Kurzumtriebshölzer (Pappel, Weide) und Pflanzen wie Chinaschilf und Jatropha zu sein. Kurzumtriebshölzer weisen einen höheren Flächenertrag auf als herkömmliche Energiepflanzen, und Chinaschilf und Jatropha gelten als Pflanzen die bei vergleichsweise extremen Bedingungen (wenig Wasser, Licht, Nährstoffe) produziert werden können. [43]

Die Eigenschaften lignocellulosehaltiger Biomasse werden hauptsächlich durch die Zusammensetzung der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose (Polyosen) und Lignin bestimmt. Die genaue Zusammensetzung ist von der jeweiligen Holzsorte (Weich-, Hartholz) abhängig (Tabelle 2.2). Holzartige Biomasse besteht zu mehr als 95% aus diesen Hauptstoffgruppen. Demgegenüber besitzen halmgutartige Biomassen Anteile von etwa 90%. Neben den Hauptbestandteilen treten in geringen Anteilen akzessorische Bestandteile (Extraktstoffe, Asche) auf.

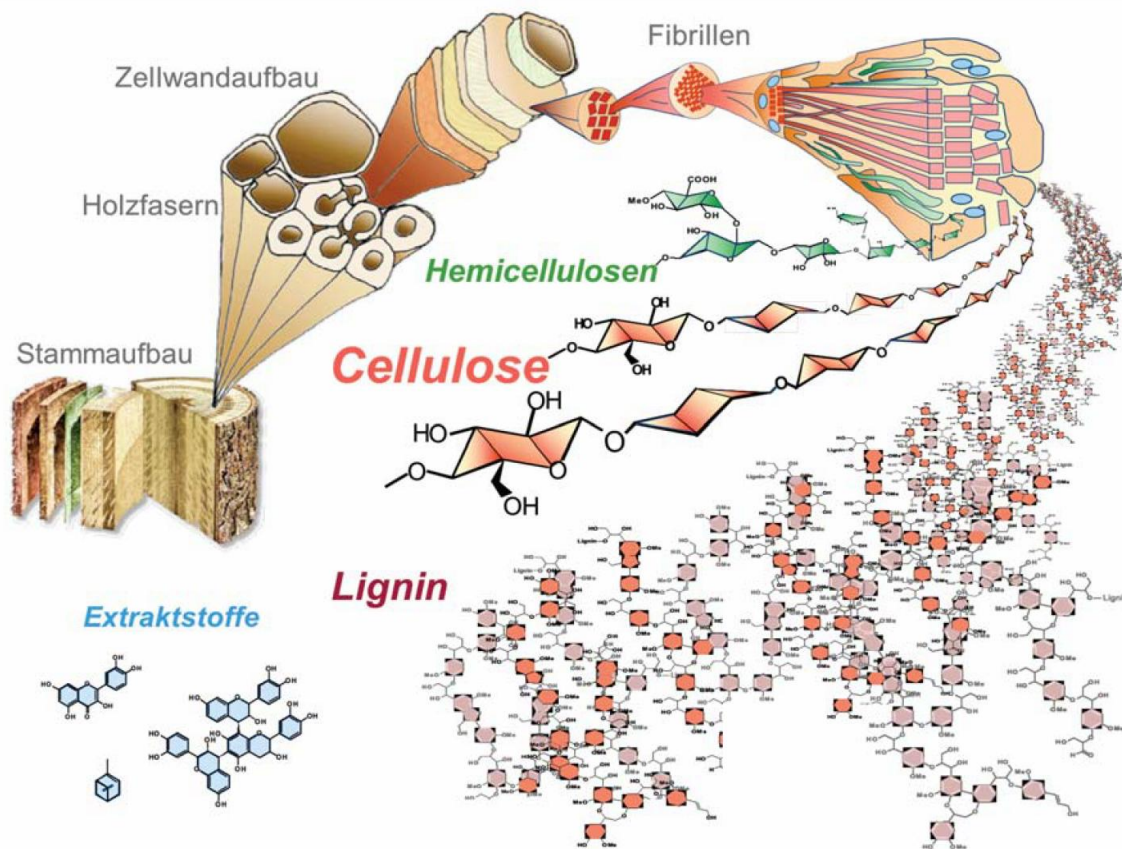


Abbildung 2.5: Aufbau von Lignocellulose [44]

Tabelle 2.2: Anteil von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Asche verschiedener Lignocellulosen - nach [30],[45-47]

Biomasse	Cellulose [wt.%]	Hemicellulose [wt.%]	Lignin [wt.%]	Asche [wt.%]
Fichte	41	24,3	30	k.A.
Buche	45,4	22,2	22,7	1,6
Pappel	48,4	18,2	21,6	1,3
Weide	42,9	21,9	24,7	1,2
Weizenstroh	38	29	15	6
Reisstroh	36-47	19-25	10-24	k.A.
Miscanthus	43	24	19	2

k.A. ... keine Angabe

Ein genauer Einblick in die Struktur des Verbundwerkstoffes Holz kann durch die nähere Betrachtung der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin gegeben werden:

**Cellulose** ist das häufigste organische Molekül der Erde. Sie bildet die Gerüstsubstanz der unverholzten Zellwand und ist für die Zugfestigkeit der Biomasse verantwortlich. Cellulose ist ein Polyglucosid bei dem die Glucoseeinheiten 1,4- $\beta$ -glykosidisch verknüpft sind. Für Pflanzen beträgt der Polymerisationsgrad maximal 14.000. Als strukturbezogene Elementareinheit ist das Disaccharid Cellobiose anzusehen - Abbildung 2.6. [30],[37],[44]

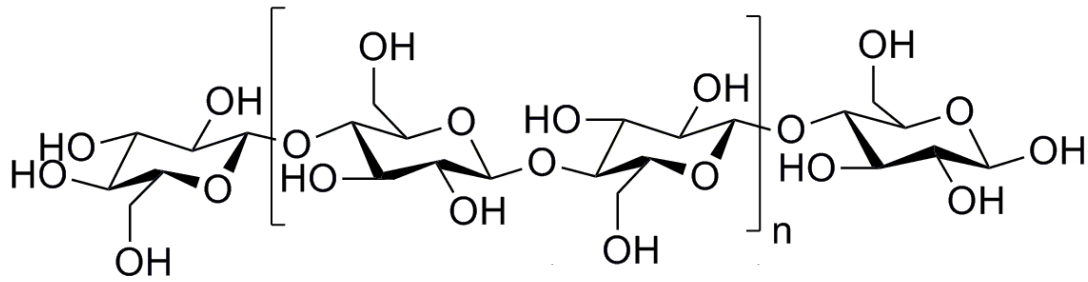


Abbildung 2.6: Chemische Struktur von Cellulose - nach [48]

Die **Hemicellulosen** (Polyosen) sind ebenfalls Polysaccharide mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Hemicellulosen bestehen aus Pentosen und Hexosen sowie Uronsäuren und Essigsäure. Im Weichholz treten am häufigsten die Makromoleküle Xylan und Glucomannan auf - Abbildung 2.7. Die Polymerkette ist meist stark verzweigt und der Polymerisationsgrad ist erheblich geringer (30-250) als jener der Cellulose. [37],[44]

Tabelle 2.3: Hemicellulosen in Hart- und Weichhölzern - nach [49]

Hemicellulosen	Hartholz [wt.%]	Weichholz [wt.%]
Methylglucuronoxylan	80-90	5-15
Arabinomethylglucuroxylan	0,1-1	15-30
Glucomannan	1-5	1-5
Galactoglucomannan	0,1-1	60-70
Arabinogalactan	0,1-1	1-15
Sonstige Galactane	0,1-1	0,1-1
Pectin	1-5	1-5

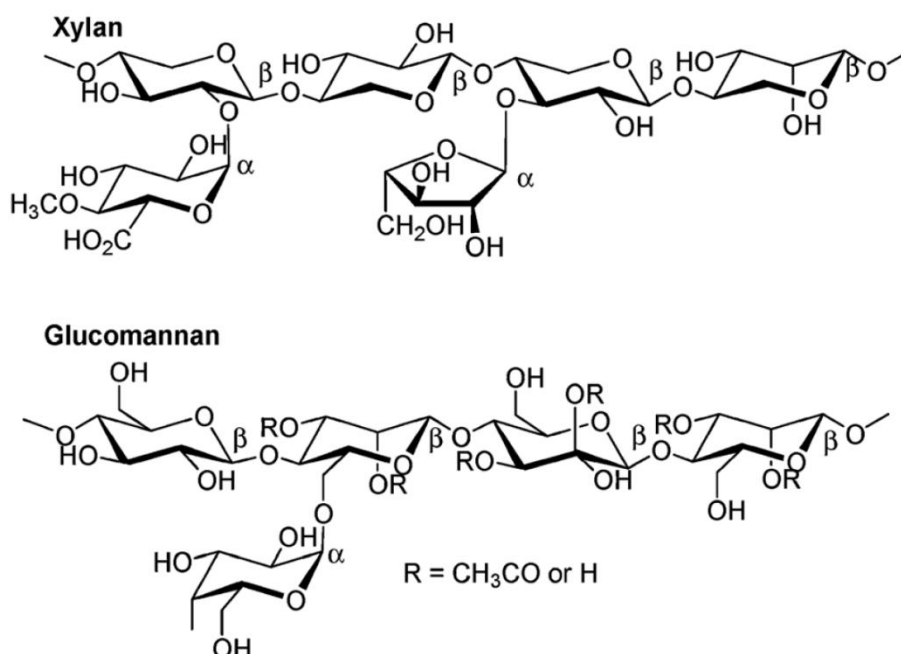


Abbildung 2.7: Wichtigste Hemicellulosen von Weichholz - Xylan und Glucomannan [50]

**Lignin** (lat. lignum = Holz) ist ein dreidimensional vernetztes Makromolekül mit hohen aromatischen Anteilen. Lignin liegt in den Sekundärlamellen der Zellwand vor und verbindet die Cellulosefasern des Holzes und ist somit für dessen Stabilität verantwortlich. Lignine haben keine definierte Strukturformel - das in Abbildung 2.8 angeführte Ligninmolekül ist nur als Beispiel zu sehen. Lignine haben Molmassen von 5.000 bis 10.000 und sind aus Derivaten des Phenylpropan (Cumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol) aufgebaut. Während Fichtenholzlignin vorwiegend aus Coniferylalkohol besteht (Abbildung 2.8), enthält Laubholzlignin neben Coniferyl-, Sinapyl- und Cumarylalkohol außerdem das Gramineenlignin (Gramineen - Süßgräser). [37],[44],[51]

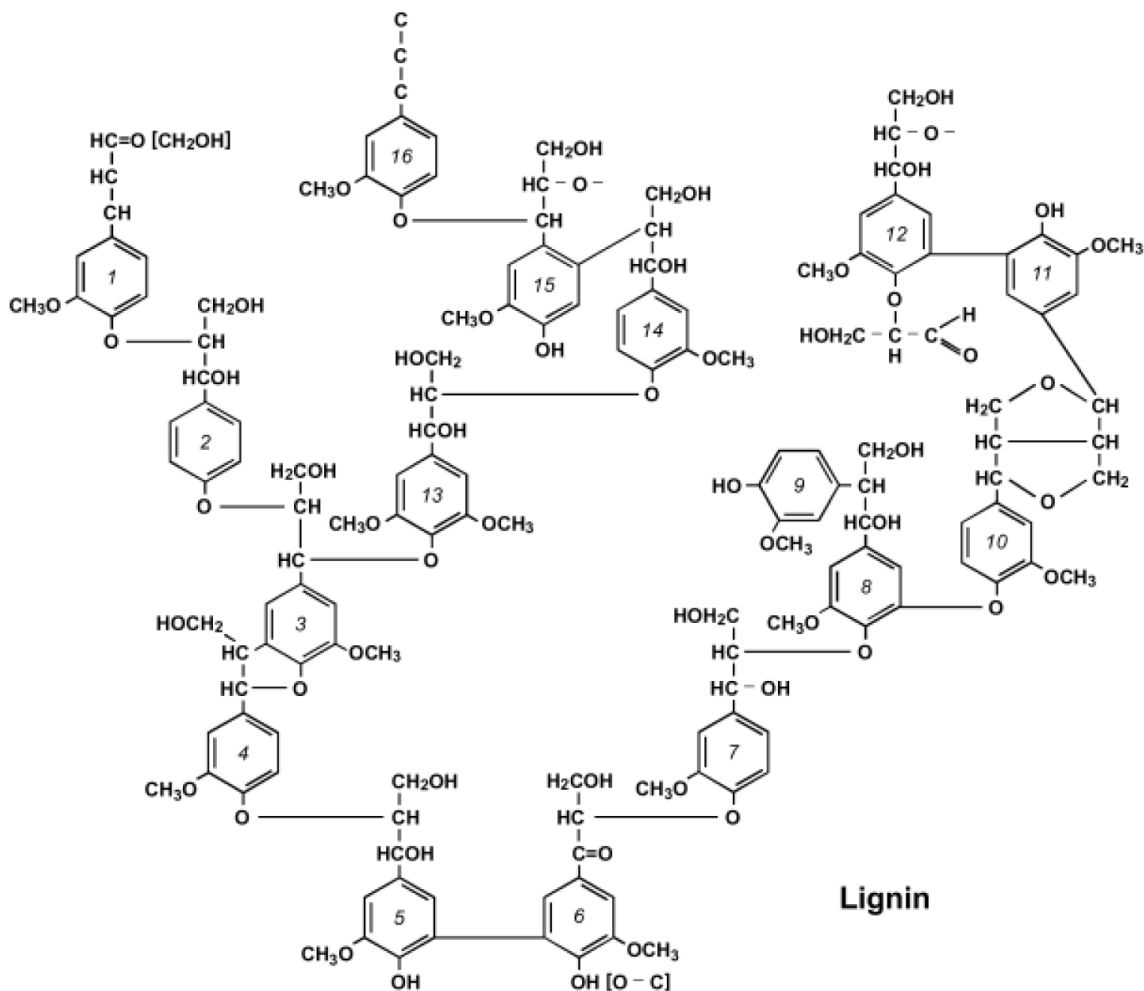


Abbildung 2.8: Modell von Fichtenholzlignin [44]

Weitere Nebenbestandteile des Holzes sind [37]:

- Gerbstoffe und andere phenolische Inhaltsstoffe
- Terpene und Harze
- Mineralische Inhaltsstoffe, wie z.B. Carbonate und Silicate

### **2.3.4 Abfälle und Reststoffe**

In diese Kategorie fallen Ernterückstände sowie tierische, industrielle und gewerbliche Abfälle. Alle nicht dem Stroh zuordnenden Pflanzenreste, die bei der Ernte anfallen, werden der Kategorie Ernterückstände zugerechnet. Tierische Abfälle sind bspw. Exkreme und Einstreu. Unter industriellen und gewerblichen Abfällen werden fermentierbare organische Substanzen verstanden, die in nennenswerten Mengen anfallen und für eine energetische Nutzung geeignet sind. [39]

## 2.4 Derzeitige Produktionskapazitäten und zukünftiges Potential

Die Ölkrise der 1970er Jahre veranlasste ölimportierende Staaten umzudenken und über Alternativen nachzudenken, um die Versorgungssituation, vor allem des fast ausschließlich erdölbasierenden Kraftstoffsektors, zu verbessern. Durch die Herstellung von Ethanol aus Zuckerrohr und Getreide übernahmen Brasilien und die Vereinigten Staaten die Vorreiterrolle bei der Produktion von Biokraftstoffen. Die globale Ausdehnung der Produktionskapazitäten von alternativen Kraftstoffen entstand vor allem im letzten Jahrzehnt infolge der vermehrten Durchführung von Klimaschutzmaßnahmen.

### 2.4.1 Derzeitige Produktionskapazitäten

Als Resultat der verstärkten Bestrebungen (Beimischregelungen, Förderungen) stieg die globale Produktion von Flüssigkraftstoffen von 18 Mrd. ltr. im Jahr 2000 auf mehr als 120 Mrd. ltr. im Jahr 2012, wobei etwa 80% auf Ethanolprodukte zurückzuführen sind - Abbildung 2.9. Die Vereinigten Staaten produzieren 47% aller Bioethanol- und 15% der globalen Biodiesel-Kraftstoffe. Brasilien ist zweitgrößter Biokraftstoffproduzent mit einem Anteil an 24% der Bioethanol- und 11% der Biodieselproduktion. Die Europäische Union ist der weltgrößte Biodieselhersteller mit einem 41%igen Anteil an der gesamten Biodieselproduktion. [52]

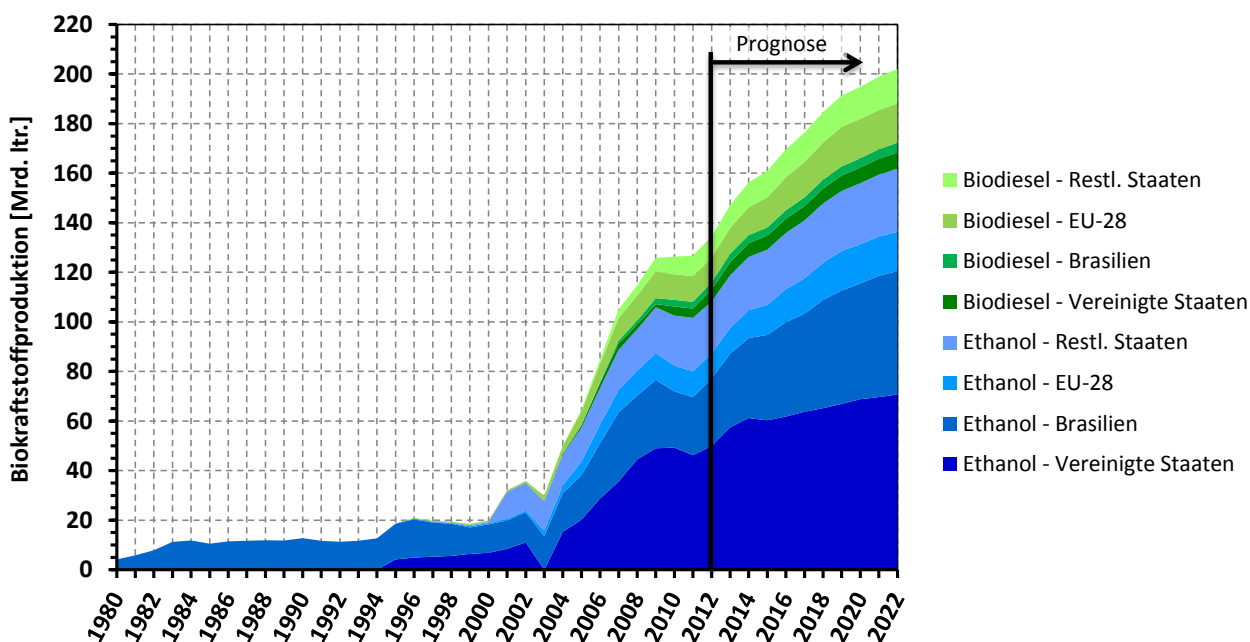


Abbildung 2.9: Entwicklung der globalen Biokraftstoffproduktion - nach [52]

Für die nächsten Jahre wird von einer weiteren Steigerung der Produktion flüssiger, biogener Kraftstoffe ausgegangen. Derzeit können Biokraftstoffe gemessen an den reinen Herstellungskosten nicht mit fossilen Kraftstoffen konkurrieren [6]. Ändert sich dieses Verhältnis zum Vorteil von erneuerbaren Treibstoffen, kann von einer weiteren Intensivierung der Biokraftstoffproduktion ausgegangen werden.

### Produktionsdaten von Biokraftstoffen in Österreich [10]:

#### □ Diesel

2013 waren insgesamt neun Betriebe als Biokraftstoffproduzenten registriert, wovon sieben tatsächlich Kraftstoffe hergestellt haben. Gemäß den Produktionsdaten wurden insgesamt 216.866 Tonnen Biodiesel produziert. Diese Menge deckte in etwa 44% des inländischen Verbrauchs an Biodiesel. In den meisten Fällen wird ein Mix an Rohstoffen eingesetzt. Den überwiegenden Anteil der eingesetzten Ausgangsstoffe stellt Raps mit 72% der Gesamtmenge, der Rest von 28% entfällt auf tierische Fette und Altspeiseöle - Abbildung 2.10.

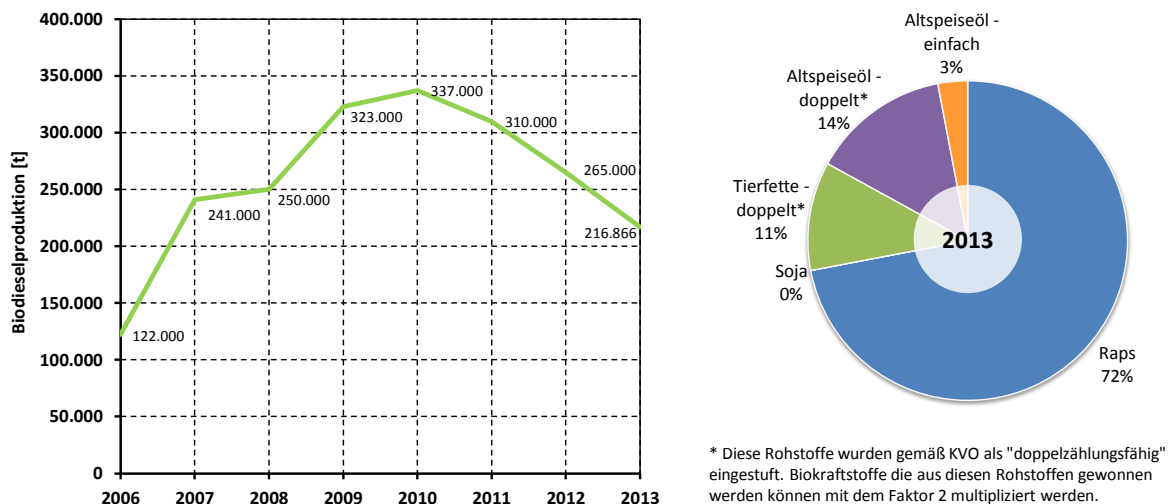


Abbildung 2.10: Biodieselproduktion in Österreich von 2006 bis 2013 (links) und Anteil an Rohstoffen an der Produktion (rechts) - nach [10]

#### □ Ethanol

Im Herbst 2007 wurde die erste großindustrielle Anlage zur Bioethanolherstellung in Pischelsdorf (Niederösterreich), mit einer Anlagenkapazität von 160.000 Jahrestonnen, fertiggestellt. Nach einer Erweiterung wurde 2009 die Anlagenkapazität auf 191.000 Jahrestonnen gesteigert. Neben Bioethanol fallen in Pischelsdorf pro Jahr bis zu 190.000 Tonnen DGSG („Distiller's Dried Grain with Solubles“), ein eiweißreiches Futtermittel, als nutzbares Nebenprodukt an. 2013 wurden 176.200 Tonnen Bioethanol erzeugt - diese Menge entspricht in etwa dem doppelten Inlandsabsatz an Bioethanol in Österreich. Den größten Anteil der eingesetzten

Rohstoffe stellt Mais mit 55% gefolgt von Getreide mit 45% an der Gesamtmenge - Abbildung 2.11.

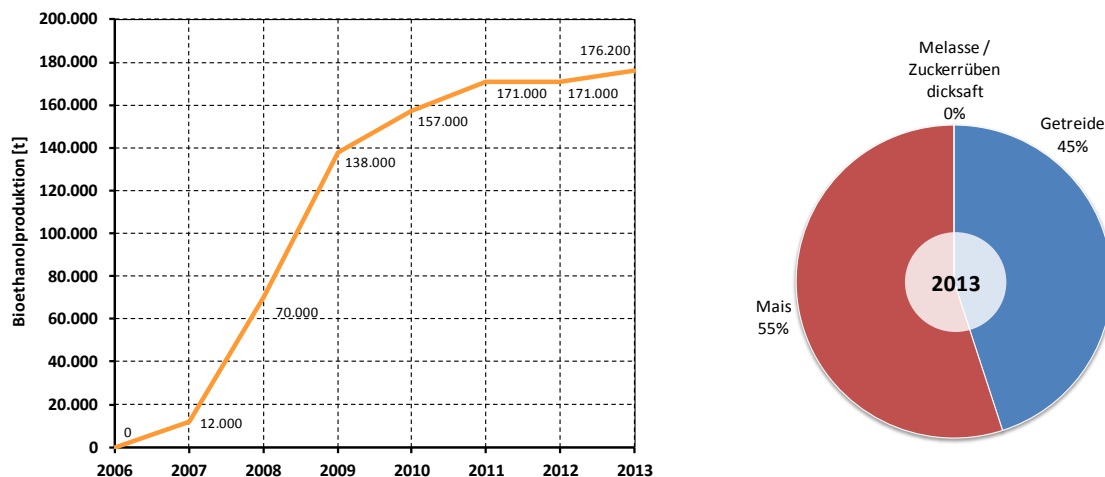


Abbildung 2.11: Bioethanolproduktion in Österreich von 2006 bis 2013 (links) und Anteil an Rohstoffen an der Produktion (rechte) - nach [10]

#### □ **Biogas**

Das aus Biomasse erzeugte Biogas wird in Österreich nahezu vollständig für die Wärme- und Stromerzeugung verwendet. Bis dato wurden in Österreich 373 Biogasanlagen (Stand: Anfang 2014) mit einer Engpassleistung von 109,1 MW genehmigt. Von der gesamten Anzahl an installierten Biogasanlagen sind 71 Anlagen (Engpassleistung 30,3 MW) an Kläranlagen und Deponien angeschlossen - ein Großteil des erzeugten Stromes dieser Anlagen wird zur Deckung des Eigenbedarfs verwendet und wurde nicht erfasst. Die eingespeiste Strommenge für das Jahr 2013 betrug 544 GWh durch verstromtes Biogas, sowie zusätzlichen 26 GWh aus Klär- und Deponiegas.

#### □ **Pflanzenölkraftstoff**

Die für Treibstoffzwecke produzierten Pflanzenölmengen sind schwer abschätzbar. Neben den nicht hinreichend nach dem Verwendungszweck unterscheidbaren Produktionsmengen stellen die verschiedenen Distributionskanäle dieses Treibstoffes, wie z.B. der Vertrieb über private Haus- bzw. Hoftankstellen, schwer zu bestimmende Faktoren dar. 2013 wurden insgesamt 792 Tonnen Pflanzenöl im landwirtschaftlichen Bereich als Biokraftstoff eingesetzt.



## 2.4.2 Zukünftiges Potential

Sollen Biokraftstoffe einen nennenswerten Beitrag zur Versorgung des Transportsektors leisten, müssen die vorhandenen Potentiale genutzt werden. Die verfügbaren Potentiale an Rest- und Abfallstoffen sind überschaubar und werden heute bereits zu großen Teilen genutzt. Zudem eignen sie sich aufgrund der geringen Transportwürdigkeit nur bedingt für zentralisierte Produktionsstrukturen. Biokraftstoffe können demnach nur einen beachtlichen Beitrag leisten, wenn die Reststoffpotentiale gehoben, aber auch Kurzumtriebs- und Energiepflanzen angebaut werden. [6]

Die meisten Potentialanalysen sind sich einig in der Tatsache dass, verglichen mit den Potentialen aus forstlicher Biomasse und Rest- bzw. Abfallstoffen, die Kultivierung von Energiepflanzen das größte zukünftige Biomassepotential aufweist [16]. Aufgrund unterschiedlicher Annahmen bezüglich der energetischen Nutzung frei werdenden Flächen und Entwicklung des Nahrungsmittelbedarfes ergibt sich eine große Spannweite der Ergebnisse bezüglich des zukünftigen Biomassepotentials. Vor allem aufgrund der unsicheren Annahmen bezüglich Schlüsselparameter der Nahrungs- und Futtermittelbedarfsentwicklung, die eine bedeutende Rolle für die Flächenverfügbarkeit zu energetischen Nutzen darstellen, variieren die Ergebnisse. Derzeit wird nur ein sehr geringer Anteil der globalen Ackerfläche zur Biokraftstoffproduktion herangezogen (1,7%). Diese konzentrieren sich auf wenige Regionen - Vereinigte Staaten, Brasilien und Europa - in welchen Ausgangsstoffe zur Biokraftstoffherstellung einen größeren Anteil der Ackerfläche einnehmen. Studien bezüglich Bioenergiepotentiale belegen, dass die zu lukrierenden Biokraftstoffpotentiale vor allem von den Rahmenbedingungen (Gesetzliche Rahmenbedingungen/Richtlinien, Bevölkerungsentwicklung, Änderung der Nahrungsgewohnheiten, Bedarf an biobasierten Materialien) abhängen. Es wird deshalb ausschlaggebend sein, wie diese Rahmenbedingungen gestaltet werden. Der überwiegende Anteil an Biomassepotential befindet sich nicht in Europa, sondern in Entwicklungsländern in Afrika, Latein Amerika und Südostasien, demzufolge in Ländern wo Ernährungssicherheit eine bedeutsame Rolle spielt. [53]

### *Globale Potentiale*

Weltweit würden 2050 nachhaltige Bioenergiepotentiale in einer Bandbreite von 200 bis 500 EJ/a zur Verfügung stehen [16],[53]. Eine Studie des internationalen Forschungsprojektes Global Energy Assessment (GEA) [54] rechnet vor, dass von der primären Nettoproduktion an Biomasse von rund 2.400 EJ/a theoretisch 1.330 EJ/a zu energetischen Zwecken zur Verfügung stehen, wenn man den Bedarf an Nahrungs- und Futtermittel abzieht. Unter Berücksichtigung der technischen Beschränkungen, wie Wasserverfügbarkeit, Biodiversität und anderer Nachhaltigkeitsaspekte reduziert sich das theoretische Potential auf ein technisch nutzbares Potential von 160 bis 270 EJ/a, von denen zwischen 125 und 220 EJ/a in den GEA-Nutzungspfaden berücksichtigt werden. [54]

In den ambitionierten Szenarien erwartet die International Energy Agency (IEA), dass sich der Bedarf an Biokraftstoffen bis 2050 gegenüber 2010 verzehnfacht. Um die angestrebten Ziele zu erreichen, müssen Biokraftstoffe der ersten Generation ab 2030 zunehmend durch Biokraftstoffe der zweiten Generation abgelöst werden. Im Jahr 2050 würde gemäß IEA ein globaler Biokraftstoffbedarf von rund 30 EJ/a benötigt, dies entspricht demnach 25 bis 50% des global verfügbaren Bioenergiepotentials. Somit wäre auch noch ausreichend biogene Ressource für die Strom- und Wärmebereitstellung vorhanden. [13]

### ***Potentiale der EU***

Zu den nachhaltig erschließbaren Bioenergiepotentials für die EU gibt es ebenfalls eine Reihe von Studien. Bis 2030 stehen demnach rund 15 EJ/a an biogener Primärenergie in der EU-27 nachhaltig zur Verfügung, wovon unter Einbeziehung des Bedarfs an Bioenergie für Strom- und Wärmebereitstellung etwa 2 EJ/a an Biokraftstoffen bereitgestellt werden können - etwa viermal so viel wie derzeit. [13]

## 2.5 Technologien zur Herstellung flüssiger Energieträger

Zur Herstellung von Biokraftstoffen steht eine Vielzahl an Konversionspfaden zur Verfügung. Die Umwandlungstechnologien werden in physikalisch-chemische, bio-chemische und thermo-chemische Verfahren eingeteilt (Abbildung 2.12). Da es sich bei dem in dieser Arbeit behandelten Prozess um einen Flüssigphasenpyrolyseprozess handelt, wird in diesem Unterkapitel die Pyrolyse lignocellulosehaltiger Ausgangsstoffe genauer erläutert und auf die übrigen Konversionstechnologien lediglich kurz eingegangen. Weiterführende Informationen bezüglich Biomass to Liquid (BtL) sind [33],[55-62] zu entnehmen.

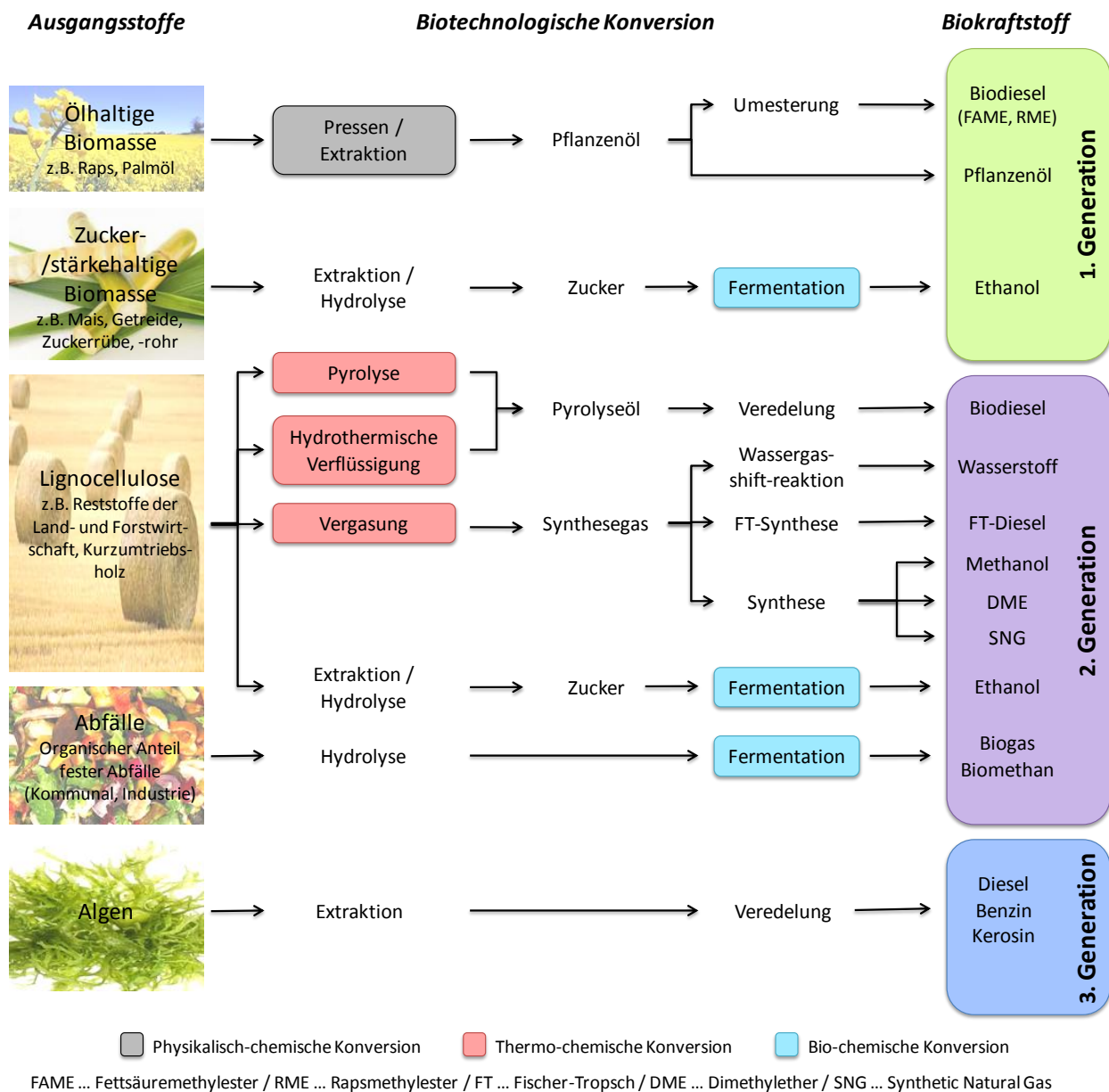


Abbildung 2.12: Überblick über die Konversionstechnologien biogener Ausgangsstoffe zu Biokraftstoffen

*Kurzbeschreibung der unterschiedlichen Konversionstechnologien [28-30],[38]*

- ❑ Bei den **bio-chemischen Veredelungsverfahren** erfolgt die Umwandlung der Biomasse in Sekundärenergieträger (z.B. Biogas, Ethanol) mit Hilfe von Mikroorganismen und damit durch biologisch induzierte chemische Prozesse. Zucker-, stärke- und cellulosehaltige Biomasse kann durch eine alkoholische Gärung mit Hilfe z. B. von Hefen in Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) überführt werden. Durch mehrstufige Destillation und Entwässerung kann der Alkohol anschließend auf bis zu 99,9% konzentriert werden. Ethanol ist danach als Treib- und Brennstoff in Ottomotoren oder Verbrennungsanlagen einsetzbar. Beim anaeroben Abbau (d. h. dem Abbau unter Sauerstoffausschluss) organischer Stoffe wird durch den Abbau organischer Masse durch bestimmte Bakterien ein wasserdampfgesättigtes Mischgas (Biogas) freigesetzt, das zu rund zwei Dritteln aus Methan besteht. Es kann nach einer entsprechenden Aufbereitung in stationären Gasbrennern oder Motoren als Energieträger genutzt werden. Alternativ dazu ist auch eine Aufbereitung auf Erdgasqualität möglich, wobei dann das Ziel verfolgt wird, das aufbereitete Gas ins Erdgasnetz einzuspeisen. So kann es, wie Erdgas auch, vielseitig zur Energienachfragedeckung, bspw. im Verkehrssektor als Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge, eingesetzt werden.
  
- ❑ Bei der **physikalisch-chemischen Umwandlung** werden aus ölhaltigen organischen Ausgangsstoffen (z.B. Raps - Kapitel 2.3.1) durch Pressung und/oder Extraktion Pflanzenöle gewonnen. Das gewonnene Pflanzenöl ist sowohl in seiner Reinform als auch nach einer etwaigen Umesterung als Treib- oder Brennstoff energetisch nutzbar. Bei der Umesterung werden die im Öl vorliegenden drei Fettsäuren mithilfe eines Katalysators vom Glycerin abgespalten und anschließend mit Methanol verestert (Abbildung 2.13).

Kraftstoffe, welche auf Verbindungen aus Fettsäure und Methanol beruhen, werden unter dem Begriff FAME (Fettsäuremethylester) zusammengefasst. Allgemein werden FAME-Treibstoffe als Biodiesel bezeichnet und werden der 1. Generation von Biokraftstoffen zugeordnet (Kapitel 2.2). Das erste Patent zur Biodieselherstellung wurde bereits 1937 angemeldet. Nach dem verwendeten Rohstoff (Pflanzenöl, Tierfett oder Altspeiseöl), der zur Fettsäuregewinnung verwendet wird, werden die Kraftstoffe unterschiedlich bezeichnet. RME beispielsweise steht für Rapsmethylester, demnach für Biodiesel der ausschließlich aus Rapsöl hergestellt wurde (Abbildung 2.13).

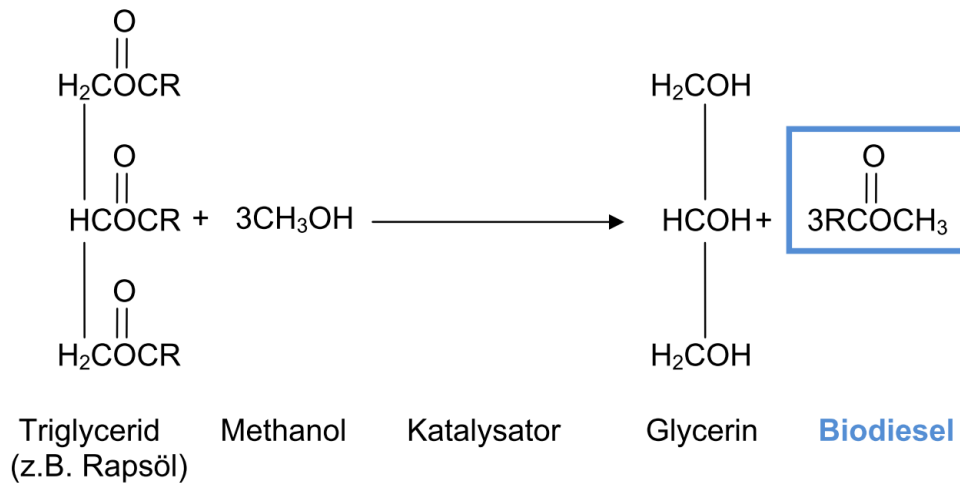


Abbildung 2.13: Chemischer Prozess der Biodieselherstellung - nach [38],[63]

- Bei den **thermo-chemischen Verfahren** (z.B. Vergasung, Pyrolyse) erfolgt die Umwandlung der organischen Stoffe durch wärmeinduzierte chemische Prozesse. Je nach Prozessführung können feste, flüssige oder gasförmige Zwischen- und/oder Endprodukte gewonnen werden, die ggf. nach einer weitergehenden Veredelung zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung bzw. als Kraftstoff genutzt werden können. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die Parameterbereiche für die thermische Biomassenutzung.

Tabelle 2.4: Reaktionsbedingungen für die thermische Biomassenutzung [44]

Verfahren	Lösemittel	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Produkt
Direkt-Verflüssigung	ja	<1 - 240	150 - 420	Organische Flüssigkeit
Flash-Pyrolyse	nein	<1 - 5	max. 500	Organische Flüssigkeit
Pyrolyse/Vergasung	nein	<1 - 20	700 - 900	Feste, flüssige und gasförmige Produkte

Bei der **Vergasung** wird Biomasse bei hohen Temperaturen möglichst vollständig in ein Synthesegas überführt. Dabei wird dem Prozess ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (z. B. Luft, Wasser) zugeführt, durch das der in der Biomasse enthaltene Kohlenstoff nicht wie bei der Verbrennung direkt zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) umgesetzt, sondern in ein niederkalorisches Synthesegas überführt wird. Das entstandene niederkalorische Gas besteht aus brennbaren Gasen (z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO), Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen) das in Brennern zur Wärmebereitstellung und bspw. in Gasmotoren oder -turbinen zur Stromerzeugung eingesetzt werden kann. Alternativ kann das erzeugte Produktgas durch weitere Umwandlungsschritte auch in flüssige (z.B. Methanol, Fischer-Tropsch-Diesel) oder gasförmige Sekundärenergieträger (z.B.

Methan, Wasserstoff) umgewandelt werden, die dann im Verkehrssektor als flüssige bzw. gasförmige Kraftstoffe einsetzbar sind.

Bei Biomassevergasungsanlagen zur Kraftstoff- und/oder Stromerzeugung lassen sich die einzelnen Prozessschritte in die Systemelemente Brennstoffbereitstellung, Vergasung, Gasreinigung und/oder Gaskonditionierung und Gasnutzung bzw. Synthese unterscheiden (Abbildung 2.14). Von der Brennstoffbereitstellung (z.B. Aufbereitung, Lagerung, Trocknung,...) wird der Brennstoff dem Vergasungsreaktor zugeführt. Durch Vergasungsmittel erfolgt im Reaktor die Umsetzung in ein Rohgas, welches noch verschiedene Schadstoffkomponenten enthalten kann. In der anschließenden Gasreinigung wird das Rohgas von unerwünschten Komponenten befreit und somit in das Synthese- bzw. Reingas überführt.

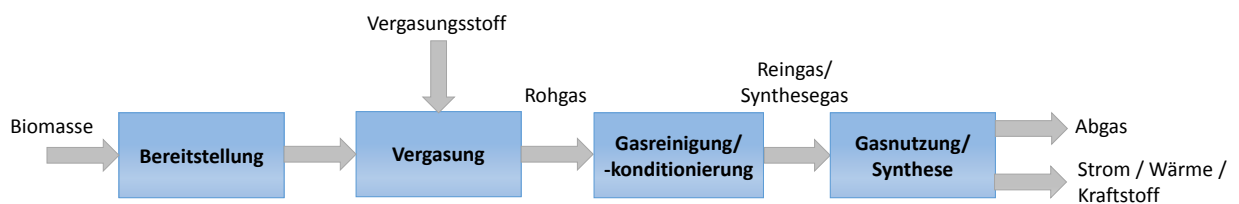


Abbildung 2.14: Systemaufbau der Vergasung von Lignocellulosen - nach [29]

Vergasungsverfahren werden wesentlich von der Reaktorart, der Art und Menge des Vergasungsmittels, der Art der Wärmebereitstellung, der Art und Form des Brennstoffes, der Vergasungstemperatur und dem Druckniveau beeinflusst. Die Vergasertypen werden nach den strömungstechnischen Verhalten in Festbett-, Wirbelschicht- und Sonderverfahren eingeteilt.

Für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen durch Vergasung wird ein Synthesegas benötigt, das möglichst geringe Inertgasanteile ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) enthält, möglichst frei von Katalysatorenengiften ist und ein für das gewünschte Produkt passendes Kohlenstoff/Wasserstoff (C/H)-Verhältnis aufweist. Deshalb ist nach der Vergasung eine aufwendige Gasreinigung notwendig. Aus dem gereinigten Produktgas (Synthesegas) können anschließend verschiedene gasförmige und/oder flüssige Kraftstoffe erzeugt werden. Die wesentlichsten Syntheseverfahren (Fischer-Tropsch-Synthese, Methanol-Synthese, Wassergas-Shift-Reaktion) sind in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt.

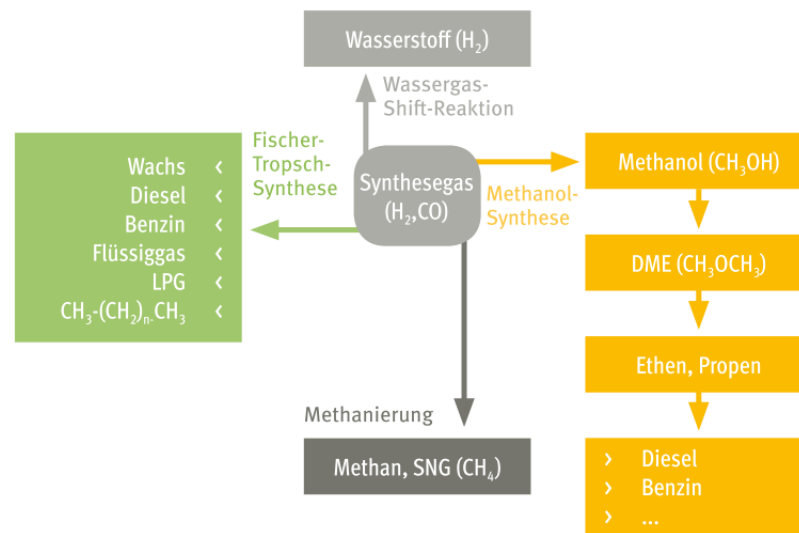
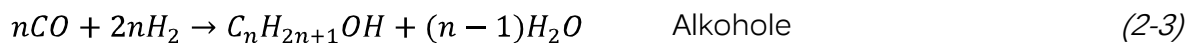


Abbildung 2.15: Umwandlungspfade des Synthesegases [6]

Die Gesamtreaktion des gegenwärtig wichtigsten Syntheseverfahrens, der Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese), besteht aus einer Reihe gleichzeitig und nacheinander ablaufender Einzelreaktionen - Gleichung (2-2) bis (2-5).



Bei der **Pyrolyse** werden feste organische Stoffe unter dem Einfluss von Wärme unter Sauerstoffabschluss mit dem Ziel einer möglichst hohen Ausbeute an flüssigen Komponenten veredelt. Bei entsprechenden Temperaturen und Reaktionsbedingungen kommt es zu einer Aufspaltung der langkettigen organischen Verbindungen der Lignocellulosen in kürzerkettige organische Stoffe, die unter Normalbedingungen flüssig (Pyrolyseöl) und gasförmig (Pyrolysegas) sind. Darüber hinaus fällt bei der pyrolytischen Zersetzung ein koksartiger, fester Rückstand, die Pyrolysekohle an. Die durch die Pyrolyse produzierten flüssigen Sekundärenergieträger (Pyrolyseöl) können nach einer entsprechenden Aufbereitung als Treibstoff im Verkehrssektor zur Deckung der dort gegebenen Energienachfrage eingesetzt werden.

Neben der eingesetzten Biomasse sind insbesondere die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Aufheizrate), der Reaktortyp (Wirbelschicht-, Vakuumreaktor, Doppelschnecke) und das verwendete Wärmeträgermedium (fest - z.B. Sand, flüssig

- Wärmeträgeröl, gasförmig - z.B. Stickstoff) für die entstehenden Pyrolyseprodukte (Pyrolyseöl, Pyrolysekohle, nicht kondensierbare Gase) verantwortlich.

Insbesondere die Flash-Pyrolyseverfahren sind aufgrund ihrer hohen Verflüssigungsraten in den Focus von Entwicklung und Forschung gerückt - Tabelle 2.5. Bei sehr kurzen Verweilzeiten (<1s), sehr hohen Aufheizraten und Temperaturen um die 500°C können Pyrolyseölausbeuten von mehr als 70% erreicht werden.

Tabelle 2.5: Pyrolyseverfahren, deren Reaktionsparameter und entstehende Hauptprodukte - nach [33],[64]

Pyrolyseverfahren	Verweilzeit	Temperatur [°C]	Aufheizrate	Pyrolyseöl [wt.% <sub>trocken</sub> ]	Pyrolysekohle (fest) [wt.% <sub>trocken</sub> ]	Gas [wt.% <sub>trocken</sub> ]
Langsam	Stunden bis Tage	~400	langsam	30% (70 wt.% Wasser)	35%	35%
Mittel	~10-20 s	~500	mittel	50% (50 wt.% Wasser)	20%	30%
Schnell (Flash)	~1 s	~500	hoch/sehr hoch	75% (25 wt.% Wasser)	12%	13%

Die durch pyrolytische Zersetzung entstehenden Pyrolyseöle (Biocrude, Biocrudeoil) weisen einen höheren Wassergehalt, Sauerstoffanteil und niedrigeren Heizwert (16-19 MJ/kg) als konventionelle Heizöle auf - Tabelle 2.6. Mit einem pH-Wert von 2 bis 3,5 liegen Fast-Pyrolyseöle überdies im sauren Bereich. Aufgrund dieser Umstände und durch die hohe Partikelbelastung sind Pyrolyseöle ohne weitere Aufbereitung nicht direkt als Kraftstoff einsetzbar. Als aussichtsreichste Veredelungstechnologien gelten derzeit die Hydrodeoxygenierung (HDO) und das Katalytische Cracken [65].

Tabelle 2.6: Vergleich von Fast-Pyrolyseöl mit fossilen Heizölen - nach [30],[66-68]

		Pyrolyseöl	leichtes Heizöl	schweres Heizöl
Wassergehalt	[wt.%]	15-30	0,025	max. 7
pH	[-]	2,0-3,5	-	-
Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,1-1,3	0,83	0,9-1,02
Viskosität (bei 50°C)	[mm <sup>2</sup> /s]	40-100	6	140-380
Heizwert	[MJ/kg]	16-19	42,8	40
Elementarzusammensetzung				
C	[wt.%]	54-58	90	90
H	[wt.%]	5,5-7,0	10	10
O	[wt.%]	35-40	0,01	0,01
N	[wt.%]	0-0,2	-	-
Aschegehalt	[wt.%]	0-0,2	0,01	0,1
Feststoffanteil	[wt.%]	0,2-1	0	0



## 2.6 Eigenschaften der unterschiedlichen Biokraftstoffe

Damit Biokraftstoffe im Mobilitätsbereich einsetzbar sind und auch den nötigen Zuspruch seitens der Verbraucher haben, dürfen ihre Eigenschaften nicht wesentlich von konventionellen Kraftstoffen abweichen. Je nach Kraftwerkstyp können sie konventionelle Kraftstoffe vollständig („Drop-in-Fuels“), teilweise (durch Beimischungen) oder gar nicht ersetzen. Drop-in Fuels sind jedoch verfahrenstechnisch deutlich aufwendiger herzustellen als konventionelle Biokraftstoffe (1. Generation - Kapitel 2.2) und finden deshalb bislang nur zu kleinen Teilen Verwendung. [13] Um mittel- bzw. langfristig konventionelle Kraftstoffe zu substituieren, werden jedoch vor allem Biokraftstoffe der 2. Generation, sogenannte „advanced biofuels“, einen wichtigen Beitrag zur Versorgung mit flüssigen Energieträgern leisten müssen.

Für Dieselmotoren kommen grundsätzlich reine Pflanzenöle, Biodiesel der ersten Generation (Biodiesel) und zweiten Generation (synthetischer Diesel, BtL-Diesel) und hydrierte Pflanzenöle in Frage. Während reines Pflanzenöl mit modernen Dieselantrieben kaum noch kompatibel ist, wird Biodiesel in Europa nahezu allen Dieselmotoren beigemischt. Moderne Dieselantriebe können jedoch auch nicht mit reinem Biodiesel betrieben werden, es besteht auch dafür eine gewisse Blend Wall. Nur synthetischer Biodiesel (BtL-Diesel) und hydrierte Pflanzenöle können als Drop-in-Fuels verwendet werden. [13]

Die Nutzung alternativer Kraftstoffe hängt neben ihren Ressourcen (Kapitel 2.4), ihrer Herstellungstechnologie (Kapitel 0), den Umweltaspekten (Treibhausgas-Minderungspotential) ebenfalls sehr wesentlich von den Eigenschaften des produzierten flüssigen Kraftstoffes ab. In Tabelle 2.7 sind die Eigenschaften der wichtigsten Biokraftstoffe im Vergleich mit konventionellen Kraftstoffen angeführt, welche die Motor- und Fahrzeugparameter direkt beeinflussen.

Die wichtigsten Zusammenhänge zwischen Kraftstoffeigenschaften und deren Einfluss auf die Motor- bzw. Fahrzeugparameter werden in Folge erläutert: [69]

- Die *Elementarzusammensetzung des Kraftstoffes* ( $C_mH_nO_p$ ) beeinflusst direkt, infolge der Massenbilanz in der Verbrennungsreaktion die Struktur und Konzentrationen der Abgaskomponenten. Die Verbrennung von Kohlenstoff ( $C_1H_0O_0$ ) ergibt beispielsweise die maximale  $CO_2$ -Konzentration, während die Verbrennung von Wasserstoff ( $C_0H_1O_0$ ) lediglich Wasser emittiert. Abbildung 2.16 gibt die Standard Treibhausgasemissionen gemäß Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RL 2009/28/EG, [11]) von Biokraftstoffen und deren Treibhausgas-Einsparungspotentiale im Vergleich mit dem fossilem Referenzwert von 83,8 g  $CO_2$ -Äquivalente je Megajoule wieder.

Tabelle 2.7: Eigenschaften konventioneller und alternativer Kraftstoffe - nach [28],[38],[69-73]

Kraftstoff	Diesel <sup>1</sup>	Rapsöl <sup>2</sup>	Biodiesel (RMIE) <sup>3</sup>	BTL-Diesel <sup>3</sup>	Benzin <sup>5</sup>	Bioethanol <sup>2</sup>	Blomethanol <sup>2</sup>	Blowasserstoff <sup>2</sup>	Biomethan <sup>4</sup>	Abgas- komponenten
Biokraftstoffgeneration	-	1.	1.	2.	-	1. bzw. 2	1. bzw. 2	-	-	-
Chem. Stoffklasse	Kohlenwasserstoffe C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Fettsäureester C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> O <sub>l</sub>	Fettsäureester C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Kohlenwasserstoffe C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	Kohlenwasserstoffe C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Alkohol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Alkohol CH <sub>3</sub> OH	molekularer H <sub>2</sub>	Kohlenwasserstoffe CH <sub>4</sub>	
Dichte (15°C) [kg/l]	0,82-0,845	0,92	0,88	0,78	0,72-0,775	0,785	0,792	0,009 (Gas) (-200°C/0,1 MPa) 0,071 (Flüssig)	0,72 [kg/m <sup>3</sup> ]	Speicherung an Bord
kin. Viskosität (20°C/0,1 Mpa) [mm <sup>2</sup> /s]	2-4,5	68-75	6-8 <sup>2</sup>	2,3*	0,6	1,5	0,75	-	-	Schmierung Verkokung
unterer Heizwert h <sub>u</sub> [MJ/kg]	43,2 <sup>2</sup>	35-39	37,32	43,92	32,45	26,7	20	120	50	Reichweite
stöchiom. Luftbedarf [kg <sub>l</sub> /kg <sub>KS</sub> ]	14,5 <sup>2</sup>	12,4	12,5 <sup>2</sup>	-	14,6-14,7 <sup>2</sup>	9,0	6,47	34,3	-	Kraftstoff- dosierung
Gemischheizwert h <sub>g</sub> [MJ/m <sup>3</sup> <sub>Gem.</sub> ]	3,82	3,5	3,5 <sup>2</sup>	-	3,9 <sup>2</sup>	3,5	3,5	3	-	Energiedichte Drehmoment
Oktanzahl / Cetanzahl [-]	≥51	38-44	53,8	70-94	≥91	107	106	-	-	Klopfeigung Zündwilligkeit
Verdampfungsenthalpie (25°C/0,1 Mpa) [KJ/kg]	270 <sup>2</sup>	-	-	-	350	840	1103	436	-	Kaltstart Innenkühlung Ladungsmasse
Flammpunkt [°C]	≥55	317 <sup>4</sup>	150,7	88	<21 <sup>4</sup>	<21 <sup>4</sup>	-	-	-	

<sup>1</sup>ÖNORM EN 590

<sup>2</sup>Stan, 2012

<sup>3</sup>ÖVK, 2010

<sup>4</sup>FNR, 2010

<sup>5</sup>ÖNORM EN 228 - Normalbenzin

L ... Luft

KS ... Kraftstoff

Gem. ... Gemisch

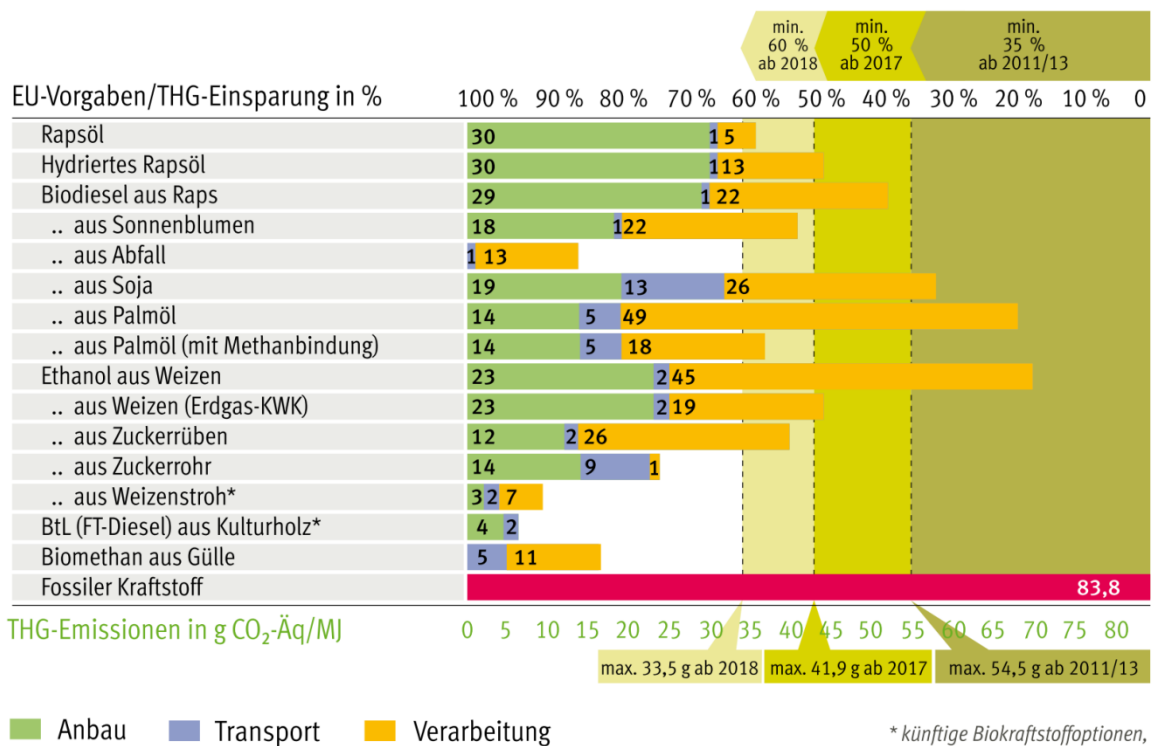


Abbildung 2.16: Standard Treibhausgasemissionen für Biokraftstoffe [6]

- Von der *Dichte des Kraftstoffes* hängt neben dem Volumen auch die Masse des Tanksystems des Fahrzeugs ab. Bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur haben Benzin, Diesel, Methanol, Ethanol und die Ölester weitestgehend eine ähnliche Dichte - Abbildung 2.17. Daher sind diese Kraftstoffe für den Einsatz in den bereits vorhandenen Tanksysteme ohne wesentliche Änderungen geeignet. Wasserstoff stellt demgegenüber in Bezug auf die Speicherfähigkeit, aufgrund seiner molekularen Struktur, ein Problem dar. Selbst in flüssiger Phase (bei einer Temperatur von -253°C) beträgt die Dichte von Wasserstoff lediglich rund ein Zehntel jener von Benzin.
- Die *Viskosität des Kraftstoffes* beeinflusst durch die Schmiereigenschaften neben dem Verbrennungsvorgang vor allem die Parameter im Kraftstoffdosiersystem. Wiederum zeigen Benzin, Methanol und Ethanol ähnliche Eigenschaften, dies spricht für gleiche Kraftstoffeinspritztechnik. Im Vergleich zu Dieselmotoren haben Öle den zwanzigfachen Wert, wodurch deren direkte Nutzung praktisch nur in seltenen Fällen möglich ist. Selbst nach einer Umesterung, sprich Kürzung der Moleküle, ist mit einer doppelten Viskosität im Vergleich zu Dieselmotoren zu rechnen. Die Viskosität des Kraftstoffes beeinflusst durch lokalen Sauerstoffmangel darüber hinaus den Verbrennungsvorgang. Dies zeigt sich durch Verkokungserscheinungen beim Einsatz reiner Pflanzenöle in Dieselmotoren.

- Der *Heizwert des Kraftstoffes* hängt von dessen chemischer Struktur ab. Je höher der Heizwert eines Kraftstoffes ist, desto weniger Kraftstoff ist für eine vergleichbare Energie nötig. D.h. bei gleichem Tankinhalt und Leistungsprofil ergibt der Heizwert des Kraftstoffes die Reichweite des Fahrzeuges. Zur besseren Übersicht sind die Werte aus Tabelle 2.7 in Abbildung 2.17 anschaulich dargestellt. Vergleicht man den Heizwert von Wasserstoff (120 MJ/kg) mit jenem von Benzin (44 MJ/kg) ist ersichtlich, dass bei gleicher Kraftstoffmasse die Reichweite beim Betrieb mit Wasserstoff gegenüber jenem mit Benzin etwa drei Mal so groß wäre. Der Betrieb mit Methanol würde die Reichweite im Vergleich mit Benzinbetrieb um die Hälfte reduzieren. Aufgrund vergleichbarer Dichte von Benzin und Methanol unter gleichen Speicherbedingungen (Umgebungszustand) entspricht der letzte Fall weitgehend den realen Verhältnissen. Um die realen Verhältnisse abzubilden, muss eher von einem vergleichbaren Tankvolumen, aufgrund der Platzverhältnisse im Fahrzeug als von einer vergleichbaren gespeicherten Masse an Kraftstoff ausgegangen werden. Nach dieser Betrachtungsweise kehrt sich der Vorteil des Wasserstoffes in Bezug auf die Reichweite in einen Nachteil um. Dem dreifachen Heizwert steht ein Zehntel der Dichte (in flüssiger Phase) im Vergleich mit Benzin gegenüber. Demzufolge bleibt bei gleichem Tankvolumen dadurch die Reichweite eines Fahrzeuges bei Umstellung von Benzin auf Wasserstoff bei etwa einem Drittel des Wertes bei Benzinbetrieb.

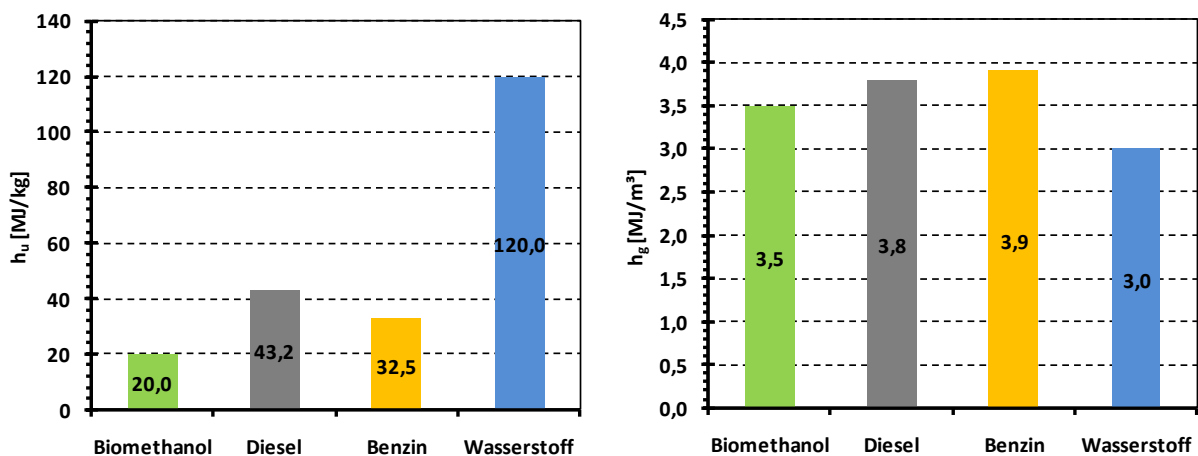


Abbildung 2.17: Vergleich unterer Heizwert ( $h_u$ ) und volumetrischer Gemischheizwert ( $h_g$ ) (Daten siehe Tabelle 2.7)

- Der *stöchiometrische Luftbedarf eines Kraftstoffes* hängt ebenfalls von der elementaren Struktur des Kraftstoffes ab. Alkohole beinhalten bereits einen Sauerstoffanteil und beziehen deshalb weniger Sauerstoff aus der Umgebungsluft in die Verbrennung ein. Methanol benötigt deswegen die niedrigste Luftmasse für eine stöchiometrische (chemisch exakte) Reaktion. Wasserstoff hingegen benötigt die größte Luftmenge für den Verbrennungsvorgang. Bei gleicher Luftmenge in einem Motor ändert der stöchiometrische Luftbedarf die zuführbare Kraftstoff-

menge wie folgt: Je größer der Luftbedarf, desto weniger Kraftstoff wird bei gleicher Luftmenge zugeführt. D.h. bei Umstellung von Benzin auf Methanol steigt die zugeführte Methanolmenge um das 2,2-fache gegenüber der Benzinmenge. Dies ist durch die Parameter der Einspritzanlage (Kraftstoffdruck, Öffnungszeit der Düsen, ...) zu berücksichtigen. Bei der Umstellung von Benzin auf Wasserstoff wird wiederum die Kraftstoffmenge um den Faktor 0,42 reduziert.

- *Heizwert des Kraftstoff/Luftgemisches:* Der energetische Vorteil eines Kraftstoffes mit hohem Heizwert wird weitgehend durch die Verringerung der zugeführten Kraftstoffmenge infolge des stöchiometrischen Luftbedarfs bei gleicher Luftmenge kompensiert. Dies zeigt sehr anschaulich Abbildung 2.17. Obwohl der untere Heizwert  $h_u$  (MJ/kg) des Wasserstoffes die Heizwerte sämtlicher anderer Kraftstoffe weit übertrifft, was theoretisch mehr hubraumbezogene Leistung erwarten lässt, schmälert der hohe Luftbedarf diesen Vorteil erheblich. Der Gemischheizwert des Wasserstoff-Luft-Gemisches ist mit  $3,0 \text{ MJ/m}^3$  niedriger als jener des Benzin-Luft-Gemisches ( $3,9 \text{ MJ/m}^3$ ). Alle angeführten Kraftstoffe weisen einen Gemischheizwert um die  $3 \text{ MJ/kg}$  auf. Das bedeutet, dass die Umstellung von einem klassischen auf einen alternativen Treibstoff in einem Kolbenmotor keine spektakuläre Änderung der spezifischen Arbeit oder bei gleicher Drehzahl der hubraumbezogenen Leistung erwarten lässt.
- Die Klopfestigkeit in Ottomotoren, ausgedrückt durch die *Oktanzahl*, bzw. in Dieselmotoren die Zündwilligkeit, ausgedrückt durch die *Cetanzahl*, ist infolge der molekularen Struktur und dem Verdampfungsverhalten der betrachteten Kraftstoffe merklich unterschiedlich. Diesbezüglich erscheinen Erdgas und Alkohole vorteilhafter gegenüber Benzin. Die Anhebung der Klopfzahl bei höherer Oktanzahl erlaubt die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses, was eine Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades und somit eine Senkung des spezifischen Kraftstoffverbrauches zur Folge hat. Bei Kraftstoffen für den Einsatz in Dieselmotoren ist die Zündwilligkeit des Dimethylethers (DME) hervorgerufen durch seine Verdampfungseigenschaften und vom Sauerstoff in der Molekülstruktur hervorzuheben. Aufgrund langer, verzweigter Moleküle sind dagegen reine, nicht veresterte Öle weniger zündwillig. Die Umesterung führt demnach zu einer deutlichen Verbesserung der Zündwilligkeit.
- *Verdampfungsenthalpie des Kraftstoffes:* Die Kraftstoffverdampfung ist ein Hauptkriterium der Gemischbildungsqualität und dadurch der Verbrennung. Je kleiner die Kraftstofftropfen und je zahlreicher sie von der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen, desto günstiger sind die Voraussetzungen für eine effiziente und vollständige Verbrennung. Bei der üblicherweise adiabaten Gemischbildung wird die Verdampfungsenthalpie von der Umgebungsluft

entzogen, wodurch deren innere Energie und damit die Temperatur sinken. Bei kalter Luft ist dementsprechend wenig Potential vorhanden, dies ist der Grund für die relativ schlechten Kalteigenschaften (im Falle einer Gemischbildung im Saugrohr) von Kraftstoffen mit hoher Verdampfungsenthalpie, wie bspw. Methanol. Die innere Gemischbildung bei der Direkteinspritzung ändert den Verdampfungsvorgang weitreichend. Die Einspritzung im Zylinder erfolgt auf deutlich wärmere Luft. Diese Temperaturdifferenz zwischen dem kalten, eingespritzten Kraftstoff und der bereits erwärmten Luft intensiviert den Verdampfungsprozess. Demnach sind Ethanol und Methanol durch ihre hohen Verdampfungsenthalpien, kombiniert mit der verhältnismäßig schnellen Verdampfung, ideale Kraftstoffe für die Direkteinspritzung.

## 3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die thermodynamischen, kinetischen und messtechnischen Grundlagen vermittelt, welche zum Beantworten der Hypothesen dieser Arbeit von Nöten sind.

### 3.1 Thermische Stabilität von Kohlenwasserstoffen

Ein erfolgreiches Scale-Up von verfahrenstechnischen Anlagen setzt Kenntnisse über die Wärmebilanzen der einzelnen Verfahrensschritte voraus. Der Energieinhalt eines Stoffes kann über dessen Enthalpie  $H$  erfasst werden:

$$H = U - p \cdot V \quad (3-1)$$

$H$  ... Enthalpie [J]

$U$  ... innere Energie [J]

$P$  ... Druck [Pa]

$V$  ... Volumen [m<sup>3</sup>]

Bei technisch chemischen Prozessen sind vor allem Energieänderungen von Bedeutung, demzufolge beschreiben die **Reaktionsenthalpie**  $\Delta_R H$  und die **Reaktionsenergie**  $\Delta_R U$  Enthalpieänderungen während einer Reaktion:

$$\Delta_R H = \Delta_R U - p \cdot \Delta V \quad (3-2)$$

Das Produkt aus Druck  $p$  und Volumenänderung  $\Delta V$  entspricht der Volumenänderungsarbeit  $p \cdot \Delta V$ . Diese ist bei festen und flüssigen Stoffen vernachlässigbar [74]. Läuft eine Reaktion demnach nur in kondensierten Phasen ab, reduziert sich Gleichung (3-2) zu:

$$\Delta_R H \approx \Delta_R U \quad (3-3)$$

Sind Gase an der Reaktion beteiligt kann die Volumenänderungsarbeit nicht vernachlässigt werden und die Änderung des Reaktionsvolumens wird annähernd nur durch die Änderungen des Gasvolumens bewirkt. In diesem Fall erhält man unter Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ):

$$\Delta_R H = \Delta_R U - p \Delta V \approx \Delta n \cdot R \cdot T \quad (3-4)$$

$N$  ... Stoffmenge [mol]

$R$  ... Allgemeine Gaskonstante = 8,3145 [J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]

$T$  ... Temperatur [K]

Je nachdem ob bei einer chemischen Reaktion Wärme frei wird oder zugeführt werden muss unterscheidet man zwischen exothermen und endothermen Reaktionen [75]:

Bei einer **exothermen Reaktion** ( $\Delta_R H < 0$ ) wird Wärme bei der Reaktion frei und der Energieinhalt des Systems nimmt ab. Verbrennungsreaktionen sind typische exotherme Reaktionen.

Für den Ablauf einer **endothermen Reaktion** ( $\Delta_R H > 0$ ) muss demgegenüber Energie zugeführt werden und der Energieinhalt des Systems wächst dadurch (z.B. bei Verdampfen von Flüssigkeiten).

Während der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsenthalpie sehr gering ist und im Allgemeinen vernachlässigt werden kann, ist die Temperaturabhängigkeit nicht vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie wird durch das Kirchhoff'sche Gesetz beschrieben [76]:

$$\int_{\Delta_R H_{T,1}}^{\Delta_R H_{T,2}} d(\Delta_R H) = \int_{T,1}^{T,2} \Delta_R c_p \cdot dT \quad \text{bzw.} \quad \Delta_R H_{T,2} - \Delta_R H_{T,1} = \int_{T,1}^{T,2} \Delta_R c_p \cdot dT \quad (3-5)$$

Für eine im Temperaturintervall konstante Wärmekapazität  $c_p$  [J/K] folgt demnach:

$$\Delta_R H_{T,2} = \Delta_R H_{T,1} + \Delta_R \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (3-6)$$

Eine weitere wichtige Zustandsgröße bei der Betrachtung chemischer Reaktionen ist die **Entropie S**. Ist die Entropieänderung beim Ablauf einer Reaktion positiv ( $\Delta S > 0$ ) spricht man von irreversiblen Reaktionen. Irreversible Reaktionen sind bspw. Ausgleichsvorgänge wie Mischungen sowie dissipative Vorgänge wie z.B. Reibungs- oder Deformationsprozesse. Bei reversiblen Reaktionen bleibt hingegen die Entropie konstant ( $\Delta S = 0$ ). Nahezu reversible Prozesse sind vor allem Phasenübergänge (Schmelzen - Erstarren; Sieden - Kondensieren), bei denen eine infinitesimale Änderung der Temperatur zu einer Umkehr des Prozesses führen kann. [76],[77]

Das eigentliche Kriterium für den Ablauf einer chemischen Reaktion ist die **freie Reaktionsenthalpie**  $\Delta_R G$  [78]. Sie berücksichtigt neben der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  auch die Entropieänderung  $\Delta_R S$  des Systems und wird durch die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung definiert:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (3-7)$$

Im Entropietherm  $T \cdot \Delta_R S$  ist der Anteil der nicht mehr in Arbeit überführbaren Wärme enthalten. Er verkörpert demnach den Wärmemitribut, den jeder in der Natur ablaufende Vorgang und damit auch jede chemische Reaktion, an die Umgebung zu leisten hat. Bei



niedrigen Temperaturen ist der Einfluss des Entropieterms gering, sodass vorwiegend der Enthalpieterm über den Ablauf der Reaktion entscheidet. Solche Reaktionen werden als enthalpiegetrieben bezeichnet (Typ 3 - Tabelle 3.1, z.B. Knallgasreaktion). Bei niedrigen Temperaturen laufen somit praktisch nur exotherme Reaktionen freiwillig ab. Bei höheren Temperaturen ist demgegenüber der Entropieterm entscheidend, man spricht von entropiegetriebenen Reaktionen (Typ 4 - Tabelle 3.1). So können endotherme Reaktionen nur dann freiwillig ablaufen, wenn  $T \cdot \Delta_R S > \Delta_R H$ . Beispiele hierfür sind sämtliche Schmelz- und Verdampfungsvorgänge, da die molare Entropie in der Reihenfolge fest - flüssig - gasförmig ansteigt. [76],[77],[79]

Für Systeme im Gleichgewicht, bei denen makroskopisch kein Stoffumsatz mehr stattfindet, tritt keine Änderung der Freien Enthalpie auf ( $\Delta_R G = 0$ ). Vorgänge, bei denen die Freie Reaktionsenthalpie während einer Reaktion zunimmt ( $\Delta_R G > 0$ ) laufen in der Natur nur erzwungen oder spontan in Gegenrichtung ab. [76],[77]

Feststellungen bezüglich eines freiwilligen Ablaufs von chemischen Reaktionen lassen sich aus Gleichung (3-7) ableiten und sind in Tabelle 3.1 angeführt.

Tabelle 3.1: Folgerungen über die Freiwilligkeit einer Reaktion [76],[77]

Typ	$\Delta_R H$	$\Delta_R S$	Folgerungen über die Freiwilligkeit einer Reaktion
1	< 0	> 0	bei jeder Temperatur möglich, $\Delta_R G$ stets < 0
2	> 0	< 0	bei keiner Temperatur möglich, $\Delta_R G$ stets > 0
3	< 0	< 0	bei niedriger Temperatur begünstigt, da dort $\Delta_R G < 0$ wahrscheinlicher
4	> 0	> 0	bei hoher Temperatur begünstigt, da dort $\Delta_R G < 0$ wahrscheinlicher

Da die Absolutenthalpien von Stoffen nicht bekannt sind, wurde der Begriff der **Bildungsenthalpie**  $\Delta_F H = 0$  (engl. „enthalpy of formation“) eingeführt. Enthalpien sind wie bereits erwähnt druck- und temperaturabhängig, deshalb wurde als Bezugspunkt der thermochemische Standard eingeführt [76-78]:

- $T^0 = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$
- $p^0 = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$

Beziehen sich Werte auf diesen Standardzustand, sind diese durch eine hochgestellte Null gekennzeichnet. Findet die Bildung einer Verbindung unter Standardbedingungen statt, so wird die entsprechende Reaktionsenthalpie als Standardbildungsenthalpie  $\Delta_F H^0$  ausgedrückt. Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta_F H^0$  einer Verbindung ist jene Enthalpieänderung, die auftritt, wenn sich 1 mol des Stoffes unter Standardbedingungen aus den Elementen in ihrer bei diesen Bedingungen stabilen Form bildet. Bildungsenthalpien von Elementen in ihrer stabilen Form sind bei Standardbedingungen nach dieser Definition gleich Null ( $\Delta_F H^0 = 0 \text{ kJ/mol}$ ). Als stabile Formen werden beispielsweise  $O_2$  für Sauerstoff,

Graphit für Kohlenstoff oder rhombischer Schwefel für Schwefel angesehen. Standardbildungsenthalpien wurden für eine große Anzahl von Verbindungen experimentell ermittelt und tabelliert. Die Standardbildungsenthalpien sind von großem praktischem Wert, da sie die unbekanntenen Absolutenthalpien von Stoffen in sämtlichen thermodynamischen Rechnungen vertreten können. [74],[76],[77]

Abbildung 3.1 gibt einen Überblick über die Einteilung von Kohlenwasserstoffen anhand ihres Kohlenstoffgerüsts. Bezugnehmend auf diese Einordnung sind in Tabelle 3.2 Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$  und Freie Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f G^0$  wichtiger Kohlenwasserstoffvertreter angeführt.

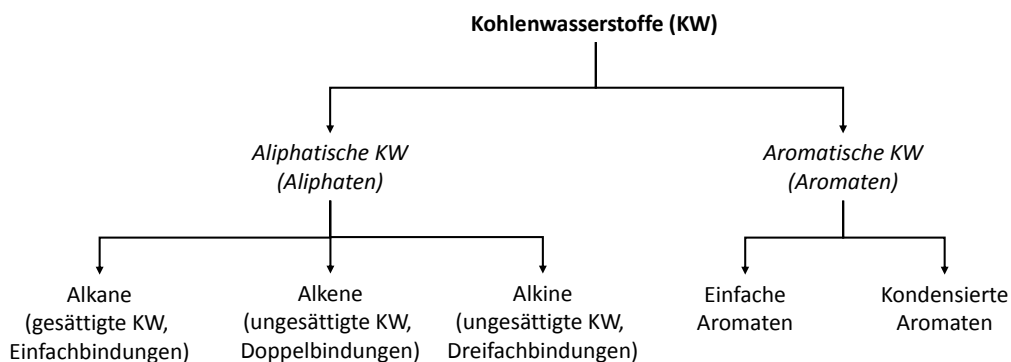


Abbildung 3.1: Einteilung der Kohlenwasserstoffe

Tabelle 3.2: Bildungsenthalpie und Freie Bildungsenthalpie ausgewählter Kohlenwasserstoffe [80-83]

		$\Delta_f H$ [kJ/mol]	$\Delta_f G$ [kJ/mol]
<b>Alkane</b>			
Methan	CH <sub>4</sub>	-74,4	-50,7
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-83,9	-32,6
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-104,3	-23,2
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-126,9	-16,5
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-149,0	-7,5
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-167,1	0,8
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-187,7	9,3
Oktan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-208,4	26,8
Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-228,2	26,1
Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-249,7	35,1
<b>Alkene</b>			
Ethen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,3	68,2
Propen	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	19,7	62,8
1-Buten	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-0,5	72,0
1-Penten	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-21,5	80,0
1-Hexen	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	-41,5	88,5
1-Hepten	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	-62,7	95,6
1-Okten	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	-82,9	104,4
1-Nonen	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	-103,5	112,9
1-Decen	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	-123,3	122,1
<b>Alkine</b>			
Ethin	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	226,7	209,2
<b>Aromaten</b>			
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	49,0	124,3
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	12,0	113,8

Aufgrund der Tatsache, dass Enthalpien und somit auch die Freie Bildungsenthalpie  $\Delta_F G$  von den Reaktionsbedingungen, in erster Linie von Druck und Temperatur abhängen, ist auch die Stabilität jeder Verbindung temperatur- und druckabhängig. In Abbildung 3.2 ist deshalb die Temperaturabhängigkeit wichtiger Kohlenwasserstoffgruppen angeführt.

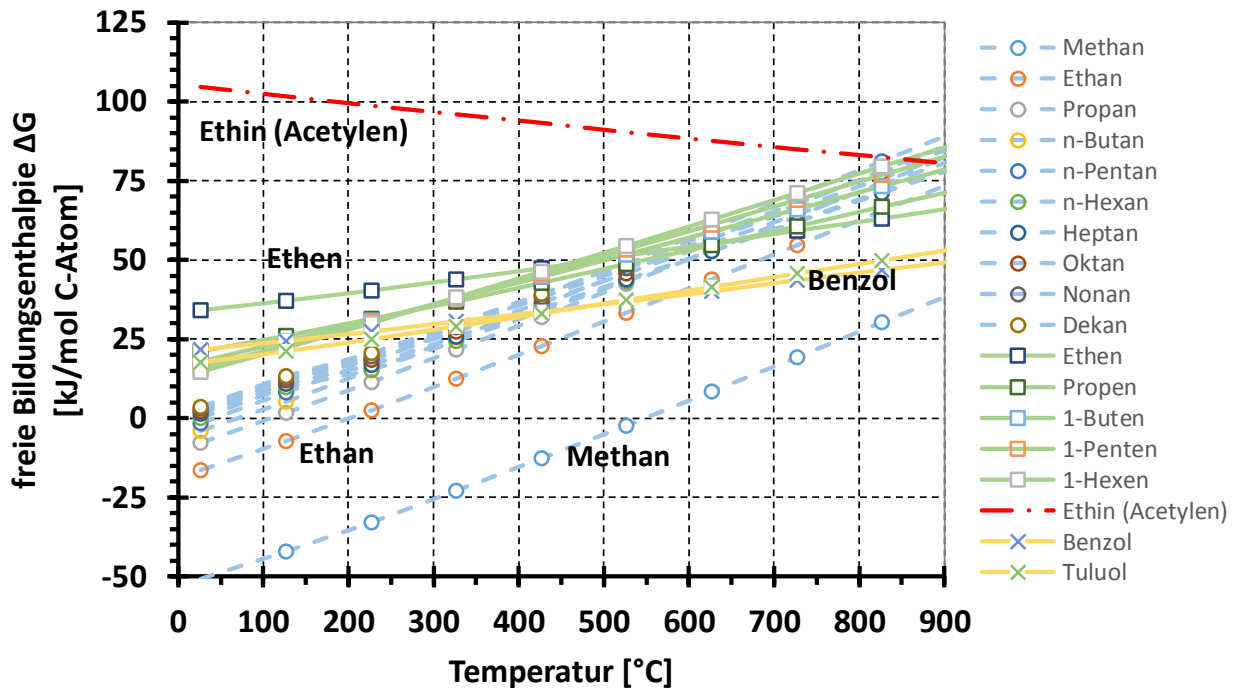


Abbildung 3.2: Freie Bildungsenthalpie einzelner Kohlenwasserstoffe - nach [80]

Auf diese Weise lässt sich die Stabilität einzelner Kohlenwasserstoffe erst richtig vergleichen. Es zeigt sich, dass die freie Bildungsenthalpie von Aromaten mit steigender Temperatur erheblich langsamer zunimmt als jene von Alkanen. Die Zunahme der freien Bildungsenthalpie von Olefinen und Naphtenen liegt etwa in der Mitte dieser beiden Grenzfälle. So sind bei sehr niedrigen Temperaturen die Alkene und bei sehr hohen Temperaturen die Aromaten die stabilsten Verbindungen. Als stabilstes Alkan gilt Methan. Isoverbindungen wurden in die Darstellung nicht aufgenommen, da sich deren freie Bildungsenthalpie nur unwesentlich von geradkettiger Verbindungen unterscheidet. Der Linienverlauf der Olefine nähert sich mit zunehmender Molmasse der der Alkane, dies ist ein Ausdruck dafür, dass sich der Einfluß der einen Doppelbindung umso weniger auswirkt, je größer das Molekül ist. [80]

Im Vergleich zu allen anderen Kohlenwasserstoffe zeigen Alkine ein vollkommen abweichendes Verhalten, deren Dreifachbindung sie sehr instabil macht. Am Beispiel des Acetylens wird dies besonders deutlich. Ethin (Acetylen) ist bei Temperaturen bis etwa 700°C der instabilste aller Kohlenwasserstoffe und seine freie Bildungsenthalpie wird erst bei sehr hohen Temperaturen negativ. Der Einfluss der Dreifachbindung verringert sich jedoch auch bei den Alkinen mit zunehmender Molekülgröße. [80]

Die Art der Bindung gibt ebenfalls Aufschluss über die thermodynamische Stabilität. In Tabelle 3.3 ist ersichtlich, dass bspw. C - C Bindungen relativ leicht brechen, während sich C-Doppel- und Dreifachbindungen wesentlich schwerer spalten lassen.

Tabelle 3.3: Freie Bindungsenthalpie der in Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten vorkommenden Bindungsarten - nach [80]

Bindungsart	$\Delta H$ [kJ/mol]	Bindungsart	$\Delta H$ [kJ/mol]
C-H aliphatisch	387	C-N in Aminen, aliphatisch	243
C-H aromatisch	427	C-N in Aminen, aromatisch	306
C-C aliphatisch	297	C-S in Mercaptanen und Thioethern	282
C=C echte Doppelbindung	523	H-H in molekularem Wasserstoff	435
C≡C echte Dreifachbindung	687	O-H	456
C-C aromatisch	402	O-O	155
C-C Bindung aliphatischer Seitenkette an aromatischem Ring	335	O=O	494
C-O in Alkoholen, aliphatisch	310	S-H	360
C-O in Ethern, aliphatisch	318	S-S	268
C-O in Phenolen, aromatisch	406	N-H	343
C=O in Aldehyden	687	N-N	130
C=O in Ketonen	699		
C=O in Kohlendioxid	758		
C≡O in Kohlenmonoxid	996		

### 3.2 Thermische Stabilität von Kohlenwasserstoffen in Wechselwirkung mit Biomasse

Bei der Flüssigphasenpyrolyse handelt es sich um die gemeinsame Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Lignocellulose, daher ist es wichtig, wie sich die thermische Stabilität bzw. die Reaktionsenthalpie des kombinierten Prozesses ermitteln lässt.

Gemäß 1. Thermochemischen Gesetz nach Lavoisier wird bei der Bildung und Zerlegung einer Verbindung derselbe Wärmebeitrag freigesetzt bzw. aufgewendet. Folglich können Reaktionsenthalpien experimentell durch kalorimetrische Messungen bestimmt werden. Hierbei wird die frei werdende Wärme bei vollständiger Umsetzung eines Stoffes mit Sauerstoff (bei konstantem Druck und konstantem Volumen) ermittelt. Die frei werdende Wärme, besser bekannt als Brennwert  $\Delta h_0$ , ist in diesem Fall gleich der Reaktionsenthalpie. [37],[74],[77]

Alternativ kann der Brennwert  $\Delta h_0$  aus der Elementarzusammensetzung berechnet werden:

$$\Delta h_o = \Delta h_u + (8,937 \cdot H + H_2O) \cdot \Delta H_{V,H_2O} \quad (3-8)$$

$\Delta H_{V,H_2O}$  ... Verdampfungsenthalpie des Wassers = 44,016 kJ/mol = 2.442 kJ/kg

Die Verdampfungsenthalpie des Wassers  $\Delta H_{V,H_2O}$  ist beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand aufzuwenden. Bei der Kondensation, dem Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand, wird derselbe Wärmebetrag als Kondensationswärme frei. [74]

Der Heizwert  $\Delta h_u$ , der die nutzbare Wärme bei der Verbrennung eines Brennstoffes darstellt, kann nach DIN 51900 [84] ermittelt werden:

$$H_u = 35 \cdot C + 94,3 \cdot H + 10,4 \cdot S + 6,3 \cdot N - 10,8 \cdot O - 2,44 \cdot H_2O \quad (3-9)$$

Es existieren darüber hinaus zahlreiche Studien, die sich mit der mathematischen Modellierung von Heizwerten verschiedenster Brennstoffe auseinandersetzen. Einen guten Überblick geben die Arbeiten von Vargas-Moreno [85] und Channiwala [86]. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über Elementarbestandteile und Brennwerte ausgewählter Lignocellulosen.

Tabelle 3.4: Elementaranalysen und Brennwert ausgewählter Lignocellulosen - nach [87-90]

	C	H	O	N	Asche	Brennwert $h_o$
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[MJ/kg <sub>trocken</sub> ]
Weichholz (durchschn.)	52,1	6,1	41,0	0,2	1,7	20,0
Hartholz (durchschn.)	48,6	6,2	41,1	0,4	2,7	18,8
Fichtenholz	51,9	6,1	40,9	0,3	1,5	20,1
Buchenholz	49,5	6,2	41,2	0,4	1,4	19,2
Miscanthus	49,4	5,5	44,0	0,6	2,5	18,5
Weizenstroh	45,5	5,1	34,1	1,8	13,5	17,0

Aus umfangreichen Wärmemessungen bei chemischen Reaktionen zog G.H. Hess bereits 1840 den Schluss, dass die Enthalpieänderung einer Reaktion gleich der Summe der Enthalpieänderungen der Teilreaktionen ist, in die sich diese zerlegen lässt [74],[76]:

$$\Delta_R H^0 = \sum \Delta_F H^0_{(Produkte)} - \sum \Delta_F H^0_{(Edukte)} \quad (3-10)$$

Die Reaktionsenthalpie ist somit nicht vom Reaktionsweg, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand der Reaktion abhängig. Betrachtet man daher eine Reaktion einmal direkt und einmal über verschiedene Zwischenstufen von einem Anfangszustand in einen Endzustand, so sind die Reaktionsenthalpien gleich groß. Unter Anwendung des Hess'schen Satzes können folglich Reaktionsenthalpien mit Hilfe von Standardbildungsenthalpien berechnet werden, die ansonsten nicht zugänglich wären. Dies zeigt nochmals die Bedeutung von den in Kapitel 3.1 beschriebenen Standardbildungsenthalpien. [74],[76],[77]

Anhand von Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) soll der prinzipielle Vorgang zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie gezeigt werden. Ausgangspunkt ist die stöchiometrische Verbrennungsreaktion von Glucose:



Der Hess'sche Ansatz, Gleichung (3-11), ermöglicht es mit Hilfe der tabellierten Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte bzw. dem Brennwert von Glucose (Daten aus [77]) die Standardbildungsenthalpie von Glucose wie folgt zu berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta_F H^0_{(Glucose)} &= 6 \cdot \Delta_F H^0_{(CO_2)} + 6 \cdot \Delta_F H^0_{(H_2O)} - 6 \cdot \Delta_F H^0_{(O_2)} - \Delta h_0(Glucose) \\ &= 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - 6 \cdot 0 - (-2.802,5) = -1.273,3 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned} \quad (3-12)$$

Analog kann mit sämtlichen Reaktionsteilnehmer vorgegangen werden und somit ist es möglich die Standardreaktionsenthalpie der Flüssigphasenpyrolyse zu ermitteln.

### 3.3 Reaktionskinetik

Bei der Betrachtung von chemischen Reaktionen ist zunächst die Massenbilanz von Interesse, also welche Produkte aus den Reaktanden unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen, vor allem Druck und Temperatur, gewonnen werden können. Neben der Energiebilanz ist vor allem aber auch die benötigte Zeit für den Ablauf der Reaktion von entscheidender Bedeutung - Welche Bedeutung hat eine chemische Reaktion, wenn deren Ablauf unendlich viel Zeit benötigt?

Die Reaktionsgeschwindigkeit stellt somit einen wesentlichen Faktor für die Wirtschaftlichkeit von technischen Prozessen dar. Um die Rentabilität und Effektivität eines Prozesses zu erhöhen standen zu Beginn der kinetischen Betrachtung die Beschleunigung, mitunter auch die Verzögerung, von chemischen Reaktionen im Mittelpunkt des Interesses. Die Reaktionskinetik untersucht allgemein den zeitlichen Verlauf chemischer Reaktionen und die Möglichkeiten diese zu beeinflussen. Nach der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet man zwischen [76]:

- **Sehr schnelle Reaktionen:** Diese laufen in Bruchteilen von Sekunden ab. Nahezu sämtliche Ionenreaktionen sind dieser Kategorie zuzuordnen. Die Protonenaustauschreaktion für die Bildung von Wasser bei Raumtemperatur ist eine der schnellsten bekannten Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante in der Größenordnung von  $10^{11} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  liegt:



- **Reaktionen mittlerer Geschwindigkeit:** Diese benötigen wenige Sekunden bis Stunden für deren Ablauf bzw. zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Hydrolysereaktionen (z.B. die Esterhydrolyse) und viele Gasphasenreaktionen laufen in derartigen Zeiträumen ab.
- **Sehr langsame Reaktionen** erstrecken sich oft über viele Jahre. Festkörperreaktionen (bspw. Rosten von Eisen) oder viele radioaktive Zerfallsreaktionen sind Beispiele für langsame Reaktionen.

Chemische Vorgänge lassen sich anhand der Abnahme der Konzentrationen der Edukte bzw. der Konzentrationszunahme der Reaktionsprodukte verfolgen.

Die **Reaktionsgeschwindigkeit** selbst ist definiert als die zeitliche Änderung der Stoffmenge bezogen auf das Reaktionsvolumen [37]:

$$v_{R,j} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n_j}{\Delta t} \quad (3-14)$$

$v_{R,j}$  ... Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente j [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$\Delta n_j$  ... gebildete oder verbrauchte Stoffmenge der Komponente j [mol]

$\Delta t$  ... zeitliche Änderung [s]

$V$  ... Reaktionsvolumen [ $\text{m}^3$ ]

Bei konstantem Reaktionsvolumen, d.h. bei gleichbleibender Dichte des Reaktionsmediums, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Konzentrationsänderungen der beteiligten Reaktionspartner. Daher folgt sie aus der Tangente der Konzentrationsverläufe der Komponenten zum Zeitpunkt  $t$  [37]:

$$v_{R,i} = \frac{1}{\nu_{i,j}} \cdot \frac{dc_j}{dt} \quad (3-15)$$

$c_j$  ... Konzentration der Komponente j [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$\nu_{i,j}$  ... Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in der i. Reaktion

Für den Ablauf eines Stoffumsatzes auf molekularer Ebene muss eine Mindestanzahl an Eduktteilchen vorhanden sein. Sie ist identisch mit der Zahl der Teilchen, die gleichzeitig zusammentreffen müssen, damit neue Teilchen gebildet werden können und wird als **Molekularität** von Elementarreaktionen bezeichnet. [76]

Molekularitäten der folgenden Reaktionen sind z.B.:

$A \rightarrow B$  ein Teilchen von A, unimolekular

$A+B \rightarrow C$  jeweils ein Teilchen von A und B, bimolekular

$A+2B \rightarrow D$  ein Teilchen von A und zwei Teilchen von B, trimolekular

Verständlich ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Anzahl an beteiligten Teilchen ansteigt. Bei unimolekularen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  proportional zur Ausgangskonzentration  $c_A$ , bei bimolekularen Vorgängen ist wiederum  $v_R$  proportional dem Produkt der Ausgangsstoffkonzentrationen usw. Die Summe der Exponenten im Geschwindigkeitsansatz von Reaktionen nennt man Reaktionsordnung. Diese ist im Falle von Elementarreaktionen von der Molekularität gegeben, d.h. stets 1., 2. oder 3. Ordnung. Höhere Molekularitäten treten praktisch nicht auf. [76] Die Exponenten der Konzentrationsglieder ( $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_C$ ) müssen jedoch nicht zwangsläufig ganzzahlig sein.



Die Geschwindigkeitsansätze für Reaktionen 1., 2. und 3. Ordnung lauten allgemein [76]:

$$1. \text{ Ordnung} \quad -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (3-16)$$

$$2. \text{ Ordnung} \quad -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \quad (3-17)$$

$$3. \text{ Ordnung} \quad -\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^3 \quad (3-18)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  wird als **Reaktionsgeschwindigkeitskonstante** bezeichnet.

Die Differentialgleichungen, welche den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen der Ausgangsstoffe beschreiben, heißen **Geschwindigkeitsgesetze**. Reaktionen mit gleicher Reaktionsordnung gehorchen dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz. Reaktionsordnung und Geschwindigkeitsgesetz können nicht aus der Reaktionsgleichung abgeleitet werden, sondern müssen experimentell bestimmt werden. [76]

Anhand Gleichung (3-16) erhält man durch Separation der Variablen, nachfolgende Integration und Bestimmung der Integrationskonstante durch Einsetzen des Wertes der Anfangskonzentration  $c_{A0}$  zum Zeitpunkt  $t_0$  das **integrierte Geschwindigkeitsgesetz** für Reaktionen 1. Ordnung [76]:

$$\ln c_A = -k \cdot t + \ln c_{A0} \quad (3-19)$$

Analog können die integrierten Geschwindigkeitsgesetze der Reaktionen 2. und 3. Ordnung ermittelt werden.

Eine wichtige Größe in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist die **Halbwertszeit**  $t_{1/2}$ . Sie gibt den Zeitpunkt einer chemischen Reaktion an, an dem die Hälfte der Ausgangsstoffe umgesetzt wurde. Aus Gleichung (3-19) folgt [76]:

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \cdot \left( \ln \frac{c_{A0}}{2} - \ln c_{A0} \right) = \frac{1}{k} \cdot \left( \ln c_{A0} - \ln \frac{c_{A0}}{2} \right) = \frac{\ln 2}{k} \quad (3-20)$$

Die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung ist demnach unabhängig von der Ausgangskonzentration  $c_{A0}$  und umgekehrt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$ . Vergleicht man den zeitlichen Reaktionsverlauf von Reaktionen der 1., 2. und 3. Ordnung, so lässt sich daraus schließen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Reaktionsordnung abnimmt (Abbildung 3.3).

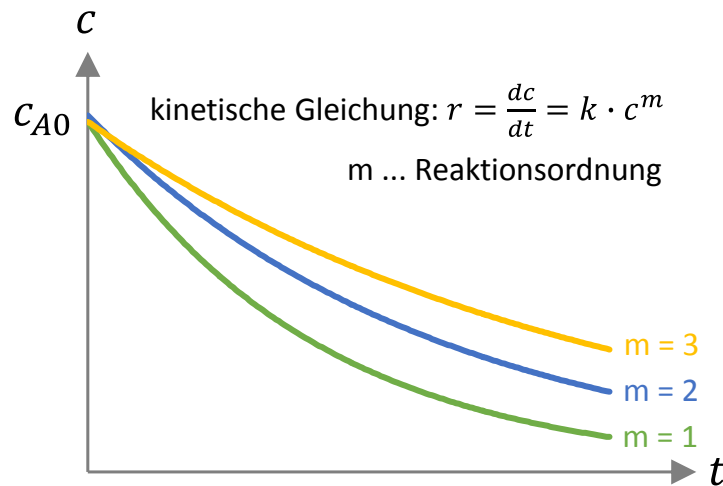


Abbildung 3.3: Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Reaktionsordnung

Eine chemische Reaktion verläuft jedoch in der Regel nicht so einfach ab, wie es die Reaktionsgleichung vermuten lässt. In den meisten Fällen werden im Laufe der Umwandlung der Ausgangsstoffe Zwischenprodukte gebildet, welche in weiteren Reaktionsschritten zu Endprodukten umgesetzt werden. Komplexe Reaktionen bestehen aus einer unterschiedlichen Anzahl an Teilreaktionen. Die Gesamtheit aller Teilreaktionen (Elementarreaktionen) einer zusammengesetzten Reaktion ergibt den **Reaktionsmechanismus**. Reaktionsmechanismen lassen sich durch Kombination aus Parallel- und Folgereaktionen ableiten [37],[77]:

Parallelreaktionen:



Folgereaktionen:



Reaktionen sind temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit von chemischen Reaktionen wird mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben. Die minimale Energie damit ein Zusammenstoß von Eduktmolekülen zur Reaktion führt wird als Aktivierungsenergie  $E_A$  definiert. [37] Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsenthalpie ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

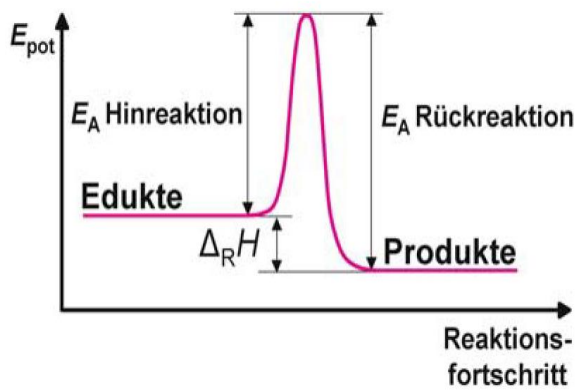


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie  $E_A$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  [37]

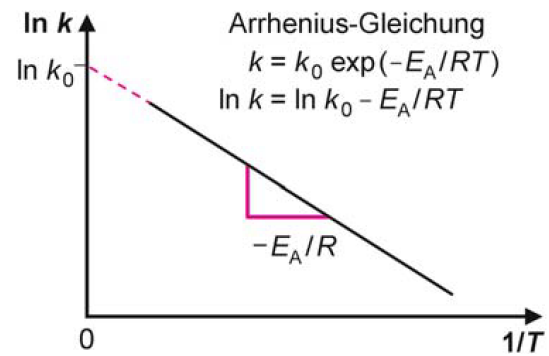


Abbildung 3.5: Arrhenius-Plot zur Ermittlung des Frequenzfaktors  $k_0$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  [37]

Die **Arrhenius-Gleichung** ist in verschiedenen Formen gebräuchlich [37],[76]:

Exponentialform  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$  (3-23)

logarithmierte Form  $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T}$  (3-24)

Differentialform  $\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_A}{R \cdot T^2}$  (3-25)

Exponentialform  $\int_{\ln k_1}^{\ln k_2} d(\ln k) = \frac{E_A}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$  (3-26)

bzw.  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$k$  ... Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$k_0$  ... Frequenzfaktor, Stoßfaktor oder präexponentieller Faktor der Reaktion

$E_A$  ... Aktivierungsenergie der Reaktion [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$R$  ... Allgemeine Gaskonstante =  $8,3145 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

$T$  ... Temperatur [K]

Der **Frequenzfaktor**  $k_0$  entspricht der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die gelten würde, wenn jeder Zusammenstoß von Eduktmolekülen zur Reaktion führt. Gemäß dem Arrhenius-Ansatz träte dies für den hypothetischen Fall unendlich hoher Temperatur zu. Die Differenz der Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion bzw. der Unterschied zwischen den Enthalpien der Edukte und der Produkte ist die Reaktionsenthalpie (Abbildung 3.4).

Die kinetische Betrachtung der pyrolytischen Umsetzung von Lignocellulose ist Gegenstand zahlreicher Studien [91-101]. Die meisten Arbeiten betrachten die Umsetzung der Hauptbestandteile (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) gemeinsam als Einkomponentenmechanismus oder getrennt voneinander, nehmen daher vereinfacht an, dass es zu keinen Wechselwirkungen zwischen den Hauptkomponenten kommt.

Das Pyrolyseverhalten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Demnach findet der maßgebliche Massenverlust bei der Pyrolyse von Cellulose im Temperaturbereich zwischen 320°C und 400°C statt. Die thermische Zersetzung von Hemicellulose beginnt bereits bei 200°C und endet bei etwa 320°C. Aufgrund seines verzweigten Molekularaufbaus ist der Zerfallsprozess von Lignin wesentlich komplexer und findet über den gesamten Temperaturbereich statt. [102]

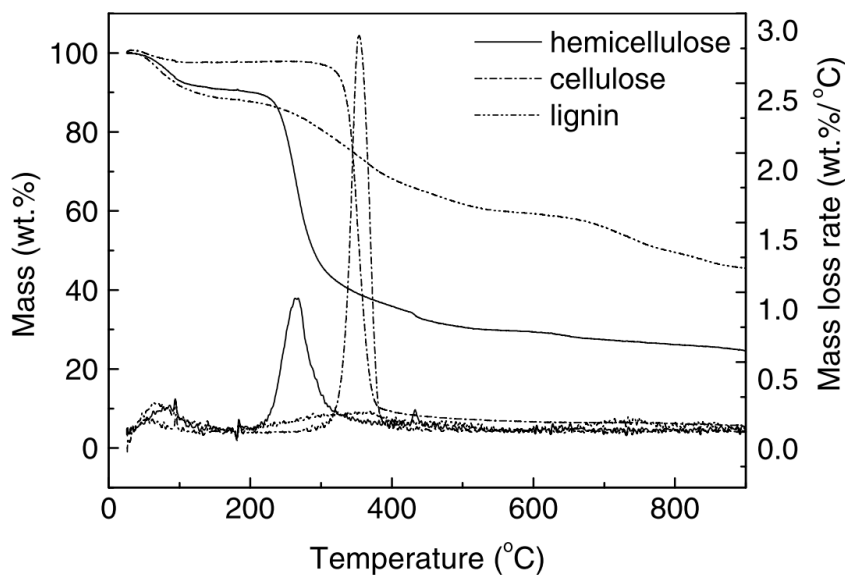


Abbildung 3.6: Thermogramm für die Pyrolyse von Cellulose, Hemicellulose und Lignin [92]

Blasi [103] gibt einen Überblick über kinetische Einkomponentenmodelle der Pyrolyse von holzartigen Biomassen und den daraus abgeleiteten Konstanten (Aktivierungsenergie, Reaktionsgeschwindigkeitskonstante). Diese sind in Tabelle 3.5 angeführt. Der teilweise große Unterschied hinsichtlich der kinetischen Parameter ist auf die verschiedenen Biomassen (Elementarzusammensetzung, Korngröße, Wassergehalt) und Prozessbedingungen (Reaktor, Aufheizrate, Reaktionstemperatur) zurückzuführen.

Tabelle 3.5: Kinetische Parameter bei der Pyrolyse von verschiedenen Biomassen [103]

Feedstock (variety, size, mass)	Experimental system	$T_r$	Reaction mechanism	Kinetic constants: $E$ (kJ/mol), $A$ ( $s^{-1}$ )
Oak, 650 $\mu\text{m}$	Isothermal tube furnace	573–673 K	$\frac{dY}{dt} = -kY$ $k = k_C + k_G + k_L$	$k = 2.47 \times 10^6 \exp(-106.5/RT)$ $k_L + k_G = 1.73 \times 10^6 \exp(-106.5/RT)$ $k_C = 7.4 \times 10^5 \exp(-106.5/RT)$ $k_L = 4.12 \times 10^6 \exp(-112.7/RT)$ $k_G = 1.43 \times 10^4 \exp(-88.6/RT)$
Hardwood, 300–350 $\mu\text{m}$	Isothermal entrained-flow reactor	677–822 K	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k = 1.483 \times 10^6 \exp(-89.52/RT)$
Wild cherry	Isothermal tube furnace	538–593 K	$\frac{dY}{dt} = -k(Y - Y_{C\infty})$ $Y_{C\infty} = 0.25 - 0.30$	$k = 11.9 \times 10^{11} \exp(-173.7/RT)$
Sweet gum, hardwood, 45–88 $\mu\text{m}$ , 100 mg	Screen heater (1000 K/min)	600–1400 K	$\frac{dY_V}{dt} = k(Y_{V\infty} - Y_V)$ $Y_{V\infty} = 0.93$	$k_L + k_G = 33.38 \times 10^4 \exp(-69/RT)$
—	—	—	$\frac{dY}{dt} = -kY$ $k = k_C + k_T + k_G + k_W$	$k_C = 1.08 \times 10^7 \exp(-121/RT)$ $k_T = 2 \times 10^8 \exp(-133/RT)$ $k_G = 1.3 \times 10^8 \exp(-140/RT)$ $k_W = 5.13 \times 10^6 \exp(-92.1/RT)$
Almond shells, 300–500 $\mu\text{m}$ , 2 mg	Pyroprobe 100	733–878 K	$\frac{dY}{dt} = -kY$	$k = 1.885 \times 10^6 \exp(-108/RT)$ $k_C = 2.98 \times 10^3 \exp(-73/RT)$ $k_L = 5.85 \times 10^6 \exp(-119/RT)$ $k_G = 1.52 \times 10^7 \exp(-139/RT)$
Fir wood, 300–425 $\mu\text{m}$ , 2 g	Isothermal batch fluid-bed	673–773 K	$\frac{dY_V}{dt} = k(Y_{V\infty} - Y_V)$ $Y_{V\infty} = 0.005$	$k_G + k_L = 2.40 \times 10^4 \exp(-94/RT)$
Pine, 100–125 $\mu\text{m}$	TGA Drop tube	553–673 K 773–873 K	$\frac{dY}{dt} = -kY$ $k = k_C + k_G + k_L$	$k = 1.4 \times 10^{10} \exp(-150/RT)$ $k_C = 3.05 \times 10^7 \exp(-125/RT)$ $k_L = 9.28 \times 10^9 \exp(-149/RT)$ $k_G = 1.11 \times 10^{11} \exp(-177/RT)$
Forest waste, $\leq 1000 \mu\text{m}$ , 25 mg	Isothermal TGA	498–598 K 973–1173 K	$\frac{dY}{dt} = -k(Y - Y_{C\infty}), Y_{C\infty} \cong 0.25$ $\frac{dY}{dt} = -k(Y - Y_{C\infty}), Y_{C\infty} \leq 0.15$	$k = 7.68 \times 10^7 \exp(-124.87/RT)$ $k = 6.33 \times 10^2 \exp(-91.53/RT)$
Beech, $< 80 \mu\text{m}$ , 9 mg	Tube furnace	573–708 K	$\frac{dY}{dt} = -kY$	(a) $k = 2.4 \times 10^5 \exp(-95.4/RT)$ (b) $k = 4.4 \times 10^9 \exp(-141/RT)$ $k_L + k_G = 1.5 \times 10^{10} \exp(-149/RT)$ $k_C = 3.3 \times 10^6 \exp(-112/RT)$ $k_G = 4.4 \times 10^9 \exp(-153/RT)$ $k_L = 1.1 \times 10^{10} \exp(-148/RT)$

### 3.4 Messtechnische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die durchgeführten Analysen und die dazu verwendeten Messgeräte bzw. -prinzipien. Tabelle 3.6 illustriert eine Auflistung der durchgeführten Analysen und die dazugehörigen Messgeräte.

Tabelle 3.6: Übersicht über die durchgeführten Analysen/-geräte

Analyse	Messgerät
Elementaranalyse	Elementar vario MACRO CHN
Dichte	Anton Paar SVM 3000
Wassergehalt	Schott Tiroline KF Titrationsgerät
Simulierte Destillation	Agilent GC 7890A, FID
Wassergehalt - Pyrolyseöl	Agilent GC 7890A WLD, FID
<sup>14</sup> C-Analyse	Beta Analytic Inc. - Radiocarbonmethode

#### 3.4.1 Elementaranalyse

Die Elementarzusammensetzung an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der Edukte und Produkte wurde mit dem vario MACRO CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt.

Der Elementaranalysator arbeitet nach dem Prinzip der katalytischen Verbrennung. Diese findet unter Sauerstoffzufuhr und hohen Temperaturen (1.200°C) statt. Anschließend erfolgt die Reduktion der entstandenen Verbrennungsgase an heißem Kupfer, so dass die Analysengase N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> im Trägergasstrom verbleiben. Das Gasgemisch wird nachfolgend adsorptiv in seine Komponenten getrennt und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zugeführt. Aus Detektorsignal und Probengewicht auf Basis der abgespeicherten Kalibrationskurve errechnet die Software VARIOEL die Elementarkonzentrationen. [104] Die Differenz der ermittelten Massenanteile (Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff) zum Probengewicht (100 %<sub>wT</sub>.) wurde dem Sauerstoff angerechnet.

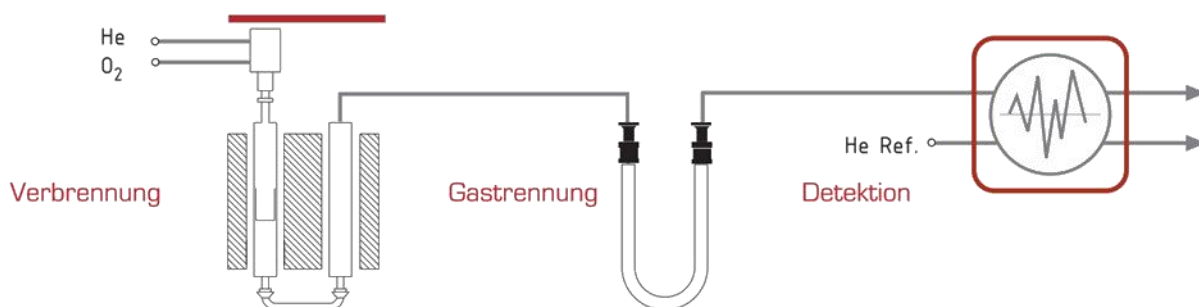


Abbildung 3.7: Funktionsschema der Elementaranalyse - nach [104]

### 3.4.2 Dichtemessung

Die Dichtebestimmung der Proben erfolgte mit dem digitalen Viskosimeter SVM 3000 der Firma Anton Paar GmbH.

Die Probe wird in einen U-förmigen Biegeschwinger gefüllt, der elektronisch zur Schwingung in seiner Eigenfrequenz angeregt wird. Da sich die Eigenfrequenz je nach Dichte der Probe ändert, kann durch Messung der Eigenfrequenz die Dichte der Probe ermittelt werden. Neben einer passenden Kalibrierung muss für eine präzise Messung die Messzelle, aufgrund der bedeutenden Temperaturabhängigkeit der Dichte, konstant temperiert werden.

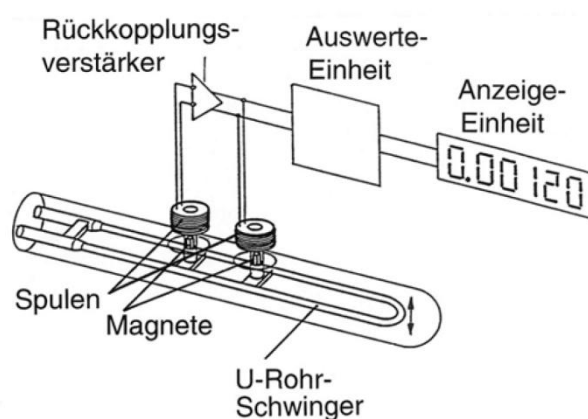


Abbildung 3.8: Prinzip der Biegeschwinger-Dichtemessgeräte [105]

### 3.4.3 Wassergehalt

Der Wassergehalt wurde gemäß EN ISO 12937 Annex B über die volumetrische Karl-Fischer-Titration ermittelt. Dazu wurde das in Tabelle 3.7 angeführte Titrationsgerät der Firma Schott verwendet.

Tabelle 3.7: Daten des verwendeten Titrationsgerätes

Messgerät: Schott Tiroline KF Titrationsgerät
Titration: Hydranal Composit 5
Lösungsmittel: Hydranal E

In der 1938 von Karl Fischer entwickelten Methode wird die wasserhaltige Probe mit einer speziellen Lösung titriert. Aufgrund dessen, dass der Verbrauch an Lösungsmittel proportional zum Wassergehalt ist, kann der Wassergehalt der Probe ermittelt werden. [106] Bei der Analyse des Pyrolyseöls kann es durch die organischen Inhaltsstoffe zu Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kommen. Daher wurde der Wassergehalt des Pyrolyseöls über einen Gaschromatographen (GC) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt.

### 3.4.4 Gaschromatographische Analysen

Für die Gaschromatographischen Analysen (Simulierte Destillation, Wasserwert des Pyrolyseöls) wurde der Gaschromatograph (GC) 7890A der Firma Agilent Technologies verwendet.

#### 3.4.4.1 Simulierte Destillation

Der Siedeverlauf der flüssigen Kohlenwasserstoffgemische wurde durch simulierte Destillation (SimDis) bestimmt. Durch simulierte Destillation lässt sich das Siedeverhalten der Kohlenwasserstoffprobe wesentlich schneller und genauer erfassen als mit fraktionierter Destillation. Mit Kapillarsäulen und einem Temperaturprogramm bis 350°C lässt sich ein Bereich bis zu einer Kohlenstoffanzahl C<sub>44</sub>, Siedepunkt 345°C, bestimmen. Eine vollständige Auftrennung in die einzelnen Komponenten ist dazu nicht erforderlich und ist in Anbetracht der Vielzahl an Komponenten nicht sinnvoll. [107] Die verwendete GC-Konfiguration ist in Tabelle 3.8 charakterisiert.

Tabelle 3.8: SimDis / GC-Konfiguration

Messgerät: Agilent GC 7890A
Säule: Restek MXT-2887 10m x 0,53mm x 2,65µm
Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

#### 3.4.4.2 Wassergehalt des Pyrolyseöls

Der Wassergehalt des Pyrolyseöls wurde aufgrund der in Kapitel 3.4.3 angegebenen Wechselwirkungen bei der Karl-Fischer-Titration über einen Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ermittelt. Um sicherzustellen, dass der detektierte Wasserpeak frei von Kohlenwasserstoffen ist wurde die Messung mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) überprüft. Die Analysengerätdaten sind in Tabelle 3.9 angeführt.

Tabelle 3.9: Wassergehalt / GC-Konfiguration

Messgerät: Agilent GC 7890A
Säule: HP Innovax 30m x 0,530mm x 1µm
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Flammenionisationsdetektor (FID)



Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor nutzt als Messprinzip die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Gasen aus. In einem Metallblock befinden sich vier zu einer Wheatstone'schen Brücke (Abbildung 3.10) zusammenschaltete Heizdrähte, wobei zwei Drähte vom Meßgas und zwei vom Vergleichsgas umspült werden (Abbildung 3.9). Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Meß- und Vergleichsgas bewirkt eine Temperaturänderung der Heizdrähte in den Meßkammern und damit eine entsprechende Widerstandsänderung. Dadurch entsteht ein Diagonalstrom, dessen Stärke ein Maß für die Konzentration der Meßkomponenten ist. [108],[109]

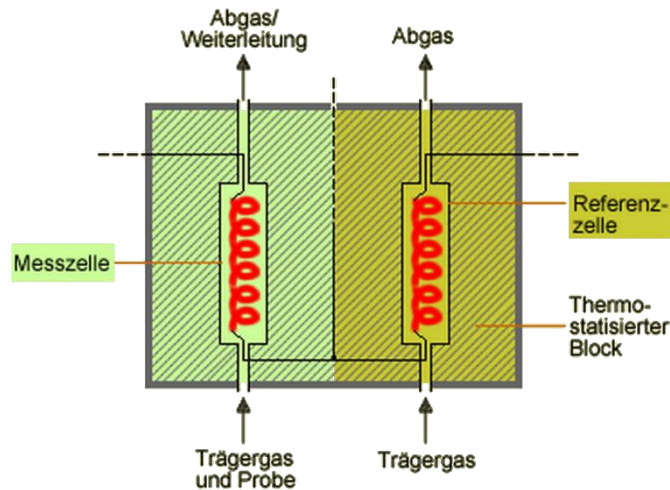


Abbildung 3.9: WLD-Messprinzip - nach [107]

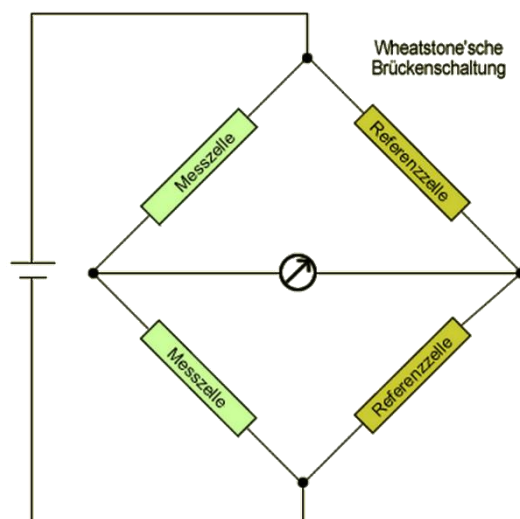


Abbildung 3.10: Wheatstone'sche Brückenschaltung - nach [107]

Beim Flammenionisationsdetektor wird der Effekt ausgenutzt, dass Flammen elektrisch leitend sind. Dazu wird der Analyt in der Flamme ionisiert und dadurch fließt ein meßbarer Strom. Der Grad der Ionisierung hängt von der Anzahl der C-Atome ab, dadurch ist die FID-Anzeige praktisch proportional der C-Atomzahl im Molekül. [108],[109]

### 3.4.5 $^{14}\text{C}$ -Analyse

Die Ermittlung der biogenen Anteile in den Produkten erfolgte durch  $^{14}\text{C}$ -Messungen. Diese wurden von der Firma Beta Analytic Inc. durchgeführt.

In der Norm CEN/TS 16640 [110] sind drei Prüfverfahren festgelegt, die zur Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts anzuwenden sind:

- das Flüssigszintillationszählverfahren (LSC)
- die Beta-Ionisation (BI) und
- die Massenbeschleunigungsspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS)

Beta Analytic Inc. benutzt zur Bestimmung des biobasierten Kohlenstoffanteils die Massenbeschleunigungsspektrometrie (AMS). Massenspektrometer erfassen Atome bestimmter Elemente an ihrer Atommasse. Sie verfügen jedoch nicht über die Empfindlichkeit um Isobare (Atome von verschiedenen Elementen, die das gleiche Atomgewicht haben) unterscheiden zu können. Durch die AMS ist dies möglich. Das Verfahren der  $^{14}\text{C}$ -Datierung durch die Massenbeschleunigungsspektrometrie besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen: das Beschleunigen der Ionen auf sehr hohe kinetische Energien und die anschließende Auswertung im Massenanalysator. Zwei Beschleuniger-Systeme werden hierfür häufig verwendet - das Zyklotron und der Elektrostatische Tandembeschleuniger. [111]

Der größte Vorteil der AMS-Analyse ist die zur  $^{14}\text{C}$ -Bestimmung notwendige geringe Probenmenge. Konventionelle Methoden benötigen mindestens 10 g einer Probe, während Massenbeschleunigungsspektrometer nur zwischen 20 und 500 mg zur Analyse erfordern. Des Weiteren sind die geringe Analysendauer und die hohe Präzision als Vorteile zu sehen. Nachteile sind die hohen Kosten für Aufbau und Instandhaltung von Massenbeschleunigungsspektrometern und die aufgrund der geringen Probenmenge unumgängliche rigorose Eliminierung von Verunreinigungen. [111]

## 4 bioCRACK

---

### 4.1 Der bioCRACK-Prozess

Das bioCRACK-Verfahren repräsentiert ein Flüssigphasenpyrolyse(FPP)-Konzept. Im Gegensatz zu Fast- oder Flash-Pyrolyseverfahren fungiert ein Wärmeträgeröl, anstatt von z.B. Sand, als Wärmeträger. Damit wird ein hoher Wärmeübergang während der Reaktion sichergestellt. Als Wärmeträgeröl wird Vakuumgasöl (VGO), ein Zwischenprodukt des Raffinerieprozesses, eingesetzt. Lignocellulose wird gemeinsam mit dem Trägeröl im Prozess umgesetzt. Nähere Informationen bzgl. der Edukte kann Kapitel 4.3 entnommen werden.

Anhand des in Abbildung 4.1 dargelegten Prozessschemas wird das FPP-Verfahren erläutert. Als erster Schritt erfolgt die Imprägnierung der Biomasse. Im Imprägnator wird bei etwa 150°C die Biomasse im Trägeröl (TOL1) dispergiert und die freie Wasserfeuchte der Biomasse ausgetrieben. Dadurch wird eine konstantere Prozessführung und bessere Umsetzung der Biomasse gewährleistet. Für die Einspeisung der Lignocellulose wird die pelletierte Biomasse durch einen Nippler zerkleinert und über ein Vakuumfördersystem in die Pilotanlage befördert.

Die Pyrolyse findet in den Reaktoren 1 und 2 statt. Dazu wird die imprägnierte Biomasse mechanisch entölt in den Reaktor 1 eingebracht. Bei Reaktionstemperaturen von 350°C bis 400°C erfolgt die Umsetzung der Biomasse. Es kommt zur chemischen Interaktion mit dem Trägeröl und die Kohlenwasserstoffverbindungen der Biomasse werden aufgebrochen. Der FPP-Prozess findet unter Sauerstoffausschluss und leichtem Überdruck von 50 bis 100 mbar<sub>ü</sub>, durch Stickstoffüberlagerung, statt. Im Anschluss wird der Produktdampf über einen Kondensator verflüssigt, und die bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren, gasförmigen Reaktionsprodukte dem Fackelsystem der Raffinerie zugeführt. In einem Absetzbehälter (Settler) erfolgt die Phasenauftrennung der kondensierten FPP-Produkte in eine leichte, ölige Phase (Mischöl, MOL) und eine schwere, wässrige Phase (Pyrolyseöl, PYO).

Das Mischöl wird durch Entgasung und anschließende Destillation in leichtflüchtige, benzinähnliche Komponenten (FCO) und dieselartige Fraktionen (bioCRACK Öl, BCO) aufgetrennt. Der Entgaser wird im Grobvakuumbereich und die Destillation im Feinvakuumbereich betrieben. Das Sumpfprodukt der Destillation (TOL3) wird zur Gänze über den Trägeröl-Pufferbehälter in den Prozess zurückgeführt.

Der nicht umgesetzte Kohlenstoff, Mineral- und Reststoffe der Biomasse verbleiben als fester Rückstand im Trägeröl des Reaktorsystems. Die Pyrolysekohle wird einerseits mit einem Krähwerk und Schnecke, und andererseits über einen Hydrozyklon (Separator) dem MIX-Puffer zugeführt. Im Dekanter erfolgt anschließend die Abtrennung der festen Pyrolysekohle vom gebrauchten Trägeröl. Die dekantierte Kohle (Pyrolysekohle, BCH) enthält etwa 50 wt.% Trägeröl. Die flüssige Phase des Dekanters, das gebrauchte Trägeröl (TOL8), wird, um den Verbrauch an Trägeröl gering zu halten je nach Versuchsbedingungen dem Prozess wieder zurückgeführt.

Der Wärmeeintrag in das System erfolgt primär elektrisch durch in Summe 60 kW Heizleistung umfassende Heizstäbe in Reaktor 1 und einem elektrischen Wärmetauscher mit einer Nennleistung von 105 kW. Die Heizleistung der Destillation (200°C) wird durch eine externe Wärmeträgerölanlage bereitgestellt. Für die Beheizung der Behälter steht darüber hinaus Mitteldruckdampf von 12 bar (190°C) zur Verfügung.

Zum besseren Verständnis und zur leichteren Nachvollziehbarkeit der Bilanzen finden sich sämtliche Ausgangsstoffe und Produkte des FPP-Prozesses, mit der in den Darstellungen verwendeten Nomenklatur, in der nachfolgenden Auflistung:

➤ **Edukte**

- *Fossiler Herkunft:*
  - Vakuumgasöl (VGO) = Trägeröl (TOL)
  - Hdriertes Vakuumgasöl (HVGO)
  - Light Cycle Oil (LCO)
  - Light Gas Oil (LGO)
- *Erneuerbarer Herkunft (Lignocellulosen):*
  - Fichtenholz (FH)
  - Buchenholz (BH)
  - Miscanthus (MC)
  - Weizenstroh (WS)

➤ **Produkte**

- Gas (nicht kondensierbare Reaktionsprodukte)
- Mischöl (MOL)
- Leichtflüchtige Komponenten (FCO)
- bioCRACK Öl (BCO)
- Pyrolyseöl (PYO)
- Pyrolysekohle (BCH)
- Gebrauchtes Trägeröl (TOL8)

Während die ausführliche Charakterisierung der Edukte in Kapitel 4.3 erfolgt, werden die Produkte im Zuge der Detailauswertung näher erläutert.

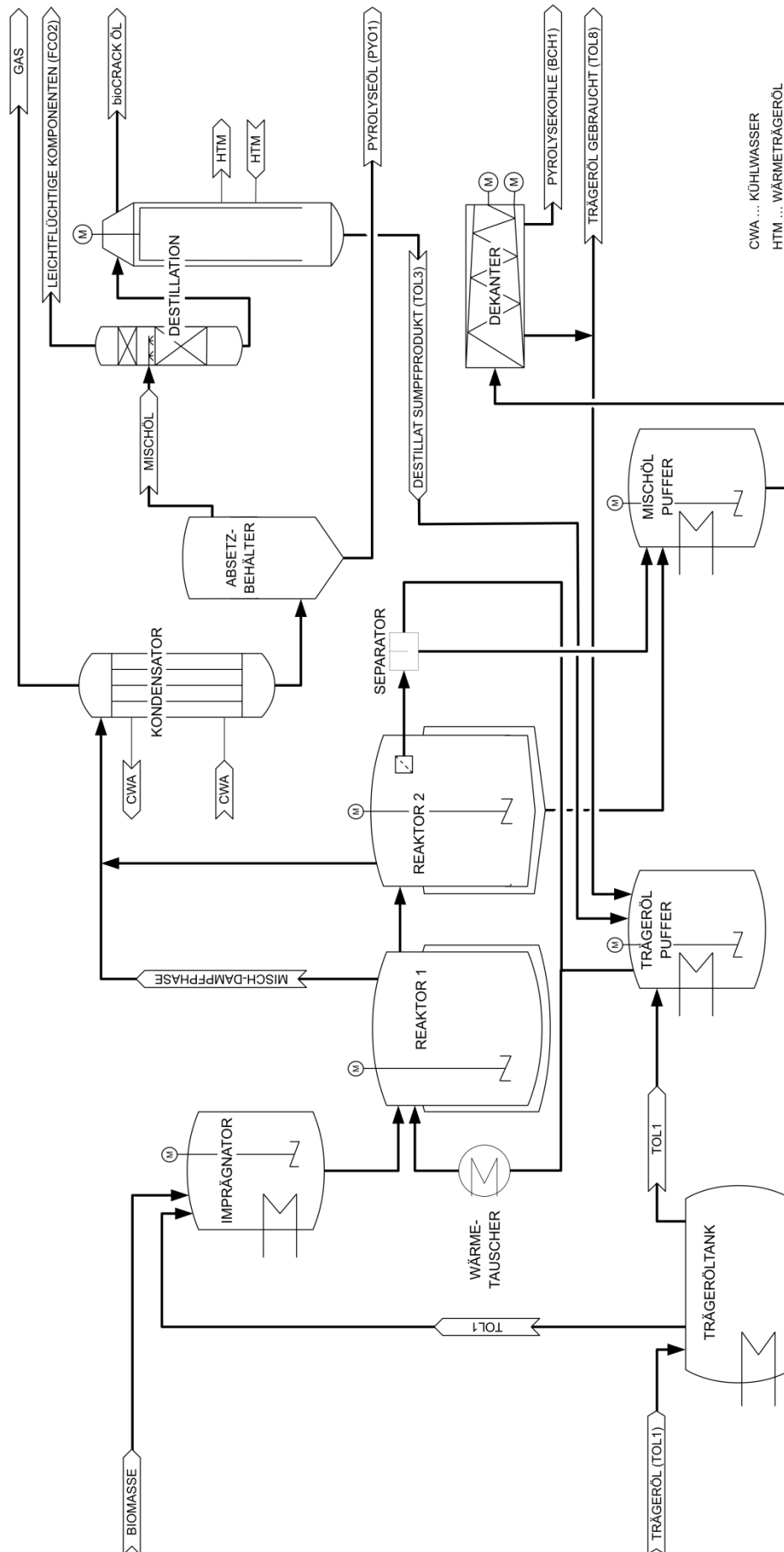


Abbildung 4.1: bioCRACK - Prozessschema

Neben dem Umstand, dass für den bioCRACK-Prozess ein Zwischenprodukt des Raffinerieprozesses benötigt wird, gibt es noch weitere Synergien, die sich durch die Integration des Prozesses in den Raffineriebetrieb ergeben. So kann die Versorgung der für den Prozess benötigten Betriebsmittel (Mitteldruckdampf, Kühlwasser, Stickstoff, Stromversorgung) über die in der Raffinerie vorhandene Infrastruktur erfolgen. Des Weiteren bietet sich an, dass die raffinerieinternen Betriebsanlagen zur Aufbereitung (Veredelung) der FPP-Produkte genutzt werden. Beispielsweise kann das bei der FPP entstehende Gas zur Strom- und Wärmeerzeugung herangezogen werden. Das gebrauchte Trägeröl kann durch den FCC (Fluid Catalytic Cracker) in Treibstofffraktionen aufgetrennt und das Reaktionswasser kann der Abwasseraufbereitung (WWT, Waste Water Treatment) zugeführt werden. Der produzierte Rohtriebstoff mit biogenem Anteil kann durch Hydrotreating auf Treibstoffqualität veredelt werden. Eine mögliche Einbindung der Technologie in den Raffineriebetrieb gibt Abbildung 4.2 wieder.

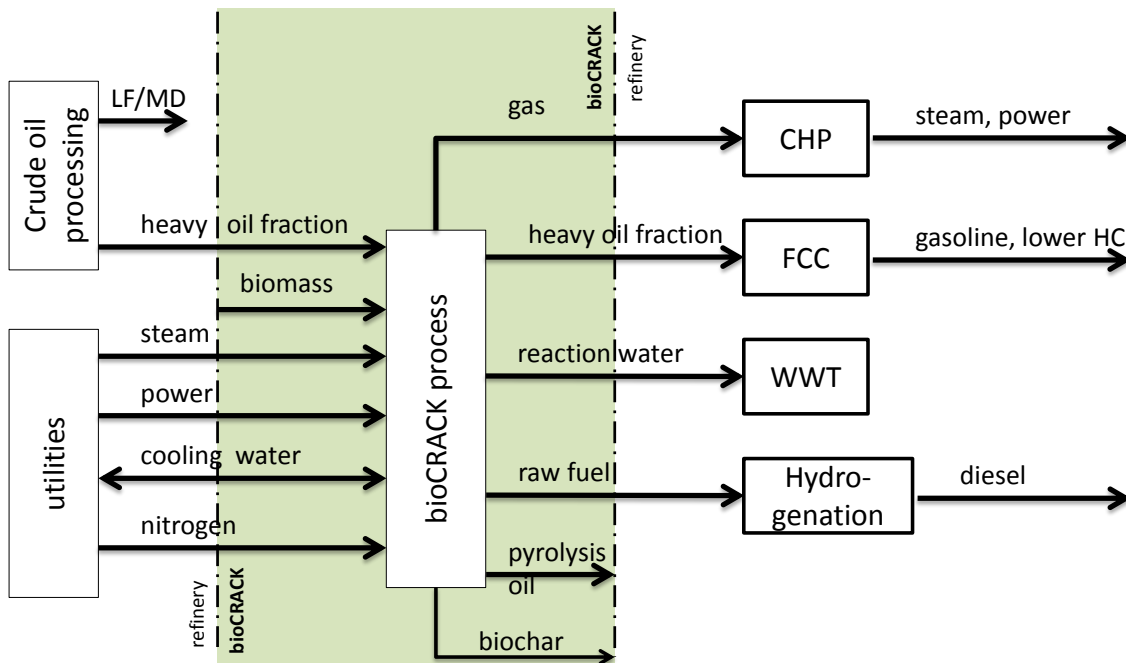


Abbildung 4.2: Mögliche Integration des bioCRACK-Prozesses in den Raffineriebetrieb

## 4.2 Die Pilotanlage

Bereits im Laufe des Vorprojektes LAB4BTL (siehe Tabelle 1.1) wurde mit dem Basic-engineering der Pilotanlage zur FPP seitens BDI-BioEnergy International AG begonnen. Im vom KliEn-Fonds geförderten Nachfolgeprojekt bioCRACK (in Kooperation mit der Fa. OMV AG) wurde das Detailengineering im Herbst 2011 abgeschlossen. Im Frühjahr 2012 folgte die Fertigstellung der Pilotanlage am Raffineriestandort der OMV AG in Schwechat. Ab März 2012 konnte mit dem Kalttest, dem Überprüfen sämtlicher Grundfunktionen der Anlage, begonnen werden. Mit über 700 Ein- und Ausgabesignalen (I/O) gestaltete sich die Phase des Kalt- und anschließenden Warmtests (mit Medien) dementsprechend aufwändig. Nach Abschluss der Warmtests und der technischen Abnahme der Anlage durch den TÜV Austria konnte im Oktober 2012 mit dem Regelbetrieb der Pilotanlage begonnen werden.

Die Pilotanlage wurde für eine Nennkapazität von 100 kg/h Biomasse und 800 kg/h Trägeröl ausgelegt. Die Versorgung der Anlage mit Vakuumgasöl erfolgte über den 40 m<sup>3</sup> umfassenden Trägerölbehälter. Dieser diente zur Sicherstellung konstanter Wärmeträgerölkonditionen während einer Versuchsreihe. In Abbildung 4.5 ist der Trägerölbehälter im Bildvordergrund ersichtlich. Die Befüllung des Trägerölbehälters erfolgte über die eigens errichtete Rohrbrücke von der Medienschnittstelle der Raffinerie. Die Biomasse wurde pelletiert in Big-Bags per LKW angeliefert und im wettergeschützten Lager zwischengelagert. Über eine Big-Bag-Entleerstation wurde die Biomasse in die Pilotanlage eingespeist.

Neben Vakuumgasöl versorgte die Rohrbrücke die bioCRACK-Pilotanlage auch mit den benötigten Betriebsmitteln Stickstoff, Dampf (12 bar Mitteldruckdampf), Kühlwasser und Druckluft. Die flüssigen Reaktionsprodukte der Anlage (bioCRACK Öl, gebrauchtes Trägeröl) gelangten wiederum über die Rohrbrücke zur Medienschnittstelle der Raffinerie. Der feste Rückstand der Flüssigphasenpyrolyse, die Pyrolysekohle (BCH), wurde in verschließbaren Mulden abgefüllt und per LKW der thermischen Verwertung zugeführt. Sämtliche Abwässer des Versuchsbetriebes gelangten über das Kanalsystem der Raffinerie zur Wasseraufbereitungsanlage.

Die Steuerung der Pilotanlage erfolgte über das Prozessleitsystem (PLS) der Firma AutomationX GmbH. Ein 3D-Modell der Anlage mit den wichtigsten Eckdaten ist in Abbildung 4.3 angeführt. Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 zeigen die Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat.



Abbildung 4.3: 3D-Modell und Eckdaten der bioCRACK Pilotanlage



Abbildung 4.4: Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat - bei Nacht





Abbildung 4.5: Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat

## 4.3 Charakterisierung der Edukte

Zum besseren Verständnis der Versuchsauswertungen der FPP-Pilotanlage ist es unabdingbar die fossilen und erneuerbaren Ausgangsstoffe näher zu betrachten.

### 4.3.1 Fossile Ausgangsstoffe

Als fossile Edukte kommen folgende Zwischenprodukte des Raffinerieprozesses zum Einsatz:

- Vakuumgasöl (VGO)
- Hydriertes Vakuumgasöl (HVGO)
- Light Cycle Oil (LCO)
- Light Gas Oil (LGO)

Als Wärmeträgeröl (TOL) wurde überwiegend Vakuumgasöl (VGO) eingesetzt. Hydriertes Vakuumgasöl (HVGO) konnte demgegenüber aufgrund der schwierigen Lieferbarkeit nur bei wenigen Versuchsreihen als Trägeröl eingesetzt werden. HVGO konnte nur mittels Tankwagen und nicht wie das VGO über die in Kapitel 4.2 beschriebene Rohrbrücke bereitgestellt werden. Die fossilen Ausgangsstoffe Light Cycle Oil (LCO) und Light Gas Oil (LGO) dienen als Ausgangsstoffe für Imprägnierungsversuche. Hierbei sollte überprüft werden, ob das Imprägnieren der Biomasse mit leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen den Gesamtumsatz erhöht.

Die Raffinerie Schwechat erzeugt seit Dezember 1960 Mineralölprodukte. Mit einer Rohölverarbeitungskapazität von 9,6 Mio. Tonnen jährlich hat sie sich seither zu einer der größten Binnenraffinerien Europas entwickelt. [112] Abbildung 4.6 gibt den Rohöleinsatz der Raffinerie ab 1994 wieder.

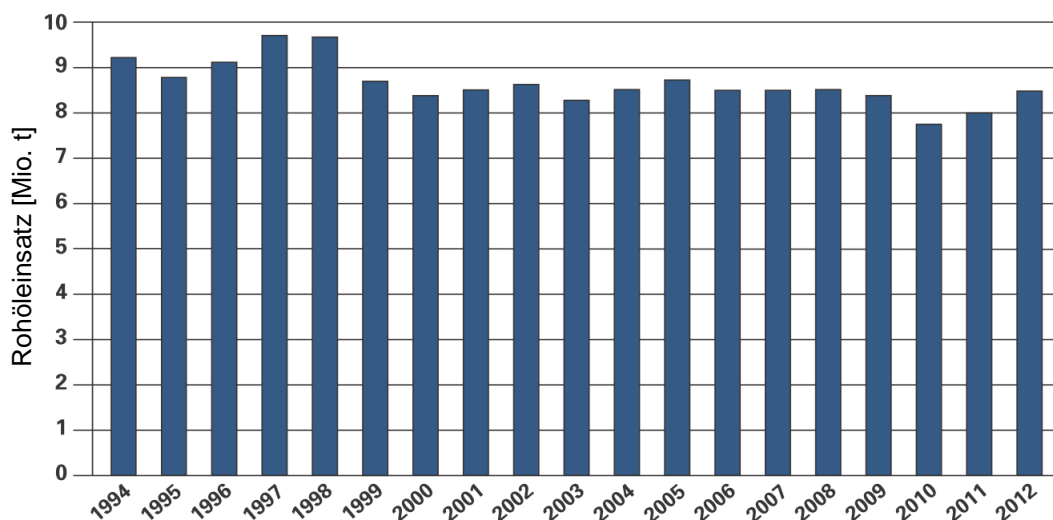


Abbildung 4.6: Rohölverarbeitung der Raffinerie Schwechat ab 1994 - nach [112]

Die Rohölversorgung der Raffinerie wird über Pipelines und Rohrsysteme sichergestellt. Etwa 10% des Rohöls kommt aus dem Inland, der Rest muss importiert werden [7]. Importiertes Erdöl gelangt über die Trans-Alpin-Leitung (TAL) und die von ihr in Kärnten abzweigende Adria-Wien-Pipeline (AWP) in die Raffinerie Schwechat zur weiteren Verarbeitung [4],[112].

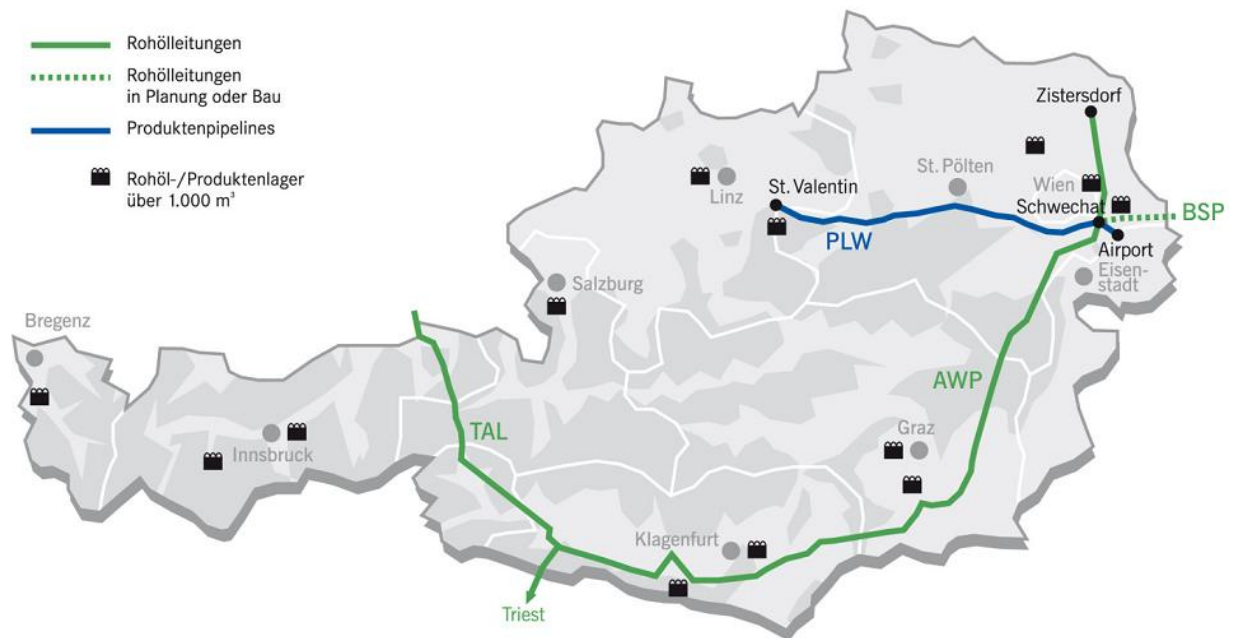


Abbildung 4.7: Rohölleitungen/-lager in Österreich [4]

Das prinzipielle Verarbeitungsschema einer Raffinerie und die Zusammensetzung der 2012 in der Raffinerie Schwechat erzeugten Produkte ist in Abbildung 4.8 angeführt. Das detaillierte Fließschema der Raffinerie Schwechat ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

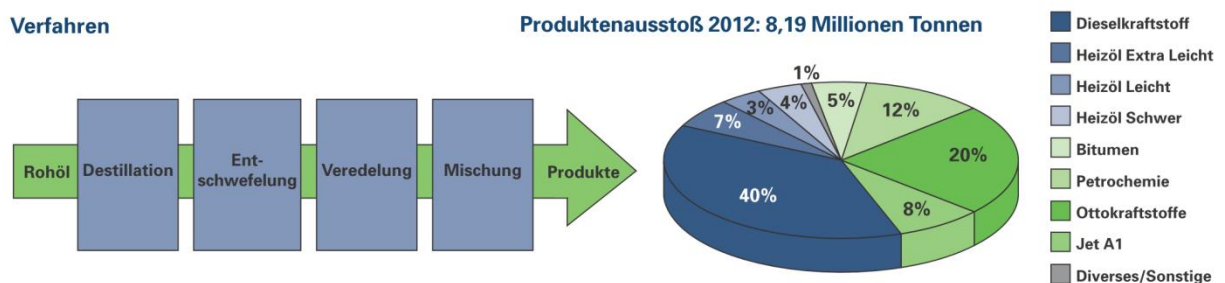


Abbildung 4.8: Generelles Verarbeitungsschema und der Produktausstoß der Raffinerie Schwechat 2012 [112]

Fließschema

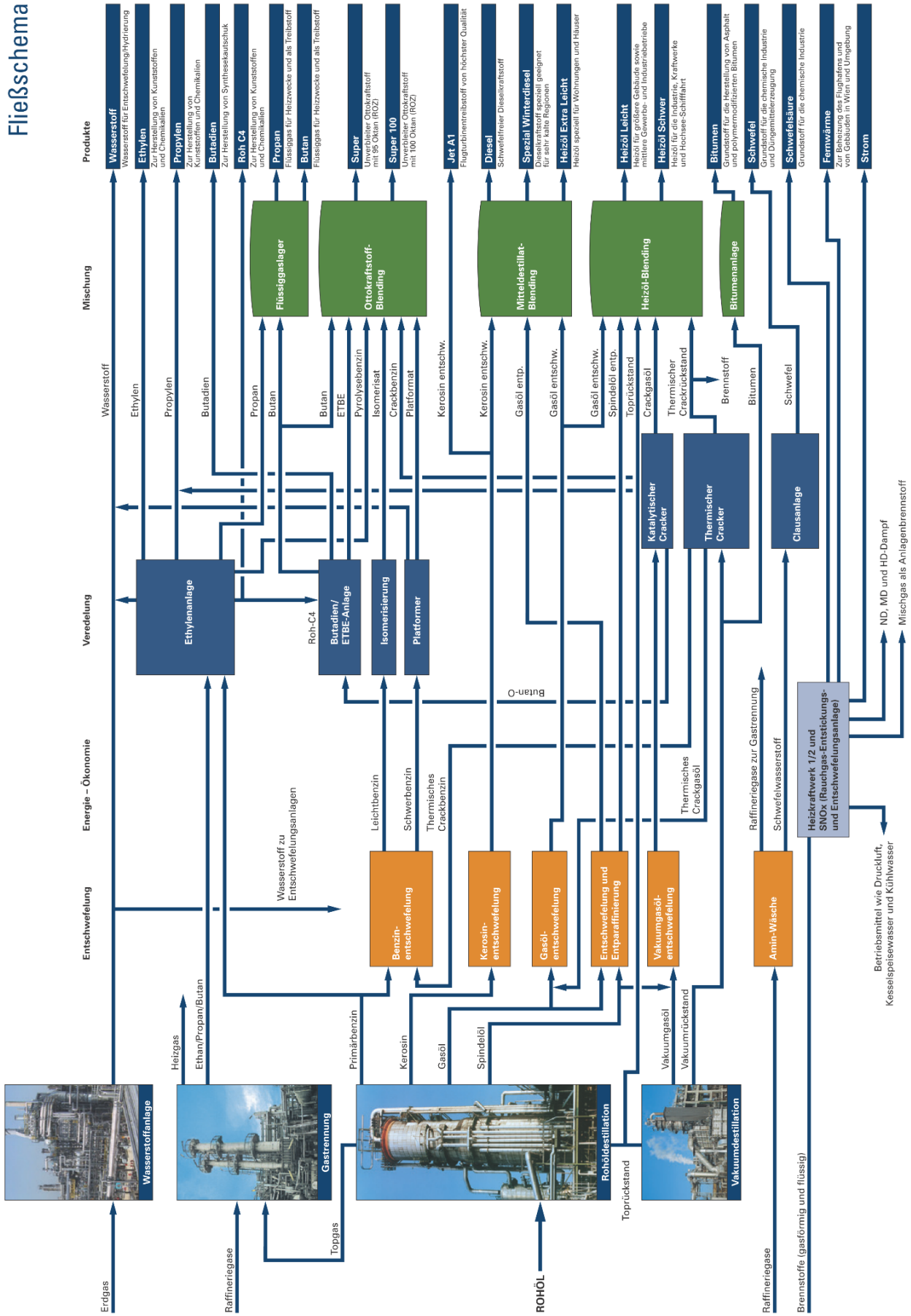


Abbildung 4.9: Fließschema der Raffinerie Schwechat [113]



Der erste und wichtigste Schritt im Raffinerieprozess ist die Rohöldestillation, bei der das Rohöl in die unterschiedlichen Fraktionen aufgespalten wird. Der Destillationsvorgang ist in Abbildung 4.10 illustriert. Zuerst wird das Rohöl über einen Entsalzer (1) und anschließende Wärmetauscher (3) in den Röhrenofen (4) gepumpt. Auf 350°C bis 380°C erhitzt gelangt das Dampf-Flüssigkeits-Gemisch in den ersten Destillationsturm (5) mit atmosphärischem Druck. Die verdampften Anteile steigen langsam empor und verflüssigen sich während des Aufstiegens wieder nach der Siedetemperatur. Am Kolonnenkopf werden leicht siedende Fraktionen (Raffineriegas, Flüssiggas und Naphtha) und im mittleren Teil Mitteldestillate, wie leichtes Heizöl, Diesel oder Kerosin, abgeleitet. Der atmosphärische Rückstand am Kolonnensumpf wird in eine weitere Destillationskolonne (7) mit vermindertem Druck geleitet. In der Vakuumdestillation verdampfen die schweren Kohlenwasserstoffe durch den verringerten Druck ohne Zersetzung. Die gewonnenen Wachsdestillate sind Einsatzprodukte für die Konversionsanlagen oder die Schmierstoffherstellung. Die leichteste Fraktion der Vakuumdestillation ist das in dieser Arbeit als Trägeröl verwendete **Vakuumgasöl (VGO)**. [114],[115]

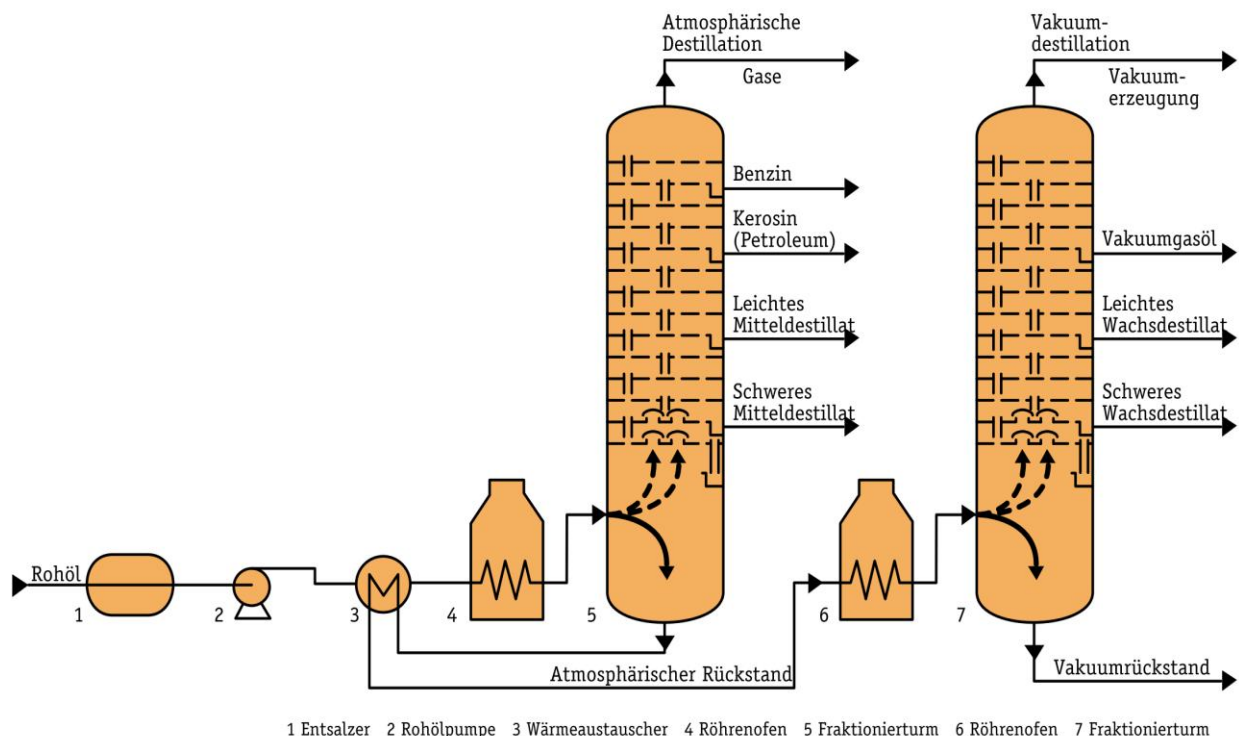


Abbildung 4.10: Atmosphärische Destillation mit anschließender Vakuumdestillation [114]

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil des Erdöls. Dieser kann je nach geographischer Herkunft einige Zehntel (Nordsee, Nordafrika) oder mehrere Prozent (Arabien, Russland, Südamerika) betragen. Um die Anforderungen der Mineralölprodukte bezüglich des Schwefelgehalts zu erfüllen, muss dieser den Destillaten entzogen werden. Dies geschieht im Allgemeinen durch Hydrierung im Hydrofiner. Der Entschwefelungsprozess

ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Im ersten Schritt wird das Produkt mit Wasserstoff vermisch und erhitzt. Im Reaktor verbindet sich bei einer Temperatur von 300°C bis 400°C, durch Anwesenheit eines Katalysators, der Schwefel aus dem schwefelhaltigen Destillat mit dem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff. Im nächsten Schritt wird das entschwefelte Produkt, der entstandene Schwefelwasserstoff und der übrig gebliebene Wasserstoff getrennt. Der Wasserstoff wird rückgeführt, während der Schwefelwasserstoff in der nachgeschalteten Clausanlage zu elementarem Schwefel umgesetzt wird. Durch das Hydrofinieren wird nicht nur der Schwefelgehalt herabgesetzt, sondern auch die Produktqualität, bspw. die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoff, gesteigert. [114] Das hydrierte, entschwefelte Vakuummgasöl wird in dieser Arbeit als **hydriertes Vakuummgasöl (HVGO)** bezeichnet.

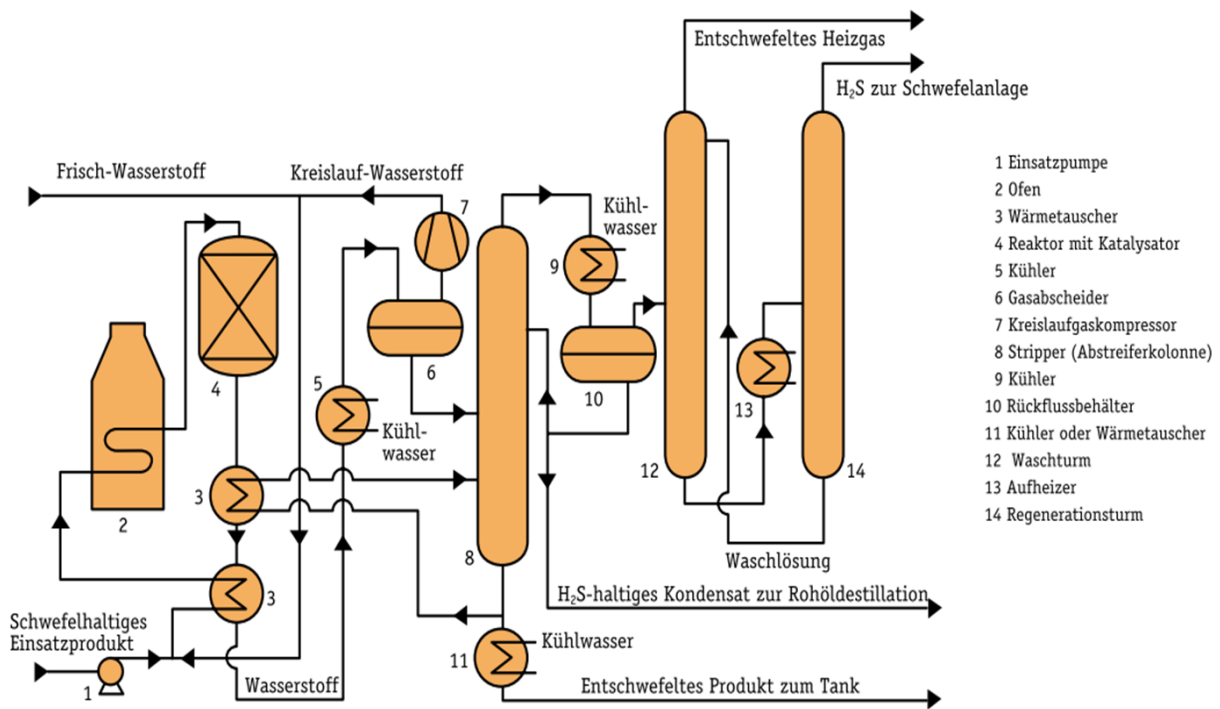


Abbildung 4.11: Entschwefelungsprozess [114]

Die weiteren in dieser Arbeit eingesetzten Mineralölprodukte Light Gas Oil (LGO) und Light Cycle Oil (LCO) sind leichte Mitteldestillate mit dieselähnlichem Siedeverhalten. LCO wird bei der atmosphärischen Destillation (Abbildung 4.10) und LGO durch den Fluid Catalytic Cracker (FCC, siehe Abbildung 4.9) gewonnen.

Tabelle 4.1 stellt Mittelwerte der Elementarzusammensetzung der eingesetzten Destillate dar. Hierbei sind zum Vergleich auch die von der OMV getätigten Analysen angeführt. Aus dem Vergleich der Elementarzusammensetzungen von Vakuumgasöl mit hydriertem Vakuumgasöl ist die bereits angesprochene Schwefelreduzierung offensichtlich. Des Weiteren ist der hohe Kohlenstoff- zu Lasten des Wasserstoffgehaltes von LCO im Vergleich zu den anderen fossilen Edukten erkennbar.

Tabelle 4.1: Elementarzusammensetzung der eingesetzten Mineralölprodukte

	C [wt.%]	H [wt.%]	N [wt.%]	S [wt.%]	Rest [wt.%]
Vakuumgasöl (Trägeröl, TOL)	86,4	11,9	0,48	-	1,2
OMV-Analysen	85,9	12,8	0,13	0,79	0,4
Hydriertes Vakuumgasöl (HVGO)	87,4	12,3	0,46	-	0,1
OMV-Analysen	86,4	13,3	0,02	0,03	0,4
Light Cycle Oil (LCO)	90,8	8,7	0,40	-	0,1
Light Gas Oil (LGO)	86,2	12,0	0,37	-	1,4

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal für Mineralölprodukte ist das Siedeverhalten. Deshalb sind in Abbildung 4.12 die Siedekurven, ermittelt durch simulierte Destillation (SimDis, Kapitel 3.4.4.1), der fossilen Edukte angeführt.

Der Siedebeginn des überwiegend eingesetzten Wärmeträgeröls (Vakuumgasöl, VGO) liegt bei etwa 300°C. Das VGO besitzt demnach eine hohe Thermostabilität. Thermische Stabilität ist von zentraler Bedeutung, damit das Trägeröl im Reaktionstemperaturbereich (350°C bis 400°C) nicht über Gebühr mit den biogenen Reaktionsprodukten mitgeschleppt wird. Frühere thermische Zersetzung bedingt einen höheren Trägeröl- und Energieverbrauch. Hydriertes Vakuumgasöl (HVGO) besitzt normalerweise einen ähnlichen Siedebeginn wie VGO. Die von der Raffinerie zur Verfügung gestellte HVGO-Charge wies jedoch die in Abbildung 4.12 angeführte Siedecharakteristik, mit einem deutlich früher einsetzenden Siedebeginn, auf. Aufgrund des bereits erwähnten hohen Bereitstellungsaufwandes des HVGO's - Lieferung per Tankwagen, nicht wie üblich leitungsgebunden über die Rohrbrücke, war die Versuchsdurchführung auf eine Charge hydriertes Vakuumgasöl beschränkt.

Die zu Imprägnierungsversuchen eingesetzten Destillate Light Cycle Oil (LCO) und Light Gas Oil (LGO) zeichnen sich durch einen engen, dieselähnlichen Siedebereich aus. Der Siedebeginn von LCO und LGO liegt etwa bei 200°C und endet bei 400°C.

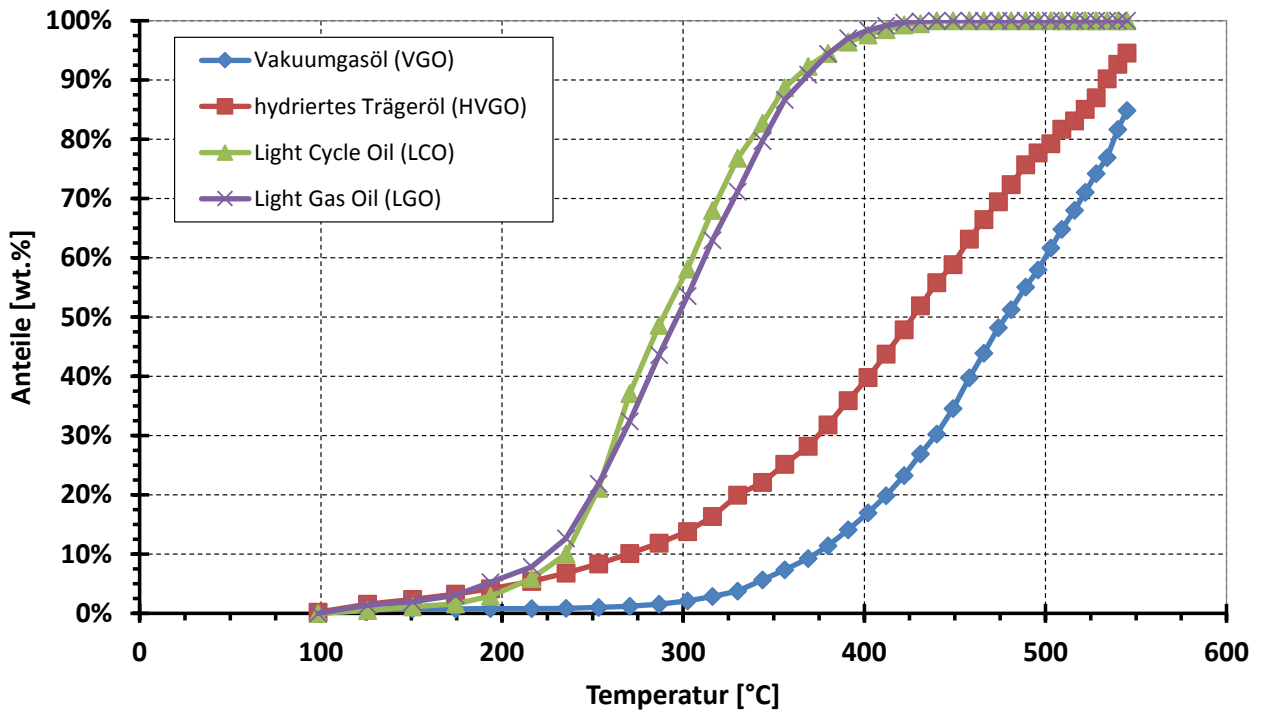


Abbildung 4.12: Siedekurven der fossilen Edukte



### 4.3.2 Erneuerbare Ausgangsstoffe (Lignocellulosen)

Für die Flüssigphasenpyrolyse kommt grundsätzlich jede Art Lignocellulose als biogenes Edukt in Frage. Folgende Edukte wurden während des Versuchsbetriebes auf ihre Verwertbarkeit getestet:

- Fichtenholz
- Buchenholz
- Miscanthus
- Weizenstroh

Die Basis bildete geschichtsbedingt **Fichtenholz** als biogenes Ausgangsmaterial. Das natürliche Verbreitungsgebiet der Fichte (*Picea*) umfasst, wie in Abbildung 4.13 ersichtlich, die Süd- und mitteleuropäischen Gebirge sowie Nordeuropa und Russland. Fichtenholz dient als Bauholz und Ausgangsstoff für die Papier- und Zellstoffindustrie. [116]

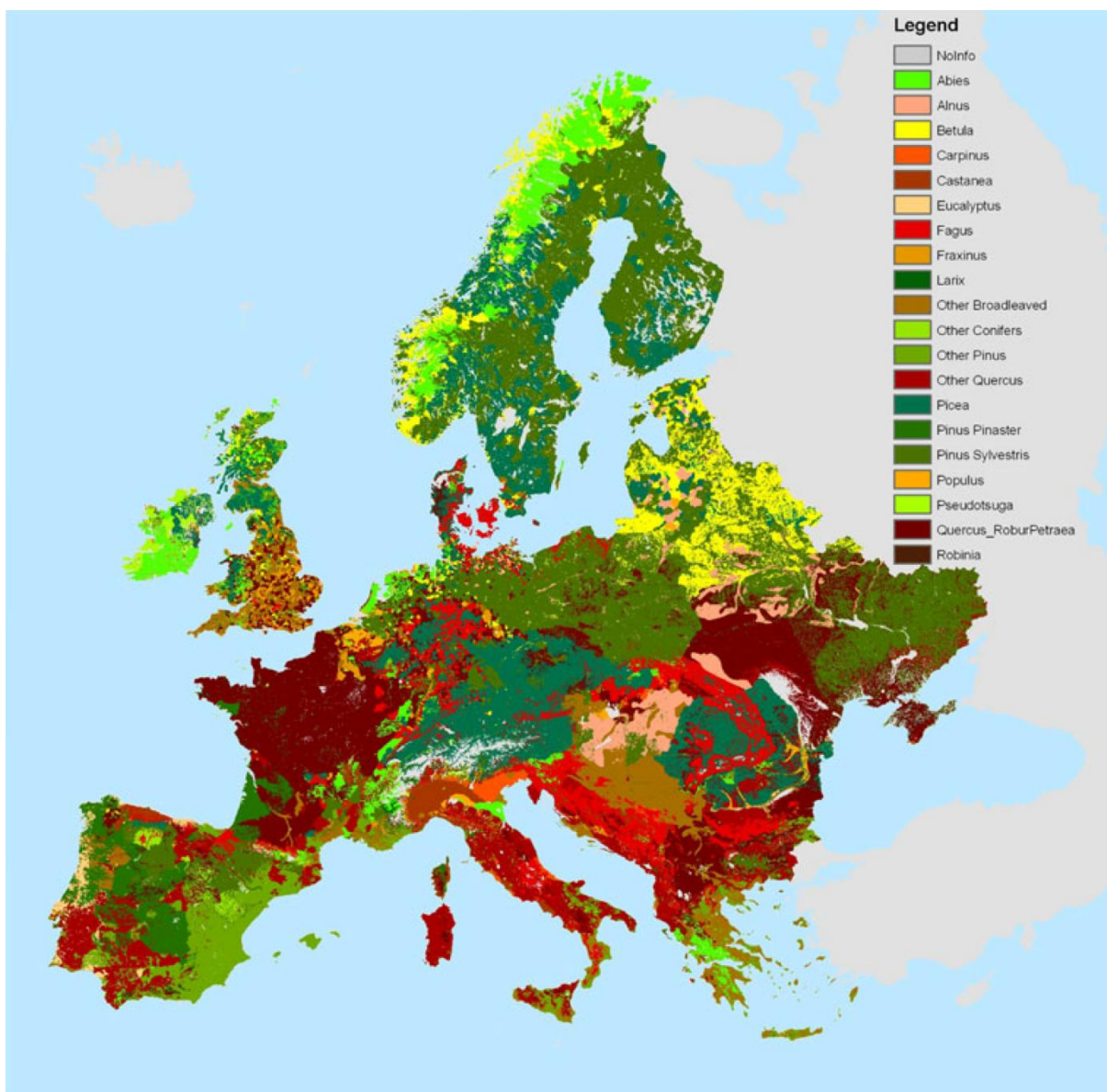


Abbildung 4.13: Landkarte der dominanten Baumarten in Europa [117]

Um den Unterschied im FPP-Verhalten von Weich- (Fichte) und Hartholz auszuarbeiten wurde **Buchenholz** als Hartholzvertreter eingesetzt. Buchen (*Fagus*) wachsen in weiten Teilen Europas und sind, wie in Abbildung 4.13 veranschaulicht, vor allem in südosteuropäischen Wäldern die dominierende Baumart.

Aufgrund seines schnellen Wachstums und hohen Flächenertrages hat **Miscanthus** in den letzten Jahren immer mehr als Energiepflanze an Bedeutung gewonnen. Deshalb wurde Miscanthus als Rohstoff verwendet. Natürlich verbreitet ist Miscanthus hauptsächlich in gemäßigten und subtropischen Zonen von Afrika bis Ostasien. Von der Vielzahl an Arten sind vor allem *Miscanthus sinensis*, *Miscanthus sacchariflorus* und der Hybrid der erstgenannten *Miscanthus x giganteus* von Bedeutung. [118] Diese sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Als Energiepflanze wird vornehmlich *Miscanthus x giganteus* herangezogen.

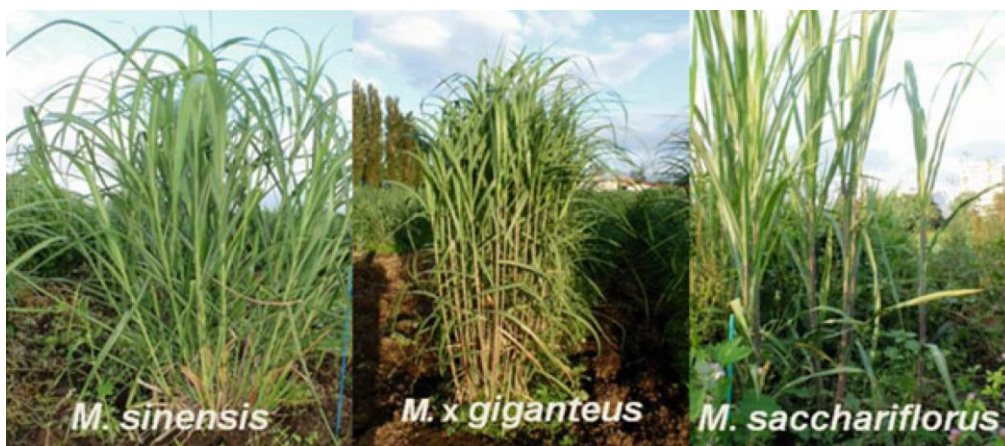


Abbildung 4.14: Die wichtigsten Arten von *Miscanthus* [118]

Neben der Verwendung von Energiepflanzen wird in Zukunft auch die energetische Verwertung von Reststoffen der Land- und Forstwirtschaft weiter forciert werden, um den steigenden Bedarf an erneuerbaren Rohstoffen zu decken. Aufgrund seines Potentials hat sich Stroh als interessante Rohstoffquelle herauskristallisiert. Im Versuchsbetrieb der bioCRACK-Pilotanlage kam **Weizenstroh** als Vertreter dieser Rohstoffgattung zum Einsatz.

In Tabelle 4.2 sind die Elementaranalysen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und der restlichen Bestandteile (Sauerstoff, Asche) der eingesetzten biogenen Edukte gegenübergestellt. Die ermittelten Werte stimmen mit Werten der Literatur, dargelegt in Tabelle 3.4, überein. Lediglich der Kohlenstoffgehalt des verwendeten Miscanthus ist merklich niedriger als jener der Literaturquelle [90].

*Tabelle 4.2: Elementarzusammensetzung der verwendeten Lignocellulosen*

	C [wt.%]	H [wt.%]	N [wt.%]	Rest [wt.%]
Fichtenholz	50,1	6,3	0,04	43,5
Buchenholz	45,3	6,3	0,09	48,3
Miscanthus	43,3	6,4	0,14	50,2
Weizenstroh	45,1	6,0	0,58	48,4

## 4.4 Versuchsdurchführung

Mit dem Versuchsbetrieb der bioCRACK-Pilotanlage wurde nach Abschluss von Kalt- und Warmtests begonnen. In der Warmtestphase fanden neben Nullversuchen (Vergleichsversuche ohne Biomasseinsatz) auch bereits Versuche mit Biomasse, zum Kennenlernen des Betriebsverhaltens und Justieren der Verfahrens- und Automatisierungsparameter, statt.

Der kontinuierliche Versuchsbetrieb startete im Herbst 2012. Im 3-Schichtbetrieb wurde die Anlage von Montagfrüh bis Freitagnachmittag betrieben. Die Besetzung einer Schicht umfasste dabei jeweils zwei Mann: Den Schichtleiter (Operator) und einen Anlagenbetreuer. Der Schichtleiter war mit der Regelung der Anlage durch Überwachen der prozessrelevanten Parameter per Prozessleitsystem (PLS) beauftragt. Der Anlagenbetreuer führte die manuellen Tätigkeiten an der Anlage aus. Die manuellen Arbeiten beinhalteten neben dem Wechseln der Biomasse Big-Bags und Kohle-Mulden, die Probennahme der Edukte und Produkte und bei Bedarf das manuelle Eingreifen, durch bspw. Ändern von Handventilstellungen, in den Versuchsbetrieb.

Der Anlagenbetrieb begann Montagfrüh mit dem Hochfahren und dem Sicherstellen der Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur usw.). Nach zwei bis vier Stunden konnte mit dem Einfördern der Biomasse, dem eigentlichen Versuchsbeginn, gestartet werden. Bis zum Herunterfahren der Anlage, bei optimalem Versuchsbetrieb Freitag-Vormittag, wurde die Anlage kontinuierlich betrieben. Abbildung 4.15 stellt einen Versuchsablauf dar.

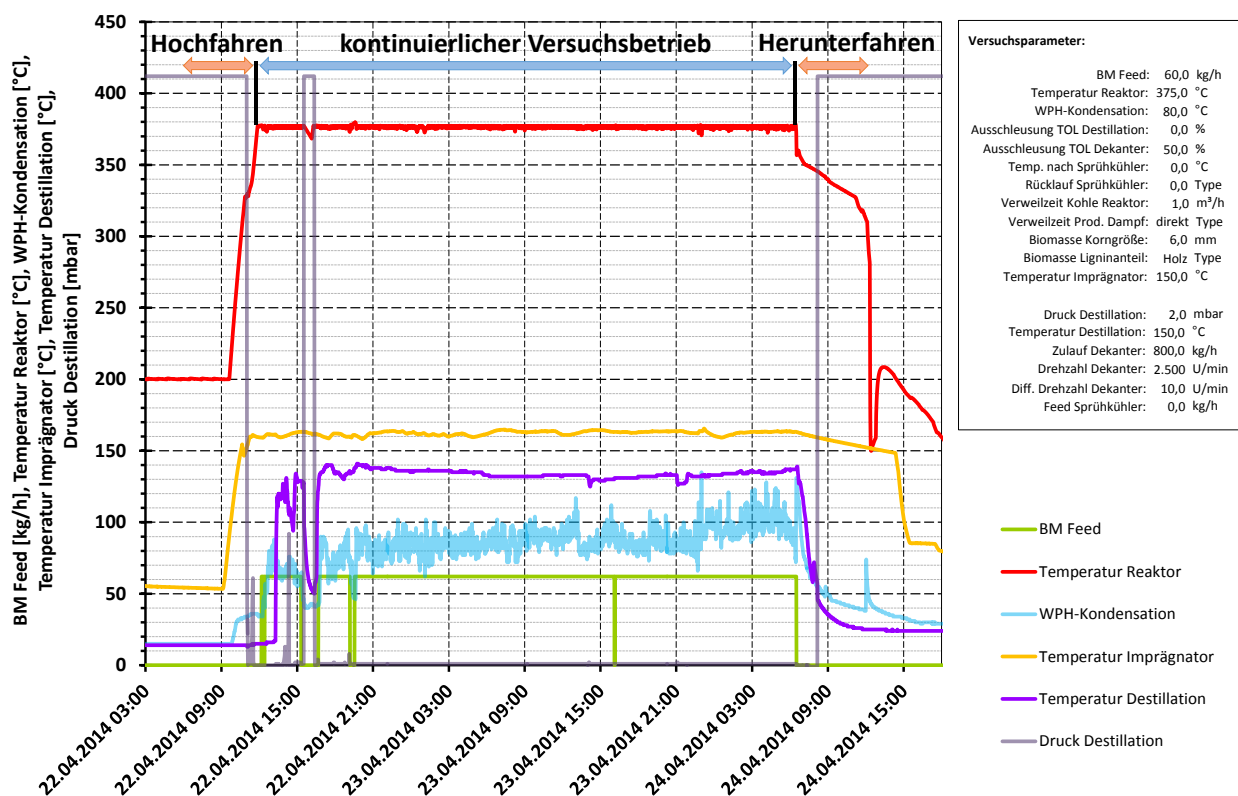


Abbildung 4.15: Typischer Versuchsbetrieb der Pilotanlage

Als Auswertezeitraum wurde der längste Zeitraum herangezogen, bei welchem die Anlage stabile Versuchsbedingungen (Reaktionstemperatur, etc.) aufwies und die Massenbilanz geschlossen werden konnte. Einen beispielhaften Auswertezeitraum zeigt Abbildung 4.16.

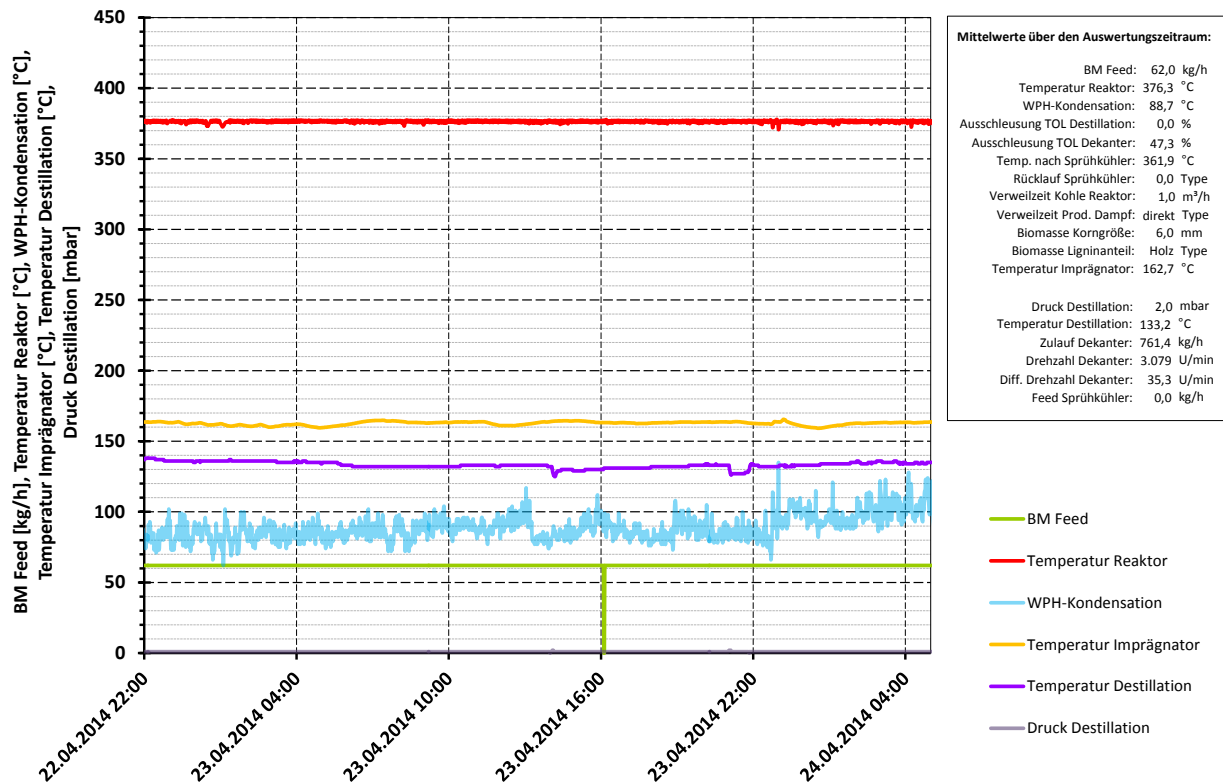


Abbildung 4.16: Beispiel eines Auswertezeitraumes

Während des Versuchsbetriebes wurden die für die Auswertung benötigten Daten (Temperaturen, Drücke, Durchflüsse etc.) minutiös aufgezeichnet und in csv-Files abgespeichert. Nahezu 290.000 Werte wurden pro Versuchstag archiviert. Die Massen- und Energiebilanzierung wurde durch ein eigens aufgesetztes Excel-File durchgeführt, in welchem neben den Versuchsdaten auch die Analyseergebnisse und die Eintragungen des manuell geführten Versuchsprotokolls eingeflossen sind.

Abbildung 4.17 stellt die vereinfachte Auswertungsübersicht dar. Für die Bilanzierung wurden zuerst die Versuchsdaten des Versuchsprotokolls eingegeben und anschließend die erforderlichen csv-Daten eingelesen. Die Übernahme der Analyseergebnisse (Elementaranalysen,  $^{14}\text{C}$ -Analysen etc.), die Plausibilitätsüberprüfung des Versuchsergebnisses und die abschließende Erstellung von Diagrammen bildeten die weiteren Auswertungsschritte.



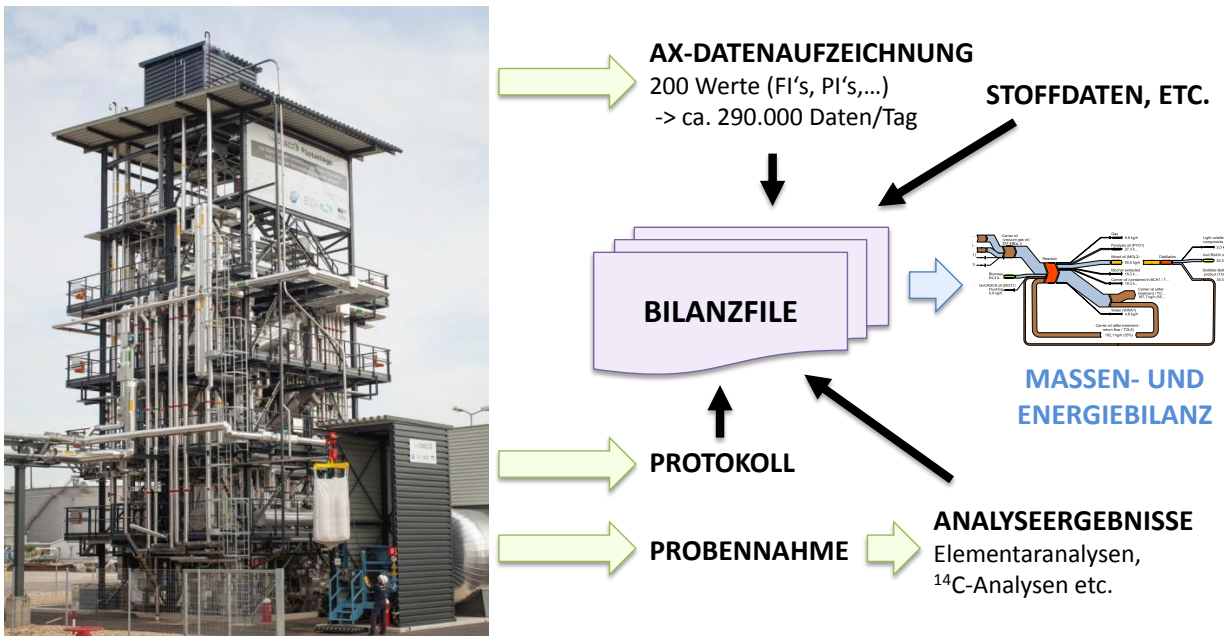


Abbildung 4.17: Vereinfachte Auswertungsübersicht

Zur besseren Nachvollziehbarkeit wurden die Massen- und Energiebilanzresultate ebenfalls visuell abgebildet. Die visuellen Darstellungen wurden dabei dem PLS (Prozessleitsystem) nachempfunden und enthalten sämtliche Aufzeichnungs- und Auswertungsergebnisse. In Abbildung 4.18 ist beispielhaft die Darstellung der Einheit Imprägnator angeführt.

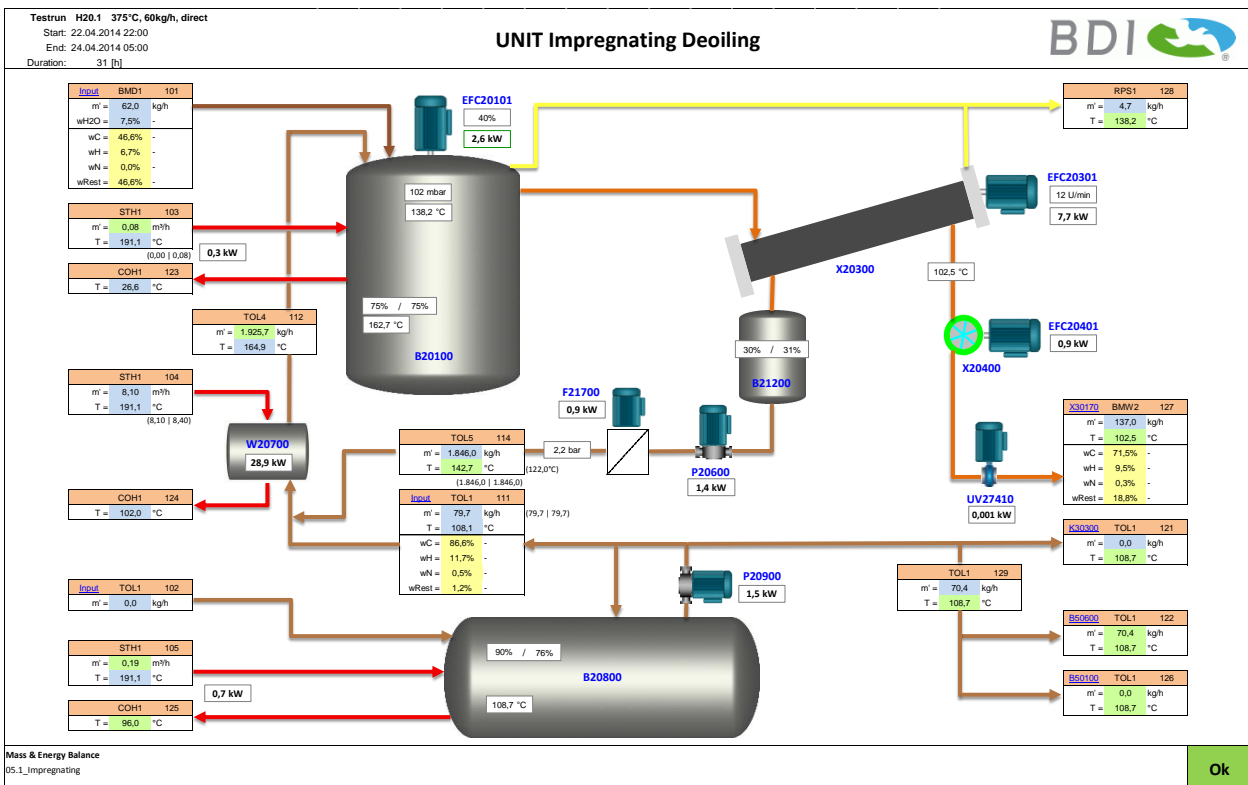


Abbildung 4.18: Visualisierung der Versuchsauswertung - Einheit Imprägnierung

## 4.5 Versuchsübersicht

Im Zuge des zweieinhalbjährigen Pilotanlagenbetriebes wurde eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt. Folgende Versuchsparameter wurden variiert:

- Biomasseart (Fichten-, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh)
- Biomassemenge (60 kg/h, 90 kg/h)
- Trägeröl (VGO, HVGGO)
- Imprägniermedium (VGO, LCO, LGO)
- Reaktionstemperatur (350°C, 375°C, 390°C)
- Gasweg (direkt oder über einen Sprühkühler)
- Destillation (ja oder nein)
- Trägerölrückführung (Kein Rücklauf, Rücklauf)

Daraus ergibt sich eine Unmenge an Versuchsvarianten. Einerseits aus Kostengründen (Probenanalyse, Bereitstellen der Edukte) und andererseits aus versuchsbetrieblichen Gründen (stabiler Betrieb, Bilanzschluss) wurden nicht sämtliche Versuche, von mehr als 50 Versuchsreihen, vollständig ausgewertet. Jene Versuche, die vollständig ausgewertet wurden, sind in Tabelle 4.3 angeführt.

Tabelle 4.3: Versuchsmatrix der ausgewerteten Versuche

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl			Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerörrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprinkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM <sup>trocken</sup>	
N01	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X	.	.	.	X	.	.	X	X	.	.	
N02	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	.	
N03	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X	.	X	.	X	.	.	X	X	.	.	
H02	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	.	.	.	X	.	.	X	X	.	7,4	
H06	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	6,1	
H07	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	.	X	.	X	.	.	X	X	.	9,2	
H05	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	5,8	
H10	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	3,2	
H03	X	.	.	.	.	X	X	X	.	.	X	.	.	.	X	.	.	X	X	.	5,0	
H15	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	.	X	.	X	X	.	6,8	
H17	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	.	X	.	X	X	.	4,3	
H08	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	4,8	
H09	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	4,9	
H19	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	5,2	
H20	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,6	
H21	X	.	.	.	X	.	X	.	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	4,4	
H22	X	.	.	.	X	.	X	.	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,6	
H23	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	.	X	X	.	3,5	
H25	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,3	
H26	X	.	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,6	
H27	.	X	.	.	.	X	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	1,7	
H28	.	X	.	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,7	
H29	.	X	.	.	X	.	X	X	.	.	X	.	.	.	X	.	.	X	X	.	2,7	
M01	.	.	X	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,5	
M02	.	.	X	.	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	4,1	
W06	.	.	.	X	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	8,4	
W11	.	.	.	X	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	3,2	
W12	.	.	.	X	X	.	X	X	.	.	X	X	.	.	X	.	.	X	X	.	2,4	



## 4.6 Analyse der Versuchsreihen

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse der Versuchsreihen diskutiert. Am Ende eines jeden Kapitels ist eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse angeführt.

### 4.6.1 Nullversuche

Die Nullversuche, Versuche ohne Biomasseinsatz, dienen neben dem Kennenlernen der Anlage und Optimieren der Reglereinstellungen des Prozessleitsystems vor allem dazu, Referenzwerte für den Betrieb mit Biomasse zu generieren. Die Versuchsparameter, die in diesem Kapitel diskutierten Versuche (N01, N02, N03), können Tabelle 4.4 entnommen werden.

Tabelle 4.4: Versuchsübersicht für die Analyse der Nullversuche

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LOO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprinkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM-Miscan
N01	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	-	-	X	X	-	-
N02	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	X	-	X	-	-	X	X	-	-
N03	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	X	X	-	-

Wie sich aus dem Siedeverlauf des Vakuumgasöles (Abbildung 4.12) schließen lässt, und Voruntersuchungen [20],[21] zeigten, ist bei Temperaturen über 300°C das Trägeröl thermisch instabil. Bei den gewählten Reaktionstemperaturen von 350°C bis 400°C nimmt das Wärmeträgeröl an der Reaktion teil. Ein erheblicher Anteil wird bei der FPP mit den polaren Reaktionsprodukten mitgeschleppt. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, werden sämtliche flüssigen Reaktionsprodukte bei der bioCRACK-Pilotanlage dampfförmig von den Reaktoren zum Kondensator befördert.

Entscheidend für den Erfolg der FPP ist, dass sich die Menge an mitgeführtem Trägeröl in Grenzen hält, um den Trägerölverbrauch zu minimieren und einen möglichst hohen biogenen Anteil der Rohstofffraktionen zu generieren. Als Trenngrenze von gecracktem Trägeröl und mitgeschlepptem Trägeröl fungiert der Siedepunkt von Eicosan ( $C_{20}H_{42}$ ) bei 342,7°C. Produkte unter dem Siedepunkt von Eicosan, mit einer Molekülgröße  $<C_{20}$ , wurden den Crackprodukten und Produkte darüber dem geschlepptem Trägeröl angerechnet.

Dass die Reaktionstemperatur einen beträchtlichen Einfluss auf den Umsatz des Vakuumgasöles hat, verdeutlicht Abbildung 4.19. Den exponentiellen Produktanstieg beider Fraktionen veranschaulicht die Unterteilung in gecracktes und mitgeschlepptes Trägeröl. Um den Anteil an mitgeschlepptem Trägeröl und somit den gesamten Trägerölverbrauch gering zu halten, wurde infolgedessen die Reaktionstemperatur beim „Standardversuch“

(Vergleichsversuch) auf 375°C festgelegt. Bei den Nullversuchen werden bis 375°C weniger als 10% des Trägeröls gecrackt, während bei Temperaturen um die 400°C nahezu 70% des Trägeröls verdampft und gecrackt werden.

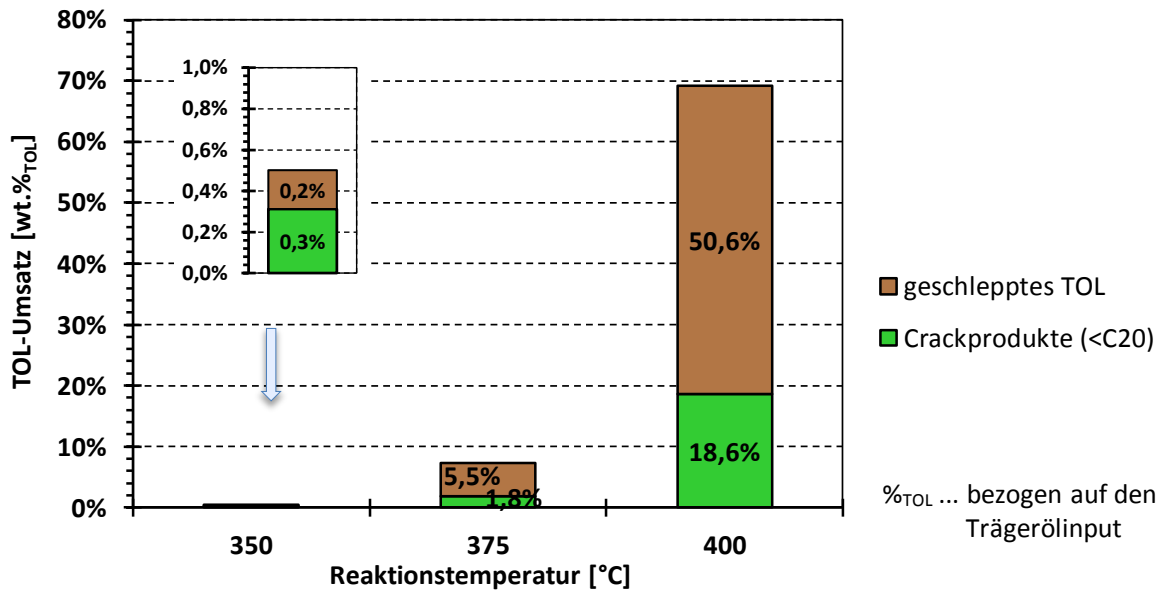


Abbildung 4.19: Trägerölumsatz in die flüssigen Produkte bei den Nullversuchen

In Abbildung 4.20 wurde der Trägerölumsatz in die undestillierten Rohstofffraktionen (<C<sub>20</sub>) gesondert angeführt, um die exponentielle Temperaturabhängigkeit auf die Crackprodukte hervorzuheben.

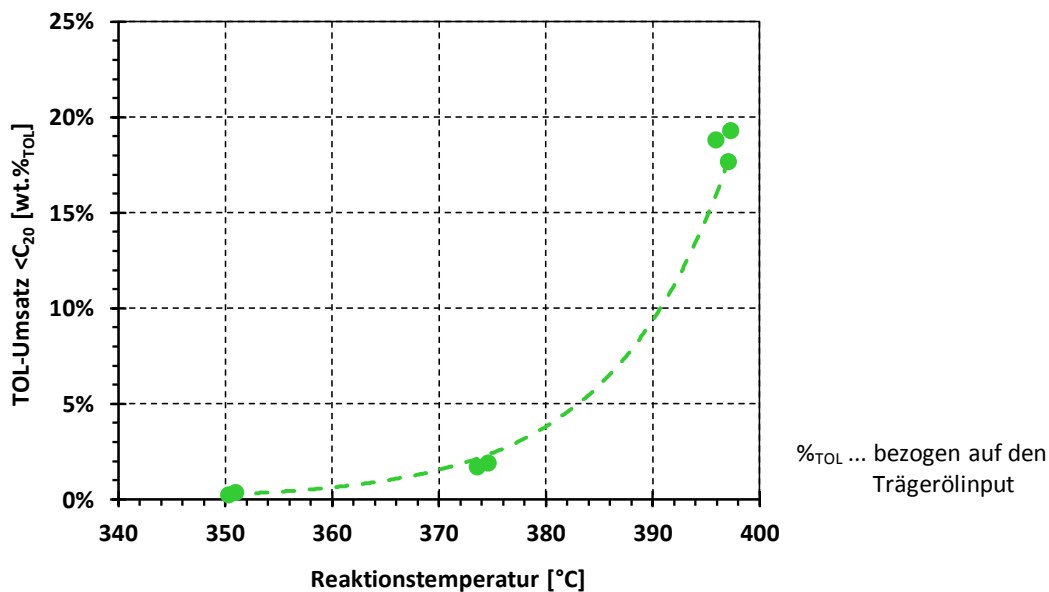


Abbildung 4.20: Crackproduktausbeute bei den Nullversuchen

Die Reaktionskinetik der Nullversuche wurde unter Zuhilfenahme des Arrhenius-Plots, dargestellt in Abbildung 4.21, analysiert. Gemäß Gleichung (3-23) bis (3-26) ergibt sich für den Betrieb der FPP-Pilotanlage ohne Biomasse eine Aktivierungsenergie von 301 kJ/mol und ein Frequenzfaktor  $k_0$  von  $1,44 \times 10^{23}$ . Der lineare Arrhenius-Plot zeigt, dass es beim thermischen Abbau von Trägeröl im Temperaturbereich zwischen 350°C und 400°C zu keinem Mechanismenwechsel kommt.

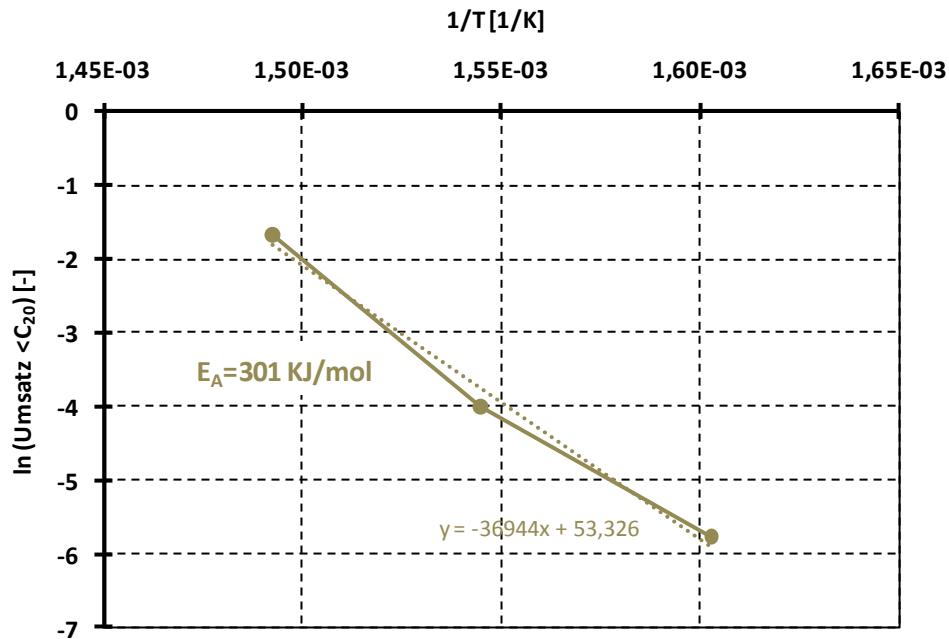


Abbildung 4.21: Arrhenius-Plot der Nullversuche

INHALT

Nullversuche (= Versuche ohne Biomasse) als Referenzwerte für den Betrieb mit Biomasse.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- bei Temperaturen  $>300^{\circ}\text{C}$  ist das Vakuumgasöl thermisch instabil
- bei den gewählten Reaktionstemperaturen von  $350^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$  nimmt das Wärmeträgeröl an der Reaktion teil
- ein erheblicher Teil des Trägeröls wird bei der Flüssigphasenpyrolyse mit den polaren Reaktionsprodukten mitgeschleppt
- die Reaktionstemperatur hat einen beträchtlichen Einfluss auf den Umsatz des Vakuumgasöls
- im untersuchten Temperaturbereich wurde ein exponentieller Anstieg an Crackprodukten beobachtet
- bei den Nullversuchen wurden bis  $375^{\circ}\text{C}$  weniger als 10% des Trägeröls gecrackt und mitgeschleppt, während bei Temperaturen um die  $400^{\circ}\text{C}$  nahezu 70% des Trägeröls verdampft und gecrackt wurden
- um den Anteil an geschleppten Trägeröl und somit den gesamten Trägerölverbrauch gering zu halten wurde die Reaktionstemperatur des „Standardversuchs“ auf  $375^{\circ}\text{C}$  festgelegt
- für den Betrieb der FPP-Pilotanlage ohne Biomasse ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $301\text{ kJ/mol}$
- beim thermischen Abbau von Trägeröl im Temperaturbereich zwischen  $350^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$  kommt es hinsichtlich Reaktionskinetik zu keinem Mechanismenwechsel

KERNAUSSAGE

Bei Temperaturen von  $350^{\circ}\text{C}$  ist das Vakuumgasöl thermisch nicht mehr stabil und nimmt an der Reaktion teil. Im untersuchten Temperaturbereich ( $350^{\circ}\text{C}$  bis  $400^{\circ}\text{C}$ ) wurde eine exponentielle Abhängigkeit der Bildung von Crackprodukten von der Reaktionstemperatur beobachtet.

## 4.6.2 Flüssigphasenpyrolyse mit Fichtenholz bei 375°C

Anhand der Detailauswertung der FPP von Fichtenholz bei 375°C werden die grundlegende Vorgehensweise und die abgeleiteten Diagramme einer Versuchsauswertung gezeigt. Sämtliche Einzelauswertungen der Versuchsreihen können gemäß dieser Systematik verstanden werden.

Um eine Vergleichsbasis für die Versuche zu schaffen, wurden die in Tabelle 4.5 angeführten Standardversuchsbedingungen festgelegt. Der in diesem Kapitel erläuterte Versuch (interne Bezeichnung: H10; siehe Versuchsmatrix - Tabelle 4.3) entspricht diesen Kriterien.

Tabelle 4.5: Standardversuchsparameter der bioCRACK-Pilotanlage

Standard-VP	
BM-Menge	60 kg/h
Reaktionstemperatur	375°C
TOL-Rücklauf	max.
TOL/BM <sub>atro</sub>	~2,5

### 4.6.2.1 Massenbilanz

Der Ausgangspunkt für die quanti- und qualitative Bewertung eines Versuches bildet die Massenbilanz (MB) der eingesetzten Edukte und entstehenden Produkte. Ausschließlich Versuche, bei denen die Massenbilanz über die Gasmenge geschlossen werden konnte, wurden weiteren Analysen und Auswertungen zugeführt.

In Abbildung 4.22 ist das Sankey-Diagramm der FPP-Massenbilanz bei 375°C dargestellt. Bei den in dieser Arbeit angegebenen Sankey-Diagrammen sind stets auf der linken Seite die eingesetzten Edukte und auf der rechten Seite die entstehenden Produkte angeführt. Die einzelnen Ströme können mit dem Prozessschema (Abbildung 4.1) nachvollzogen werden.

Der Trägerölinput setzt sich aus den TOL-Zufuhren zu Imprägnator, Sprühkühler, TOL-Puffer und MIX-Puffer zusammen. Der Sprühkühlerstrom findet bei den Sprühkühlversuchen Verwendung. Die MIX-Pufferzufuhr wurde nur bei vereinzelt Versuchen benötigt, um genügend MIX-Puffer-Vorlage für die Dekanterzufuhr zu gewährleisten. Die Inputseite vervollständigen die Biomasse und die selten, in sehr geringe Mengen, zu Spülzwecken erforderliche bioCRACK Öl Menge.

Den Massenbilanz-Sankey-Diagrammen können die Absolutmengen der In- und Outputströme entnommen werden. Die FPP-Produkte umfassen die bereits in Kapitel 4.1 angeführten Flüsse: bei Raumtemperatur nicht kondensierbarer Gase, Pyrolyseöl, Mischöl (= undestillierter Rohtriebstoff), Pyrolysekohle, gebrauchtem - da bereits an der Reaktion beteiligtem - Trägeröl und Wassergehalt der Biomasse (BM). Das bei der Pyrolyse gebildete Reaktionswasser ist im Pyrolyseöl enthalten. Als fester Rückstand fällt bei der FPP Pyrolysekohle an. Die Pyrolysekohle kann trotz Dekanter nicht vollständig vom gebrauchten Trägeröl abgetrennt werden und enthält deshalb noch einen nennenswerten Anteil an Trägeröl. Bei der Analyseaufbereitung wird das Trägeröl von der Pyrolysekohle mit Hexan als Lösungsmittel extrahiert und anschließend getrocknet. In den Darstellungen wird die Pyrolysekohle stets in extrahierte Pyrolysekohle und in der Pyrolysekohle enthaltenem, gebrauchtem Wärmeträgeröl (Trägeröl in BCH1 enthalten) aufgetrennt. Bei Versuchen mit Destillationsbetrieb wird das Mischöl des Weiteren in die leichtflüchtigen, naphthaähnlichen Komponenten, das dieselähnliche bioCRACK ÖL und das Destillationssumpfprodukt aufdestilliert. Bei den Sankey-Diagrammen beziehen sich die Prozentangaben in den runden Klammern nach der Destillation auf die Destillationsauftrennung.

Bei der Vielzahl an Versuchen wurde um den Verbrauch an Trägeröl gering zu halten sowohl das Sumpfprodukt der Destillation, als auch das gebrauchte Trägeröl rückgeführt. Der Trägerölinput bzw. das Verhältnis von Trägeröl zu trockener Biomasse ( $VGO/BM_{atro}$ ) wurde durch das rückgeführte Trägeröl eingestellt bzw. variiert.

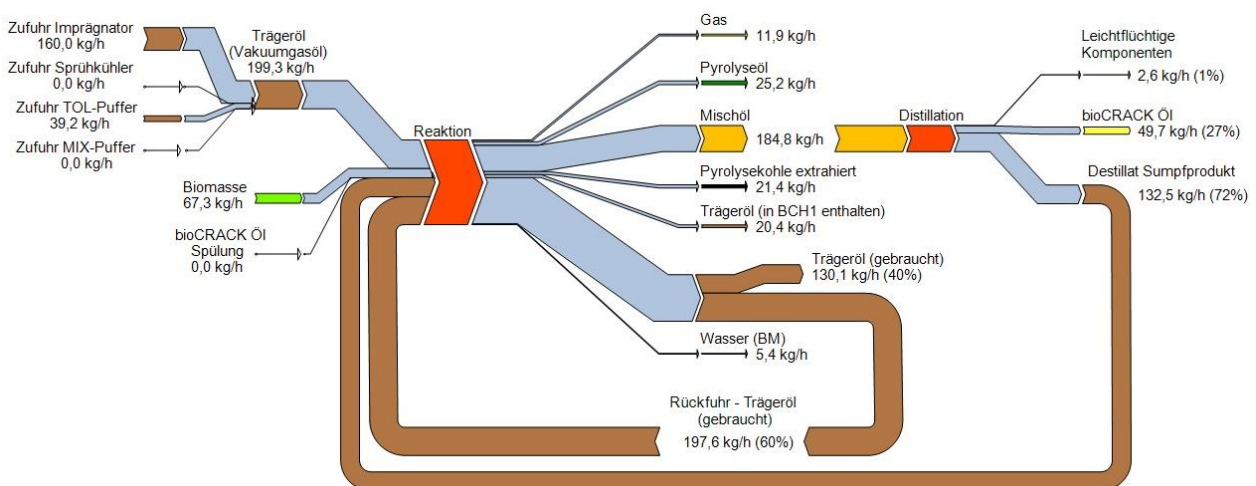


Abbildung 4.22: Massenbilanz-Sankey-Diagramm der FPP von Fichtenholz bei 375°C

Um Versuche mit und ohne Destillationsbetrieb miteinander bzgl. der Treibstoffausbeute vergleichbar zu machen, wurde die Auftrennung des Mischöls ebenso anhand von SimDis-Analysen (Kapitel 3.4.4.1) durchgeführt. Dabei wurde das Mischöl gemäß des Siedeverhaltens in Naphtha, Kerosin und Diesel aufgeteilt. Abbildung 4.23 stellt die Mischölauftrennung durch SimDis-Analysen bei der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei 375°C dar.

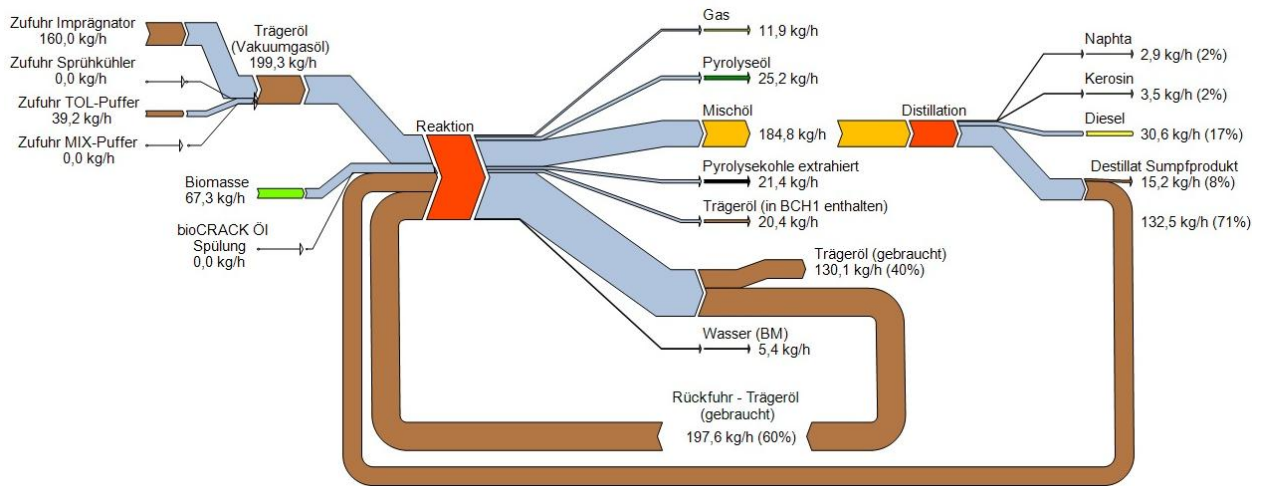


Abbildung 4.23: Massenbilanz-Sankey-Diagramm der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Mischölauftrennung anhand SimDis-Analysen)

Die prozentuelle Verteilung der entstehenden FPP-Produkte von Fichtenholz bei einer Reaktionstemperatur von 375°C und einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 3,3 ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Ein Fünftel des gesamten Inputs (VGO+BM<sub>atro</sub>) wird in Treibstofffraktionen überführt. Der dominierende Anteil davon findet sich in der dieselähnlichen bioCRACK Öl Fraktion wieder. Etwa drei Viertel des zugeführten Vakuumgasöles, dies entspricht 57% der gesamten Produkte, wird als gebrauchtes Trägeröl abgeführt und kann durch raffinerieinterne Anlagen (z.B. FCC) weiter aufbereitet werden.

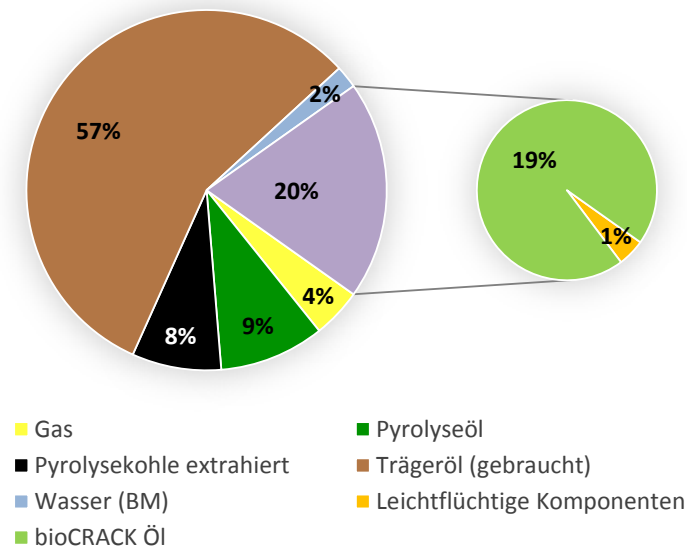


Abbildung 4.24: Massenbilanz der FPP von Fichtenholz bei 375°C

In Abbildung 4.25 sind die Siedeverläufe und in Tabelle 4.6 die Elementaranalysen der flüssigen FPP-Produkte angeführt. Die Siedeverläufe der Treibstoffkomponenten sind durch die Gegenüberstellung gut charakterisierbar. Während die leichtflüchtigen Komponenten bereits ab niedrigen Temperaturen um die 100°C zu Sieden beginnen und bei 350°C das Siedende erreichen, entspricht der Siedeverlauf von bioCRACK Öl jenem

von Diesel. Der Haupttreibstoffoutput der bioCRACK-FPP ist demnach der Kategorie Diesel zuzuordnen.

Der Siedekurvenvergleich offenbart die ähnlichen Siedeeigenschaften des unreaktierten, frischen Trägeröls (TOL1) zu gebrauchtem, reagiertem Trägeröl (TOL8). Die ähnlichen Eigenschaften des Ausgangsvakuumgasöles im Vergleich zum gebrauchten Trägeröl werden durch den Vergleich der Elementarzusammensetzungen gestützt. Der geringe Feststoffgehalt und der minimale biogene Anteil im gebrauchten Trägeröl, der im Bereich von 2-3% liegt, weisen auf die Überführung von biogenem Material in das Vakuumgasöl hin. Diese Tatsachen offenbaren, dass das Vakuumgasöl durch die Flüssigphasenpyrolyse nicht über Gebühr beansprucht wird und somit weiteren Veredelungsschritten z.B. dem Fluid Catalytic Cracker (FCC) zugeführt werden kann.

Bezüglich des Überganges von biogenem Kohlenstoff kann festgehalten werden, dass bei den Treibstoffkomponenten der biogene Anteil der leichtflüchtigen Fraktionen doppelt so hoch ist, als beim dieselartigen bioCRACK Öl. Der biogene Anteil des Destillationssumpfproduktes ist mit <1% sehr gering. Der hohe biogene Kohlenstoffanteil der extrahierten Pyrolysekohle ist ebenso hervorzuheben. Dieser beträgt mehr als 80%.

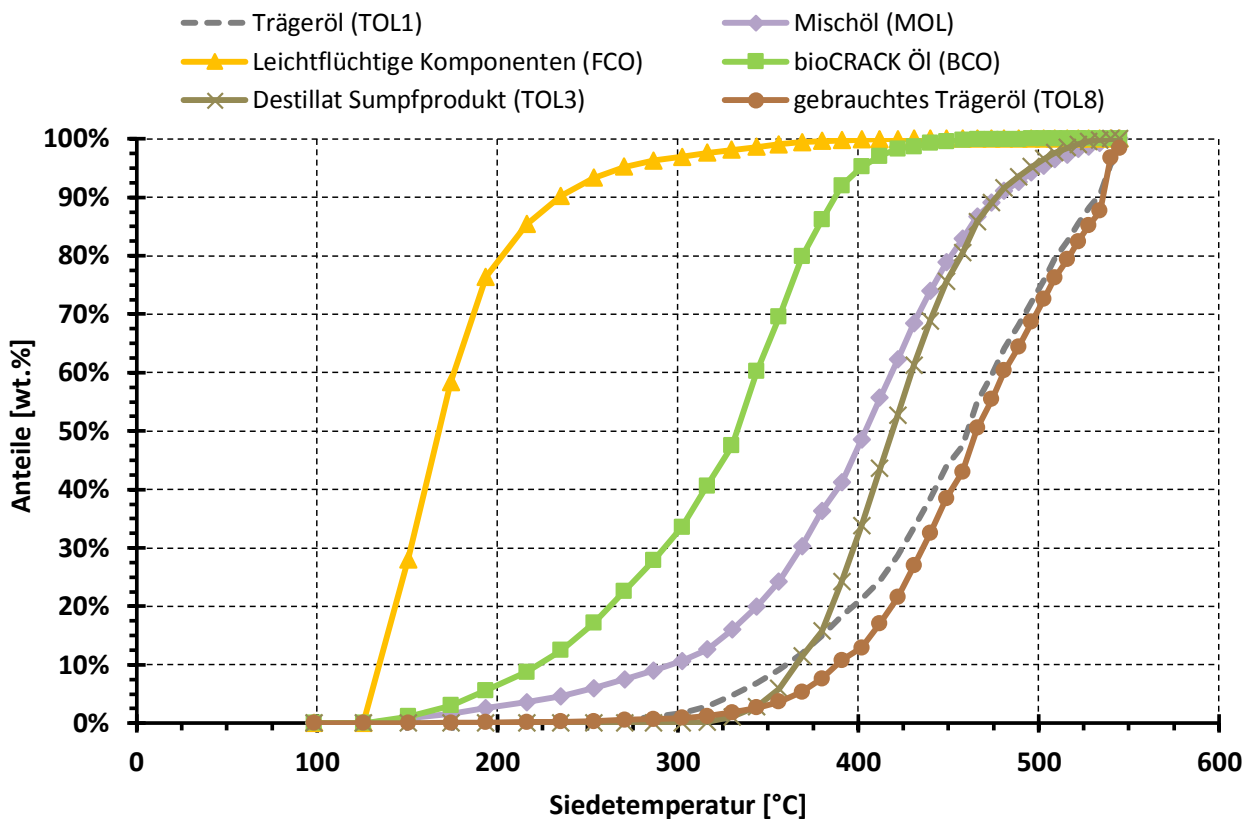


Abbildung 4.25: Siedelinien der flüssigen Edukte und Produkte bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C



Tabelle 4.6: Elementaranalysen der flüssigen Edukte und Produkte bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C

Edukte / Produkte	C [wt.%]	H [wt.%]	N [wt.%]	O [wt.%]	Feststoffe [wt.%]	H <sub>2</sub> O [wt.%]	<C <sub>20</sub> [wt.%]	<sup>14</sup> C [wt.%]
Trägeröl (TOL1)	86,5	11,9	0,5	1,2	-	-	6,9	-
Pyrolyseöl (PYO)	26,9	9,1	0,4	63,6	-	48,9	-	100,0
Mischöl (MOL)	85,2	11,9	0,4	2,4	-	-	20,2	4,2
Leichtflüchtige Komponenten (FCO)	82,5	12,5	0,5	4,5	-	0,2	93,4	18,0
bioCRACK Öl (BCO)	84,8	11,7	0,4	3,1	-	-	61,3	9,1
Destillat Sumpfprodukt (TOL3)	86,5	12,0	0,4	1,1	-	-	2,8	0,9
Pyrolysekohle extrahiert	82,3	5,2	0,2	12,3	51,2	-	-	81,8
Trägeröl gebraucht (TOL8)	85,7	11,5	0,5	2,3	1,9	-	2,7	2,9

Die in Abbildung 4.26 dargestellte Aufschlüsselung der produzierten Treibstofffraktionen durch SimDis-Analysen zeigt, dass gemäß dieser Auftrennung 14% der Edukte in Treibstofffraktionen überführt werden. Die Differenz zwischen realen Versuchsbedingungen mit Destillationsbetrieb (Abbildung 4.24) und theoretischer Ausbeute (Abbildung 4.26) ist einerseits durch die stete, vollständige Rückführung des Sumpfproduktes im Versuchsbetrieb mit Destillation, und andererseits auf Analyseungenauigkeiten zurückzuführen. Die stete Rückführung des Sumpfproduktes bedingt eine Erhöhung der Treibstoffausbeute.

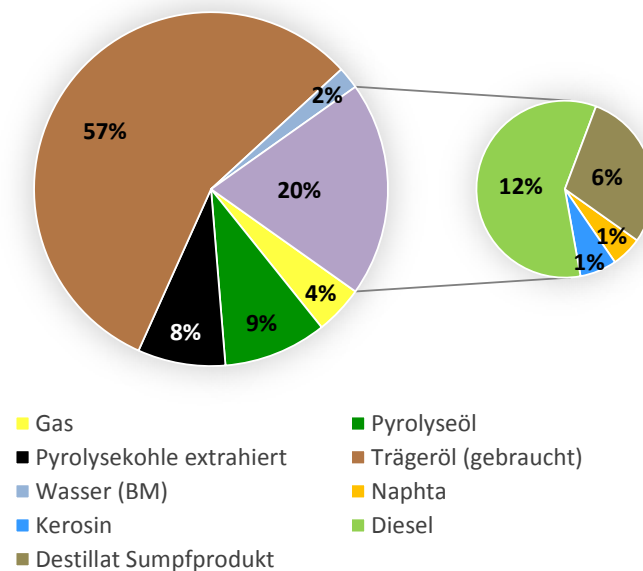


Abbildung 4.26: Massenbilanz der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Treibstoffaufschlüsselung durch simulierte Destillation)



Die Auftrennung der Mischölfraction durch simulierte Destillation, dargestellt in Abbildung 4.28, ergibt dieselben Resultate. Auch bei dieser Betrachtung werden 13% des biogenen Ausgangsmaterials in Rohstofffraktionen überführt. Auf Diesel entfallen 8%, auf Kerosin 4% und auf Naphta entfallen 1% dieser Fraktionen.

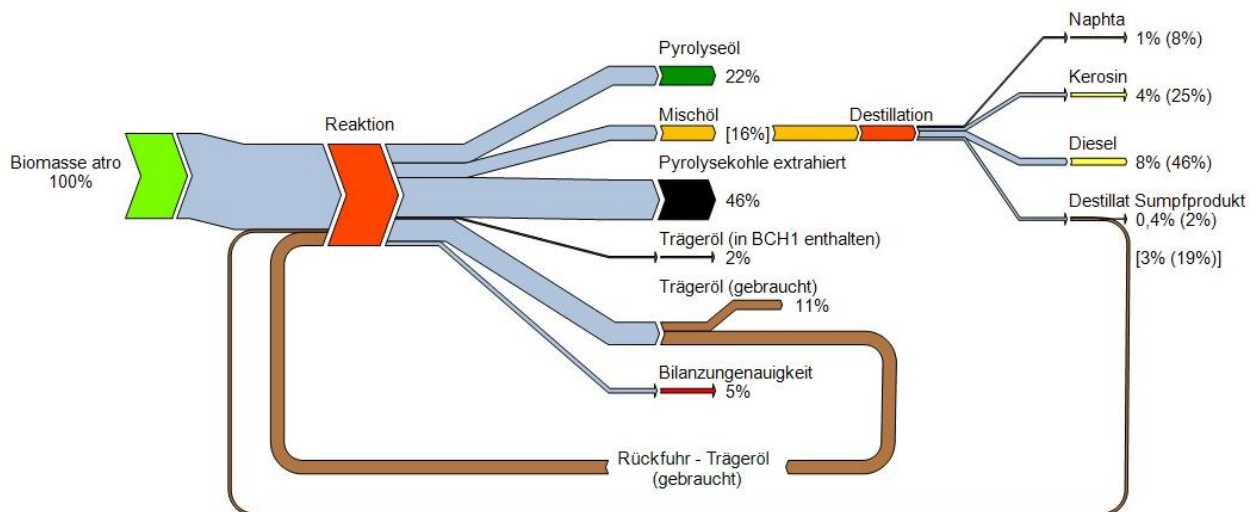


Abbildung 4.28:  $^{14}\text{C}$ -Massenbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Treibstoffaufschlüsselung durch simulierte Destillation)

#### 4.6.2.3 $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz

Einen guten Einblick über die bei der FPP entstehenden Reaktionsprodukte lässt sich gewinnen, wenn man einen Blick auf die gebildeten Fraktionen wirft. Neben der bisher üblichen Nomenklatur sind in den Fraktionsbetrachtungen überdies die entstehenden Kohlenwasserstoffe und die flüssigen CHO-Produkte angeführt. Das bei der FPP entstehende Pyrolyseöl setzt sich aus flüssigen CHO-Produkten und dem Reaktionswasser zusammen. Bei den  $^{14}\text{C}$ -Darstellungen bzw. Angaben sind demnach die flüssigen CHO-Produkte gleich dem Pyrolyseöl. Abbildung 4.29 stellt die  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei 375°C dar.

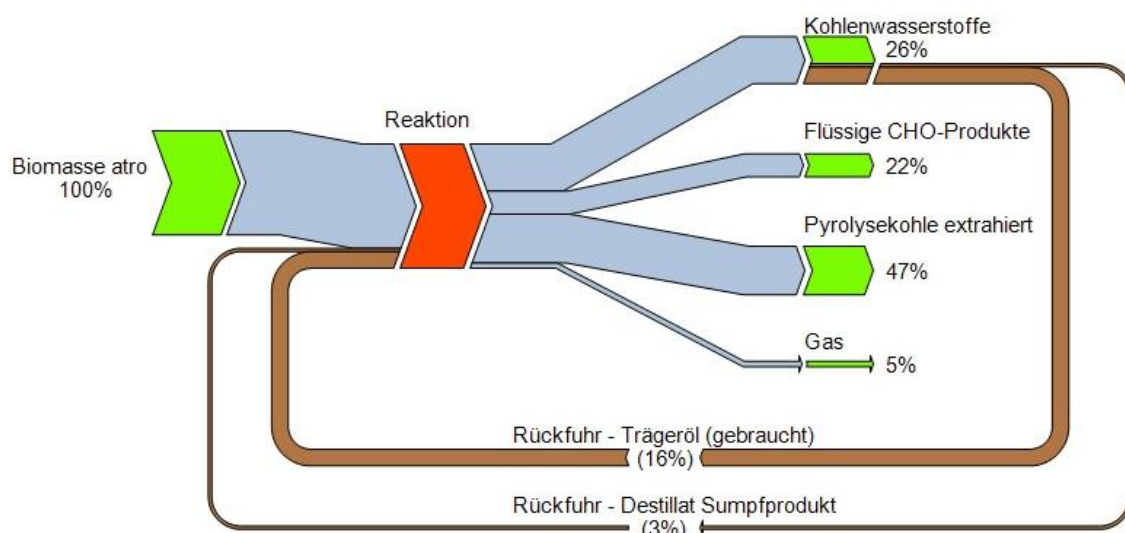


Abbildung 4.29: Fraktionsbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C

#### 4.6.2.4 Nicht kondensierbare Gase

Der Gehalt an Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH<sub>4</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) der bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren Gase wurde kontinuierlich durch einen Gasanalysator der Firma ABB gemessen. Abbildung 4.30 stellt die Gaszusammensetzung bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C dar und repräsentiert einen typischen Verlauf der kontinuierlichen Gasmessung.

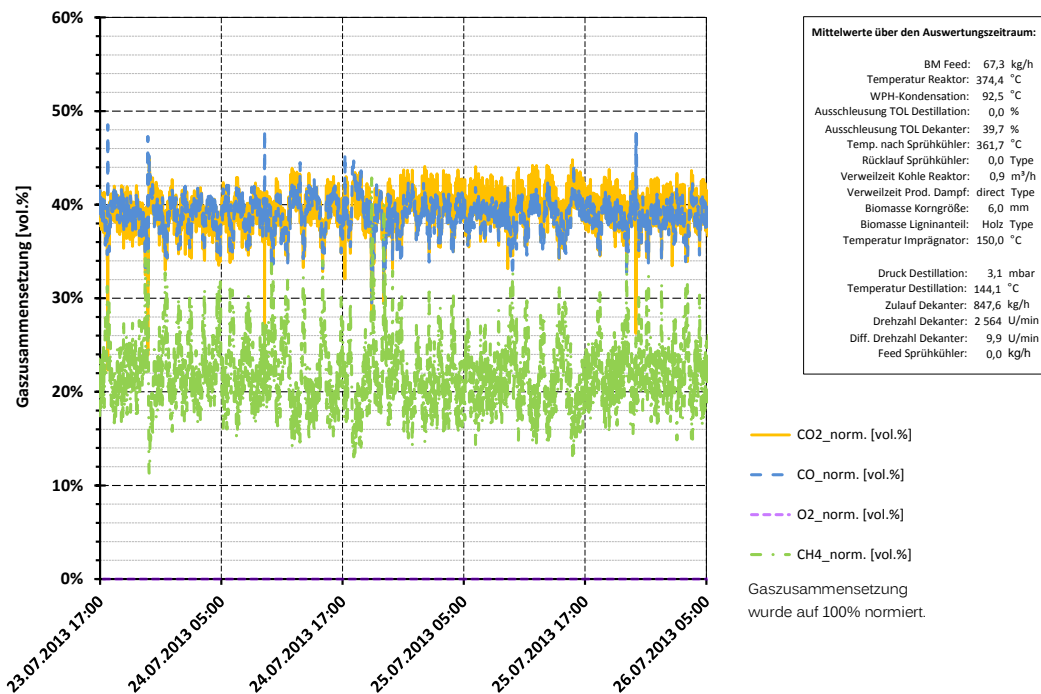


Abbildung 4.30: Gaszusammensetzung bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C

#### 4.6.2.5 Energiebilanz

Zum Ermitteln der Effizienz und für das Scale-Up der Flüssigphasenpyrolyse, respektive der bioCRACK-Technologie, ist die Analyse der Energiebilanz unerlässlich. Der größte Energiebedarf bei der FPP wird zur Sicherstellung der Reaktionstemperatur aufgewendet. Abbildung 4.31 gibt die Energieverbrauchsdaten für die Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei 375°C wieder. Die elektrischen Heizstäbe und die Außenmantelheizung von Reaktor 1 sowie der elektr. Wärmetauscher (W50900) sind für annähernd die Hälfte des gesamten Stromverbrauchs verantwortlich. Die Wärmeträgerölanlage und die Kälteanlage werden nur bei Destillationsbetrieb zur Gewährleistung der Destillationsbedingungen benötigt.

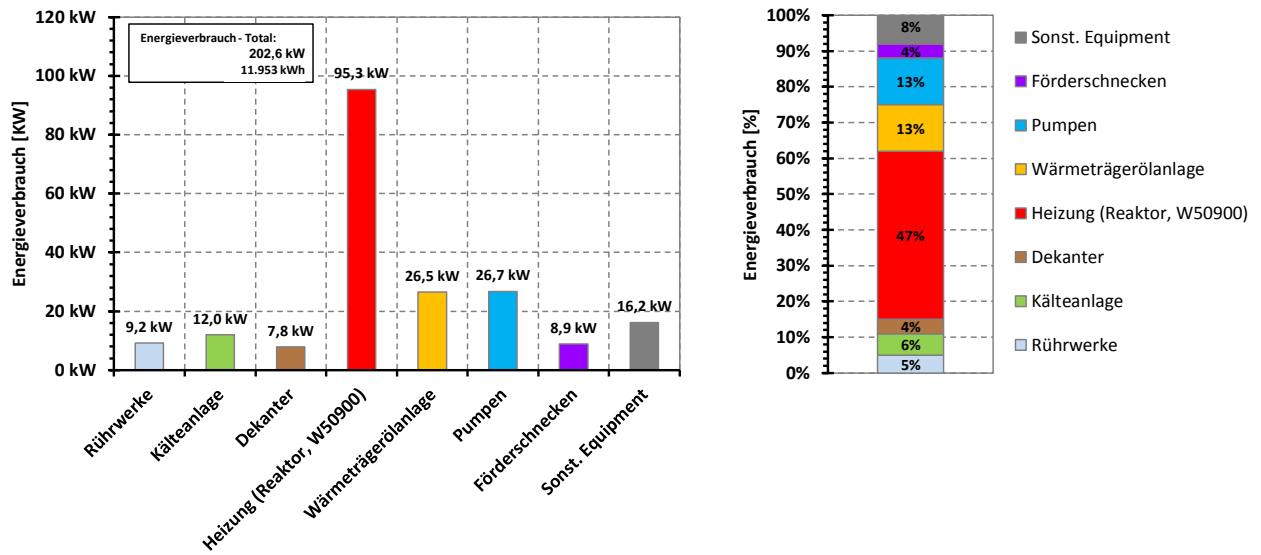


Abbildung 4.31: Energieverbrauch bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C

INHALT

Detailauswertung der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz bei 375°C als Leitfaden für die Versuchsauswertung.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- Standardversuchsbedingungen der bioCRACK-Pilotanlage:  
60 kg/h, 375°C, VGO/BM<sub>atro</sub> = 2,5
- ausschließlich Versuche, die sich aufgrund der Massenbilanz lückenlos bilanzieren ließen wurden weiteren Untersuchungen unterzogen
- das Pyrolyseöl (PYO) setzt sich aus Abbauprodukten der Biomasse (flüssigen CHO-Produkten) und Reaktionswasser zusammen
- die Pyrolysekohle (BCH) besteht aus extrahierter Pyrolysekohle (= fester Rückstand) und gebrauchtem Trägeröl
- die Haupttreibstoffkomponente der Flüssigphasenpyrolyse, das bioCRACK ÖL (BCO), ist der Kraftstoffkategorie Diesel zuzuordnen
- der biogene Anteil im gebrauchten Trägeröl liegt im Bereich von 2-3%
- das Vakuumgasöl wird durch die Flüssigphasenpyrolyse nicht über Gebühr beansprucht und ist somit weiteren Veredelungsschritten wie z.B. dem FCC zugänglich
- die leichtflüchtige Treibstofffraktion des bioCRACK-Prozesses, das FCO, weist einen doppelt so hohen biogenen Anteil wie das dieselartige BCO auf
- die extrahierte Pyrolysekohle weist einen <sup>14</sup>C-Gehalt von >80% auf
- bei der Nachverfolgung des biogenen Kohlenstoffes wurde angenommen, dass der Kohlenstoff der nicht kondensierbaren Gase und des Pyrolyseöls zu 100% biogenen Ursprungs ist
- Neben den Bilanzen (Massenbilanz, <sup>14</sup>C-basierte Massenbilanz, Fraktionsbilanz) werden ebenfalls die Ergebnisse der kontinuierlichen Gasmessung und der Energiebilanz betrachtet
- bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C entfallen etwa 50% des Gesamtenergiebedarfs auf die Sicherstellung der Reaktionstemperatur

KERNAUSSAGE

Die Flüssigphasenpyrolyse führt zur Überführung von biogenem Kohlenstoff aus lignocellulosehaltigem Einsatz in das Trägeröl. Das Trägeröl wird chemisch/thermisch partiell beansprucht. Es kann weiter aufbereitet werden. Das bioCRACK Produkt-Öl ist der Kraftstoffkategorie Diesel zuzuordnen.

### 4.6.3 Variation der Temperatur

Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf den Verlauf und die entstehenden Produkte bei der Pyrolyse bzw. der Flüssigphasenpyrolyse. In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse bzgl. des Temperatureinflusses bei der FPP wiedergegeben. Aufgrund dessen, dass sich die Rücklaufmenge des gebrauchten Vakuumsöls ebenfalls auf die Pyrolyseprodukte auswirkt (Kapitel 4.6.4), werden hierbei Versuche bei 350°C, 375°C und 390°C ohne Trägerölrückführung mit Fichtenholz als biogenes Ausgangsmaterial gegenübergestellt. Die Versuchsdaten der herangezogenen Versuche sind in Tabelle 4.7 ersichtlich.

Tabelle 4.7: Versuchsübersicht für die Betrachtung der Reaktionstemperaturabhängigkeit

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge			Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	30 kg/h	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keine Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM_trocken
H02	X	-	-	-		X		X		X			X			X			X	X		7,4
H06	X	-	-	-		X		X		X				X		X			X	X		6,1
H07	X	-	-	-		X		X		X					X	X			X	X		9,2

#### 4.6.3.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der bei 350°C, 375°C und 390°C entstehenden Reaktionsprodukte ist in Abbildung 4.32 dargelegt. Mit einer Zunahme der flüssigen Pyrolyseprodukte, vor allem der Mischölfraction, geht eine Abnahme an gebrauchtem Trägeröl einher. Mehr bezüglich der flüssigen Produkte kann Kapitel 4.6.3.4 entnommen werden. Die Bildung sämtlicher Treibstofffraktionen wird durch einen Reaktionstemperaturanstieg begünstigt. Die Ausbeute an Diesel nimmt dabei überproportional zu. Abbildung 4.33 unterstützt diese Beobachtung.

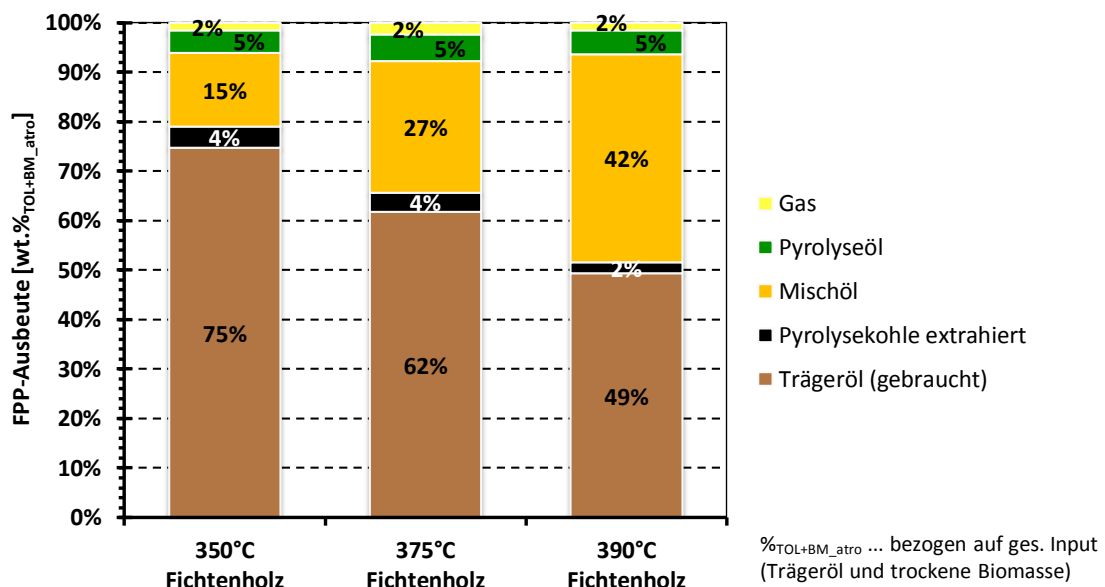


Abbildung 4.32: Massenbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP

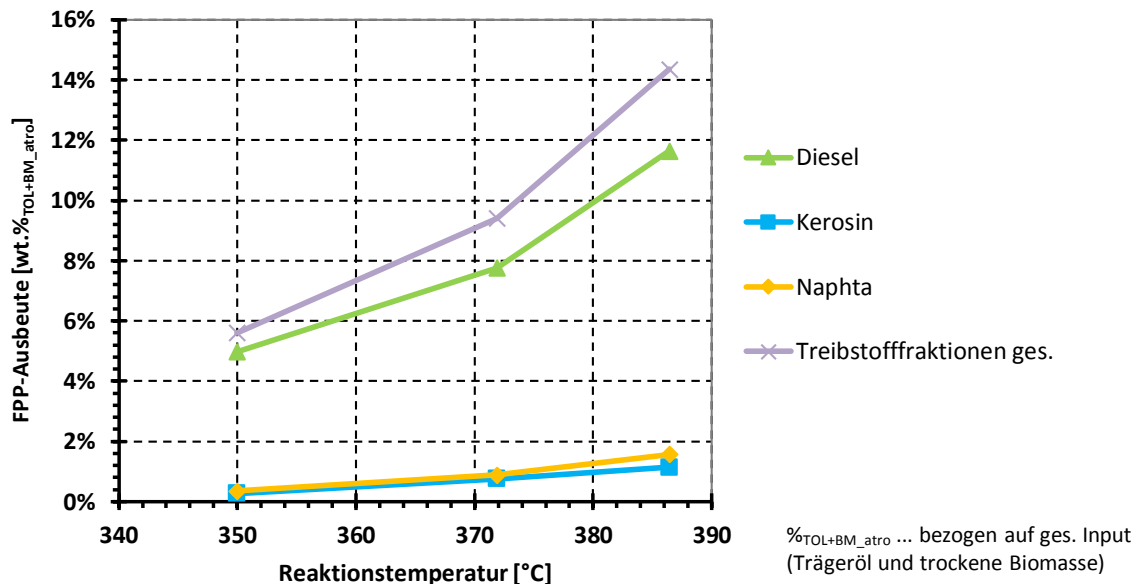


Abbildung 4.33: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP

#### 4.6.3.2 <sup>14</sup>C-basierte Massenbilanz

Den biogenen Kohlenstofftransfer von Fichtenholz bei den untersuchten Reaktionstemperaturen stellt Abbildung 4.34 dar. Der biogene Anteil an festen Rückstand nimmt kontinuierlich ab. Dies geschieht zugunsten der flüssigen Produkte. Des Weiteren wird mit steigender Reaktionstemperatur weniger biogener Kohlenstoff in das Trägeröl überführt.

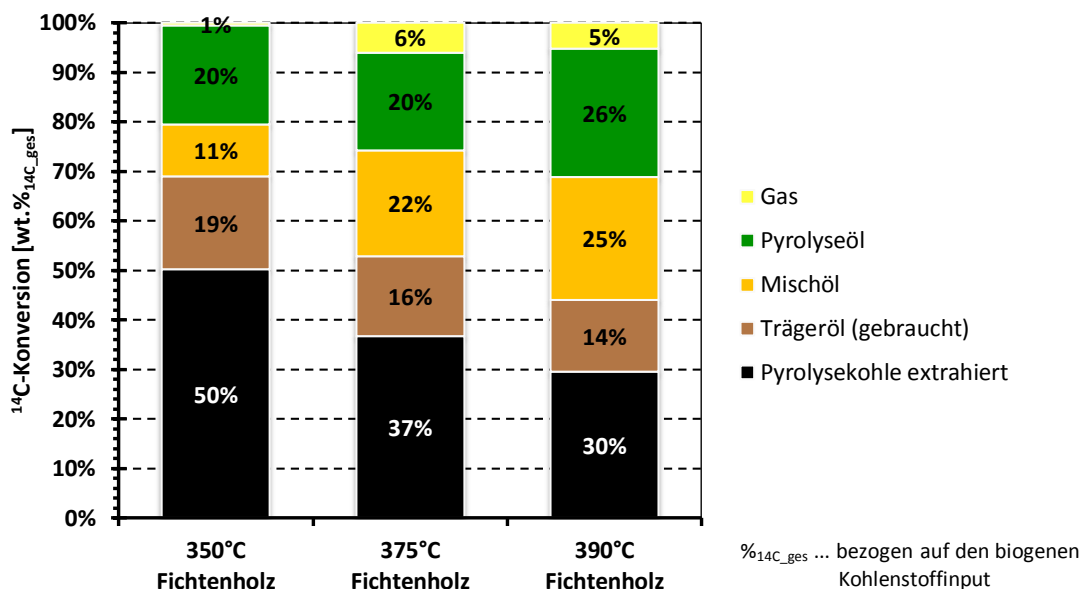


Abbildung 4.34: <sup>14</sup>C-Transfer - Temperaturabhängigkeit der FPP



Bei der Umsetzung des biogenen Kohlenstoffes in die Treibstofffraktionen, dargestellt in Abbildung 4.35, zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der gesamtheitlichen Betrachtung inkl. TOL-Umsetzung (Abbildung 4.33). Es wird ebenfalls ein steter Anstieg an Treibstofffraktionen verzeichnet. Besonders hervorzuheben ist, dass bereits ab FPP-Temperaturen von 375°C etwa ein Fünftel des Fichtenholzes in Treibstoffprodukte überführt wird.

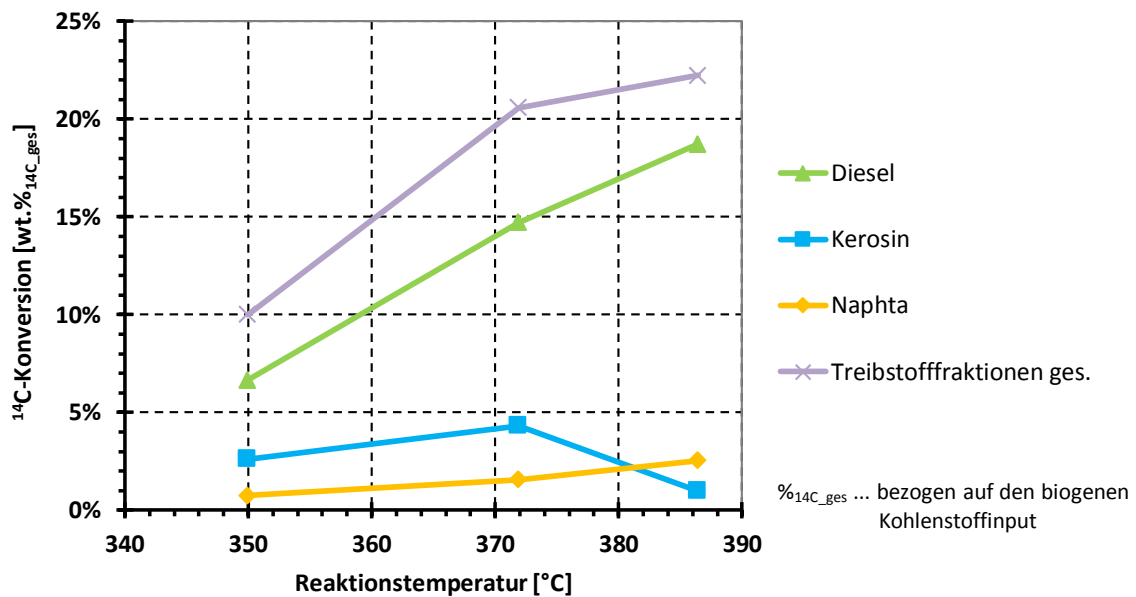


Abbildung 4.35: <sup>14</sup>C-Transfer in Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP

#### 4.6.3.3 <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz

Die <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz ist in Abbildung 4.36 angeführt und folgt den bereits beschriebenen Schlussfolgerungen. Mit ansteigender Reaktionstemperatur nimmt die Bildung von flüssigen Produkten, bei gleichzeitiger Abnahme der Pyrolysekohle, zu. Dabei ist sowohl die Bildung von Kohlenwasserstoffen als auch die Abnahme an festen Rückständen linearen Gesetzmäßigkeiten unterworfen.

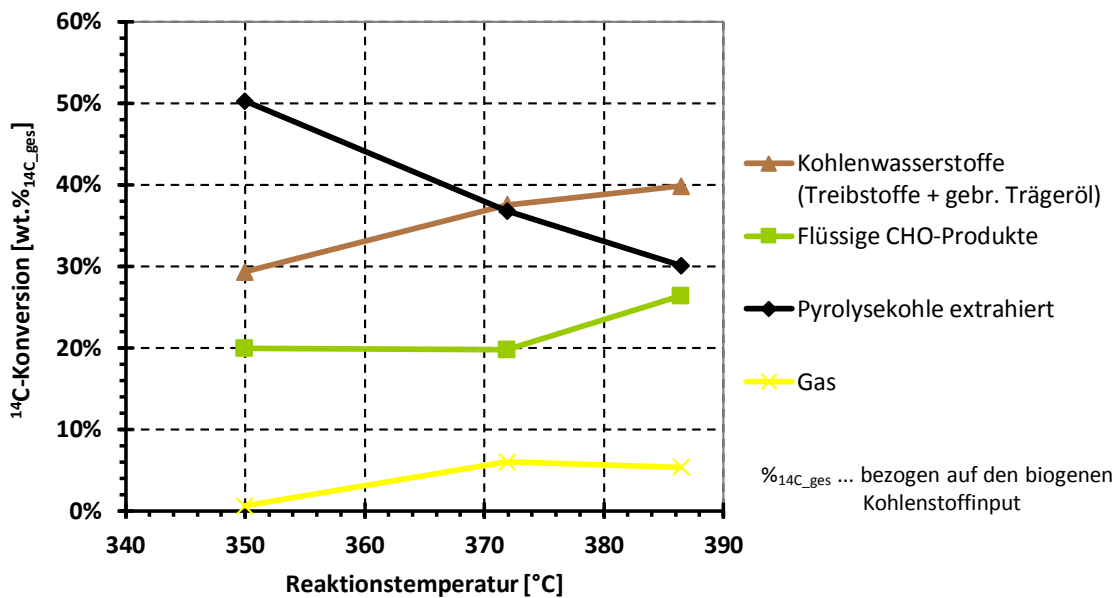


Abbildung 4.36:  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP

#### 4.6.3.4 Flüssige Produkte

Eine detailliertere Betrachtung der flüssigen Pyrolyseprodukte (Kohlenwasserstoffe, Pyrolyseöl) bei Variation der Reaktionstemperatur erfolgt in diesem Unterkapitel.

Das Pyrolyseöl setzt sich aus flüssigen CHO-Produkten und dem Reaktionswasser zusammen. Während die Pyrolyseölausbeute mit zunehmender FPP-Reaktionstemperatur ansteigt, bleibt das Verhältnis von flüssigen CHO-Produkten zum Reaktionswasser über die betrachtete Temperaturbandbreite nahezu ident. Wie in Abbildung 4.37 ersichtlich, setzt sich das Pyrolyseöl zu gleichen Teilen aus CHO-Produkten und Reaktionswasser zusammen.

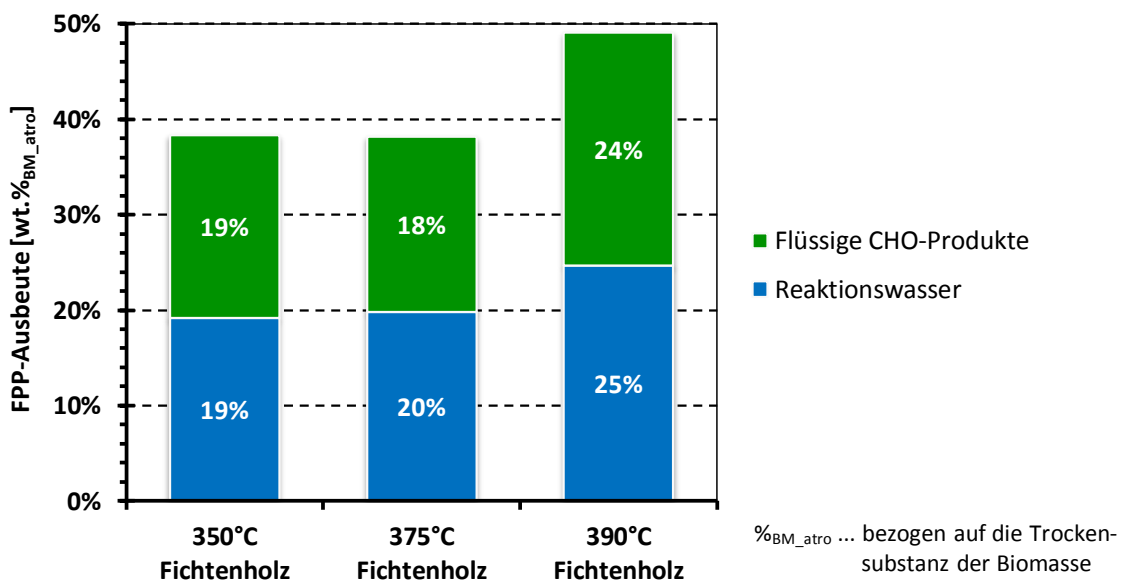


Abbildung 4.37: Zusammensetzung der Pyrolysefraktion - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die Elementaranalysen des Pyrolyseöls bei den untersuchten Pyrolysetemperaturen sind in Tabelle 4.8 ersichtlich. Der leicht ansteigende Kohlenstoffgehalt geht mit einer leichten Heizwertzunahme und der Abnahme an Sauerstoff einher. Der Wassergehalt, das Reaktionswasser, bleibt im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant. Der hohe Sauerstoffanteil in den Elementarzusammensetzungen ist wiederum auf das biogene Einsatzmaterial zurückzuführen.

Tabelle 4.8: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Kohlenstoff	[wt.%]	25,8	25,6	26,6
Wasserstoff	[wt.%]	9,2	9,4	9,2
Stickstoff	[wt.%]	0,3	0,4	0,4
Sauerstoff	[wt.%]	64,7	64,6	63,8
Heizwert	[MJ/kg]	9,0	9,1	9,3
Wassergehalt	[wt.%]	50,2	51,9	50,2

Die Elementarzusammensetzungen der flüssigen CHO-Produkte, d.h. dem Pyrolyseöl exklusive dem Reaktionswasser, bei Reaktionstemperaturen (RT) von 350°C, 375°C und 390°C gibt Tabelle 4.9 wieder. Die Reduktion des Pyrolyseöls vom Reaktionswasser hat eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes und dementsprechend des Heizwertes zu Lasten der Wasserstoff- und Sauerstoffanteile zur Folge.

Tabelle 4.9: Elementaranalysen der flüssigen CHO-Produkte - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Kohlenstoff	[wt.%]	51,7	53,3	53,4
Wasserstoff	[wt.%]	7,3	7,5	7,2
Stickstoff	[wt.%]	0,7	0,8	0,9
Sauerstoff	[wt.%]	40,3	38,4	38,5
Heizwert	[MJ/kg]	20,5	21,5	21,3

Bei den Analysen der Nullversuche (Kapitel 4.6.1) wurde festgestellt, dass eine RT-Steigerung sowohl eine exponentielle Erhöhung der gecrackten als auch geschleppten Trägerölanteile bedingt. Die Teilnahme von Biomasse an der Reaktion führt zu abweichenden Erkenntnissen. Die FPP mit Fichtenholz führt zu höheren Crackanteilen im unteren Reaktionstemperaturbereich und bedingt niedrigere Anteile an geschleppten Trägerölen im höheren Temperatursegment. Diese Effekte, höhere Crackrate und geringerer TOL-Verbrauch, sind wichtige Faktoren für den Erfolg der Flüssigphasenpyrolyse. Inwieweit diese Beobachtungen bei unterschiedlichen Rücklaufzeiten bestätigt werden können wird im Folgekapitel 4.6.4 erläutert.

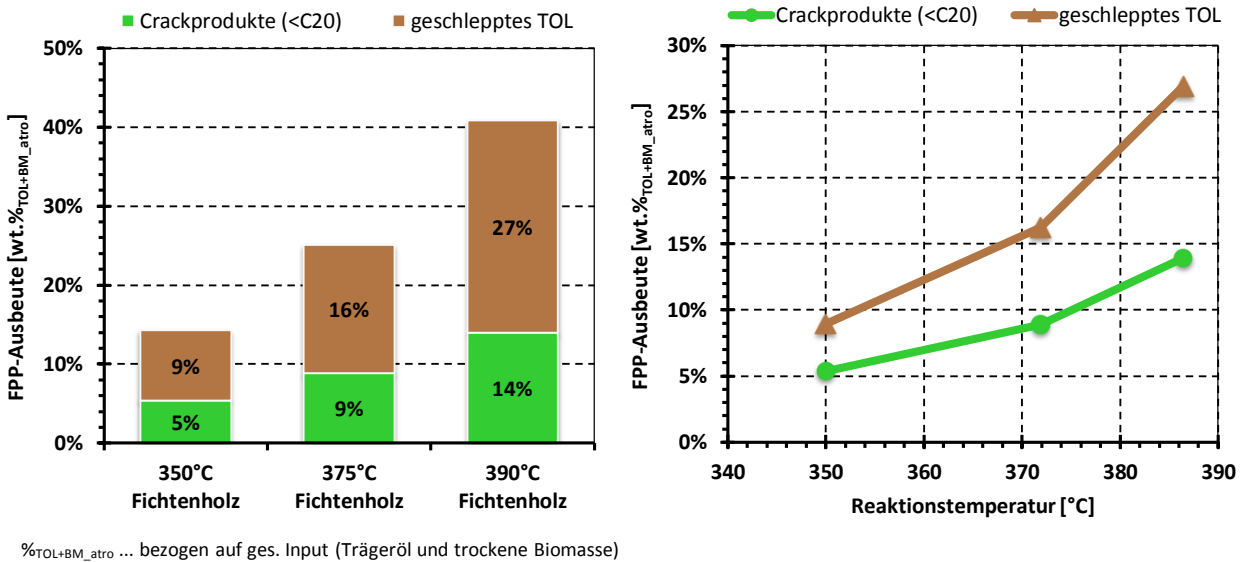


Abbildung 4.38: Ausbeute und Zusammensetzung der Mischölfraktion - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die durch simulierte Destillation ermittelte Verteilungsfunktion von Mischöl bei den betrachteten Reaktionstemperaturen stellt Abbildung 4.39 dar. Hierbei wird nochmals besonders auf den gewählten Schnittpunkt zwischen Crackprodukten und geschlepptem Trägeröl beim Siedepunkt von Eicosan (= 343°C) hingewiesen.

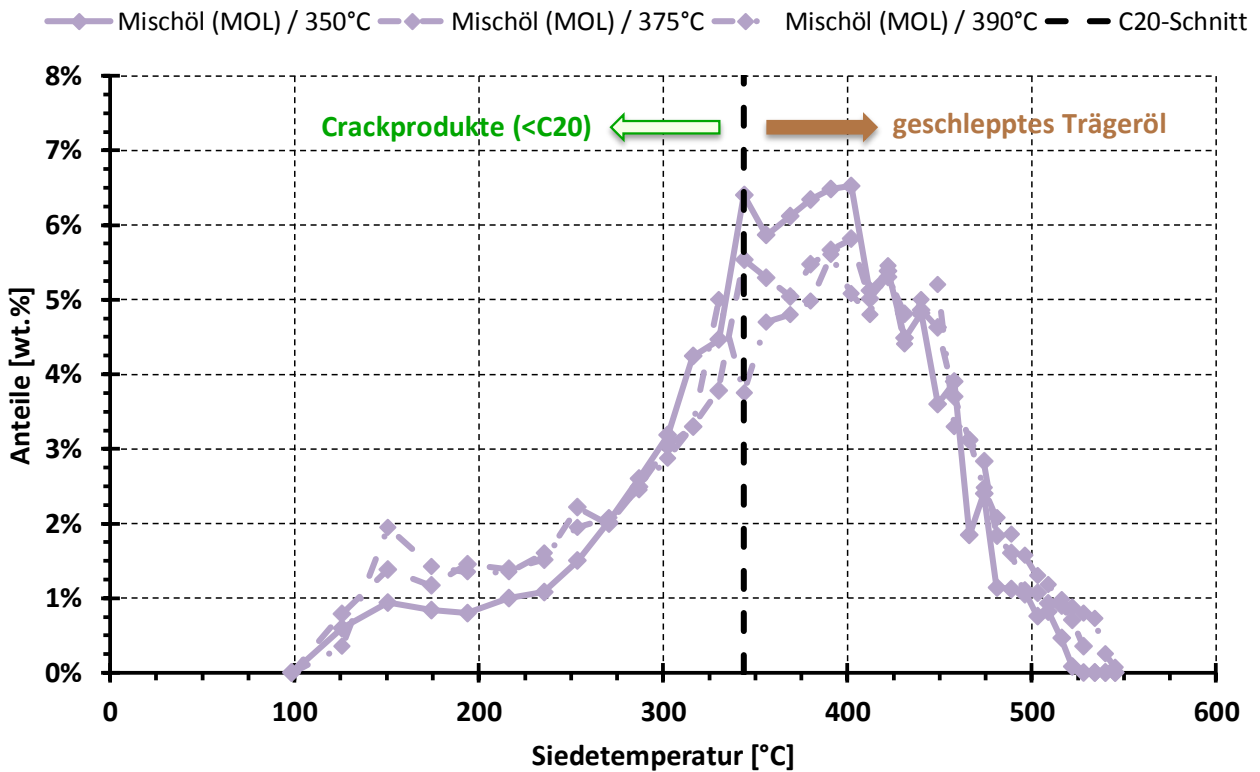


Abbildung 4.39: Verteilungsfunktion der Mischölfraktion - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die Elementarzusammensetzung der Mischölprodukte bei den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zeigt Tabelle 4.10. Im Zuge einer RT-Steigerung sinkt der Kohlenstoffgehalt und der Sauerstoffgehalt steigt. Dies hat eine geringfügige Reduktion des Heizwertes zur Folge.

Tabelle 4.10: Elementarzusammensetzung der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Kohlenstoff	[wt.%]	85,3	84,9	84,3
Wasserstoff	[wt.%]	12,3	12,3	12,1
Stickstoff	[wt.%]	0,4	0,4	0,5
Sauerstoff	[wt.%]	2,0	2,4	3,2
Heizwert	[MJ/kg]	41,1	40,9	40,4

Die Siedeverläufe der flüssigen Edukte und Produkte, ermittelt durch SimDis-Analysen, sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Nur die Betrachtung der Siedelinie (SL) der Mischölprodukte lässt die Vermutung zu, dass die Steigerung der RT eine unwesentliche Verschiebung der SL zu höhersiedenden Molekülen bedingt. Die RT scheint jedoch keinen Einfluss auf den Siedeverlauf des gebrauchten Trägeröles zu haben. Die SL des gebrauchten Trägeröls ist nur geringfügig versetzt zum ungebrauchtem, frischen Vakuumgasöl (TOL1) und wird deshalb augenscheinlich nur vom eingesetzten Trägeröl beeinflusst.

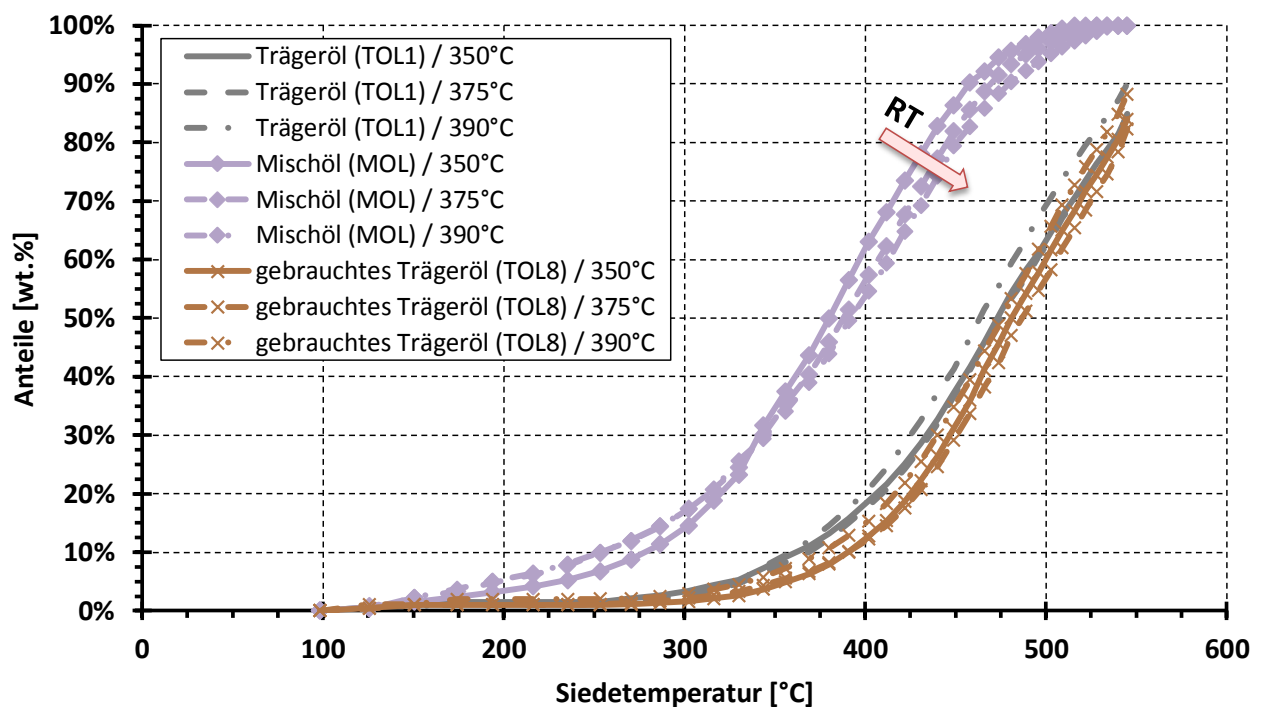


Abbildung 4.40: Siedeverläufe der flüssigen Edukte und Produkte (SimDis-Analysen) - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die Verteilungsfunktionen der gaschromatographischen Analysen von Trägeröl, Mischöl und gebrauchtem Trägeröl zeigt Abbildung 4.41. Die unwesentliche Verschiebung hin zu höheren Siedetemperaturen vom gebrauchten Trägeröl im Vergleich zum Trägeröledukt wird durch diese Darstellung verdeutlicht.

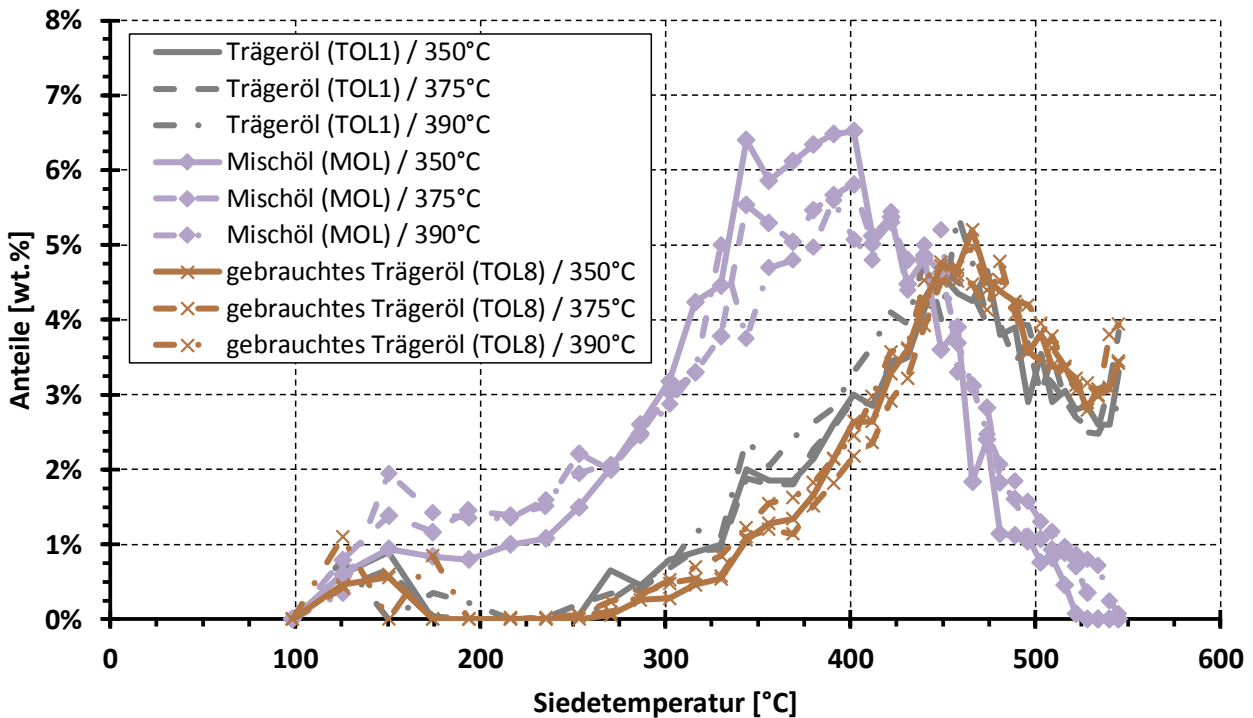


Abbildung 4.41: Simulierte Destillation der flüssigen Produkte und Edukte - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die Dichten der Mischöl- und Pyrolysefraktionen bei den untersuchten Temperaturen sind in Tabelle 4.11 angeführt. Die nahezu identen Werte der Fraktionen untereinander spiegelt die Ähnlichkeit der Elementarzusammensetzungen (Tabelle 4.8 und Tabelle 4.10) wieder.

Tabelle 4.11: Dichte der Mischöl- und Pyrolyseölfraktion - Temperaturabhängigkeit der FPP

Reaktionstemp.	Mischöl	Pyrolyseöl
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @20°C	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @20°C
350°C	0,900	1,082
375°C	0,901	1,077
390°C	0,896	1,088

Tabelle 4.12 gibt die Elementaranalysen des gebrauchten Trägeröles bei den gewählten Reaktionstemperaturen wieder. Daraus ist ersichtlich, wie bereits bei den Beobachtungen bzgl. der Sieverläufe angedeutet, dass die RT keinen Einfluss auf die Elementarzusammensetzung hat. Der biogene Kohlenstoffgehalt ist ferner mit zirka 2% über den betrachteten Reaktionstemperaturbereich nahezu konstant.

Tabelle 4.12: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Kohlenstoff	[wt.%]	86,2	86,6	86,3
Wasserstoff	[wt.%]	12,2	12,1	11,8
Stickstoff	[wt.%]	0,5	0,5	0,6
Sauerstoff	[wt.%]	1,2	0,9	1,3
Heizwert	[MJ/kg]	41,4	41,4	41,0
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	1,7	2,1	1,7

#### 4.6.3.5 Feste Rückstände

Wie in Abbildung 4.32 dargestellt, verbleibt bei der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz je nach Reaktionstemperatur bis zur Hälfte des biogenen Kohlenstoffes in der extrahierten Pyrolysekohle. Dementsprechend ist die Pyrolysekohle, als fester Rückstand der FPP, ein wichtiges, nicht vernachlässigbares Reaktionsprodukt. Neben der absoluten Reduktion an extrahierter Pyrolysekohle nimmt die prozentuelle Zusammensetzung zugunsten von gebrauchtem Trägeröl, wie in Abbildung 4.42 dargelegt, mit steigender Reaktionstemperatur zu. Das gebrauchte Trägeröl stellt einen wichtigen Rohstoff dar und sollte für ein erfolgreiches Scale-Up der Technologie möglichst vollständig vom festen Rückstand, der extrahierten Pyrolysekohle, abgetrennt werden um einer weiteren Verwendung zugeführt werden zu können.

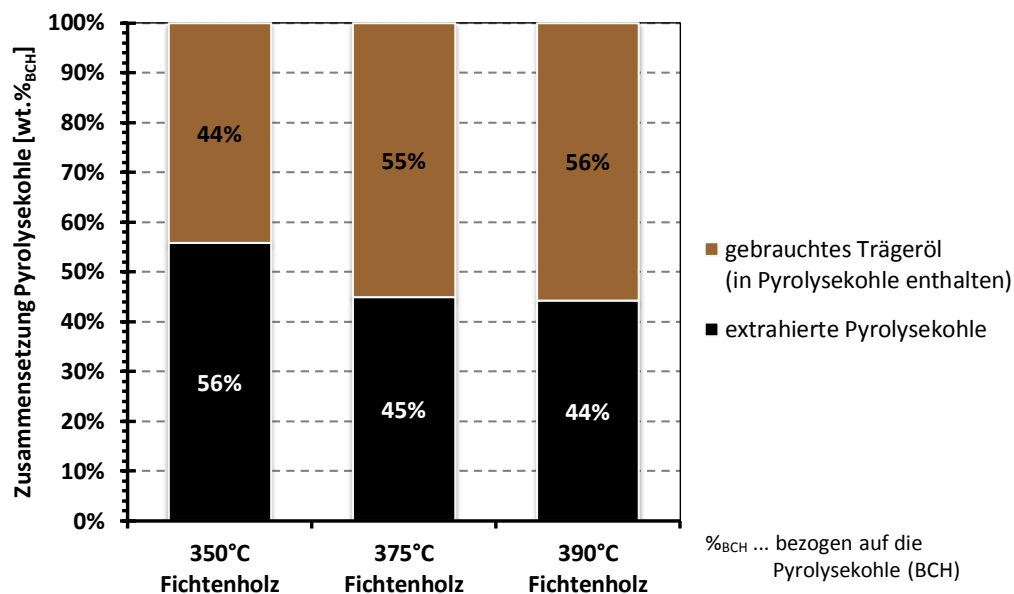


Abbildung 4.42: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP

Die Elementaranalysen der extrahierten Pyrolysekohlen sind graphisch in Abbildung 4.43 und tabellarisch in Tabelle 4.13 angeführt. Mit zunehmender RT erhöht sich der Kohlenstoffgehalt zu Lasten des Sauerstoffgehaltes. Ferner wurde eine nahezu lineare Abnahme des biogenen Kohlenstoffgehaltes beim festen FPP-Rückstand beobachtet.

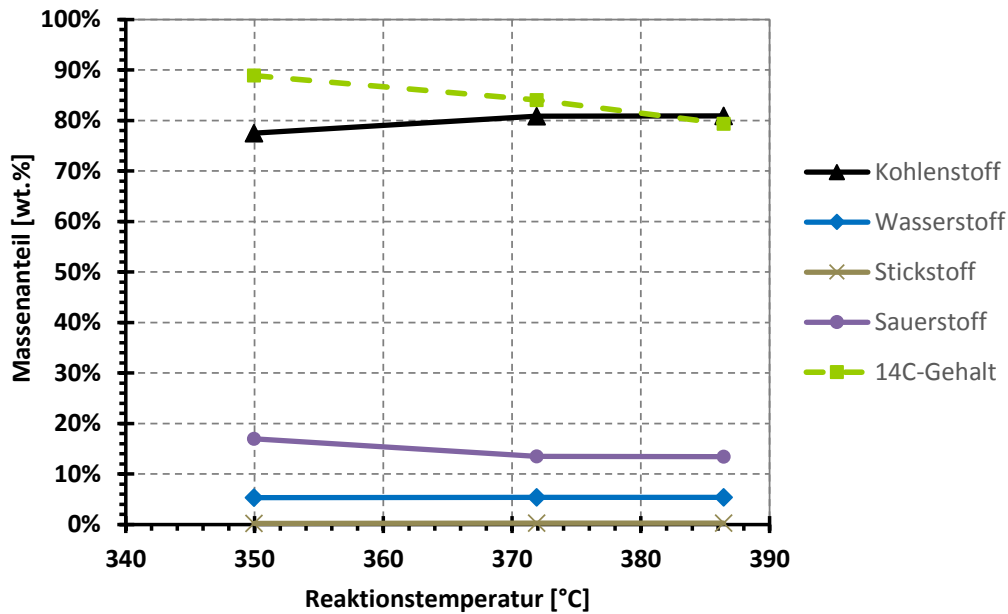


Abbildung 4.43: Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP

Tabelle 4.13: Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Kohlenstoff	[wt.%]	77,5	80,9	80,9
Wasserstoff	[wt.%]	5,3	5,4	5,4
Stickstoff	[wt.%]	0,2	0,3	0,3
Sauerstoff	[wt.%]	16,9	13,5	13,4
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	88,9	84,1	79,4

#### 4.6.3.6 Nicht kondensierbare Gase

Die Gaszusammensetzung der bei 20°C nicht kondensierbarer Gase ändert sich mit der Reaktionstemperatur wie in Abbildung 4.44 dargestellt. Während der Anteil an Kohlenmonoxid über den untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt, verringert sich der Kohlendioxidgehalt und der Methangehalt nimmt zu.



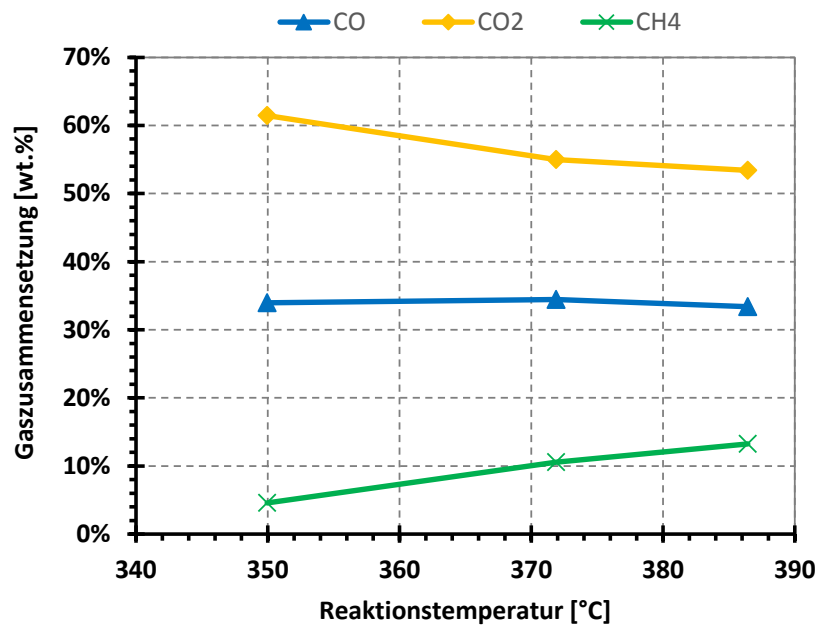


Abbildung 4.44: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Temperaturabhängigkeit der FPP

#### 4.6.3.7 Energiebilanz

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist mit einem steigenden Energiebedarf verbunden, dieser ist fast ausschließlich auf den Mehraufwand bzgl. Heizleistung zurückzuführen. Der annäherungsweise lineare Energiebedarfsanstieg für die elektrische Wärmeerbringer ins System, die Reaktorheizstäbe, die Reaktoraußenmantelheizung und des elektrischen Wärmetauschers (W50900) ist in Abbildung 4.45 und Tabelle 4.14 ersichtlich. Demnach steigt der Leistungsbedarf von 71 kW bei 350°C auf 105 kW bei etwa 390°C. Der Anteil der Heizleistung an der gesamten Leistungsaufnahme erhöht sich von 57% bei 350°C auf 66% bei 390°C.

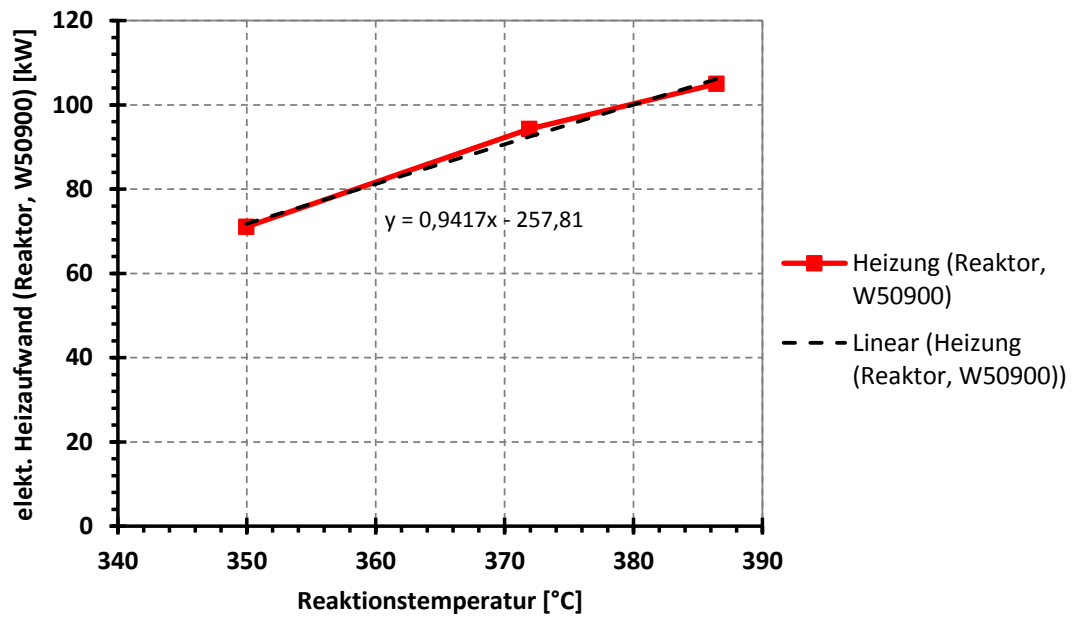


Abbildung 4.45: Elektrische Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP

Tabelle 4.14: Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP

		350°C	375°C	390°C
Heizung (Reaktor, W50900)	[kW]	71,0	94,3	105,0

## INHALT

Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Flüssigphasenpyrolyse; Versuche mit Fichtenholz bei Reaktionstemperaturen von 350°C, 375°C und 390°C.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Bildung von flüssigen FPP-Produkten, bei gleichzeitiger Abnahme an festen Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle), zu
- sowohl die Bildung von Kohlenwasserstoffen als auch die Abnahme an festen Rückständen folgen linearen Gesetzmäßigkeiten
- die Bildung sämtlicher Treibstofffraktionen wird durch einen Reaktionstemperaturanstieg begünstigt
- bereits ab FPP-Temperaturen von 375°C wird etwa ein Fünftel des Fichtenholzes in Treibstoffprodukte überführt, wobei die Dieselausbeute überproportional ansteigt
- in Bezug auf die Trägerölumsetzung führt die FPP von Fichtenholz zu höheren Crackanteilen im unteren Reaktionstemperaturbereich und bedingt niedrigere Anteile an geschleppten Trägerölen im höheren Temperatursegment
- die Reaktionstemperatur hat keinen Einfluss auf das Siedeverhalten und den  $^{14}\text{C}$ -Gehalt des gebrauchten Trägeröls. Der biogene Kohlenstoffgehalt des gebrauchten Trägeröls ist mit 2% nahezu konstant über den betrachteten Reaktionstemperaturbereich
- im untersuchten Temperaturbereich setzt sich das Pyrolyseöl stets zu gleichen Teilen aus CHO-Produkten und Reaktionswasser zusammen
- mit steigender Reaktionstemperatur ändert sich die Zusammensetzung der Pyrolysekohle. Der Anteil von gebrauchten Trägeröl nimmt zu
- bei Reaktionstemperaturzunahme wird eine nahezu lineare Abnahme des biogenen Kohlenstoffgehaltes bei der extrahierten Pyrolysekohle beobachtet
- die Zusammensetzung der bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren Gase ändert sich mit der Reaktionstemperatur. Mit zunehmender Reaktionstemperatur verringert sich der Kohlendioxidgehalt und der Methangehalt nimmt zu
- Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist mit einem steigenden Energiebedarf verbunden, dieser ist fast ausschließlich auf den Mehraufwand der Heizleistung zurückzuführen
- Der Gesamtleistungsbedarf der Pilotanlage bei Betrieb ohne Destillation steigt von 71 kW bei 350°C auf 105 kW bei etwa 390°C

## KERNAUSSAGE

Die Reaktionstemperatur hat einen großen Einfluss auf die Bildung der FPP-Produkte. Die Bildung von flüssigen FPP-Produkten geht mit einer Abnahme an festen Rückstand einher.

### 4.6.4 Einfluss der Trägerölrückführung

Dieses Kapitel behandelt inwieweit die Rücklaufquote des gebrauchten Wärmeträgeröles einen ebenso großen Einfluss, wie die Reaktionstemperatur, auf die Ausbeute an Reaktionsprodukten hat. Etliche Versuchsreihen wurden durchgeführt, um den Effekt der Trägerölrückführung zu untersuchen. Als minimal betreibbare Rücklaufquote wurde dabei ein Verhältnis von Vakuumbgasöl zu trockener Biomasse ( $VGO/BM_{atro}$ ) von 2,5 eruiert. Die Parameter der näher betrachteten Versuche sind in Tabelle 4.15 angeführt. Es wurden Versuche mit gleichen Versuchsparmeter bezüglich Biomasse (Fichtenholz), Biomasseinput (60 kg/h), Trägeröl (Vakuumbgasöl), Reaktionstemperatur (375°C), Gasweg (direkt) und Destillationsbetrieb gegenübergestellt.

Tabelle 4.15: Versuchsübersicht für die Analyse der Rücklaufquote

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	$VGO/BM_{micro}$
H05	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	5,8
H10	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	3,2
H08	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	4,8
H19	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	5,2
H20	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	2,6

#### 4.6.4.1 Massenbilanz

Der Einfluss der Trägerölrückführung auf die Massenbilanz der FPP ist in Abbildung 4.46 abgebildet. Der gesteigerte Einsatz von Trägeröl, bzw. ein höheres Verhältnis von Trägeröl zu Biomasse ( $VGO/BM_{atro}$ ), bedingt den prozentuellen Rückgang der weiteren Fraktionen. Zwischen einem Trägeröl zu Biomasseverhältnis von 2,6 zu einem Verhältnis von 5,8 wurde eine 20%ige Anteilssteigerung an gebrauchtem Trägeröl verzeichnet.

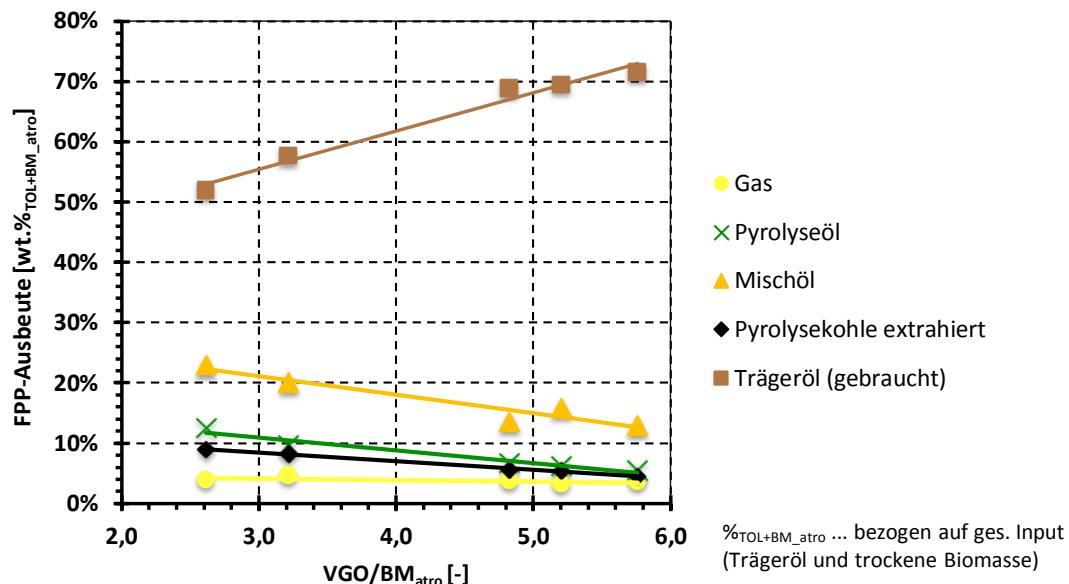
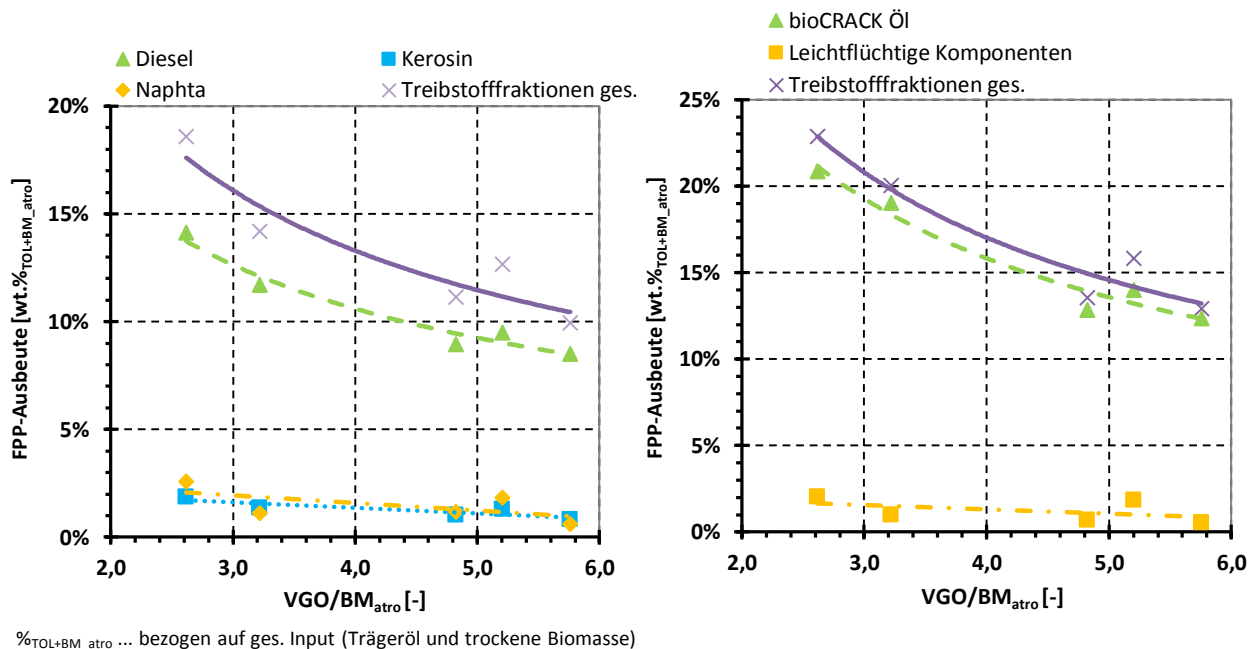


Abbildung 4.46: Massenbilanz - Einfluss der Trägerölrückführung

Die Reduzierung des Wärmeträgerölinputs bzw. des VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisses gewährleistet eine anteilmäßig höhere Ausbeute an Treibstofffraktionen. Sowohl die theoretischen Ausbeuten, ermittelt durch SimDis-Analysen (Abbildung 4.47 - links), als auch die im Pilotanlagenbetrieb durch Destillation realisierten, praktischen FPP-Ausbeuten (Abbildung 4.47 - rechts) weisen einen prozentuell höheren Umsatz bei niedrigeren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen auf. Die Treibstoffausbeute erhöht sich innerhalb der betrachteten Rücklaufquoten (2,6 bis 5,8) um nahezu 10%-Punkte.



%TOL+BM<sub>atro</sub> ... bezogen auf ges. Input (Trägeröl und trockene Biomasse)

Abbildung 4.47: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss der Trägerölrückführung (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten)

#### 4.6.4.2 <sup>14</sup>C- basierte Massenbilanz

Der Transfer des biogenen Kohlenstoffes ist in Abbildung 4.48 angeführt. Abgesehen von der zunehmenden Überführung des biogenen Kohlenstoffes in das gebrauchte Trägeröl bei höheren Trägerölrücklaufquoten sind durch diese Darstellung keine eindeutigen Tendenzen ableitbar.

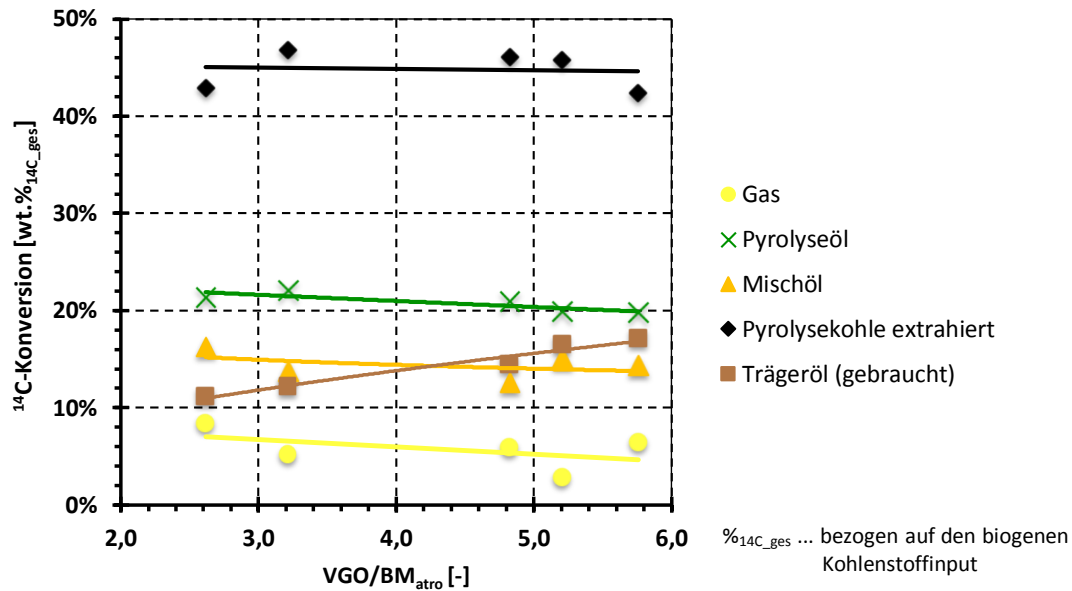


Abbildung 4.48:  $^{14}\text{C}$ -Transfer - Einfluss der Trägerölrückführung

Die Betrachtung des biogenen Kohlenstofftransfers in die Treibstofffraktionen bei Variation der Trägerölrückführung, dargestellt in Abbildung 4.49, zeigt aufgrund der Streuung der Mess- bzw. Analysewerte keine ausgeprägte Abhängigkeit der Transferraten vom VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis. Besonders auffällig ist jedoch die gute Übereinstimmung von praktischen zu theoretischen Umsatz des biogenen Kohlenstoffes in die Treibstofffraktionen.

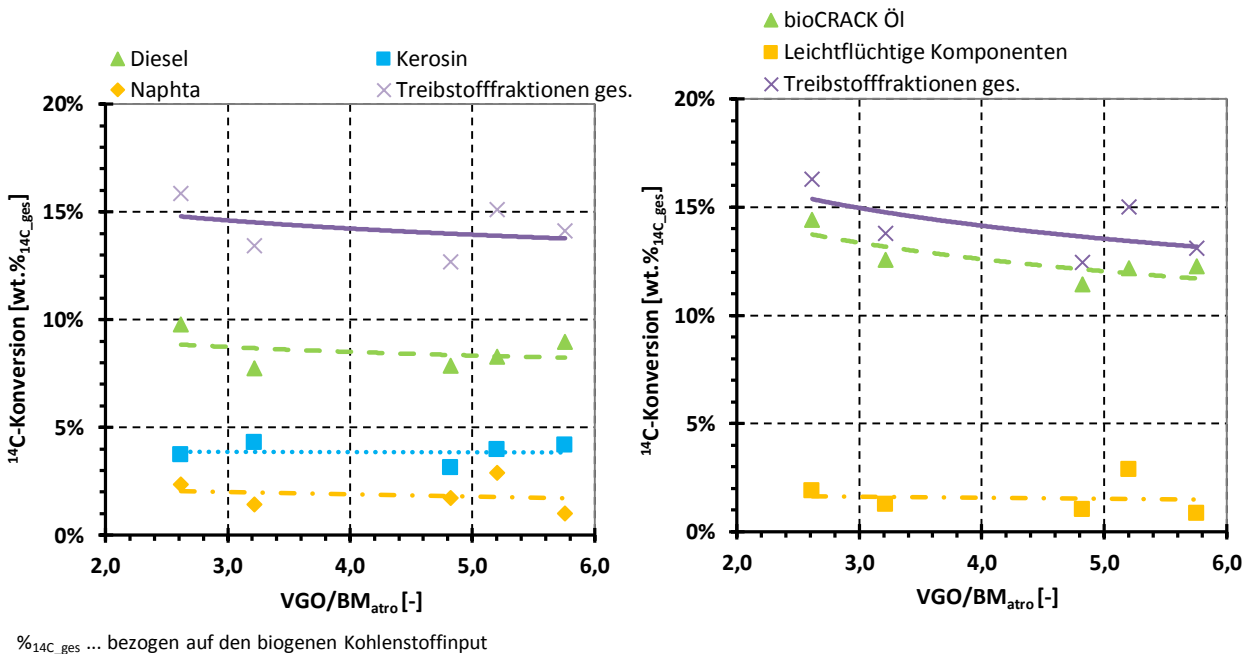


Abbildung 4.49:  $^{14}\text{C}$ -Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss der Trägerölrückführung (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Aufgrund der wenig aufschlussreichen Erkenntnisse bezüglich des biogenen Kohlenstofftransfers der vorangegangenen Diagrammen wurde darüber hinaus die in Abbildung 4.50 (links) gezeigte Umsetzung des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe (ges. Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) eingeführt. Demzufolge erhöht sich mit steigendem Trägeröl/Biomasse-Verhältnis die Übertragung in Kohlenwasserstoffe. Der zusätzliche Wärmeträgerölbedarf steht jedoch in keinem Verhältnis zur verbesserten Umsatzsteigerung. Der rechte Graph von Abbildung 4.50 gibt die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration des gebrauchten Trägeröles wieder und zeigt den gegenläufigen Trend. Bei niedrigeren TOL-Rücklaufquoten, d.h. höheren  $\text{VGO}/\text{BM}_{\text{atro}}$ -Verhältnissen, nimmt die biogene Kohlenstoffkonzentration ab.

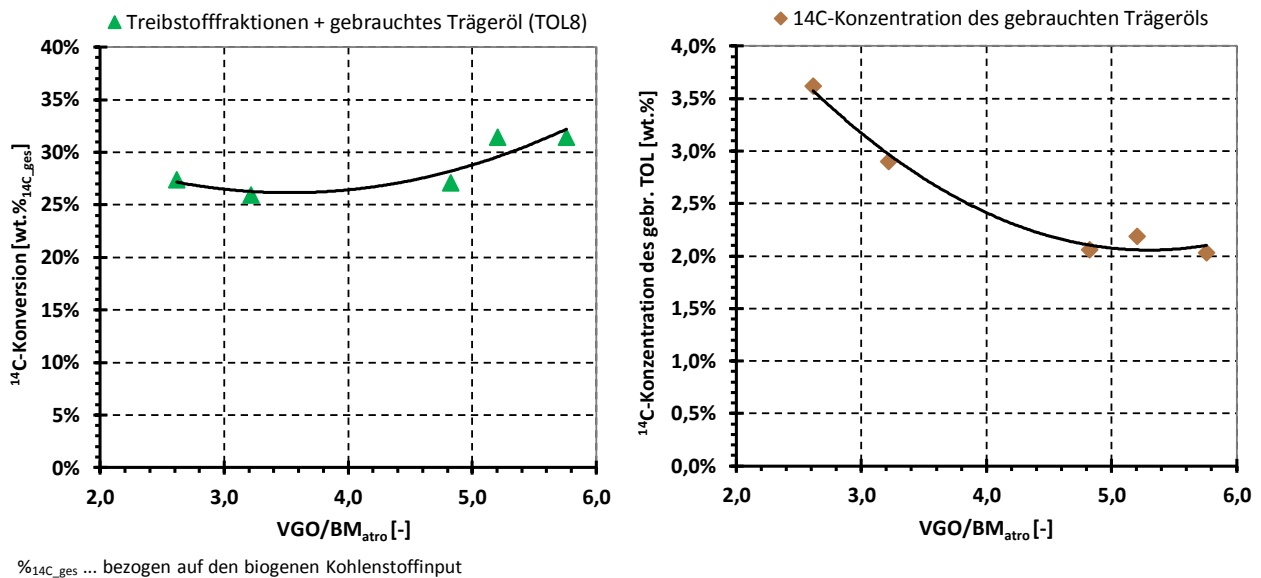


Abbildung 4.50:  $^{14}\text{C}$ -Transfer - Einfluss der Trägerölrückführung (linke Darstellung: Umsetzung des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe, rechte Darstellung:  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationsverlauf des gebrauchten Trägeröls)

#### 4.6.4.3 $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz

Die auf den Transfer des biogenen Kohlenstoffes basierende Fraktionsbilanz ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Diese macht einen geringen Einfluss der Trägerölrückführung auf die entstehenden biogenen Produkte erkennbar. Ein geringfügiger Anstieg an Kohlenwasserstofffraktionen mit steigendem Trägeröl zu Biomasseverhältnis steht einem leichten Abfall an flüssigen CHO-Produkten und gasmäßigen Produkten gegenüber.

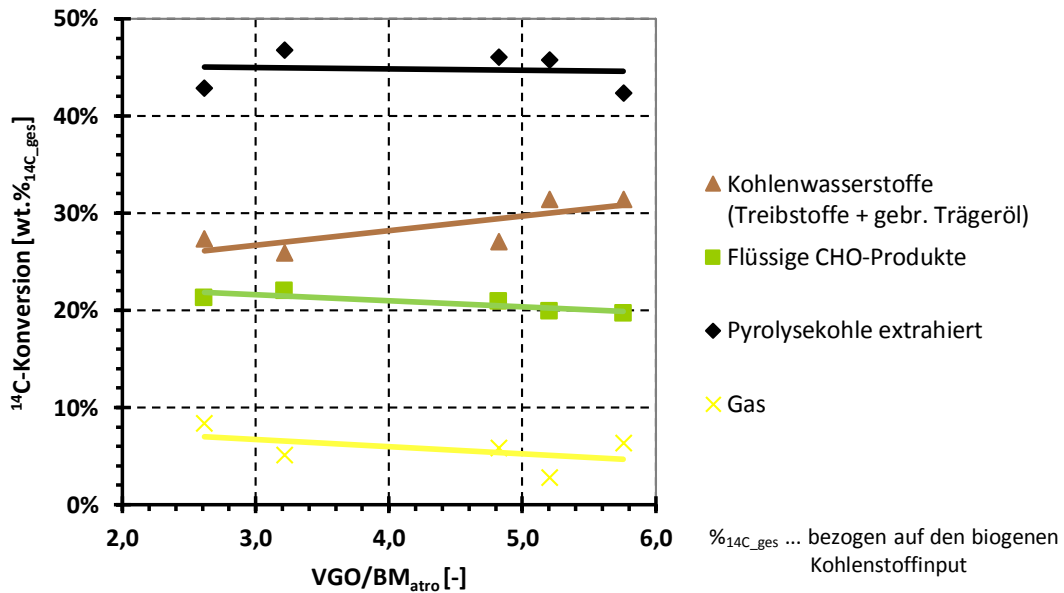
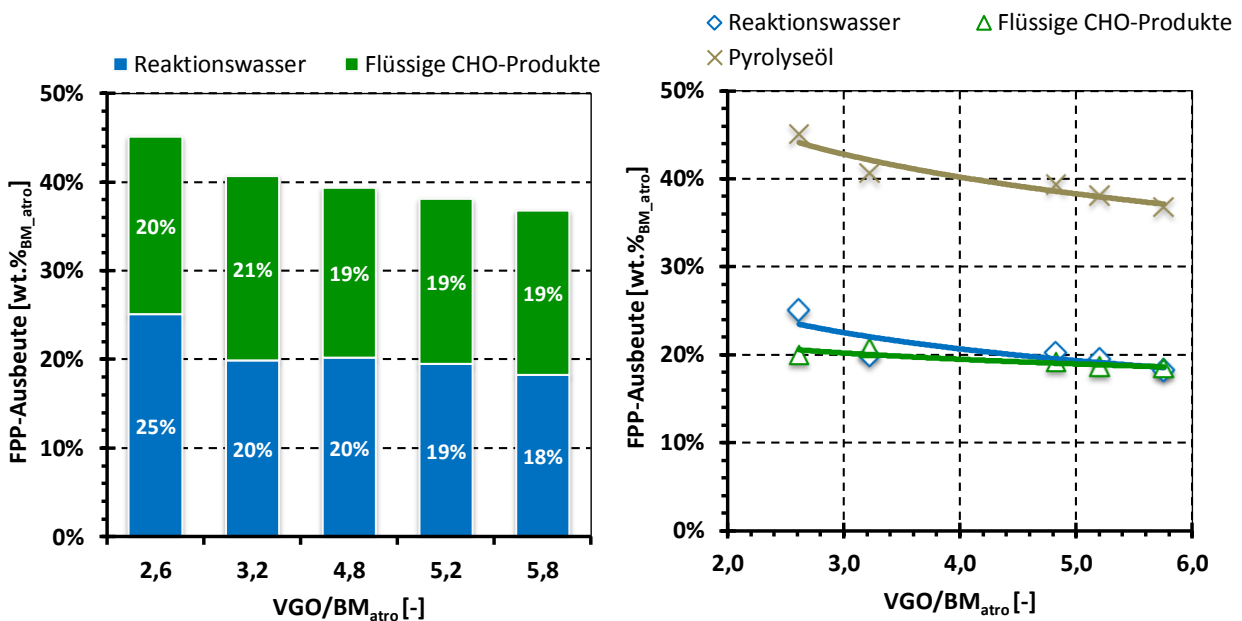


Abbildung 4.51:  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz - Einfluss der Trägerölrückführung

#### 4.6.4.4 Flüssige Produkte

Die Ausbeute von Pyrolyseöl, respektive flüssigen CHO-Produkten und Reaktionswasser, bei der Flüssigphasenpyrolyse in Abhängigkeit der Wärmeträgerölrückführung stellt Abbildung 4.52 dar. Aus den Trendverläufen ist ersichtlich, dass die Abnahme an Pyrolyseöl vorwiegend auf den leicht abnehmenden Verlauf des Reaktionswassers mit steigendem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis zurückzuführen ist.



% $_{\text{BM\_atro}}$  ... bezogen auf die Trockensubstanz der Biomasse

Abbildung 4.52: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Einfluss der Trägerölrückführung



Die Elementaranalysen des Pyrolyseöls bei Variation der Rücklaufquote sind graphisch in Abbildung 4.53 und tabellarisch in Tabelle 4.16 angeführt. Wie bereits bei den Versuchsreihen bezüglich Einfluss der Temperatur (Kapitel 4.6.3) variiert der Wassergehalt um 50%. Die Elementarzusammensetzungen unterscheiden sich ebenfalls nur unwesentlich voneinander. Demnach ist die Pyrolyseölszusammensetzung unabhängig von der Trägerölrückführung.

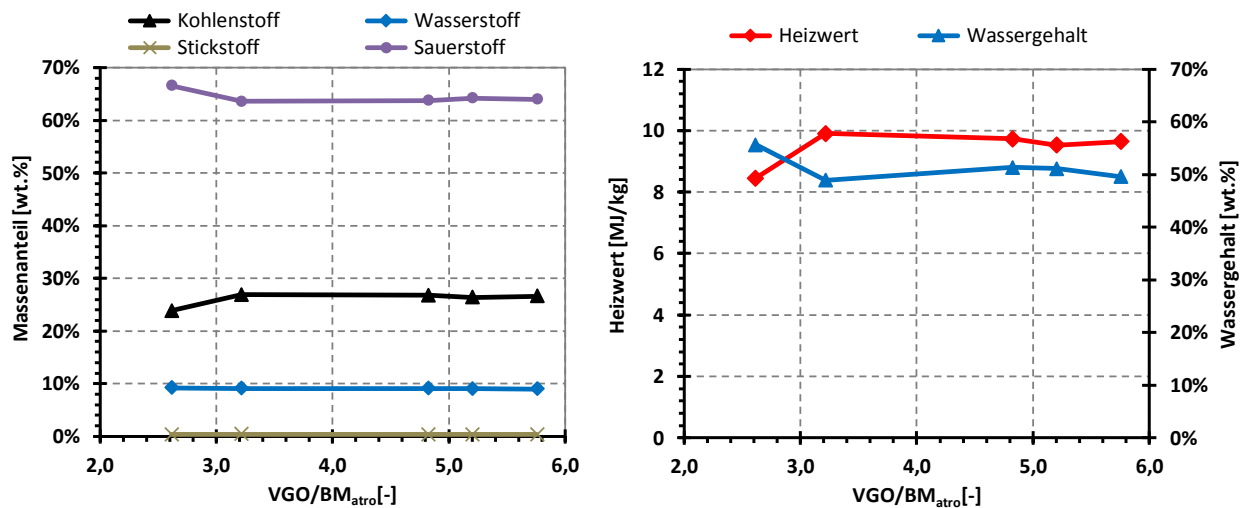


Abbildung 4.53: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss der Trägerölrückführung

Tabelle 4.16: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss der Trägerölrückführung

		VGO/BM <sub>atro</sub>				
		2,6	3,2	4,8	5,2	5,8
Kohlenstoff	[wt.%]	23,9	26,9	26,8	26,4	26,6
Wasserstoff	[wt.%]	9,2	9,1	9,1	9,0	9,0
Stickstoff	[wt.%]	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Sauerstoff	[wt.%]	66,6	63,6	63,8	64,2	64,0
Heizwert	[MJ/kg]	8,5	9,9	9,7	9,5	9,6
Wassergehalt	[wt.%]	55,6	48,9	51,3	51,1	49,6

Die Elementarzusammensetzungen und die daraus abgeleiteten Heizwerte der flüssigen CHO-Produkte bei unterschiedlichen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen sind in Abbildung 4.54 dargestellt. Es wurde keine Abhängigkeit von der Rücklaufquote beobachtet.

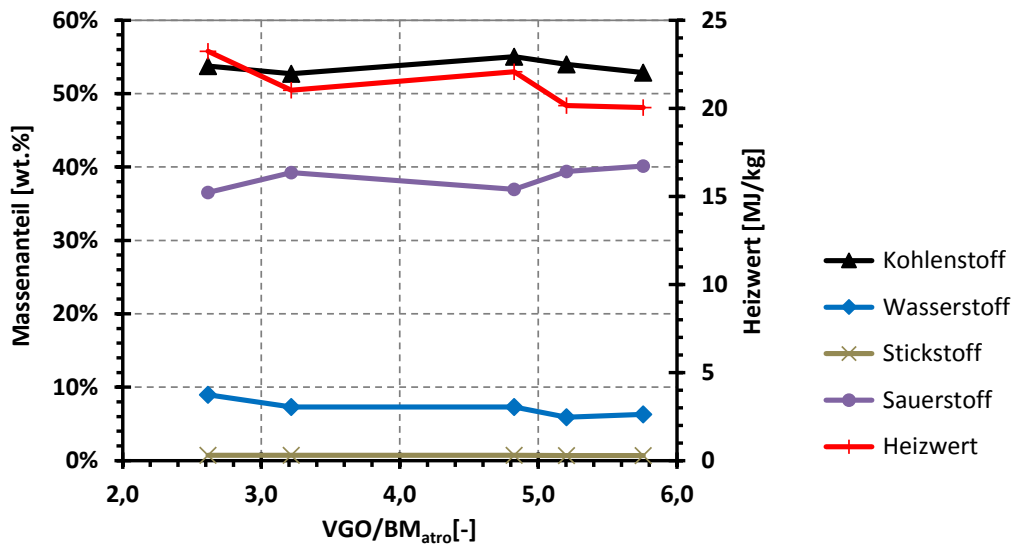
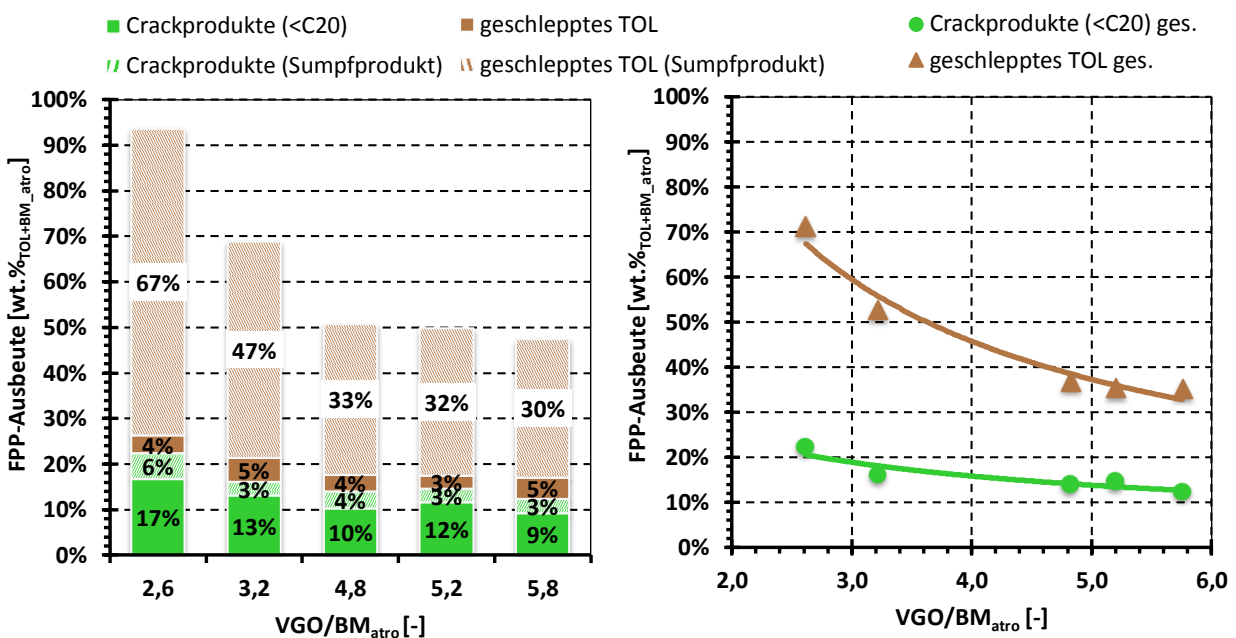


Abbildung 4.54: Elementarzusammensetzung der flüssigen CHO-Produkte - Einfluss der Trägerölrückführung

Die Auswirkung der Rücklaufquotenveränderung auf die gecrackten und geschleppten Trägerölanteile zeigt Abbildung 4.55. Der Vergleich mit den im vorigem Kapitel (Kapitel 4.6.3) beschriebenen Versuchsreihen ohne Destillationsbetrieb belegt, dass durch den Destillationsbetrieb und der damit verbundenen vollständigen Rückführung des Sumpfproduktes deutlich höhere Crackraten erreicht werden können. Das Verhältnis von gecracktem zu geschlepptem Trägeröl fällt eindeutig zugunsten der Crackprodukte aus. Demzufolge steigt durch den Destillationsbetrieb die Gesamteffizienz der Pilotanlage. Niedrige Verhältnisse von Trägeröl zu Biomasse führen zu einem prozentuell höheren Output an Mischöl. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass sowohl die Anteile an Crackprodukten, als auch die geschleppten Trägerölanteile bei niedrigeren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen, höher sind. Das Verhältnis von Crackprodukten zu geschleppten Trägeröl steigert sich zugunsten der Crackprodukte.



%<sub>TOL+BM\_atro</sub> ... bezogen auf ges. Input (Trägeröl und trockene Biomasse)

Abbildung 4.55: Ausbeute und Zusammensetzung der Mischölfraktion - Einfluss der Trägerölrückführung



Tabelle 4.18 gibt die Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls wieder. Die elementare Zusammensetzung zeigt keine großen Unterschiede. Lediglich der <sup>14</sup>C-Gehalt nimmt mit steigender Wärmeträgerölrückführung, wie in Abbildung 4.50 dargestellt, zu.

Tabelle 4.18: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Einfluss der Trägerölrückführung

		VGO/BM <sub>atro</sub>				
		2,6	3,2	4,8	5,2	5,8
Kohlenstoff	[wt.%]	86,8	85,7	86,7	86,6	86,4
Wasserstoff	[wt.%]	11,4	11,5	11,9	11,9	11,3
Stickstoff	[wt.%]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Sauerstoff	[wt.%]	1,3	2,3	0,9	1,1	1,8
Heizwert	[MJ/kg]	40,8	40,4	41,3	41,2	40,6
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	3,6	2,9	2,1	2,2	2,0

#### 4.6.4.5 Feste Rückstände

Die Zusammensetzung der Pyrolysekohle, dargestellt in Abbildung 4.57, ändert sich bei Variation der Trägerölrücklaufquote nicht. Über den gesamten VGO/BM<sub>atro</sub>-Bereich setzt sich die Pyrolysekohle zu gleichen Teilen aus festem Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) und gebrauchtem Trägeröl zusammen.

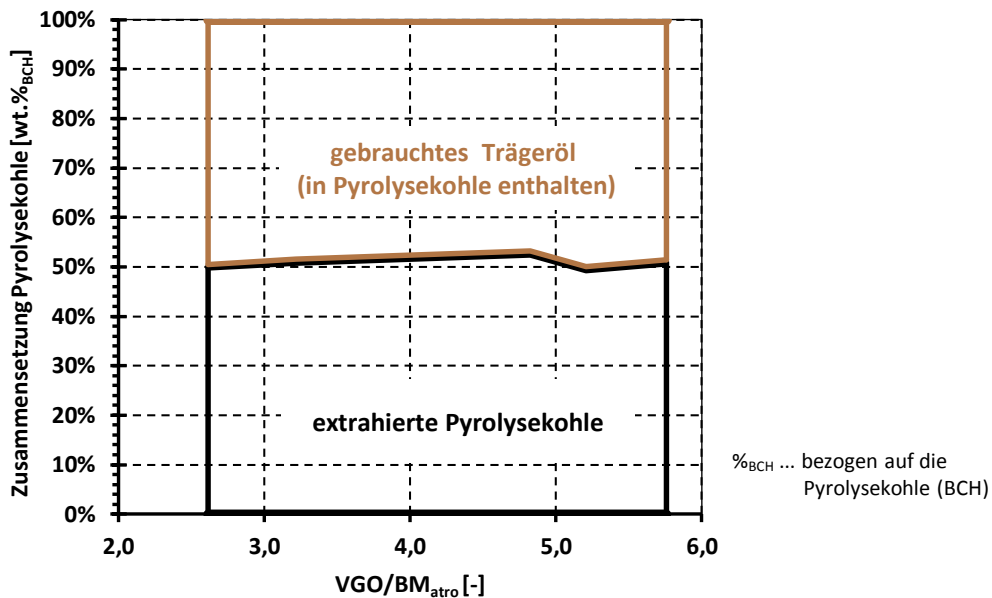


Abbildung 4.57: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung

Die Elementarzusammensetzungen der extrahierten Pyrolysekohle bei unterschiedlichen Trägeröl zu Biomasseverhältnissen sind in Abbildung 4.58 und Tabelle 4.19 angeführt. Während sich der Kohlenstoffanteil und somit der Heizwert geringfügig mit zunehmendem Trägerölinput verringert, steigt der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt leicht an.

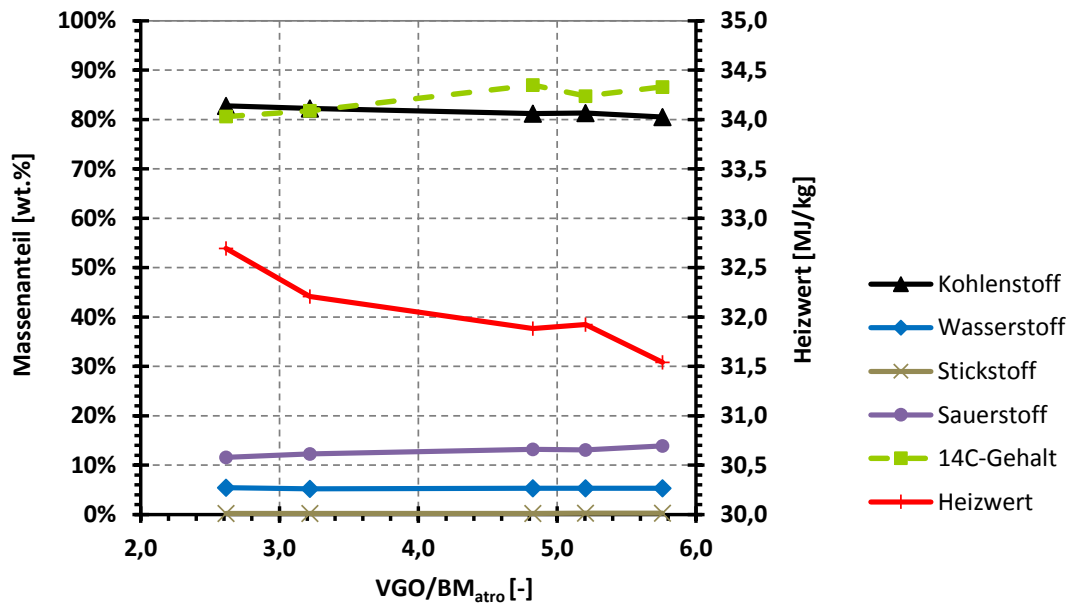


Abbildung 4.58: Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung

Tabelle 4.19: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung

		VGO/BM <sub>atro</sub>				
		2,6	3,2	4,8	5,2	5,8
Kohlenstoff	[wt.%]	82,8	82,3	81,2	81,3	80,5
Wasserstoff	[wt.%]	5,4	5,2	5,3	5,3	5,3
Stickstoff	[wt.%]	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Sauerstoff	[wt.%]	11,6	12,3	13,2	13,1	13,9
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	80,6	81,8	87,0	84,8	86,6
Heizwert	[MJ/kg]	32,7	32,2	31,9	31,9	31,5

#### 4.6.4.6 Nicht kondensierbare Gase

Die Veränderung der bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren Gase aufgrund der Trägerölrückführung ist in Abbildung 4.59 dargestellt. Die Abweichungen im untersuchten Rücklaufquotenbereich sind durch Mess- und Auswertungsungenauigkeiten erklärbar.

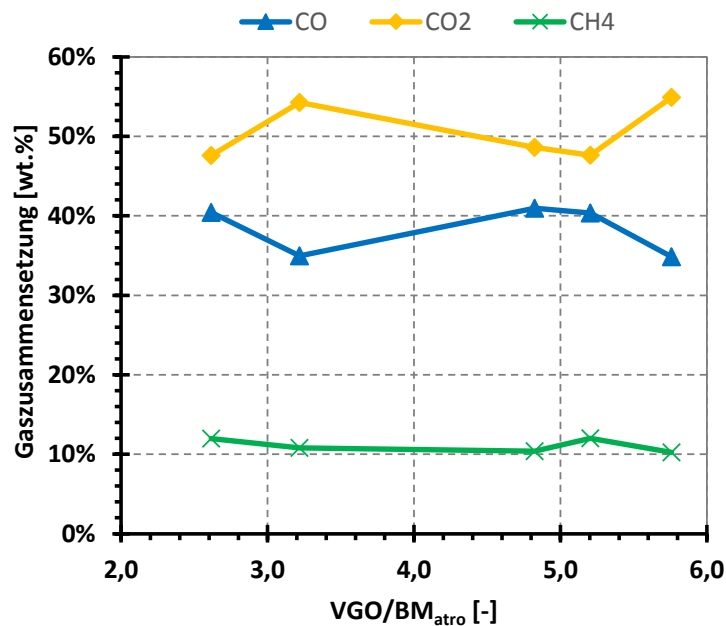


Abbildung 4.59: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss der Trägerölrückführung

#### 4.6.4.7 Energiebilanz

Der Leistungsbedarf der Pilotanlage bei verschiedenen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen ist in Abbildung 4.60 und Tabelle 4.20 ersichtlich. Zusätzlich zum gesamten Leistungsbedarf ist die Leistungsaufnahme der elektrischen Wärmebereitsteller (Reaktorheizung, elektrischer Wärmetauscher) gesondert angeführt. Grundsätzlich sollte angenommen werden, dass durch vermehrten Trägerölinput ein höherer Leistungsbedarf nötig ist. Das gebrauchte Trägeröl (TOL8) muss jedoch auf ein ähnliches Temperaturniveau wie das frische Vakuumgasöl (TOL1) abgekühlt werden, bevor es in den Dekanter befördert wird um dessen Temperaturbeschränkung einzuhalten (siehe Abbildung 4.1). Deshalb haben das frische und das rückgeführte Trägeröl etwa dasselbe Temperaturniveau und die Leistungsaufnahmen gleichen sich weitestgehend aus.

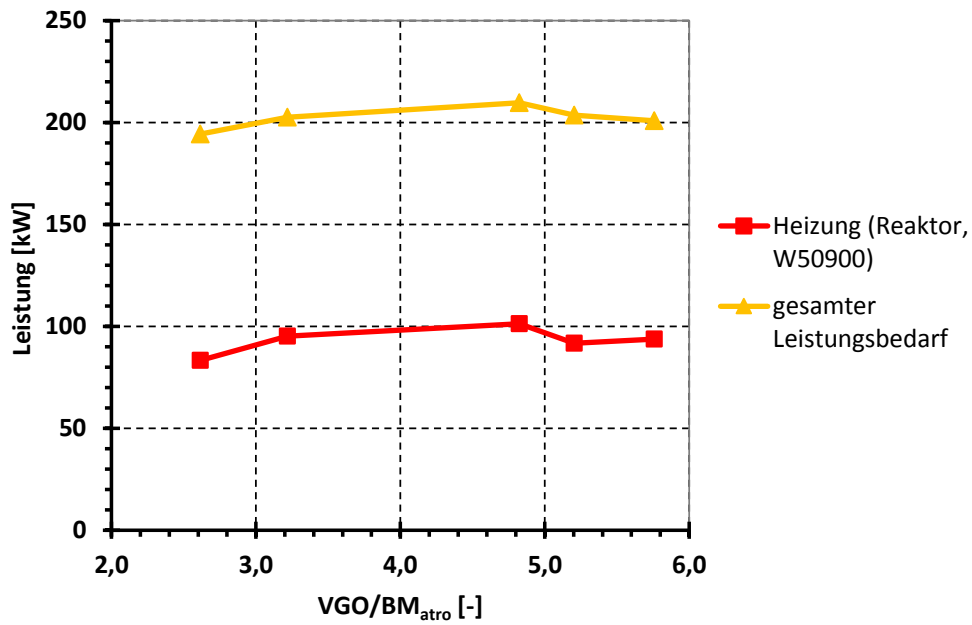


Abbildung 4.60: Leistungsaufnahme - Einfluss der Trägerölrückführung

Tabelle 4.20: Leistungsaufnahme - Einfluss der Trägerölrückführung

		VGO/BM <sub>atro</sub>				
		2,6	3,2	4,8	5,2	5,8
gesamter Leistungsbedarf	[kW]	194,3	202,6	209,8	203,7	201,0
Heizung (Reaktor, W50900)	[kW]	83,4	95,3	101,3	91,8	93,8

INHALT

Effekt der Rücklaufquote des gebrauchten Wärmeträgeröles auf die Ausbeute an Reaktionsprodukten.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- als minimal betreibbare Rücklaufquote wurde ein Verhältnis von Vakuumbgasöl zu trockener Biomasse ( $VGO/BM_{atro}$ ) von 2,5 eruiert
- niedrigere  $VGO/BM_{atro}$ -Verhältnisse führen, durch die erhöhte Zirkulation des gebrauchten Trägeröls, zu einer höheren Umsatzrate des Vakuumbgasöles und demzufolge zu einer anteilmäßig höheren Ausbeute an Treibstofffraktionen
- innerhalb der betrachteten Rücklaufquoten (2,6 bis 5,8) erhöht sich die Gesamttreibstoffausbeute um nahezu 10%-Punkte (beinahe Verdoppelung der Ausbeute)
- bei der Überführung des biogenen Kohlenstoffes in Treibstofffraktionen stimmen die im Versuchsbetrieb ermittelten Ausbeuten sehr gut mit den durch simulierte Destillation bestimmten Ausbeuten überein
- mit steigendem Trägeröl zu Biomasseverhältnis erhöht sich die Übertragung des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl). Der zusätzliche Wärmeträgerölbedarf steht jedoch in keinem Verhältnis zur verbesserten Umsatzsteigerung
- generell werden durch den Destillationsbetrieb und der damit verbundenen Sumpfproduktrückführung deutlich höhere Crackraten des Trägeröls erreicht. Die Gesamteffizienz der Anlage steigt dadurch
- eine TOL-Rücklaufquotenänderung hat keine wesentliche Auswirkung auf die Zusammensetzungen von Pyrolyseöl, undestillierte Rohstoffe (MOL), Pyrolysekohle und nicht kondensierbarer Gase sowie den Leistungsbedarf der Anlage

KERNAUSSAGE

Bei der Flüssigphasenpyrolyse hat neben der Reaktionstemperatur das Verhältnis der Edukte ( $VGO/BM_{atro}$ ) den größten Einfluss auf die Produktausbeute. Die höheren Umsatzraten des Trägeröls bei niedrigen  $VGO/BM_{atro}$ -Verhältnissen sprechen für einen geringeren Trägeröleinsatz, um die Gesamteffizienz des FPP-Prozesses zu optimieren.





Tabelle 4.21: Versuchsübersicht für die Analyse der Sprühkühlrentabilität

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/B <sub>Modell</sub>
H06	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	-	X	X	-	6,1
H15	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	-	X	-	X	X	-	6,8
H17	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	X	4,3
H08	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	4,8
H19	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	5,2

#### 4.6.5.1 Massenbilanz

Die Flüssigphasenpyrolyseausbeute bezogen auf den gesamten Input (Trägeröl und trockene Biomasse) der Sprühkühlversuche und deren Vergleichsversuche zeigt Abbildung 4.62. Bei den Darstellungen in diesem Kapitel werden die Diagramme unterteilt in Versuche mit bzw. ohne Destillationsbetrieb und Trägerölrückführung. Auf der linken Seite befindet sich stets der Sprühkühlversuch ohne Destillationsbetrieb und Trägerölrückführung sowie der Vergleichsversuch. Rechts sind der Sprühkühlversuch mit Destillation und Rückführung und Vergleichsversuche dargestellt. Die Versuche mit Sprühkühler sind in den Abbildungen mit SK (= Sprühkühler) gekennzeichnet. Der angegebene Wert bei der Versuchskennzeichnung entspricht der Rücklaufquote, d.h. das Verhältnis von Trägeröl zu trockener Biomasse, des jeweiligen Versuches.

Die Massenbilanz der Sprühkühlversuche zeigt, dass sich ähnliche FPP-Ausbeuten der Versuche mit und ohne SK einstellen. Die Differenzen an gebrauchten Trägeröl sind auf die unterschiedlichen Rücklaufquoten zurückzuführen. Bei den Versuchen ohne Destillation müssen die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe des Mischöles einbezogen werden. Wie der Vergleich von Abbildung 4.62 und Abbildung 4.63 ergänzend zeigt, beziehen sich die Angaben der Treibstoffausbeute bei den Versuchen mit Destillation auf die durch Pilotanlagenbetrieb ermittelten Werte. Der Umstand, dass die Versuche ohne Destillation einen geringeren Anfall an extrahierter Pyrolysekohle aufweisen wird in Kapitel 4.6.5.5 näher beleuchtet.

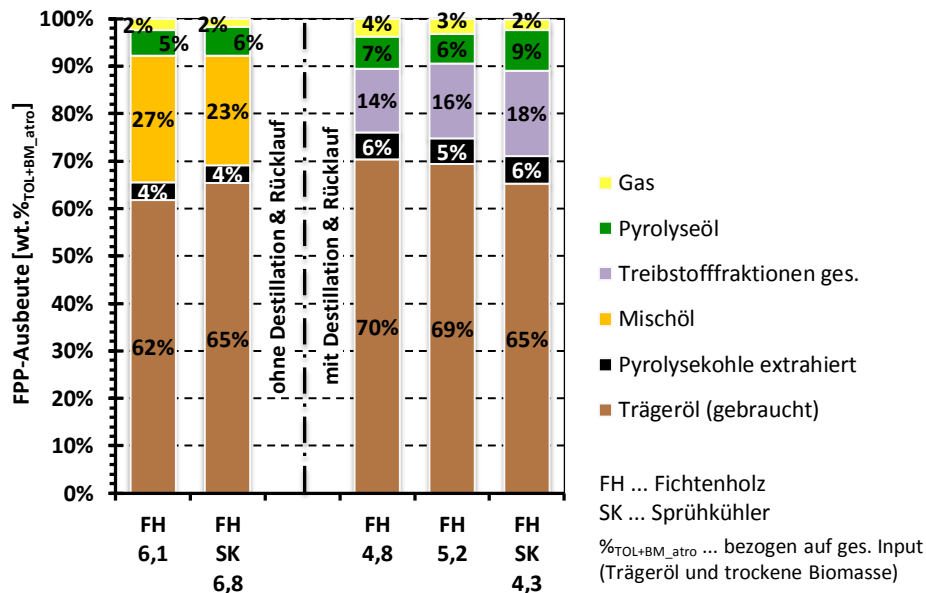


Abbildung 4.62: Massenbilanz - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Abbildung 4.63 gibt die Ausbeute an Treibstofffraktionen der Sprühkühlversuche und den Vergleichsversuchen wieder. Die auf gaschromatographischen Analysen beruhenden Treibstoffausbeuten zeigen, dass zwischen Versuchen mit Sprühkühlereinbindung und Versuchen ohne Sprühkühler keine auffällige Diskrepanz besteht. Die durch SimDis-Analysen ermittelten Ausbeuten sind geringer, da beim Anlagenbetrieb über das Kopfprodukt der Destillation geringfügige Anteile an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen mitgeschleppt werden. Die Gegenüberstellung von Versuchen mit und ohne Destillation belegt, dass der Destillationsbetrieb und die damit verbundene Sumpfproduktrückführung eine höhere Treibstoffausbeute und somit einen effizienteren FPP-Prozess bedingt.

Bei den im Versuchsbetrieb mit Destillation ermittelten Ausbeuten an bioCRACK Öl und leichtflüchtigen Komponenten wurde eine geringfügig höhere Ausbeute durch Sprühkühlerbetrieb erreicht. Diese kann jedoch auf die unterschiedlichen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisse zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.6.4 bzw. Abbildung 4.47).

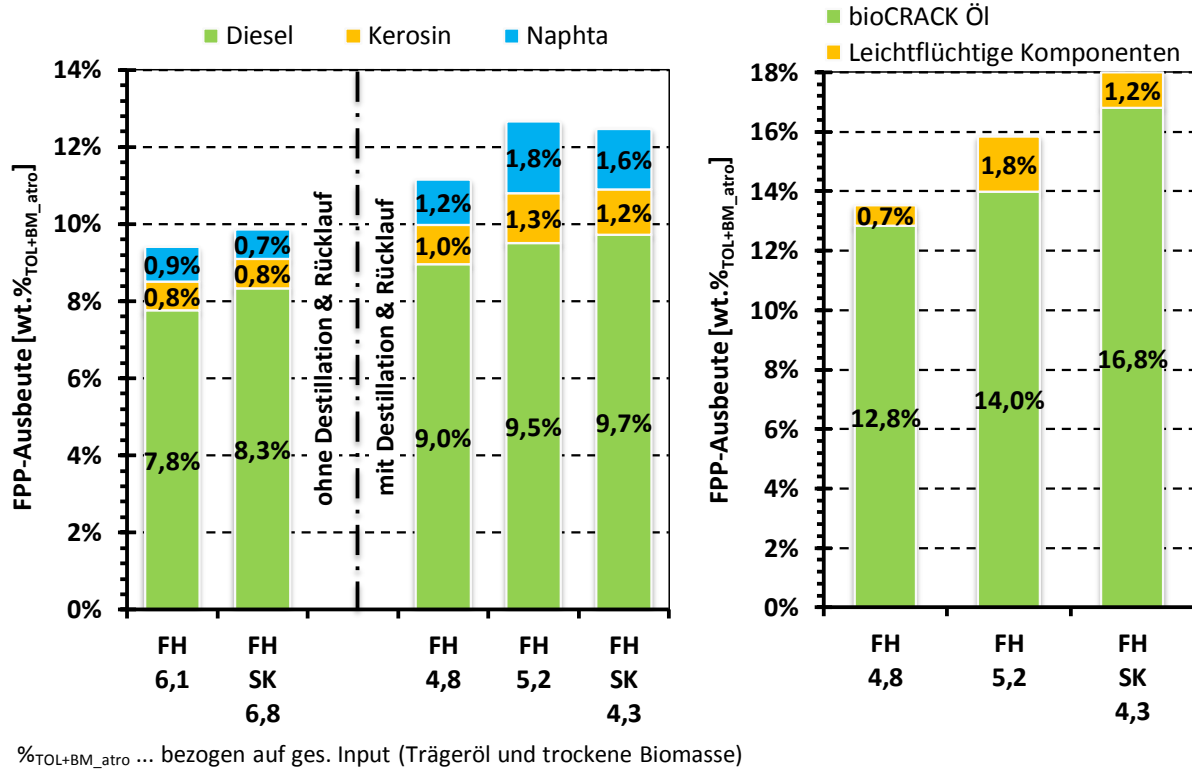
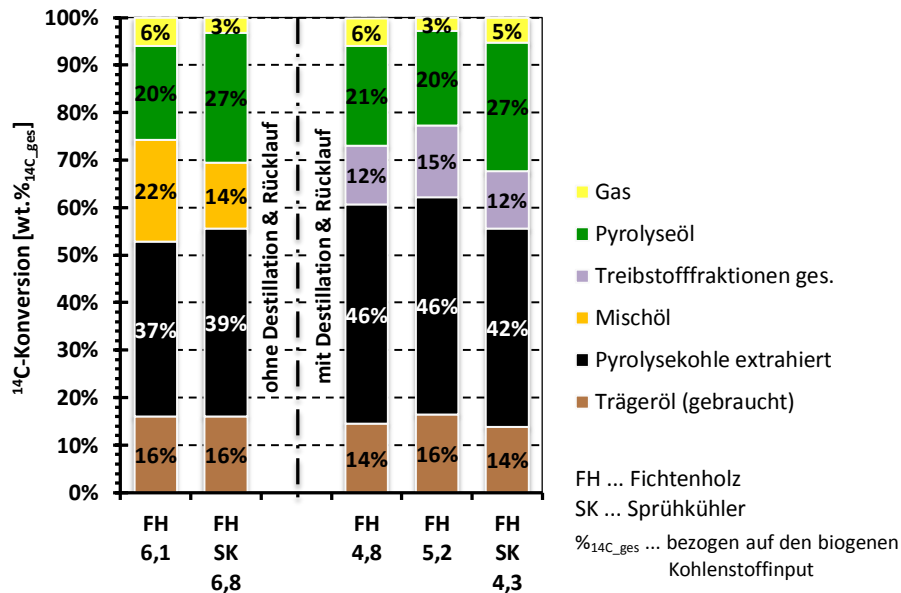


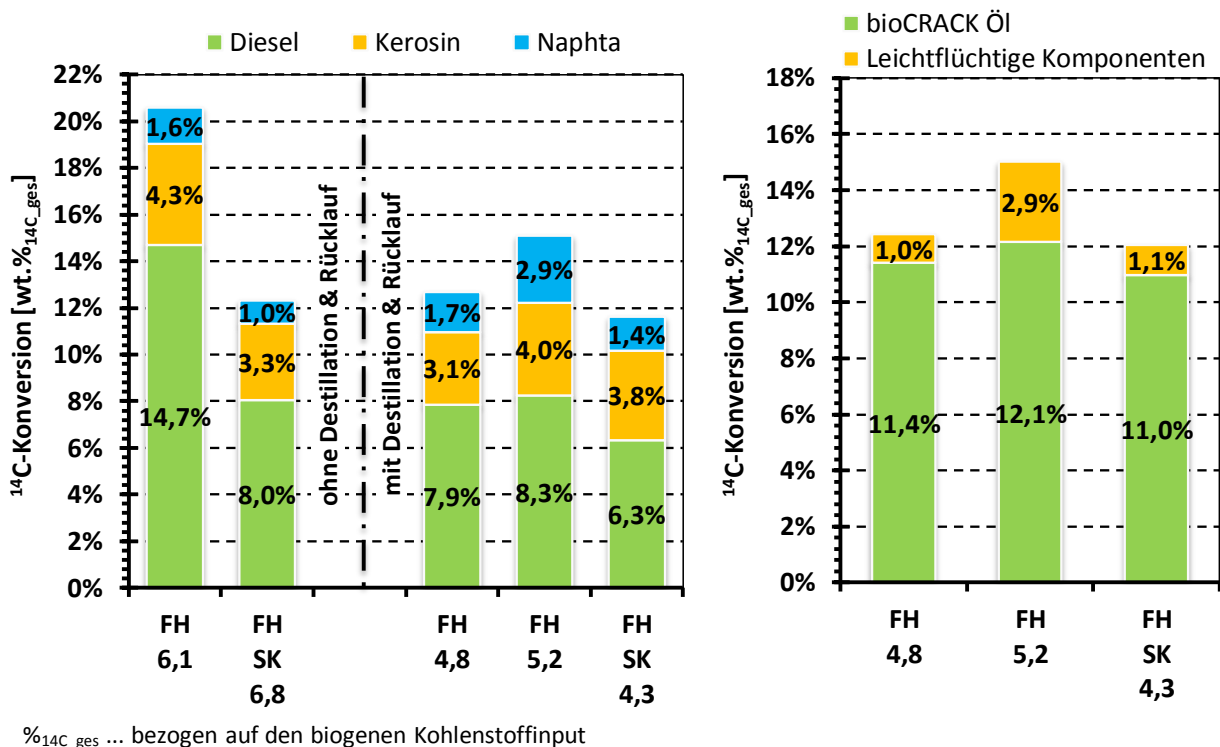
Abbildung 4.63: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Sprühkühl- und Vergleichsversuche (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten)

#### 4.6.5.2 <sup>14</sup>C- basierte Massenbilanz

Die Überführung des biogenen Kohlenstoffes in die Produktfraktionen ist in Abbildung 4.64 dargestellt. Bei Sprühkühlerbetrieb wurde eine prozentuell höhere <sup>14</sup>C-Übertragung in die Pyrolyseölfraction beobachtet. Beim Versuch mit Sprühkühler und ohne Destillation ist überdies ein deutlich geringerer <sup>14</sup>C-Transfer in die Mischölfraction gegenüber dem Vergleichsversuch ersichtlich. Eine genaue Betrachtung des Pyrolyseöls respektive der flüssigen Produkte wird im Kapitel 4.6.5.4 durchgeführt. Wie bereits bei der Gesamt-massenbilanz (Kapitel 4.6.5.1) festgestellt, wurde auch bezüglich des biogenen Kohlenstofftransfers eine geringere Übertragung in die extrahierte Pyrolysekohle bei den Versuchen ohne Destillation ermittelt. Hinsichtlich der übrigen Produktströme wurden keine besonderen Abweichungen beobachtet.

Abbildung 4.64: <sup>14</sup>C-Transfer - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Die nähere Analyse der Treibstofffraktionen, dargestellt in Abbildung 4.65, bestätigt den geringeren Umsatz des biogenen Kohlenstoffes in die Treibstofffraktionen beim Einsatz des Sprühkühlers. Besonders deutlich ist dieser Umstand beim Versuch ohne Destillation und Trägerölrückführung zu beobachten. Beim Versuch ohne Sprühkühler und Destillation (FH 6,1) handelt es sich um einen außergewöhnlich erfolgreichen Versuch bezüglich des <sup>14</sup>C-Transfers in die Treibstoffprodukte. Der Versuchsbetrieb mit Sprühkühler und Destillation zeigte ebenso eine geringere <sup>14</sup>C-Übertragung in die Treibstofffraktionen. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden die SK-Versuche im Pilotanlagenbetrieb nicht weiter forciert.

Abbildung 4.65: <sup>14</sup>C-Transfer in Treibstofffraktionen - Sprühkühl- und Vergleichsversuche (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten)

### 4.6.5.3 <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz

Die <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz stellt Abbildung 4.66 dar. Die im Unterschied zu den Vergleichsversuchen höhere Überführung des Kohlenstoffes in die flüssigen CHO-Produkte belegt, dass die Pyrolyseölnahme auf die zusätzliche Bildung an flüssigen CHO-Produkten und nicht auf Mehrbildung von Reaktionswasser zurückzuführen ist. Diese Begebenheit wird im Folgekapitel näher betrachtet.

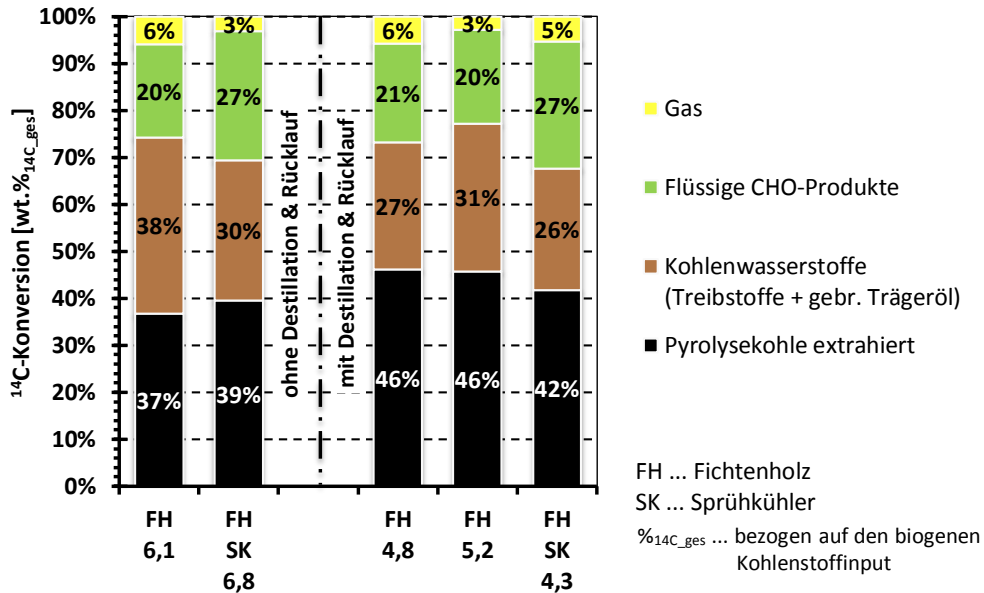


Abbildung 4.66: <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

### 4.6.5.4 Flüssige Produkte

Die Zusammensetzung des Pyrolyseöls bei Versuchen mit und ohne Sprühkühler ist in Abbildung 4.67 angeführt. Die Darstellung verdeutlicht, dass die durch Sprühkühlereinsatz einhergehende Pyrolyseölnahme einzig auf der Zunahme an flüssigen CHO-Produkten beruht. Dies ist auf eine erhöhte Verkokung durch den Sprühkühlerbetrieb zurückzuführen.

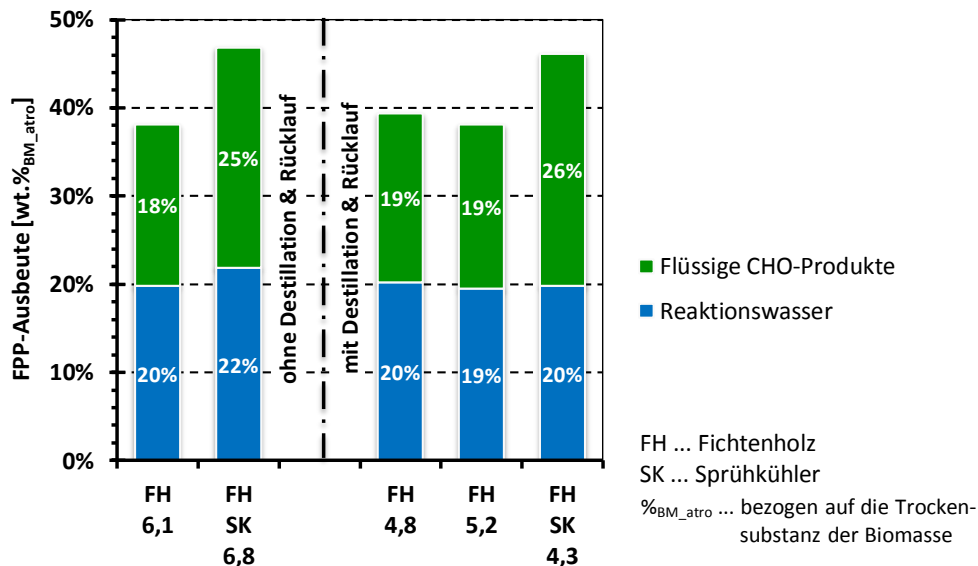


Abbildung 4.67: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Die Elementaranalysen, die daraus berechneten Heizwerte sowie der Wassergehalt des Pyrolyseöls der Sprühkühlversuche und der Vergleichsversuche sind graphisch in Abbildung 4.68 und tabellarisch in Tabelle 4.22 angeführt. Der gesteigerte CHO-Anteil des Pyrolyseöls bei den SK-Versuchen geht mit einer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes und des Heizwertes sowie einer Reduktion des Sauerstoffgehaltes und des Wassergehaltes einher.

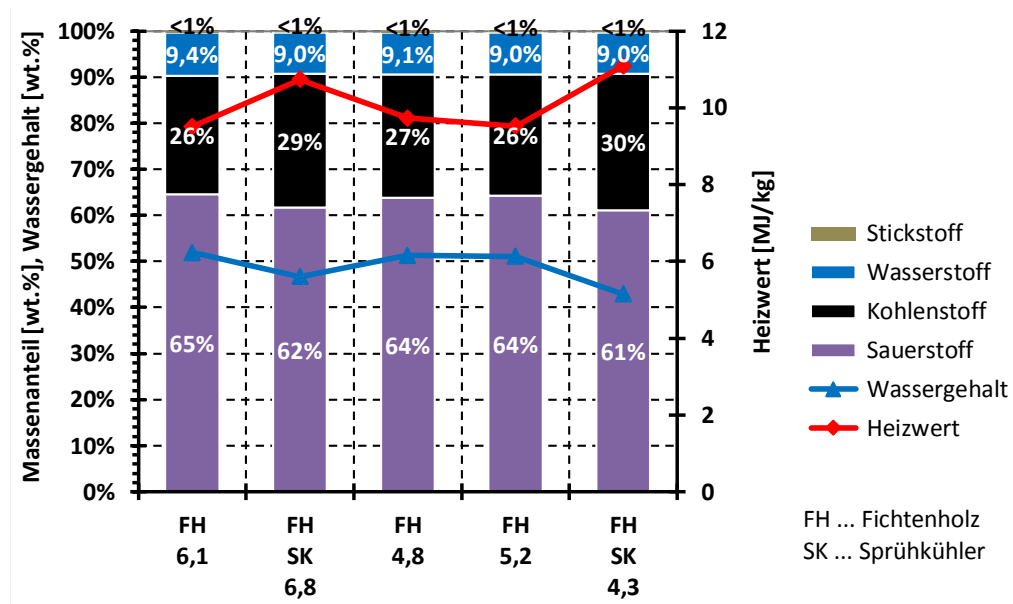


Abbildung 4.68: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Tabelle 4.22: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

		ohne Destillation		mit Destillation & Rücklauf		
		FH / 6,1	FH / SK / 6,8	FH / 4,8	FH / 5,2	FH / SK / 4,3
Kohlenstoff	[wt.%]	25,6	29,0	26,8	26,4	29,6
Wasserstoff	[wt.%]	9,4	9,0	9,1	9,0	9,0
Stickstoff	[wt.%]	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Sauerstoff	[wt.%]	64,6	61,7	63,8	64,2	61,2
Heizwert	[MJ/kg]	9,5	10,7	9,7	9,5	11,1
Wassergehalt	[wt.%]	51,9	46,7	51,3	51,1	42,9

Die Pyrolyseöl- und Mischöldichten der Produkte sind in Tabelle 4.23 gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass das Pyrolyseöl der Sprühkühlversuche höhere Dichten aufweisen. Stellt man die Mischöldichten der Versuche ohne Destillation gegenüber, zeigt sich, dass die Mischölfraction des Sprühkühlversuches eine unwesentlich geringere Dichte hat. Die Dichte von Mischöl bei Versuchen mit Destillation wurde nicht analysiert.

Tabelle 4.23: Dichte der Mischöl- und Pyrolyseölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

	Versuch	Mischöl	Pyrolyseöl
		$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @20°C	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] @20°C
ohne Destillation & RL	FH 6,1	0,901	1,077
	FH/SK 6,8	0,884	1,101
mit Destillation & RL	FH 4,8	-	1,082
	FH 5,2	-	1,087
	FH/SK 4,3	-	1,094

Die nähere Betrachtung der Auswirkung des Sprühkühlers auf die gecrackten und geschleppten Trägerölanteile stellt Abbildung 4.69 dar. Bei den Crackanteilen des Trägeröls wurden keine Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Sprühkühler ausgemacht. Beim Vergleich der Versuche mit Destillation ist dagegen die Differenz der geschleppten Trägerölanteile deutlich erkennbar. Der Versuch mit Sprühkühler und Destillation (FH/SK 4,3) zeichnet sich gegenüber seinen Vergleichsversuchen (FH 4,8; FH 5,2) aufgrund des Sprühkühlereinsatzes und der damit verbundenen Abführung der höhersiedenden Produktgasanteile durch einen deutlichen Rückgang an geschleppten Trägerölanteilen aus. Beim Betrieb ohne Destillation ist durch den höheren Trägerölinput beim Sprühkühlerversuch (FH/SK 6,8) mit dessen Vergleichsversuch (FH 6,1) der Unterschied bezüglich geschlepptem Trägeröl zwischen diesen Versuchen wenig ausgeprägt.

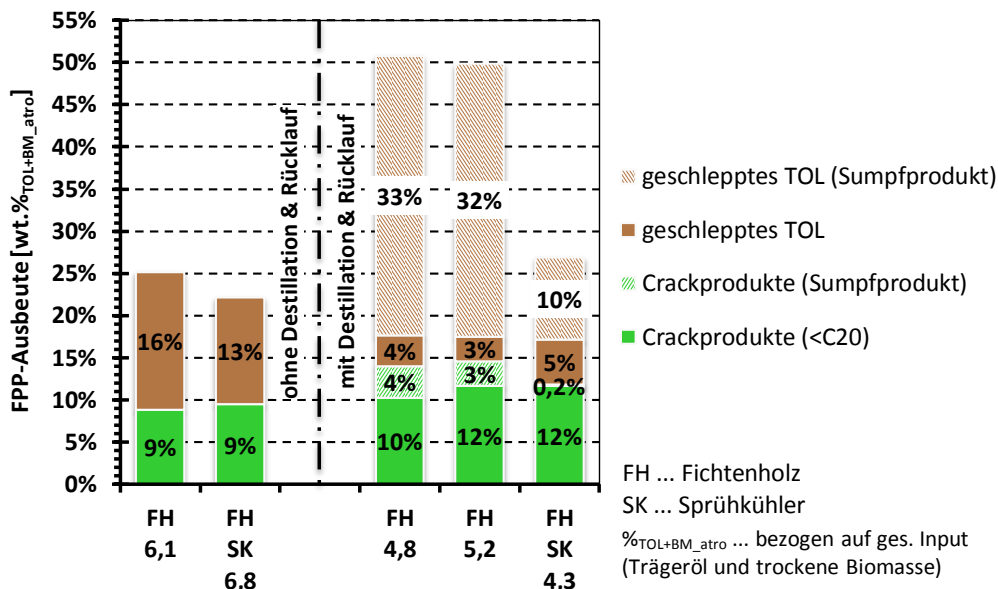


Abbildung 4.69: Zusammensetzung der Mischölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche



Die durch simulierte Destillation ermittelten Siedeverläufe der Mischölfractionen und des Sprühkühler-Outputstromes (zugeführtes Sprühkühlermedium - Vakuumgasöl - und abgeführte höhersiedende Kohlenwasserstoffe), dargestellt in Abbildung 4.70, untermauern die ermittelten Zusammenhänge. Die Sprühkühlung löst höhersiedende Moleküle aus dem Produktdampf und führt folglich zu einem geringfügigeren Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in der Mischölfraction der Sprühkühlversuche. Die Gegenüberstellung des Siedeverhaltens der Mischölfractionen mit den SK-Outputströmen zeigt, dass die SK-Outputströme aus höhersiedenden Anteilen bestehen.

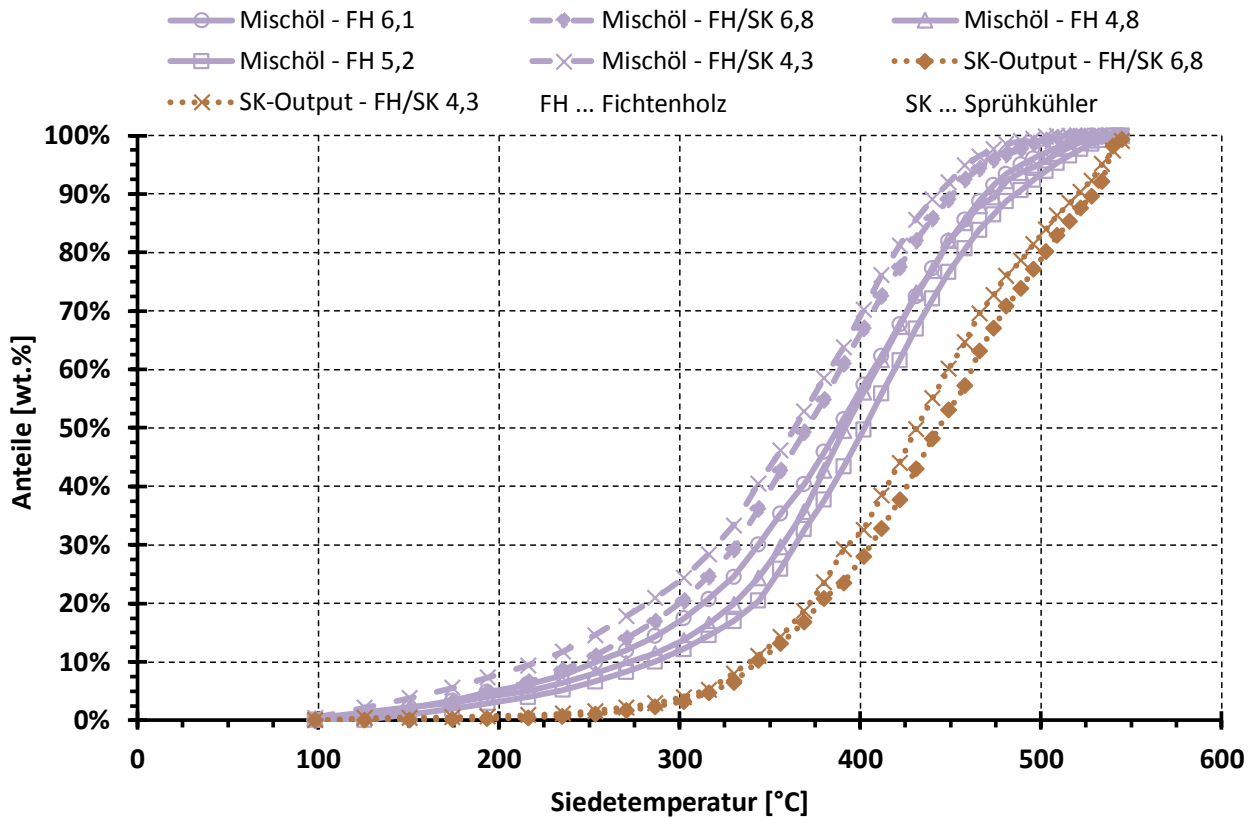


Abbildung 4.70: Siedeverläufe der Mischölfractionen und SK-Outputströme (SimDis-Analysen) - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Die Analysen des gebrauchten Trägeröls der Sprühkühl- und der Vergleichsversuche sind in Tabelle 4.24 angeführt. Der Einsatz eines Sprühkühlers hat demnach keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des gebrauchten Trägeröls. Der biogene Kohlenstoffgehalt ist bei diesen Versuchen mit zirka 2% annähernd konstant.

Tabelle 4.24: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

		ohne Destillation		mit Destillation & Rücklauf		
		FH / 6,1	FH / SK / 6,8	FH / 4,8	FH / 5,2	FH / SK / 4,3
Kohlenstoff	[wt.%]	86,6	86,8	86,7	86,6	86,7
Wasserstoff	[wt.%]	12,1	12,1	11,9	11,9	11,7
Stickstoff	[wt.%]	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
Sauerstoff	[wt.%]	0,9	0,6	0,9	1,1	1,2
Heizwert	[MJ/kg]	41,4	41,6	41,3	41,2	41,1
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	2,1	1,8	2,1	2,2	2,3

4.6.5.5 Feste Rückstände

Die Aufschlüsselung der Pyrolysekohle in extrahierte Pyrolysekohle und gebrauchtes Trägeröl stellt Abbildung 4.71 dar. Die Zusammensetzung der Pyrolysekohle (BCH) wird folglich durch den Sprühkühlereinsatz kaum beeinflusst. Lediglich ein geringfügig höherer Trägerölanteil konnte bei den Versuchen ohne Destillation im Vergleich mit den Destillationsversuchen ausgemacht werden.

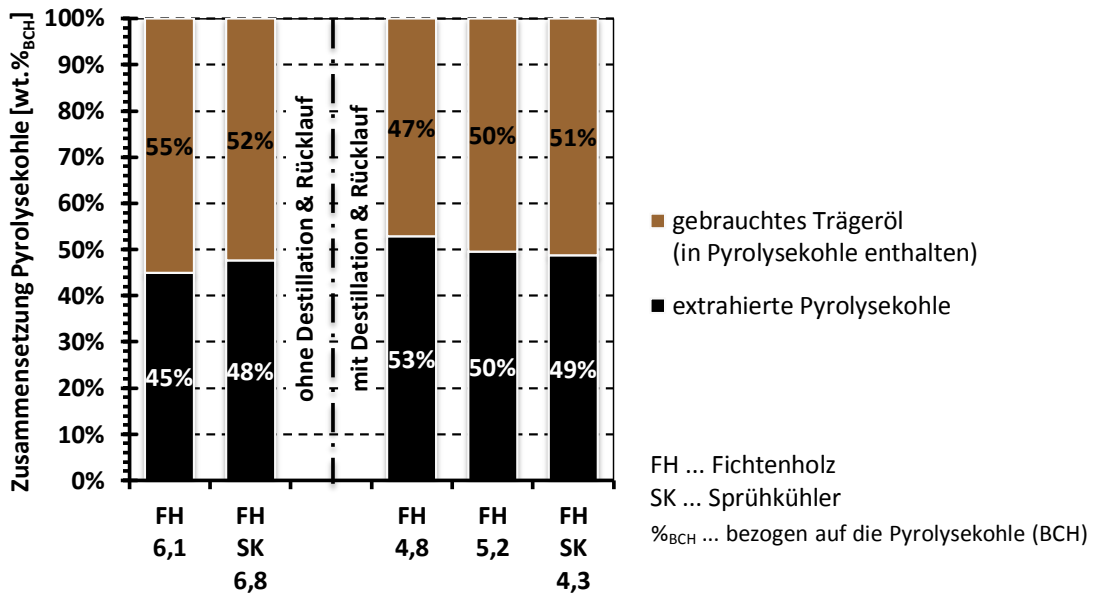


Abbildung 4.71: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Abbildung 4.72 und Tabelle 4.25 geben die Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle der SK-Versuche und der Vergleichsversuche wieder. Die elementare Zusammensetzung, wie auch der <sup>14</sup>C-Gehalt weisen keine bedeutenden Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Sprühkühler auf.

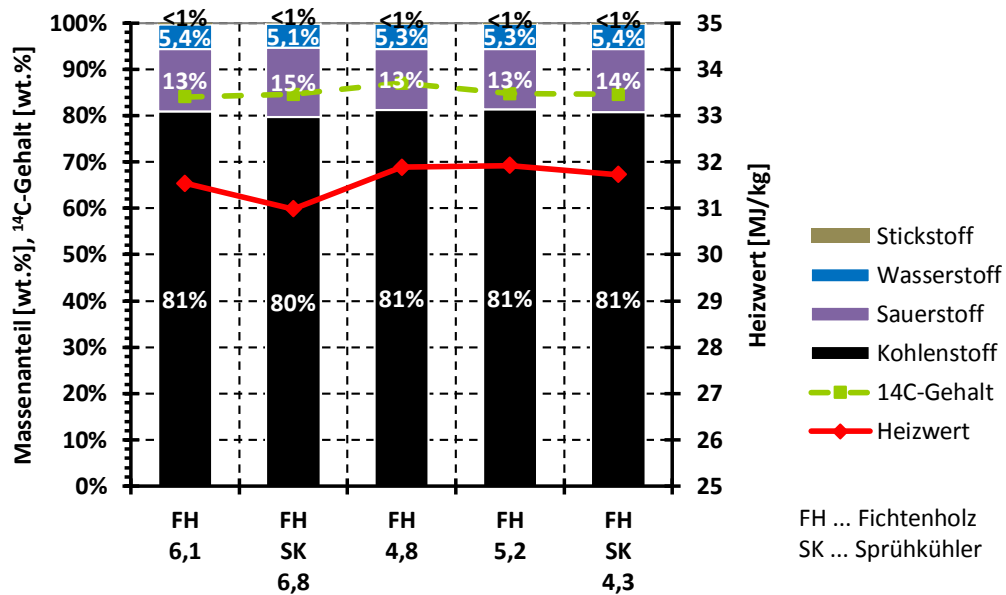


Abbildung 4.72: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

Tabelle 4.25: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

		ohne Destillation		mit Destillation & Rücklauf		
		FH / 6,1	FH / SK / 6,8	FH / 4,8	FH / 5,2	FH / SK / 4,3
Kohlenstoff	[wt.%]	80,9	79,7	81,2	81,3	80,8
Wasserstoff	[wt.%]	5,4	5,1	5,3	5,3	5,4
Stickstoff	[wt.%]	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Sauerstoff	[wt.%]	13,5	15,0	13,2	13,1	13,6
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	84,1	84,6	87,0	84,8	84,6
Heizwert	[MJ/kg]	31,5	31,0	31,9	31,9	31,7

#### 4.6.5.6 Nicht kondensierbare Gase

Die über den Versuchszeitraum bilanzierten Mittelwerte der Gaszusammensetzung (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan) führt Abbildung 4.73 an. Die ermittelten Differenzen bewegen sich innerhalb der Messungenauigkeiten.

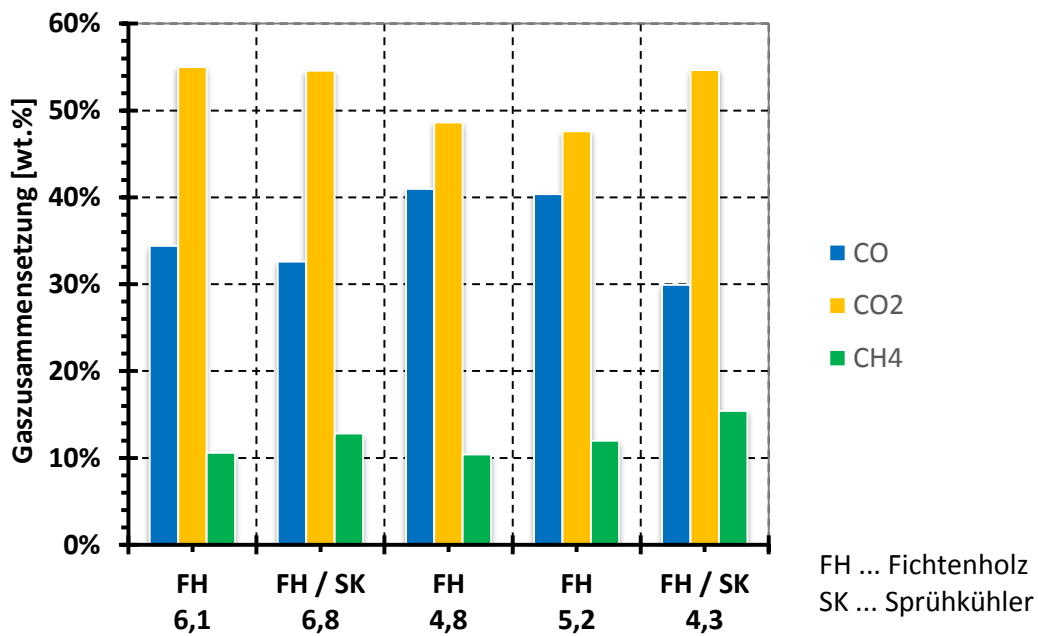


Abbildung 4.73: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

#### 4.6.5.7 Energiebilanz

Der Leistungsbedarf der Pilotanlage, dargestellt in Abbildung 4.74, weist aufgrund der Tatsache, dass sämtliche in diesem Kapitel behandelten Versuchsreihen mit gleicher Reaktionstemperatur (375°C) geführt wurden, keine beträchtlichen Unterschiede im Betrieb mit und ohne Sprühkühler auf. Der Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Destillation ist auf den Destillationsbetrieb zurückzuführen. Der gesamte Leistungsbedarf beträgt bei Versuchen ohne Destillation etwa 150 kW und bei Versuchen mit Destillation rund 200 kW. Die Heizleistung (Reaktor, W50900) ist bei sämtlichen Versuchen mit rund 90 kW annähernd konstant und macht bei Versuchen ohne Destillation etwa 60% und bei Versuchen mit Destillation etwa 50% der gesamten Leistungsaufnahme aus.

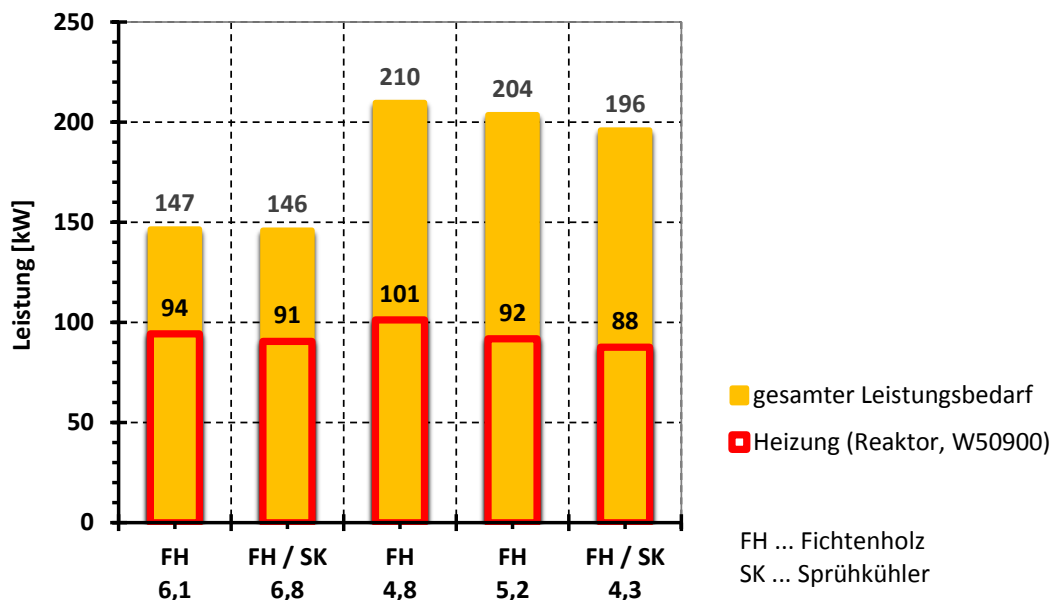


Abbildung 4.74: Leistungsaufnahme - Sprühkühl- und Vergleichsversuche

## INHALT

Auswirkungen der Sprühkühlung auf die Effektivität der Abscheidung höhersiedender Kohlenwasserstoffe vor dem Kondensator.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- ähnliche Gesamtausbeuten an FPP-Produkten beim Versuchsbetrieb mit und ohne Sprühkühler wurden verzeichnet
- der Einsatz des Sprühkühlers führte zu einem geringeren Umsatz des biogenen Kohlenstoffs in die Treibstofffraktionen
- die Sprühkühlung löst höhersiedende Moleküle aus dem Produktdampf und führt folglich zu einem geringfügigeren Anteil an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in der Mischölfraktion
- in Hinblick auf die Crackraten des Trägeröls wurden keine Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Sprühkühler ausgemacht
- die Pyrolyseölnahme ist auf die zusätzliche Bildung an flüssigen CHO-Produkten zurückzuführen. Dies weist auf eine höhere Verkokung durch den Versuchsbetrieb mit Sprühkühlung hin
- die Sprühkühlung hat keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des gebrauchten Trägeröls, auf die Zusammensetzung der Pyrolysekohle, der nicht kondensierbaren Gase sowie des Energiebedarfs

## KERNAUSSAGE

Aufgrund des geringeren  $^{14}\text{C}$ -Transfers in die Treibstofffraktionen führte der Einsatz des Sprühkühlers nicht zur gewünschten Effizienzsteigerung der Flüssigphasenpyrolyse.

#### 4.6.6 Einfluss des Wärmeträgeröls

Vakuumgasöl als Wärmeträgeröl ist neben Biomasse das zweite Edukt der Flüssigphasenpyrolyse. Im Zuge des Pilotanlagenbetriebes wurden unterschiedliche Vakuumgasöle auf die Auswirkungen bezüglich Massen- und Energiebilanz der FPP analysiert. Hierzu wurden das aus der Vakuumdestillation stammende Vakuumgasöl (VGO) und das hydrierte, entschwefelte Vakuumgasöl (HVGO) als fossile Ausgangsstoffe verwendet um die Unterschiede herauszuarbeiten. Aufgrund der aufwändigen Bereitstellung des hydrierten Vakuumgasöles, das nicht herkömmlich über die Rohrbrücke bezogen werden konnte, war die Versuchsanzahl mit HVGO begrenzt. Das von der Raffinerie zur Verfügung gestellte HVGO zeichnete sich, wie in Abbildung 4.12 angeführt, im Vergleich zum nicht hydrierten VGO durch einen deutlich früher einsetzenden Siedebeginn aus. Üblicherweise besitzen VGO und HVGO eine ähnlichere Siedecharakteristik. Weitere Informationen über die Trägeröle sind in Kapitel 4.3.1 angeführt.

In Tabelle 4.26 sind jene Versuche ersichtlich, die ähnliche Versuchsbedingungen aufweisen und infolgedessen zum Vergleich der beiden Wärmeträgeröle herangezogen wurden.

Tabelle 4.26: Versuchsübersicht für die Analyse des Wärmeträgeröleinflusses

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung			
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM <sub>fraktionen</sub>	
H20	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	2,6
H22	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	2,6
H10	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	3,2
H21	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	4,4
H08	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	4,8

##### 4.6.6.1 Massenbilanz

Die Massenbilanz der FPP-Versuche zur Feststellung des Trägeröleffektes ist in Abbildung 4.75 dargestellt. Zum Vergleich der beiden Trägeröle wurden die HVGO-Versuche bei den Darstellungen zwischen Versuchen mit dem üblicherweise unhydrierten Vakuumgasöl (VGO) eingebettet. Aufgrund des Einflusses der TOL-Rücklaufquote (Kapitel 4.6.4) sind zur besseren Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse die Versuche ergänzend nach deren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis gereiht. Durch den früher einsetzenden Siedebeginn des hydrierten Trägeröls weisen Versuche mit HVGO einen höheren Transfer in die Treibstofffraktionen bei gleichzeitiger Reduktion des gebrauchten Trägeröls auf. Der feste Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) und das Pyrolyseöl der HVGO-Versuche zeigen ähnliche Ausbeuten wie die Vergleichsversuche mit VGO. Die ausführliche Analyse der festen und flüssigen FPP-Produkte ist in Kapitel 4.6.6.4 und Kapitel 4.6.6.5 dokumentiert.

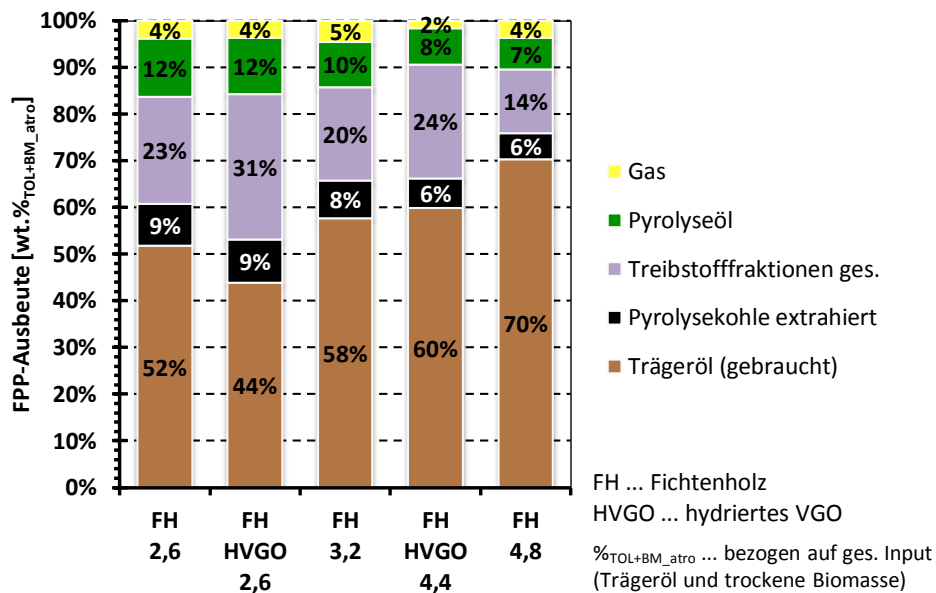


Abbildung 4.75: Massenbilanz - Einfluss des Wärmeträgeröls

In Abbildung 4.76 werden die Ausbeuten an Treibstoffkomponenten näher beleuchtet. Die im Anlagenbetrieb realisierten Destillationsausbeuten sind aufgrund der mitgeschleppten höhersiedenden Anteile geringfügig höher als die durch simulierte Destillation ermittelten Ausbeuten. Die Tendenz der höheren Treibstoffausbeuten bei den Versuchen mit HVGO ist bei beiden Analysevarianten gleichermaßen ersichtlich. Der Einfluss der Trägerölrückführung, erläutert in Kapitel 4.6.4, konnte bei den Versuchen mit hydriertem VGO ebenfalls beobachtet werden. Bei niedrigeren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen werden auch bei Einsatz von HVGO höhere prozentuelle Treibstofftransferraten erreicht.

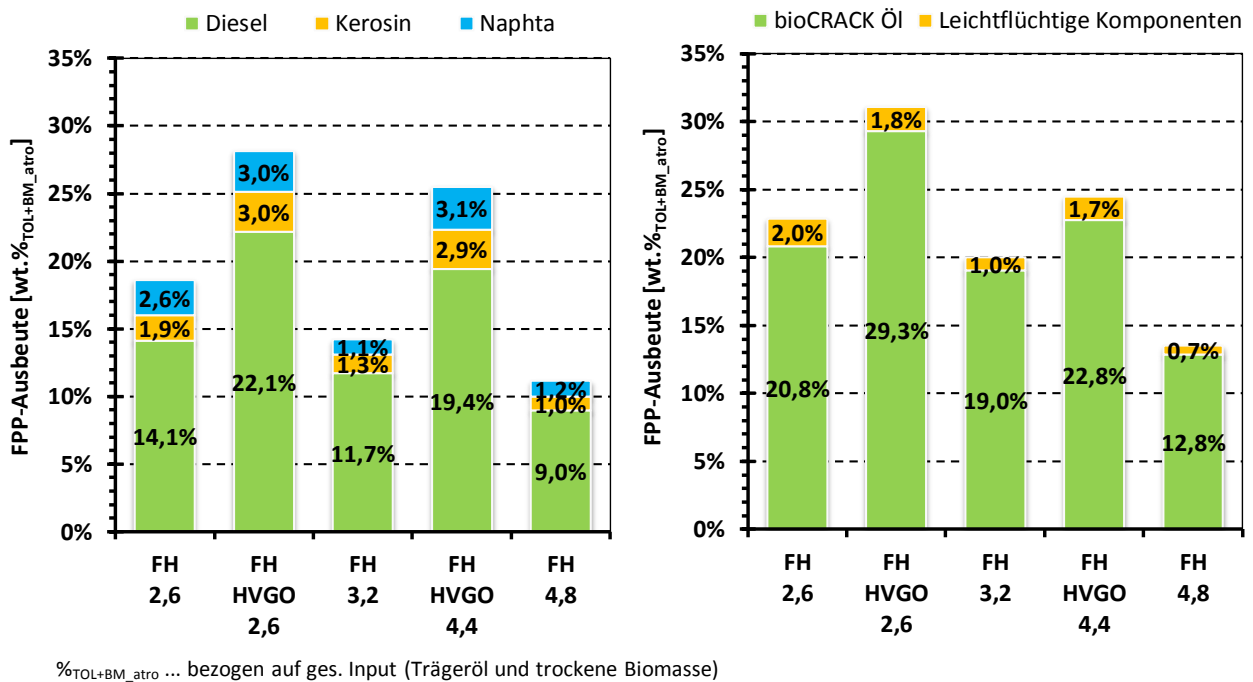


Abbildung 4.76: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss des Wärmeträgeröls (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

4.6.6.2  $^{14}\text{C}$ -basierte Massenbilanz

Für die Qualität bzw. Effektivität der Flüssigphasenpyrolyse ist die Betrachtung der  $^{14}\text{C}$ -Übertragung entscheidend. Diese ist in Abbildung 4.77 dargestellt. Im Gegensatz zur Gesamtmassenbilanz (Kapitel 4.6.6.1) weisen die beiden eingesetzten Wärmeträgeröle (VGO und HVGO) keine gravierenden Unterschiede hinsichtlich der Überführung des biogenen Kohlenstoffes auf. Sowohl bei der  $^{14}\text{C}$ -Übertragung in die Treibstofffraktionen, als auch bei dem Transfer in die übrigen flüssigen FPP-Produkte (Pyrolyseöl und gebrauchtes Trägeröl) konnten keine wesentlichen Abweichungen beobachtet werden. Im Vergleich zum unhydrierten Vakuumgasöl verzeichneten die Versuche mit hydriertem Vakuumgasöl bezüglich der Überführung des biogenen Kohlenstoffes in das gebrauchte Trägeröl etwas geringere Transferraten.

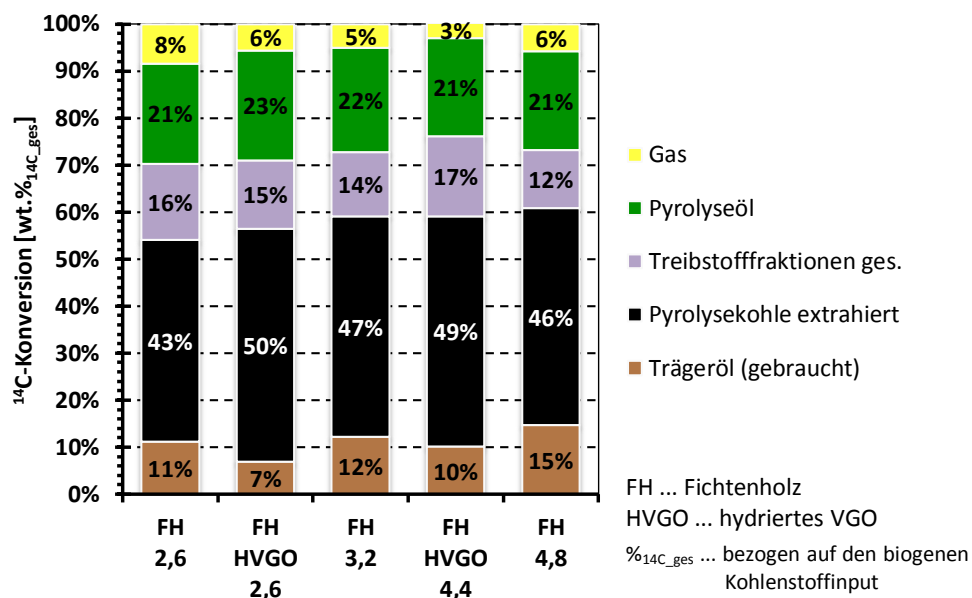
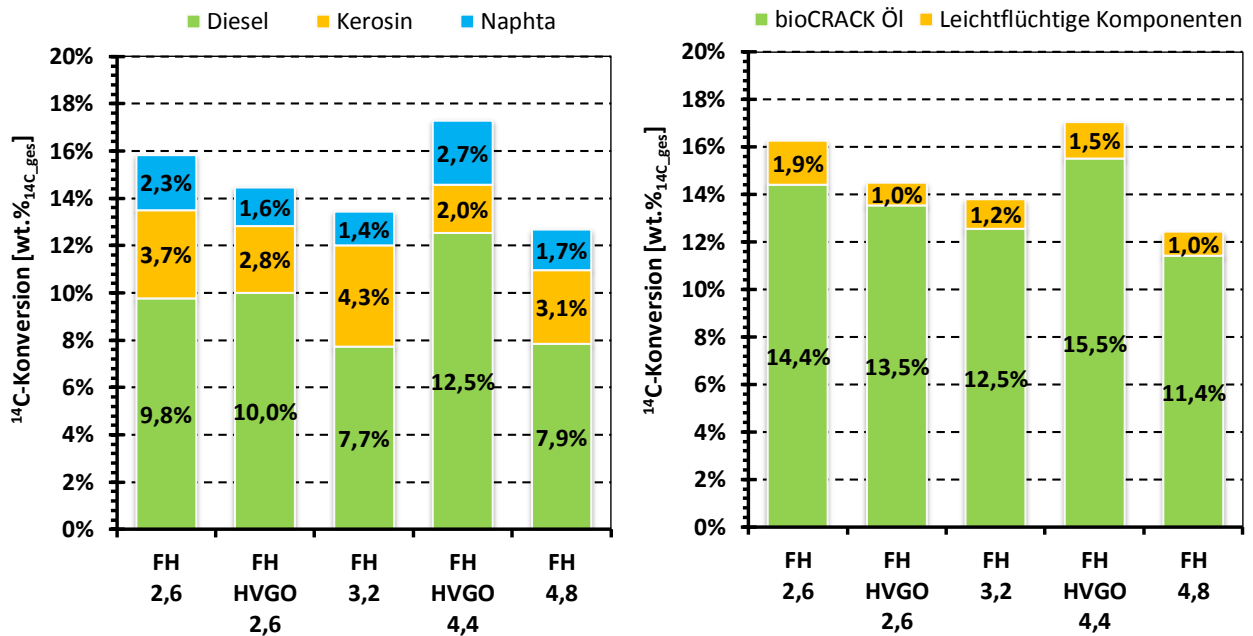


Abbildung 4.77:  $^{14}\text{C}$ -Transfer - Einfluss des Wärmeträgeröls

Der biogene Kohlenstofftransfer in die Kraftstoffkomponenten ist in Abbildung 4.78 zur Übersicht nochmals gesondert angeführt. Lediglich der Versuch mit HVGO und einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 4,4 fällt hinsichtlich der Treibstoffübertragung positiv aus der Reihe. Um diesen Umstand näher zu beleuchten wurde eine weitere Darstellung gewählt, die den  $^{14}\text{C}$ -Umsatz in die Treibstofffraktionen und das ebenfalls zu Treibstoffprodukten aufbereitbare, gebrauchte Trägeröl zusammenführt. Die Darstellung des Gesamtumsatzes des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe (Treibstoffe und gebrauchtes Trägeröl, Abbildung 4.79) relativiert die Ergebnisse. Insbesondere der HVGO-Versuch mit geringer Trägerölrücklaufquote (HVGO 2,6) zeigt einen um 5% niedrigeren  $^{14}\text{C}$ -Transfer, wenn man die Ausbeuten an Treibstoffkomponenten und den Kohlenstofftransfer des biogenen Kohlenstoffes in gebrauchtes Trägeröl zusammenführt. Die geringere  $^{14}\text{C}$ -Konzentration des gebrauchten Trägeröls bei Versuchen mit hydriertem Vakuumgasöl, insbesondere wenn man den Einfluss der Trägerölrückführung auf die Konzentration einbezieht (Abbildung 4.50), führt zum geringeren Gesamtumsatz.





$\%_{14C\_ges}$  ... bezogen auf den biogenen Kohlenstoffinput

Abbildung 4.78:  $^{14}C$ -Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss des Wärmeträgeröls (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

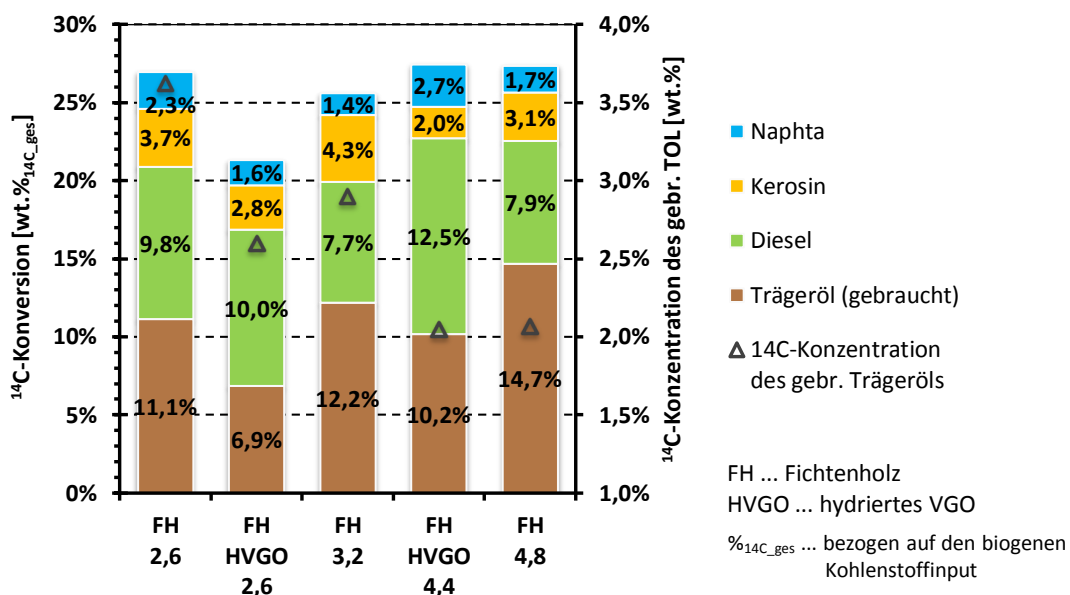


Abbildung 4.79:  $^{14}C$ -Transfer in Kohlenwasserstoffe - Einfluss des Wärmeträgeröls

#### 4.6.6.3 $^{14}C$ -Fraktionsbilanz

Die Fraktionsbilanz des biogenen Kohlenstoffs ist in Abbildung 4.80 dargestellt. Speziell beim Versuch mit hydriertem Trägeröl und maximaler Rücklaufquote (HVGO 2,6) sind Unterschiede zu den übrigen Vergleichsversuchen erkennbar. Eine höhere  $^{14}C$ -Übertragung in CHO-Produkte und festen Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) zu Lasten der Kohlenwasserstoffe ist ersichtlich.

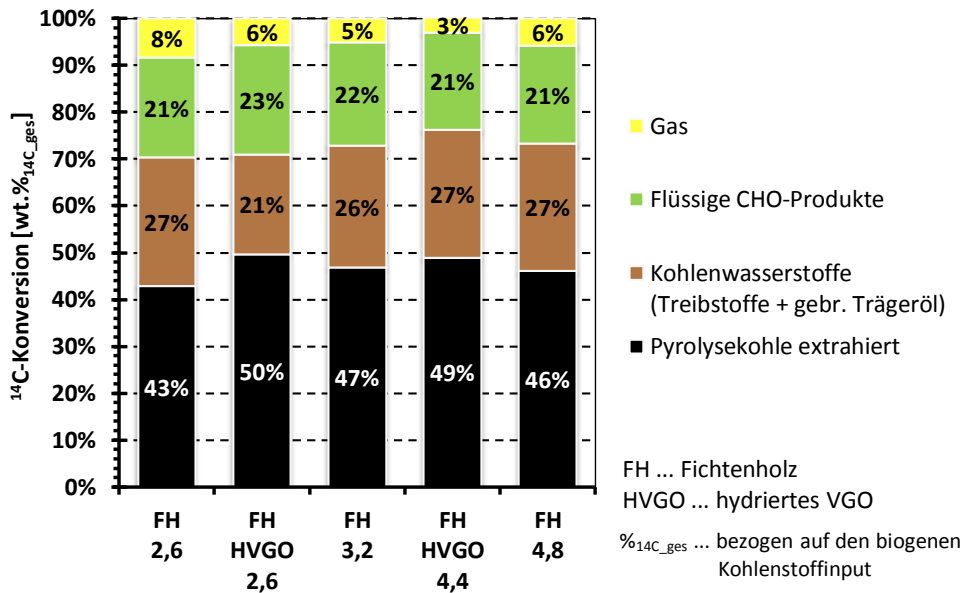


Abbildung 4.80: <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz - Einfluss des Wärmeträgeröls

4.6.6.4 Flüssige Produkte

Die Betrachtung der flüssigen FPP-Produkte ist speziell bei der Analyse der in diesem Kapitel behandelten Versuchsreihen wichtig, um die Unterschiede der FPP-Qualität herauslesen bzw. herausarbeiten zu können.

Die Zusammensetzung der Pyrolysefraktion (flüssige CHO-Produkte und Reaktionswasser), angeführt in Abbildung 4.81, weist keine gravierenden Unterschiede in Menge und Zusammensetzung, abhängig von den Wärmeträgerölen (HVGO und VGO), auf.

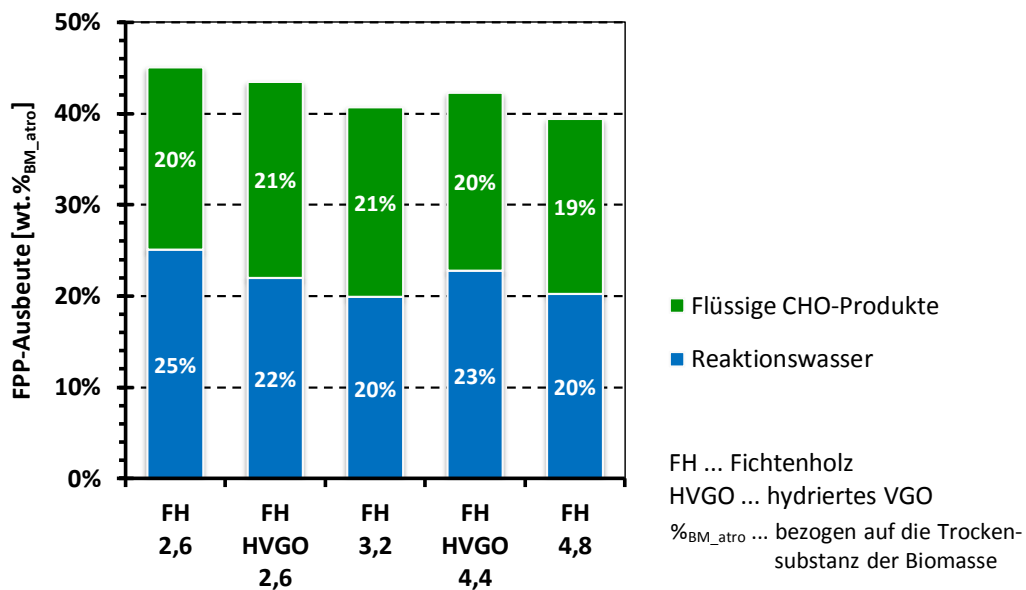


Abbildung 4.81: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Einfluss des Wärmeträgeröls

Die Elementarzusammensetzung des Pyrolyseöls, sowie dessen Wassergehalt und Heizwert der bilanzierten Versuchsläufe sind in Abbildung 4.82 und Tabelle 4.27 dargestellt. Der Wassergehalt liegt bei sämtlichen Versuchen um die 50% und die Gehalte an Kohlen-, Wasser-, Stick- und Sauerstoff unterscheiden sich ebenfalls nicht wesentlich.

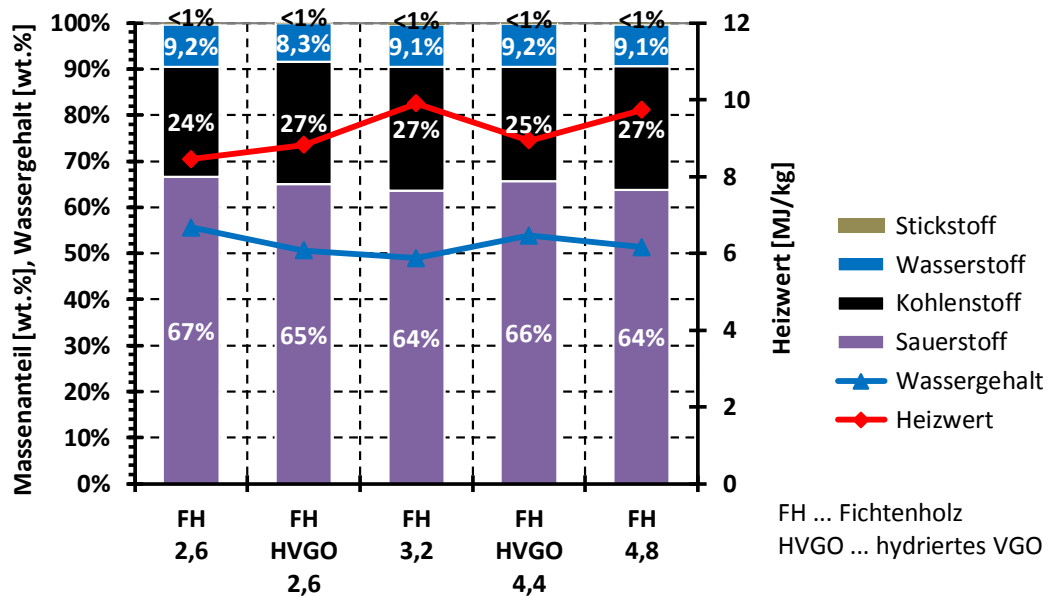


Abbildung 4.82: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss des Wärmeträgeröls

Tabelle 4.27: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss des Wärmeträgeröls

		FH 2,6	FH / HVGO 2,6	FH 3,2	FH / HVGO 4,4	FH 4,8
Kohlenstoff	[wt.%]	23,9	26,6	26,9	24,9	26,8
Wasserstoff	[wt.%]	9,2	8,3	9,1	9,2	9,1
Stickstoff	[wt.%]	0,3	0,1	0,4	0,3	0,3
Sauerstoff	[wt.%]	66,6	65,0	63,6	65,6	63,8
Heizwert	[MJ/kg]	8,5	8,8	9,9	8,9	9,7
Wassergehalt	[wt.%]	55,6	50,6	48,9	53,8	51,3

Den Anteil an geschlepptem und gecracktem Trägeröl zeigt Abbildung 4.83. Ergebnisse jenseits der 100% bezogen auf den gesamten Input (Wärmeträgeröl und Biomasse) sind, aufgrund der hohen Anteile an geschleppten Trägerölprodukten des rückgeführten Sumpfpertes der Destillation, möglich. Zum besseren Verständnis dient das Massenbilanz-Sankey-Diagramm des Versuches mit HVGO und einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 2,6 (HVGO 2,6), dargestellt in Abbildung 4.84. Anhand des Sankey-Diagramms ist gut ersichtlich, wie ein hoher interner Rücklaufstrom der Destillation zu einer Mischölfraktion führt, die höher ist als der gesamte Input an Trägeröl und Biomasse.

Bei Versuchen mit hydriertem Vakuumgasöl ist der Anteil an geschlepptem Sumpfprodukt hoch im Vergleich zu den Versuchen mit unhydriertem Vakuumgasöl. Entsprechend dem höheren Anteil an niedersiedenden Molekülen im HVGO sind die Crackraten bei Versuchen mit hydriertem Trägeröl höher. Gleichzeitig wird auch mehr Trägeröl bei den HVGO-Versuchen mitgeschleppt. Als Herausforderung stellte sich das beträchtliche Mischölaufkommen bei den Versuchsreihen mit hydriertem VGO auf den kontinuierlichen Destillationsbetrieb heraus.

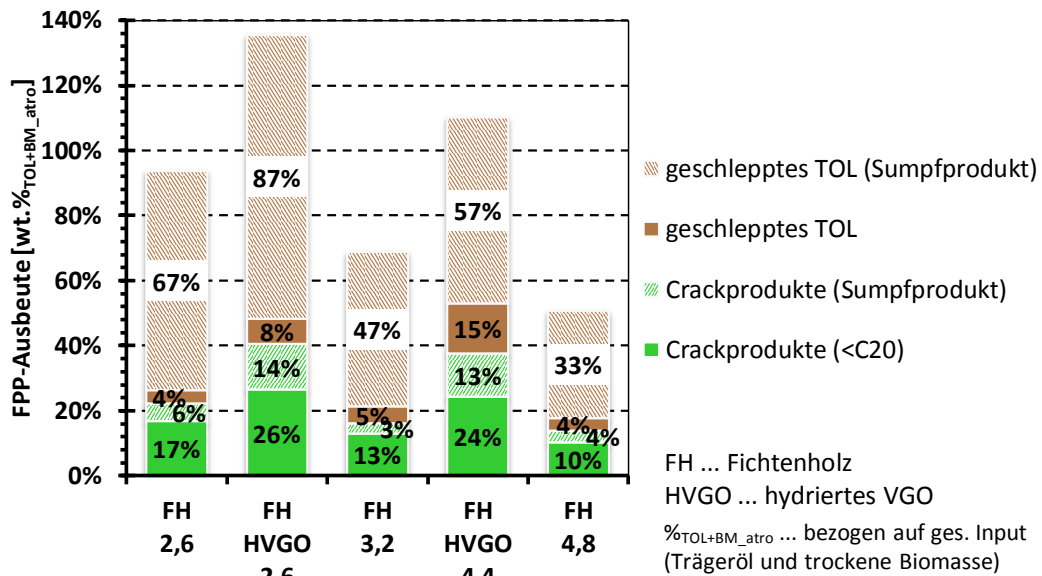


Abbildung 4.83: Zusammensetzung der Mischölfraction - Einfluss des Wärmeträgeröls

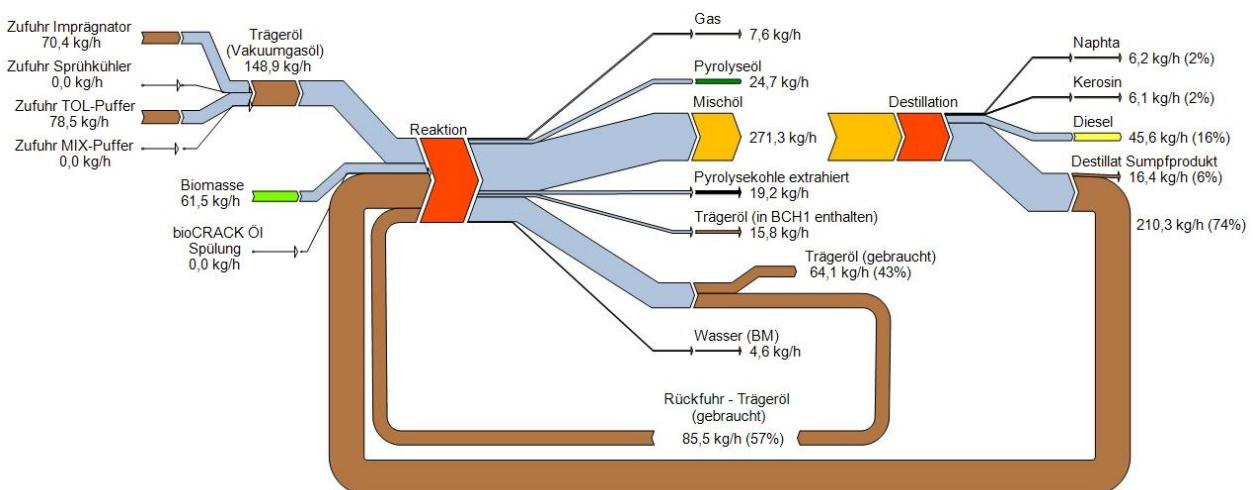


Abbildung 4.84: Massenbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C mit HVGO (HVGO 2,6)

Die Ergebnisse der simulierten Destillation (Abbildung 4.85) verdeutlichen, dass sich die Beschaffenheit des Trägeröls auf die gesamten flüssigen Produkte auswirkt. Die unterschiedliche Siedecharakteristik der eingesetzten Wärmeträgeröle, ersichtlich in Abbildung 4.12, spiegelt sich in den Siedeverläufen sämtlicher Produkte wieder. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4.12 die flüssigen (Zwischen-)Produkte zweier Versuchsreihen abgebildet. Die Siedebereiche der übrigen Versuchsreihen liegen innerhalb der dargestellten Siedelinien.

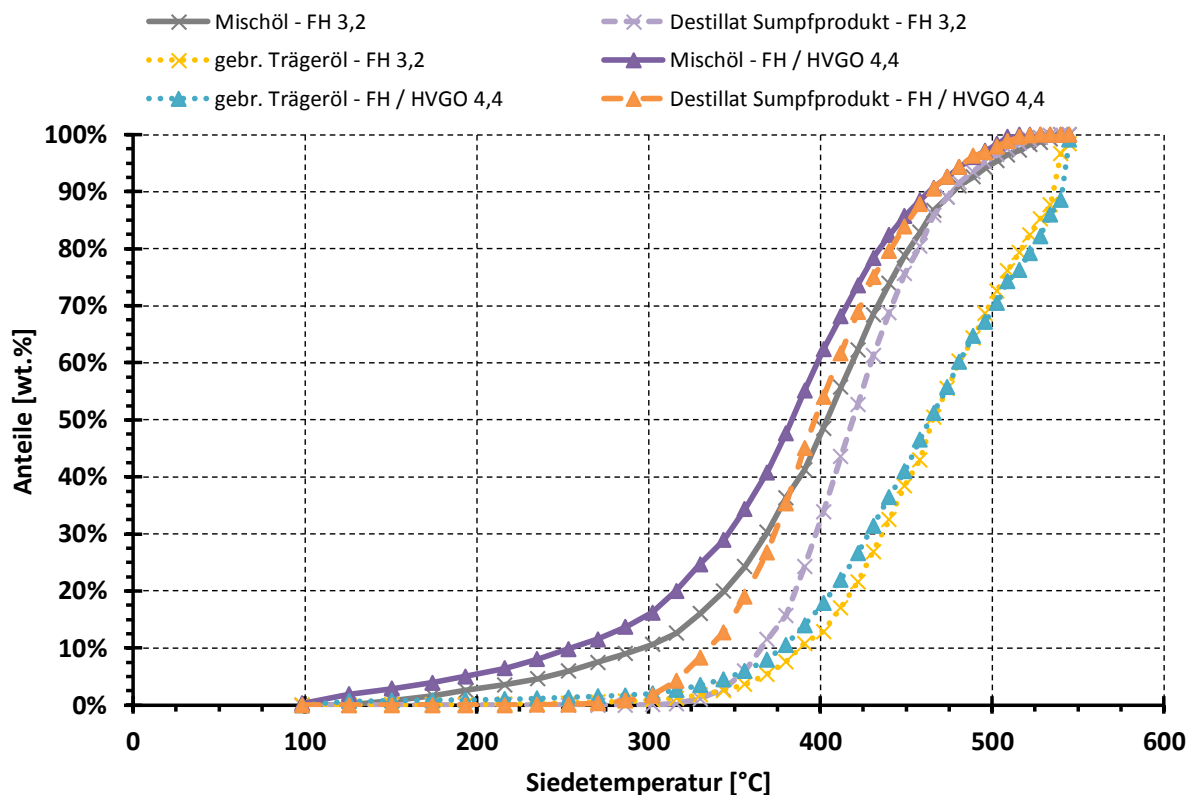


Abbildung 4.85: Siedeverläufe der flüssigen Produkte (SimDis-Analysen) - Einfluss des Wärmeträgeröls

Die elementare Zusammensetzung des gebrauchten Trägeröls gibt Tabelle 4.28 wieder. Wie bereits bei Abbildung 4.79 behandelt, sind die  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen des gebrauchten Trägeröls bei Versuchen mit hydriertem Vakuumgasöl geringer.

Tabelle 4.28: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Einfluss des Wärmeträgeröls

		FH 2,6	FH / HVGO 2,6	FH 3,2	FH / HVGO 4,4	FH 4,8
Kohlenstoff	[wt.%]	86,8	87,8	85,7	87,5	86,7
Wasserstoff	[wt.%]	11,4	9,1	11,5	10,8	11,9
Stickstoff	[wt.%]	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5
Sauerstoff	[wt.%]	1,3	2,6	2,3	1,1	0,9
Heizwert	[MJ/kg]	40,8	38,9	40,4	40,6	41,3
$^{14}\text{C}$ -Gehalt	[wt.%]	3,6	2,6	2,9	2,0	2,1

4.6.6.5 Feste Rückstände

Das Verhältnis von festem Rückstand zu gebrauchtem Trägeröl der Flüssigphasenpyrolysekohle zeigt Abbildung 4.86. Die Pyrolysekohle, der beiden eingesetzten Vakuumgasöle (VGO und HVGO), setzt sich zu gleichen Teilen aus extrahierter Pyrolysekohle und gebrauchtem Trägeröl zusammen.

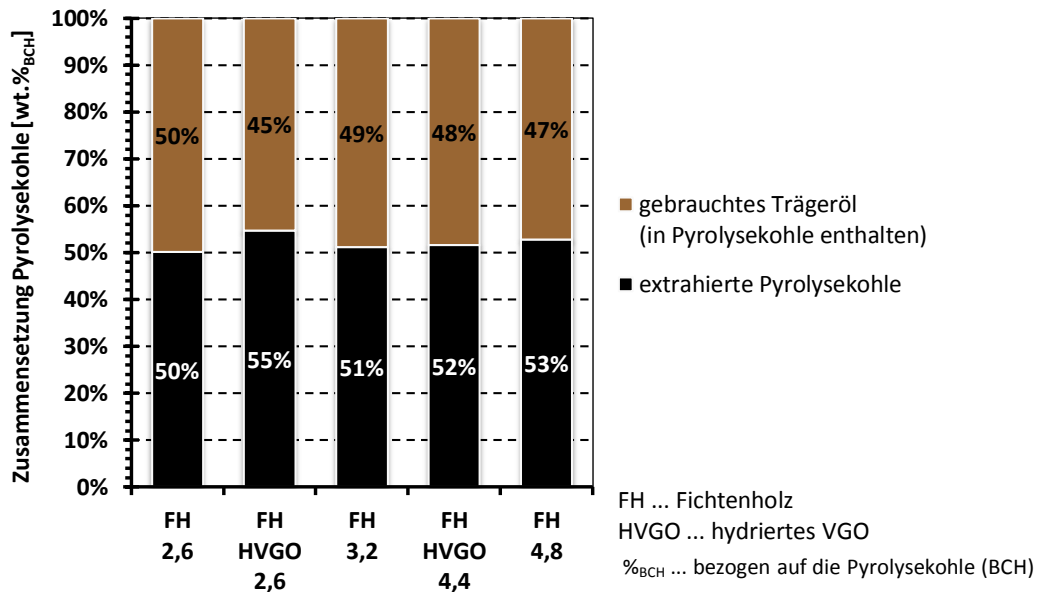


Abbildung 4.86: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls

Die Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle gibt Abbildung 4.86 und Tabelle 4.28 wieder. Es sind keine erheblichen Unterschiede beim Einsatz der unterschiedlichen Wärmeträgeröle zu erkennen.

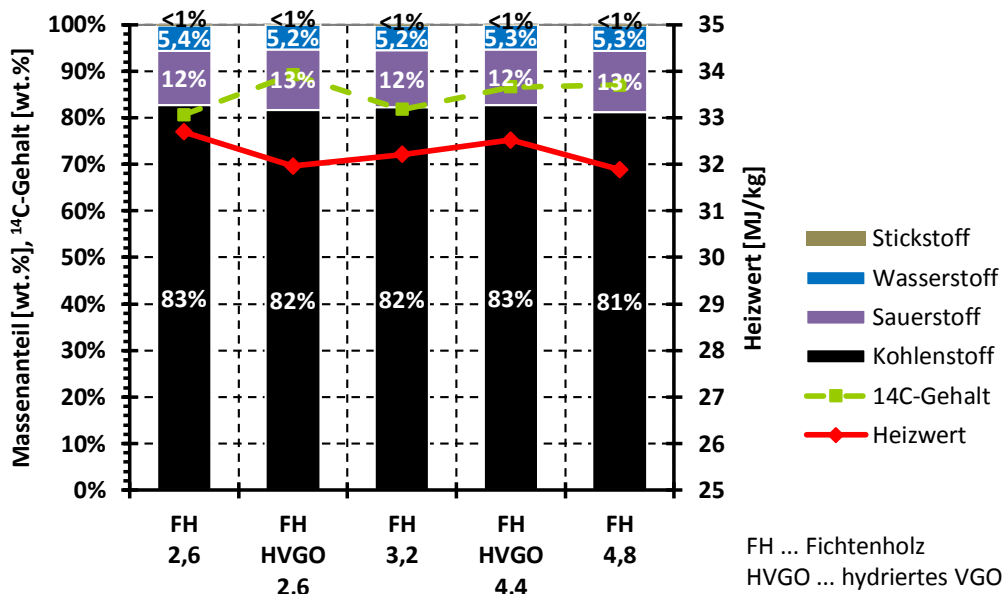


Abbildung 4.87: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls

Tabelle 4.29: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls

		FH 2,6	FH / HVGO 2,6	FH 3,2	FH / HVGO 4,4	FH 4,8
Kohlenstoff	[wt.%]	82,8	81,7	82,3	82,8	81,2
Wasserstoff	[wt.%]	5,4	5,2	5,2	5,3	5,3
Stickstoff	[wt.%]	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Sauerstoff	[wt.%]	11,6	13,0	12,3	11,9	13,2
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	80,6	89,3	81,8	86,6	87,0
Heizwert	[MJ/kg]	32,7	32,0	32,2	32,5	31,9

#### 4.6.6 Nicht kondensierbare Gase

Die Gaszusammensetzung der bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren Gase weist keine gravierenden Unterschiede beim Gebrauch von hydriertem oder unhydriertem Wärmeträgeröl auf. Die Gehalte an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan während der Versuchsreihen sind in Abbildung 4.88 angeführt.

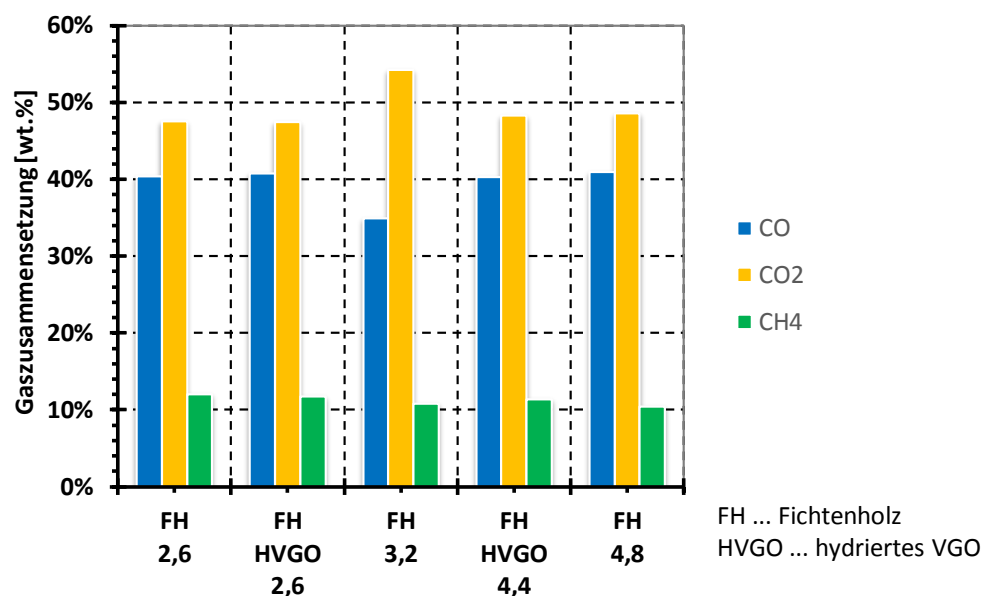


Abbildung 4.88: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss des Wärmeträgeröls

4.6.6.7 Energiebilanz

Die verbrauchte Leistung während der Versuche stellt Abbildung 4.89 dar. Diesbezüglich sind die Abweichungen nicht gravierend und liegen innerhalb der Messabweichungen bzw. -ungenauigkeiten.

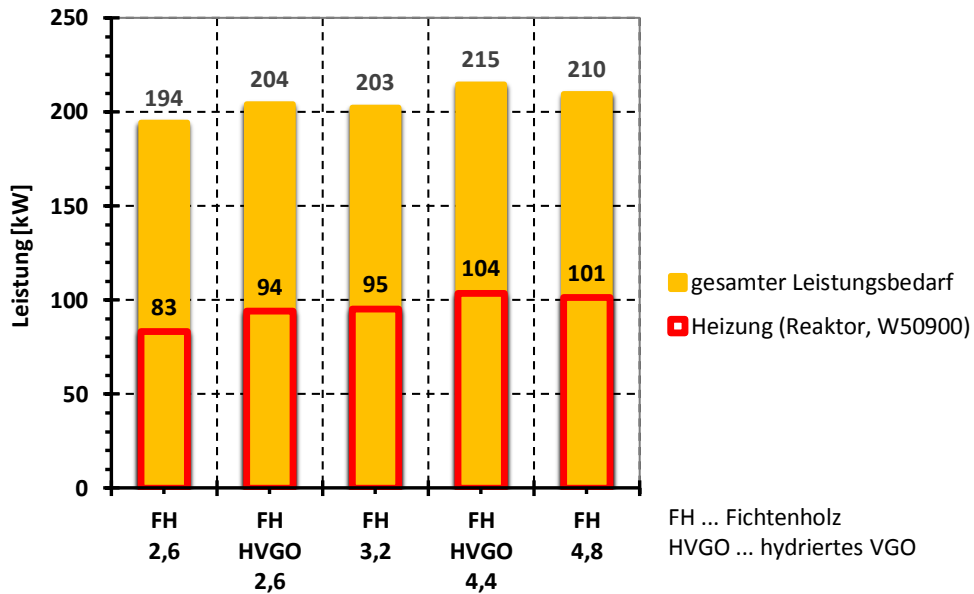


Abbildung 4.89: Leistungsaufnahme - Einfluss des Wärmeträgeröls



## INHALT

Einfluss unterschiedlicher Vakuumgasöle (unhydriertes (VGO) und hydriertes Vakuumgasöl (HVGO)) auf die Massen- und Energiebilanz der Flüssigphasenpyrolyse.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- durch den früher einsetzenden Siedebeginn des HVGO's weisen Versuche mit HVGO in Hinblick auf die Massenbilanz einen höheren Transfer in die Treibstofffraktionen bei gleichzeitiger Reduktion des gebrauchten Trägeröls auf
- der Einfluss der Trägerölrückführung (Kapitel 4.6.4) konnte auch bei den Versuchen mit hydriertem VGO beobachtet werden
- die geringere  $^{14}\text{C}$ -Konzentration des gebrauchten Trägeröls bei Versuchen mit hydriertem Vakuumgasöl führt zu einem geringeren Gesamtumsatz des biogenen Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl)
- die höhere  $^{14}\text{C}$ -Übertragung in CHO-Produkte und den festen Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) geht zu Lasten der Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl)
- bei den FPP-Versuchen mit hydrierten Vakuumgasöl (HVGO) wurde mehr Trägeröl mitgeschleppt. Dies führte zu beträchtlichen Mischölaufkommen, dass sich wiederum herausfordernd auf den Betrieb der Destillation auswirkte
- die unterschiedliche Siedecharakteristik der betrachteten Vakuumgasöle spiegelt sich in den Siedeverläufen sämtlicher flüssiger Produkte wieder
- in Hinblick auf die Zusammensetzung von Pyrolyseöl, Pyrolysekohle, nicht kondensierbaren Gase sowie bei der Leistungsaufnahme konnte kein wesentlicher Einfluss des eingesetzten Wärmeträgeröls beobachtet werden

## KERNAUSSAGE

Der Versuchsbetrieb mit hydriertem Vakuumgasöl (HVGO) ergab im Vergleich mit unhydriertem Vakuumgasöl (VGO) niedrigere Transferraten des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl). Daher ist in Hinblick auf die höchstmögliche Biomasseumsetzung der Betrieb mit VGO jenem mit HVGO bei der FPP vorzuziehen.

#### 4.6.7 Imprägnierung mit Leichtsieder

Die Imprägnierung der Biomasse dient als Vorbereitung für die Flüssigphasenpyrolyse-reaktion. Die Biomasse wird im Imprägnator in Trägeröl dispergiert und die Wasserfeuchte bei etwa 150°C ausgetrieben. Neben der Imprägnation mit Vakuumgasöl erfolgte im Zuge des Pilotanlagenbetriebes ebenfalls die Verwendung von leichtsiedenden Mineralölprodukten als Imprägnierungsmedium. Als sogenannte Leichtsieder wurden Light Cycle Oil (LCO) und Light Gas Oil (LGO) eingesetzt. Es handelt sich dabei um leichte Mitteldestillate, die sich durch dieselähnliches Siedeverhalten auszeichnen. Der Betrieb mit Leichtsiedern erfolgte stets mit Destillation und maximaler Trägerölrückfuhrquote. Das Siedeverhalten und weitere Informationen über die fossilen Edukte LCO und LGO sind Kapitel 4.3.1 zu entnehmen.

Die Übersicht der Versuchsreihen mit leichtsiedenden Imprägnierungsmitteln gibt Tabelle 4.30 wieder. Zum Vergleich wurden Versuche, die ebenfalls mit Destillation und maximaler Trägerölrückführung durchgeführt wurden herangezogen. In den Darstellungen wird die Versuchsreihe mit Light Cycle Oil mit LCO, sowie jene mit Light Gas Oil mit LGO gekennzeichnet.

Tabelle 4.30: Versuchsübersicht für die Analyse der Imprägnierung mit Leichtsieder

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktiontemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung			
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM <sub>fraktionen</sub>	
H10	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	3,2
H20	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	2,6
H25	X	-	-	-	X	-	X	-	-	X	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	2,3
H26	X	-	-	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	2,6

##### 4.6.7.1 Massenbilanz

Der Einfluss der unterschiedlichen Imprägnierungsmedien auf die Massenbilanz der FPP ist in Abbildung 4.90 abgebildet. Aufgrund des Einflusses der Trägerölrückführung (Kapitel 4.6.4) wurden bei den Darstellungen die Leichtsiederversuche und die Vergleichsversuche anhand der Eduktverhältnisse (VGO/BM<sub>atro</sub>) gereiht.

Der feste Rückstand und das Pyrolyseöl zeigten keine Abhängigkeiten vom Imprägnierungsmedium. Die Versuche mit leichtsiedenden Mitteldestillaten zur Imprägnierung der Biomasse weisen höhere Treibstoff- und Gasausbeuten zu Lasten des in den Slop überführten gebrauchten Trägeröls auf. Der steigende Anteil an gebrauchtem Trägeröl mit zunehmendem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis ist auf den Einfluss der Trägerölrückführung zurückzuführen.

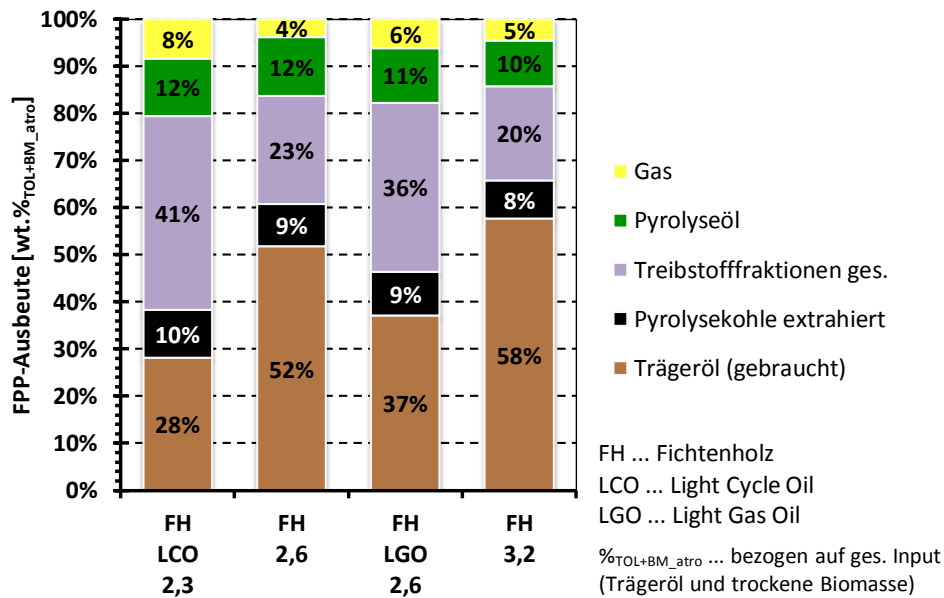


Abbildung 4.90: Massenbilanz - Imprägnierung mit Leichtsieder

Die genauere Aufschlüsselung der Treibstoffprodukte in die einzelnen Fraktionen ist in Abbildung 4.91 angeführt. Die Versuche mit LCO und LGO weisen, insbesondere, wenn man die durch simulierte Analysen ermittelten Ausbeuten betrachtet, ähnliche Treibstoffausbeuten auf. Die Ausbeuten betragen etwa das Doppelte im Vergleich zu den Versuchen mit Vakuumgasöl als Imprägnierungsmittel. Inwieweit der Anstieg an Treibstoffprodukten auf die verbesserte Umsetzung der Biomasse zurückzuführen ist, wird im anschließenden Unterkapitel erläutert.

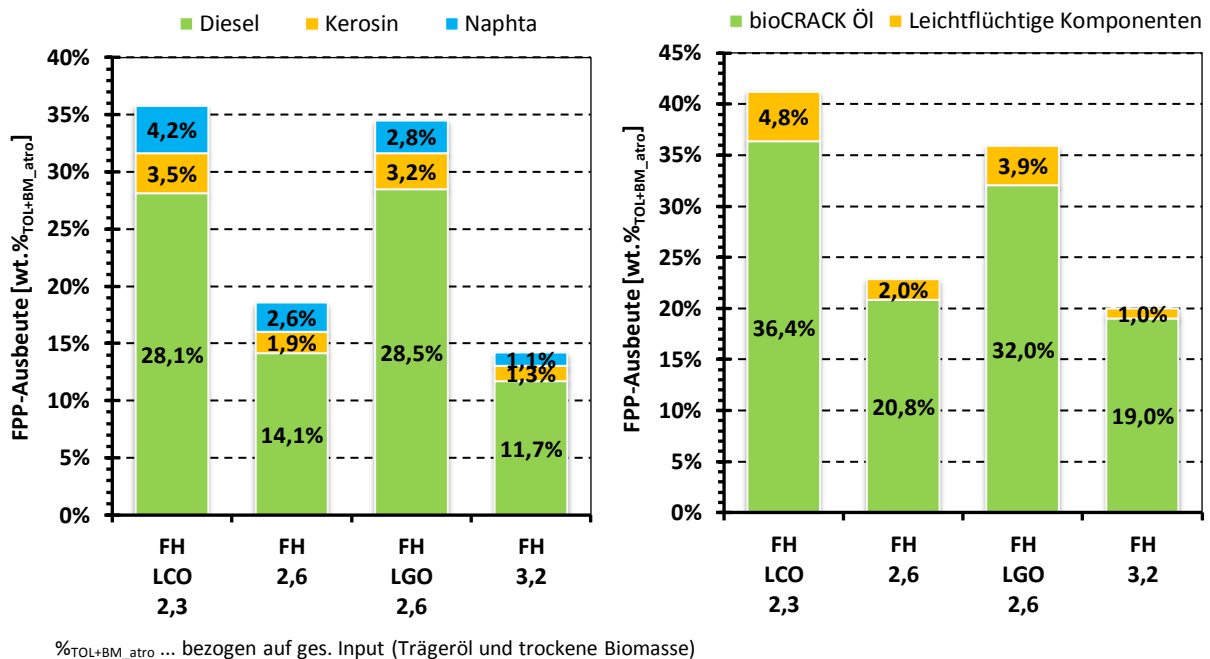


Abbildung 4.91: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Imprägnierung mit Leichtsieder (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

4.6.7.2 <sup>14</sup>C-basierte Massenbilanz

Die Nachverfolgung des biogenen Kohlenstoffes, durch <sup>14</sup>C-Analysen, ergibt die in Abbildung 4.92 dargestellte Produktverteilung. Die Versuche mit Leichtsieder-impregnerung weisen einen unwesentlich geringeren Transfer biogenen Kohlenstoffes in gebrauchtes Trägeröl und extrahierte Pyrolysekohle auf. Die Gas- und Treibstoffausbeute nimmt bei der Imprägnierung mit Leichtsieder zu.

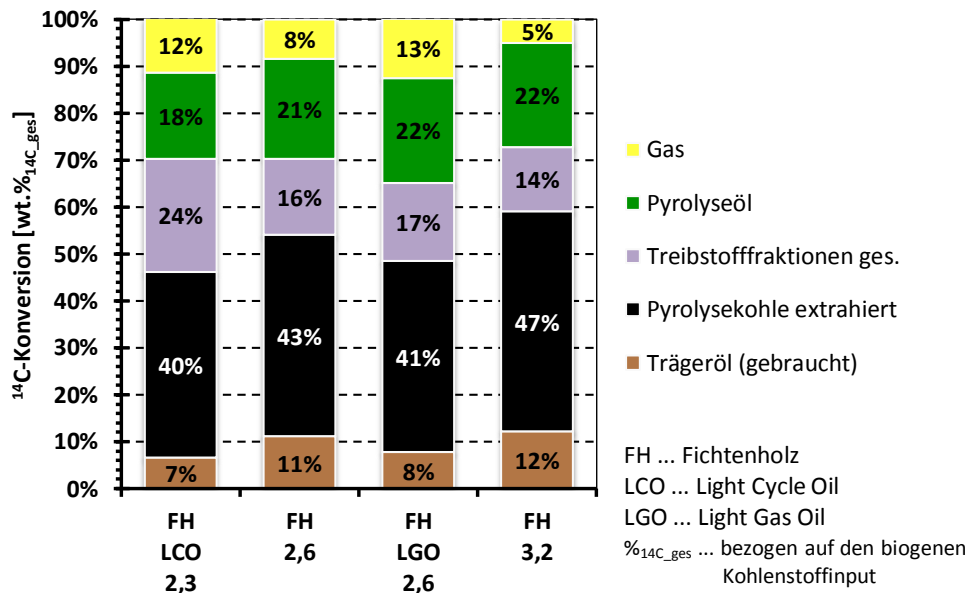


Abbildung 4.92: <sup>14</sup>C-Transfer - Imprägnierung mit Leichtsieder

Die gesonderte Darstellung der biogenen Treibstoffkomponenten in Abbildung 4.93 legt dar, dass vornehmlich die Imprägnierung mit Light Cycle Oil den <sup>14</sup>C-Transfers in Treibstofffraktionen begünstigt.

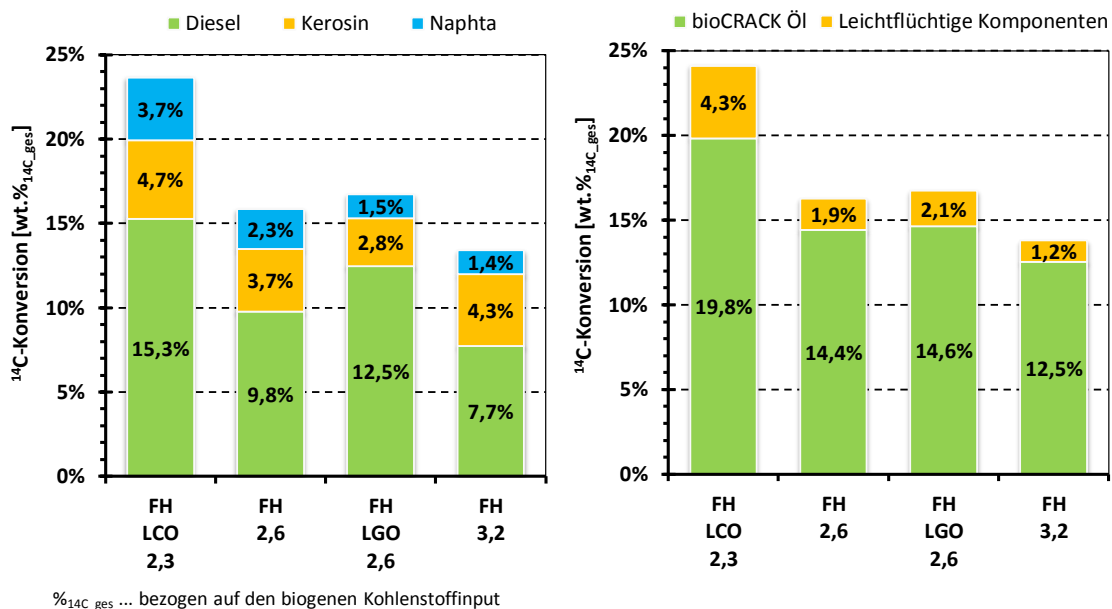


Abbildung 4.93: <sup>14</sup>C-Transfer in Treibstofffraktionen - Imprägnierung mit Leichtsieder (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Die Betrachtung der Gesamtübertragung des biogenen Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe (Treibstoffe und gebrauchtes Trägeröl) gibt Abbildung 4.94 wieder. Das gebrauchte Trägeröl kann durch raffinerieinterne Anlagen zu Treibstoffen aufbereitet werden und somit kommt es zur Überführung weiterer biogener Anteile in Treibstoffkomponenten. Aufgrund des niedrigeren Transfers des biogenen Kohlenstoffs in das gebrauchte Vakuumgasöl bei den Versuchen mit Light Cycle Oil und Light Gas Oil relativieren sich die Treibstoffausbeuten. Die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration des gebrauchten Trägeröls ist bei Imprägnierung mit LCO und LGO höher im Vergleich zu Versuchen mit herkömmlicher Trägerölimprägnierung.

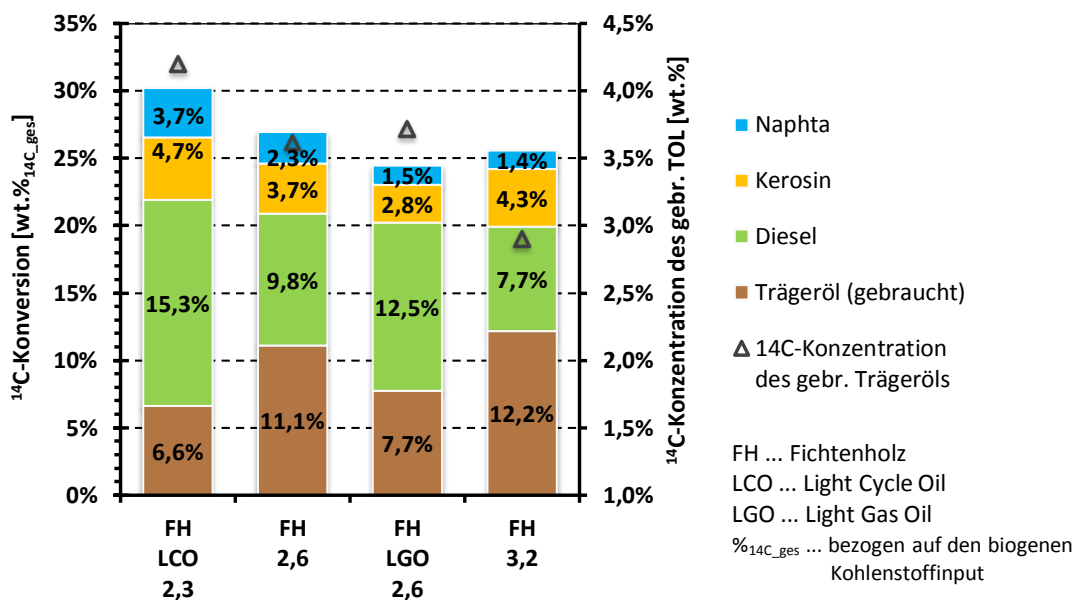


Abbildung 4.94:  $^{14}\text{C}$ -Transfer in Kohlenwasserstoffe - Imprägnierung mit Leichtsieder

#### 4.6.7.3 $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz

Die auf  $^{14}\text{C}$ -Transfer beruhende Fraktionsbilanz zeigt Abbildung 4.95. Die bereits eruierten Erkenntnisse werden durch die Darstellung bestätigt. Die Reduktion des biogenen Kohlenstofftransfers in den festen FPP-Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) bei den Imprägnierversuchen mit den verwendeten Leichtsiedern geht mit einer Übertragungssteigerung in Kohlenwasserstoffe (Treibstoffkomponenten und gebrauchtes Trägeröl) und bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase einher.

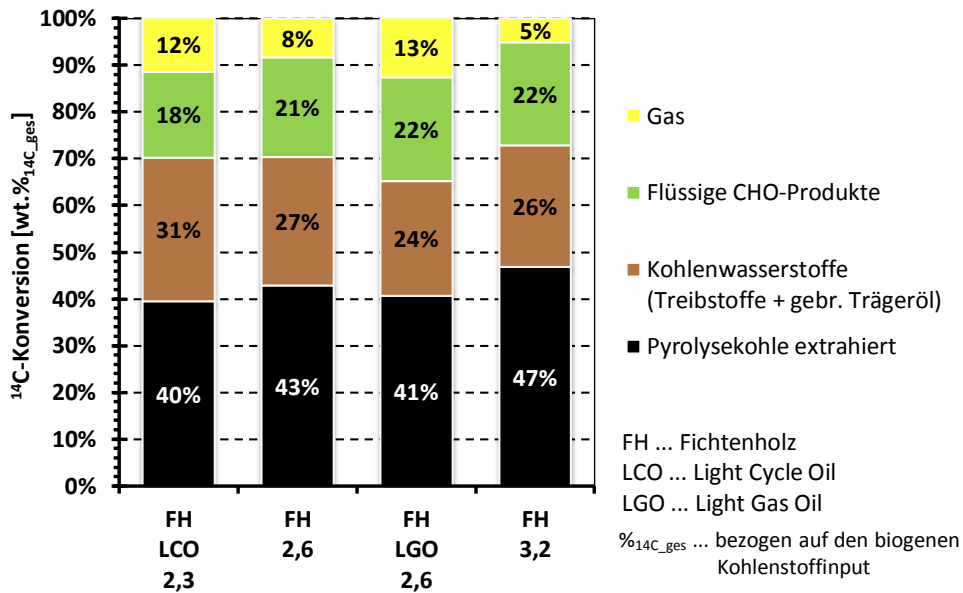


Abbildung 4.95: <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz - Imprägnierung mit Leichtsieder

#### 4.6.7.4 Flüssige Produkte

Die Zusammensetzung des Pyrolyseöls, in flüssige CHO-Produkte und Reaktionswasser, stellt Abbildung 4.96 dar. Die Ausbeute an Pyrolyseöl bezogen auf die trockene Biomasse lag bei sämtlichen in diesem Kapitel analysierten Versuchen bei etwa 40%. Der Wassergehalt variiert von 49% (FH 3,2) bis 57% (FH 2,6).

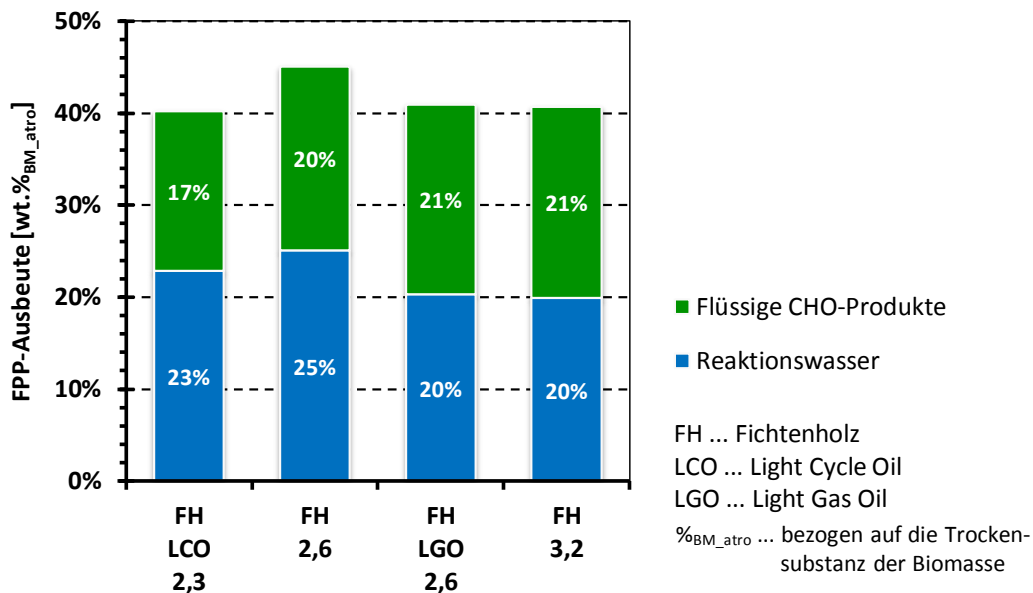


Abbildung 4.96: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Imprägnierung mit Leichtsieder

Die Elementarzusammensetzung des Pyrolyseöls der Versuche zur Analyse des Imprägnierungseffektes durch Leichtsieder ist graphisch in Abbildung 4.97 und tabellarisch in Tabelle 4.31 angeführt. Der größere Wassergehalt der erstangeführten Versuche (LCO 2,3 und FH 2,6) führt zur Reduktion des Heizwertes.

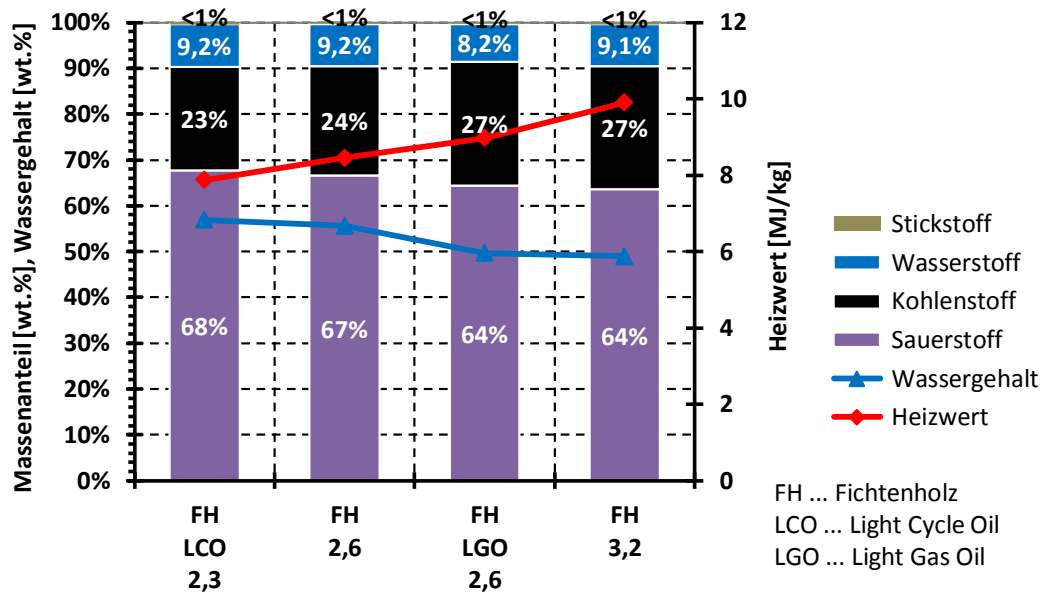


Abbildung 4.97: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Imprägnierung mit Leichtsieder

Tabelle 4.31: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Imprägnierung mit Leichtsieder

		FH / LCO 2,3	FH 2,6	FH / LGO 2,6	FH 3,2
Kohlenstoff	[wt.%]	22,6	23,9	27,0	26,9
Wasserstoff	[wt.%]	9,2	9,2	8,2	9,1
Stickstoff	[wt.%]	0,4	0,3	0,3	0,4
Sauerstoff	[wt.%]	67,8	66,6	64,4	63,6
Heizwert	[MJ/kg]	7,9	8,5	9,0	9,9
Wassergehalt	[wt.%]	56,9	55,6	49,7	48,9

Die Anteile an geschlepptem und gecracktem Trägeröl bzw. im Falle der Versuche mit alternativer Imprägnierung von Trägeröl und Light Cycle Oil oder Light Gas Oil am Mischöl gibt Abbildung 4.98 wieder. Die leichtsiedenden Bestandteile von LCO und LGO führen zu einem höheren Anteil an kurzkettingen Produkten. Ferner sind das in größeren Mengen anfallende Sumpfprodukt der Destillation und dessen höhere Crackanteile zu beachten.

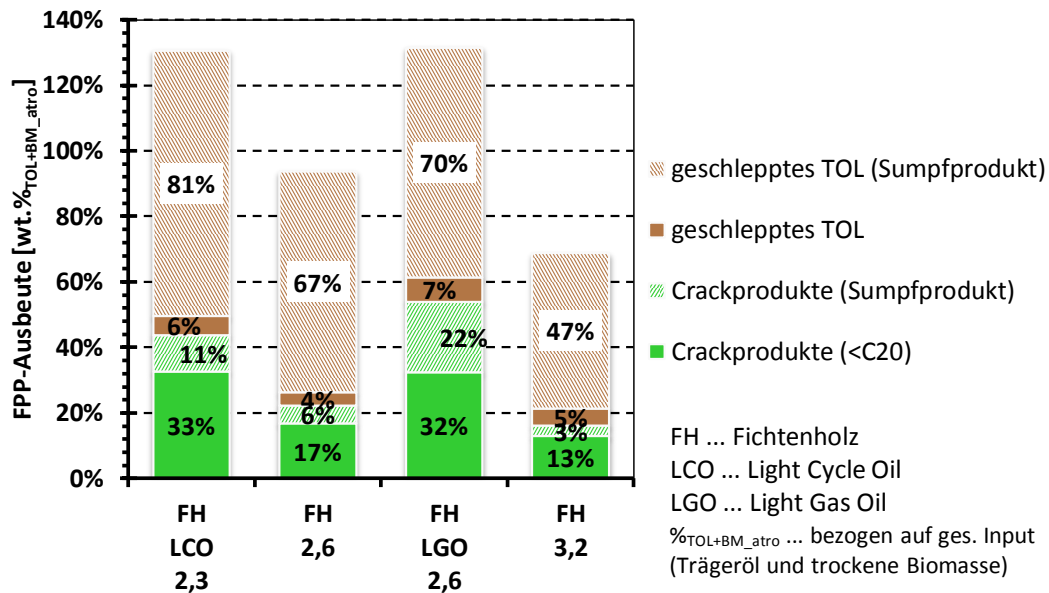


Abbildung 4.98: Zusammensetzung der Mischölfraction - Imprägnierung mit Leichtsieder

Die früher siedenden Bestandteile der alternativ verwendeten Imprägnierungsmedien, LCO und LGO, spiegeln sich in den Siedeverläufen der flüssigen FPP-Produkte wieder. In Abbildung 4.99 sind die Siedeverläufe von Mischöl, gebrauchtem Trägeröl und Sumpfprodukt der Destillation dargestellt. Sämtliche Siedeverläufe der Versuche mit Light Cycle Oil und Light Gas Oil sind durch höhere Anteile leichtflüchtiger Komponenten gekennzeichnet.

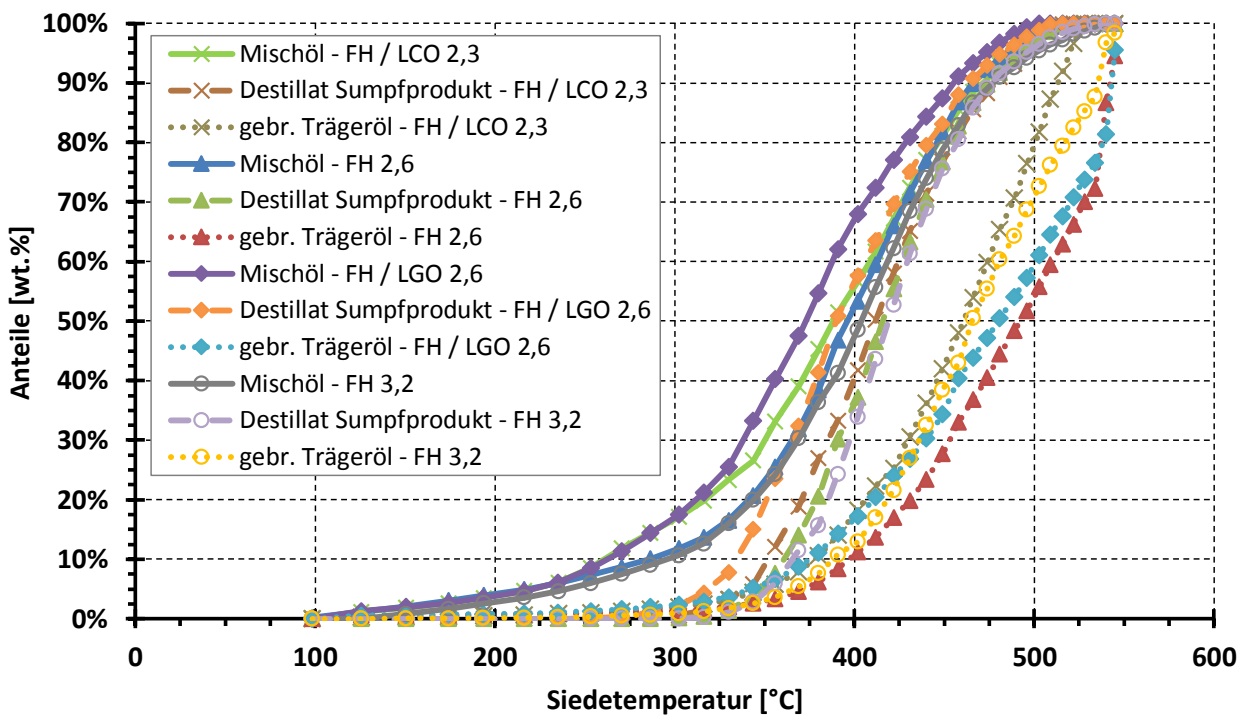


Abbildung 4.99: Siedeverläufe der flüssigen Produkte (SimDis-Analysen) - Einfluss des Wärmeträgeröls



Die elementare Zusammensetzung, der Heizwert und der Wassergehalt des gebrauchten Trägeröls sind in Tabelle 4.32 ersichtlich. Bezüglich der Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Lediglich bei der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration ist die mit steigendem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis einhergehende Reduktion sichtbar.

Tabelle 4.32: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Imprägnierung mit Leichtsieder

		FH / LCO 2,3	FH 2,6	FH / LGO 2,6	FH 3,2
Kohlenstoff	[wt.%]	86,7	86,8	86,7	85,7
Wasserstoff	[wt.%]	11,1	11,4	11,6	11,5
Stickstoff	[wt.%]	0,7	0,5	0,5	0,5
Sauerstoff	[wt.%]	1,4	1,3	1,1	2,3
Heizwert	[MJ/kg]	40,5	40,8	41,0	40,4
$^{14}\text{C}$ -Gehalt	[wt.%]	4,2	3,6	3,7	2,9

#### 4.6.7.5 Feste Rückstände

Die Pyrolysekohle setzt sich zu je der Hälfte aus gebrauchtem Trägeröl und extrahierter Pyrolysekohle, als fester Rückstand der Flüssigphasenpyrolysekohle, zusammen. In Abbildung 4.100 ist dieser Umstand ersichtlich und belegt, dass die Imprägnierung mit Leichtsieder keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolysekohle hat.

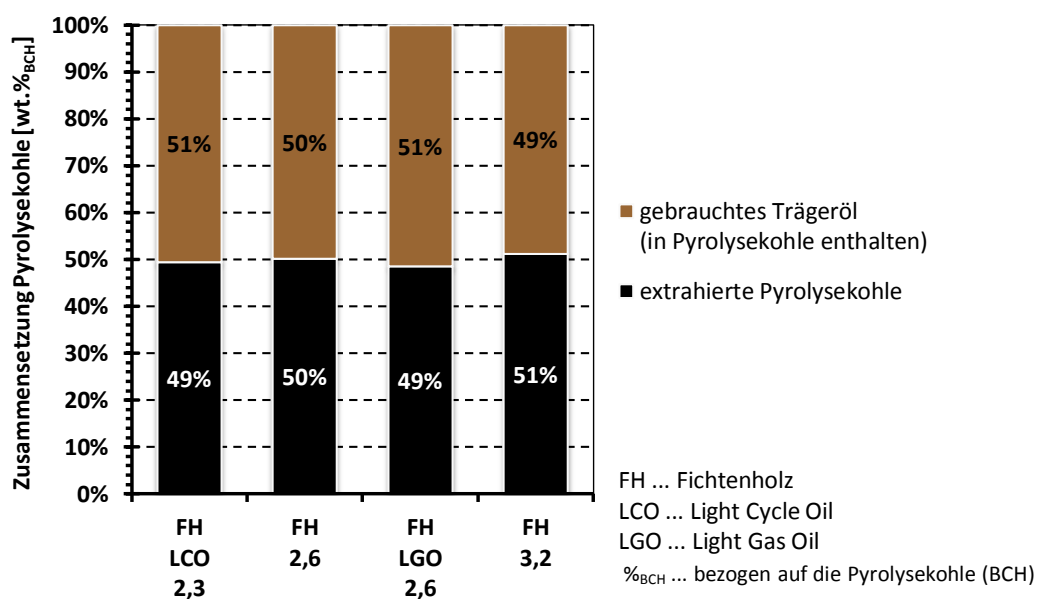


Abbildung 4.100: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle sind in Abbildung 4.101 und Tabelle 4.38 angeführt. Bezüglich der elementaren Zusammensetzung sind keine großen Unterschiede auszumachen. Der biogene Kohlenstoffanteil der extrahierten Pyrolysekohle bei den Versuchen mit Leichtsieder ist jedoch um 10% geringer als bei den Versuchen mit Vakuumgasöl als Imprägniermedium.

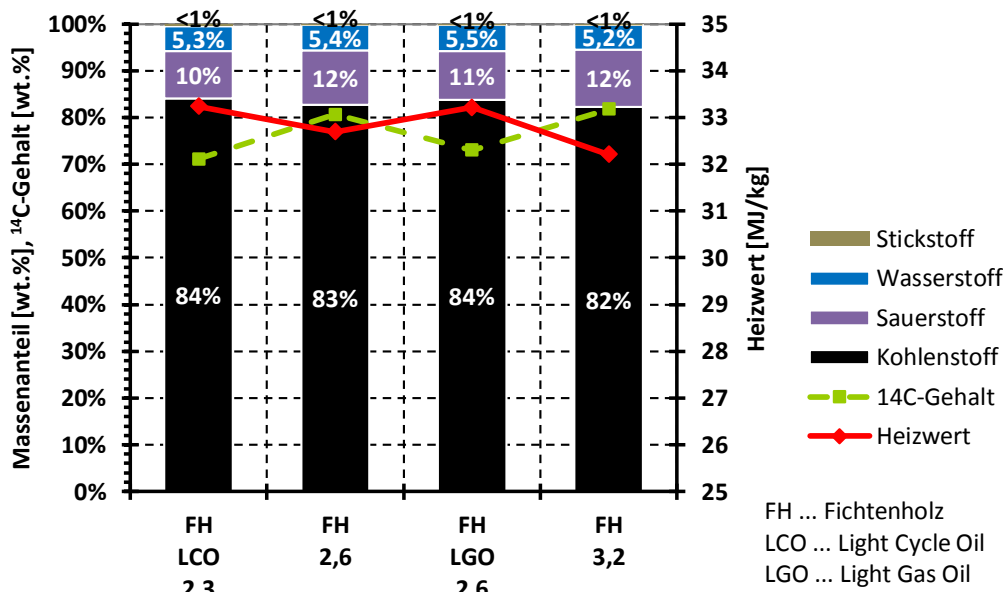


Abbildung 4.101: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder

Tabelle 4.33: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder

		FH / LCO 2,3	FH 2,6	FH / LGO 2,6	FH 3,2
Kohlenstoff	[wt.%]	84,1	82,8	83,7	82,3
Wasserstoff	[wt.%]	5,3	5,4	5,5	5,2
Stickstoff	[wt.%]	0,5	0,2	0,2	0,2
Sauerstoff	[wt.%]	10,1	11,6	10,5	12,3
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	71,2	80,6	73,0	81,8
Heizwert	[MJ/kg]	33,2	32,7	33,2	32,2

#### 4.6.7.6 Nicht kondensierbare Gase

Die absolute Gasausbeute nimmt bei der Anwendung von Leichtsiedern zur Imprägnation, sowohl bei der Gesamtmassenbilanz als auch bei der <sup>14</sup>C-Bilanz zu. Dies wurde bereits in Kapitel 4.6.7.1 und Kapitel 4.6.7.2 erörtert. Hinsichtlich der Gaszusammensetzung der nicht kondensierbaren Gase, dargestellt in Abbildung 4.102, sind keine Unterschiede zwischen den Imprägnierungsvarianten erkennbar.

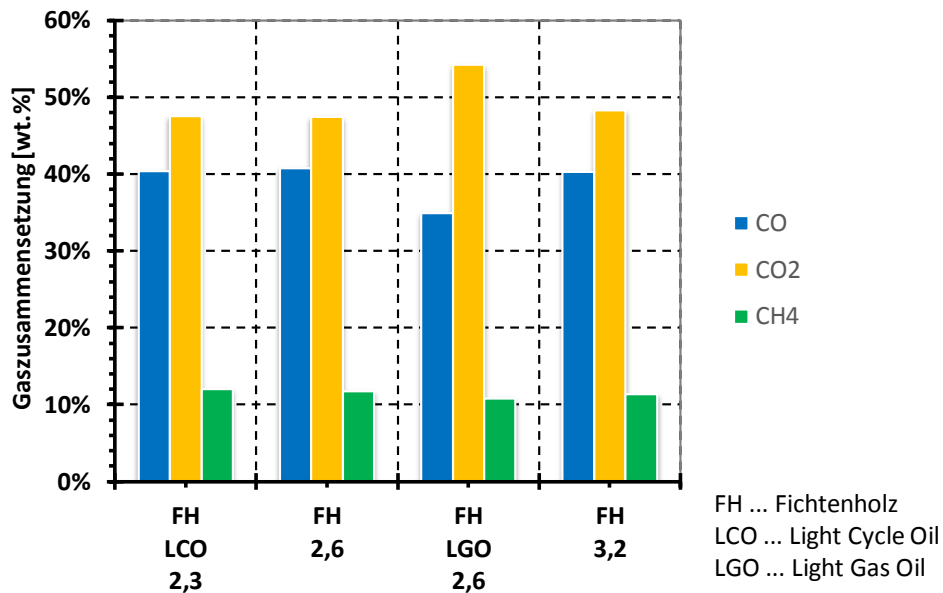


Abbildung 4.102: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss des Wärmeträgeröls

#### 4.6.7.7 Energiebilanz

Die in der Betrachtung der unterschiedlichen Imprägnierungsvarianten berücksichtigten Versuche wurden bei derselben Reaktionstemperatur von 375°C betrieben. Die Reaktionstemperatur hat den größten Einfluss auf den Leistungsbedarf der Pilotanlage bzw. der Flüssigphasenpyrolyse - siehe Kapitel 4.6.3. Demzufolge sind bei gleicher Reaktionstemperatur keine bedeutenden Unterschiede bzgl. der Leistungsaufnahme ausmachbar. Der Leistungsbedarf bei den Versuchen zur Überprüfung des Imprägnier-effektes bewegt sich somit in ähnlichen Bandbreiten.

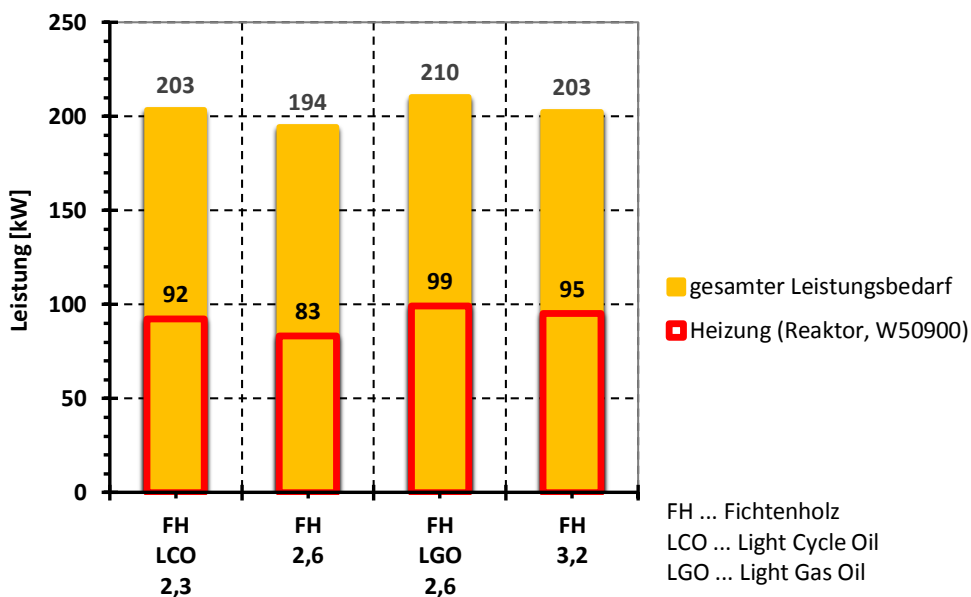


Abbildung 4.103: Leistungsaufnahme - Imprägnierung mit Leichtsieder

INHALT

Leichtsiedende Mineralölprodukte, Light Cycle Oil (LCO) und Light Gas Oil (LGO), als Imprägnierungsmedium.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- bei der Betrachtung der Massenbilanz weisen Versuche mit leichtsiedenden Mitteldestillaten zur Imprägnierung der Biomasse höhere Treibstoff- und Gasausbeuten auf. Wobei sich LCO und LGO durch ähnliche Treibstoffausbeuten auszeichnen
- die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration des gebrauchten Trägeröls ist bei Imprägnierung mit LCO und LGO höher im Vergleich zur Imprägnierung mit Vakuumgasöl (VGO)
- absolut wird bei den Imprägnierungsversuchen mit LCO und LGO weniger biogener Kohlenstoff in das gebrauchte Trägeröl überführt, d.h. relativieren sich die Treibstoffausbeuten bei Betrachtung des Transfers in die gesamten Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl)
- lediglich bei LCO konnte eine bedeutende  $^{14}\text{C}$ -Transfersteigerung in die Kohlenwasserstofffraktion (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) beobachtet werden
- die höheren Anteile an leichtsiedenden Bestandteile von LCO und LGO führen zu einem höheren Anteil an kurzkettigen Produkten
- die früher siedenden Bestandteile der alternativ verwendeten Imprägnierungsmedien, LCO und LGO, spiegeln sich in den Siedeverläufen der flüssigen FPP-Produkte wieder
- die Zusammensetzung des Pyrolyseöls und der Pyrolysekohle zeigten keine Abhängigkeiten vom Imprägnierungsmedium
- der biogene Kohlenstoffanteil der extrahierten Pyrolysekohle ist bei den Versuchen mit Leichtsieder um 10% geringer als bei den Versuchen mit Vakuumgasöl als Imprägnierungsmedium
- die absolute Gasausbeute nimmt bei der Anwendung von leichtsiedenden Mineralölprodukten zur Imprägnation zu. Hinsichtlich der Gaszusammensetzung sind keine Unterschiede zwischen den Imprägnierungsvarianten erkennbar
- die unterschiedlichen Imprägnierungsmedien haben keinen Einfluss auf den Leistungsbedarf der Pilotanlage

KERNAUSSAGE

Bei der Imprägnierung mit Light Crack Oil (LCO) wurde ein erhöhter Transfer des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) beobachtet. Der feste Rückstand der FPP (extrahierte Pyrolysekohle) bei Imprägnierung mit Leichtsiedern weist einen geringeren  $^{14}\text{C}$ -Gehalt auf.

#### 4.6.8 FPP-Vergleich unterschiedlicher Lignocellulosen

Ökologisch stellt es für eine erneuerbare Technologie einen entscheidenden Vorteil dar, nicht von einer biogenen Rohstoffquelle abhängig zu sein. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes war es ein besonderes Anliegen den Effekt unterschiedlicher biogener Edukte auf die Ausbeute an Flüssigphasenpyrolyseprodukten im Zuge des Pilotanlagenbetriebes zu erforschen. Der Einfluss des biogenen Ausgangsstoffes auf die FPP bzw. die FPP-Produkte wurde anhand folgender Lignocellulosen durchgeführt:

- Fichtenholz (FH)
- Buchenholz (BH)
- Miscanthus (MC)
- Weizenstroh (WS)

Die Versuchsreihen des primär eingesetzten biogenen Eduktes Fichtenholz wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten erläutert. In diesem Kapitel werden die FPP-Ergebnisse der weiteren biogenen Ausgangsstoffe (Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh) mit jenen von Fichtenholz verglichen, um einen Überblick über den Einfluss der unterschiedlichen Biomassen auf die Flüssigphasenpyrolyse zu erhalten. Die einzelnen Lignocellulosen werden in Kapitel 4.3.2 umfassend beschrieben.

Bei den Darstellungen in diesem Kapitel sind die Versuchsergebnisse der weiteren Lignocellulosen zwischen Versuchsreihen von Fichtenholz eingebettet, um die Unterschiede hinsichtlich FPP-Effizienz bestmöglich herausarbeiten zu können. Zum Vergleich der Lignocellulosen wurden lediglich Versuche unter Standardversuchsbedingungen (Tabelle 4.5) herangezogen. Um die Nachvollziehbarkeit sowie die Übersichtlichkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, werden in diesem Kapitel neben dem Vergleich der unterschiedlichen biogenen Ausgangsstoffe auch die Einflüsse spezifischer Reaktionsparameter (Biomassemenge, Reaktionstemperatur), die punktuell variiert wurden, aufgezeigt. Die in diesem Kapitel angeführten Versuche sind in Tabelle 4.34 ersichtlich. Diese umspannen das gesamte Untersuchungsspektrum der Pilotanlage.

Tabelle 4.34: Versuchsübersicht für die Analyse der unterschiedlichen Lignocellulosen

Versuchsnr. (intern)	Biomasse				BM-Menge		Trägeröl		Imprägnierung			Reaktionstemp.			Gasweg		Destillation		Trägerölrückführung		
	Fichtenholz	Buchenholz	Miscanthus	Weizenstroh	60 kg/h	90 kg/h	VGO	HVGO	VGO	LCO	LGO	350°C	375°C	390°C	direkt	Sprühkühler	ja	nein	keinen Rücklauf	Rücklauf	VGO/BM <sub> trocken</sub>
H06	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	-	X	X	-	6,1
H03	X	-	-	-	-	X	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	-	X	X	-	5,0
H10	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	3,2
H22	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	2,6
H27	-	X	-	-	-	X	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	1,7
H28	-	X	-	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	2,7
H29	-	X	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	-	-	X	-	X	-	-	X	2,7
M01	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	2,5
M02	-	-	X	-	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	4,1
W11	-	-	-	X	X	-	X	-	X	-	-	-	X	-	X	-	X	-	-	X	3,2
W12	-	-	-	X	X	-	X	-	X	-	-	-	-	X	X	-	X	-	-	X	2,4

4.6.8.1 Massenbilanz

Die Produktausbeute bei der FPP der untersuchten Lignocellulosen ist in Abbildung 4.104 dargestellt. Aufgrund des Einflusses der Trägerölrückführung, siehe Kapitel 4.6.4, sind die Versuchsreihen bei sämtlichen Darstellungen anhand deren Rücklaufquoten gereiht. Unter Berücksichtigung des VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisses weisen die Versuche ähnliche Massenbilanzen auf. Die Ausnahme stellt die FPP von Miscanthus bei einer maximalen Trägerölrückfuhrquote von 2,5 dar (MC 2,5 - linker Versuch in Abbildung 4.104). Dieser Versuch zeigt nicht den üblichen Rückgang von gebrauchtem Trägeröl zu Gunsten von Treibstofffraktionen bei der FPP mit niedrigen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen. Die übrigen Versuche weisen die typischen Abhängigkeiten der Trägerölrückführung, abnehmender Anteil an gebrauchtem Trägeröl unter Zunahme an Treibstofffraktionen bei sinkendem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis, auf. Die Anteilsabnahme an Pyrolyseöl bei höheren Rücklaufquoten ist ebenfalls charakteristisch (siehe Kapitel 4.6.4) und ist bei sämtlichen Lignocellulosen zu beobachten.

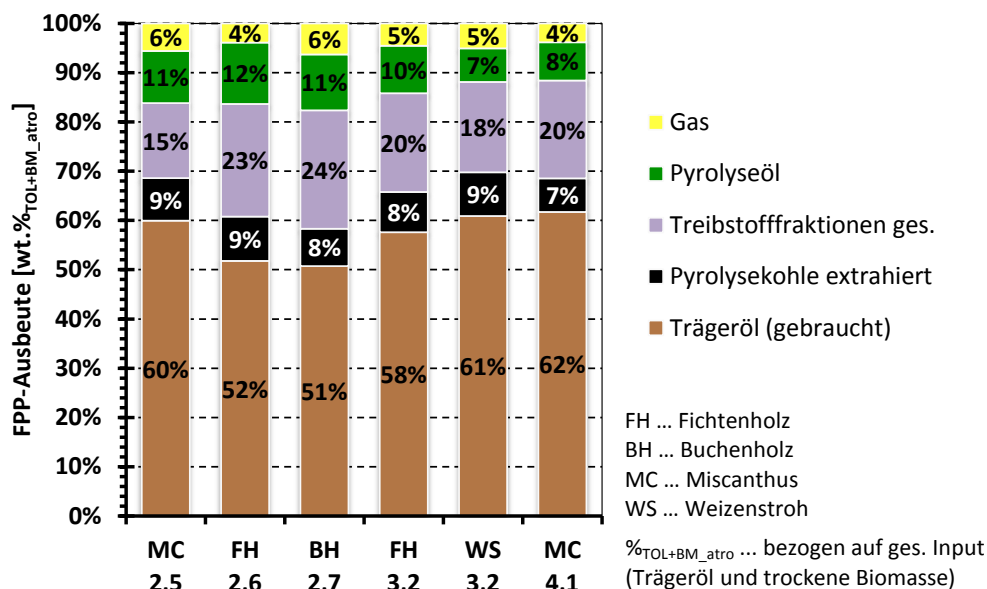
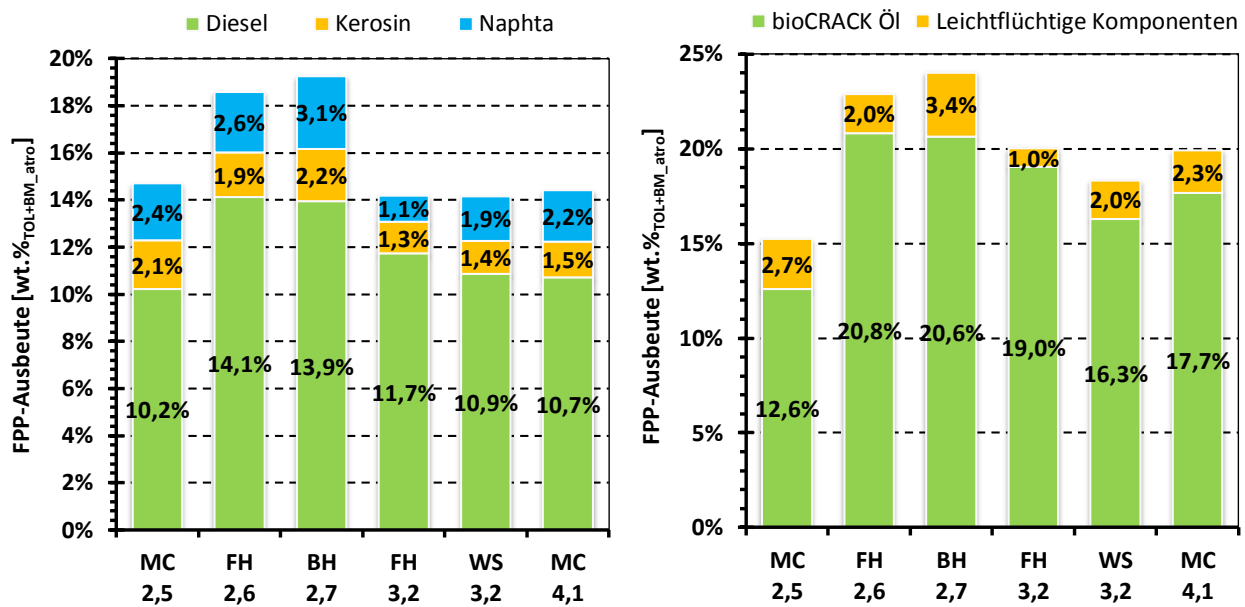


Abbildung 4.104: Massenbilanz - Lignocellulosenvergleich

Die auf den gesamten Input (Biomasse und Trägeröl) bezogene Treibstoffausbeute stellt Abbildung 4.105 dar. Wird der Umsetzungsrückgang bei steigender Trägerölrückfuhrquote berücksichtigt, weisen die Versuche, mit Ausnahme der Miscanthusversuche, die bekannten Verläufe auf. Die Ausbeuten von Buchenholz und Weizenstroh decken sich mit jenen von Fichtenholz. Bei Miscanthus sind die Ergebnisse diskrepant. Während der FPP-Versuch von Miscanthus bei einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 4,1 (MC 4,1) überdurchschnittlich hohe Treibstoffausbeuten aufweist, bedenkt man den Einfluss der Trägerölrückführung, bewirkt der Miscanthusversuch bei maximaler Trägerölrücklaufquote (MC 2,5) eine vergleichsweise niedrige Treibstoffausbeute.



%<sub>TOL+BM\_atro</sub> ... bezogen auf ges. Input (Trägeröl und trockene Biomasse)

Abbildung 4.105: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Lignocellulosenvergleich (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Um wichtige Erkenntnisse bezüglich Scale-Up des FPP-Prozesses zu generieren wurde ebenfalls der **Einfluss der Biomassemenge** untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Pilotanlage neben dem standardisierten Biomasseinput von 60 kg/h auch mit einem höheren biogenen Input von 90 kg/h betrieben. Vor allem sollten diese Versuchsreihen Aufschluss darüber geben, ob die FPP-Produktausbeute hinsichtlich des Biomasseinputs linearen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist. Es wurden auch Versuche mit einer Biomassemenge von 30 kg/h durchgeführt. Diese konnten jedoch nicht erfolgreich, aufgrund des unter den geringen BM-Mengen nicht sicher gestellten kontinuierlichen Abtransports der imprägnierten Biomasse in den Reaktionsreaktor, abgeschlossen werden. Versuchsreihen mit der alternativen Biomassemenge von 90 kg/h wurden mit den Lignocellulosen Fichtenholz und Buchenholz betrieben. Abbildung 4.106 gibt die Massenbilanz der Versuche zur Bewertung des Einflusses der Biomassemenge wieder. Die Versuche wurden anhand der Biomasseart und ihrer Trägerölrückfuhrquote gereiht. Links finden sich die Versuche mit Fichtenholz wieder, die ohne Destillation durchgeführt

wurden, und rechts sind die Versuche mit Destillation und dem biogenen Edukt Buchenholz dargestellt. Wird der Einfluss der Trägerölrückführung (Kapitel 4.6.4) einbezogen, weisen die Versuche mit variierten Biomasse-mengen prozentuell betrachtet ähnliche FPP-Ausbeuten auf.

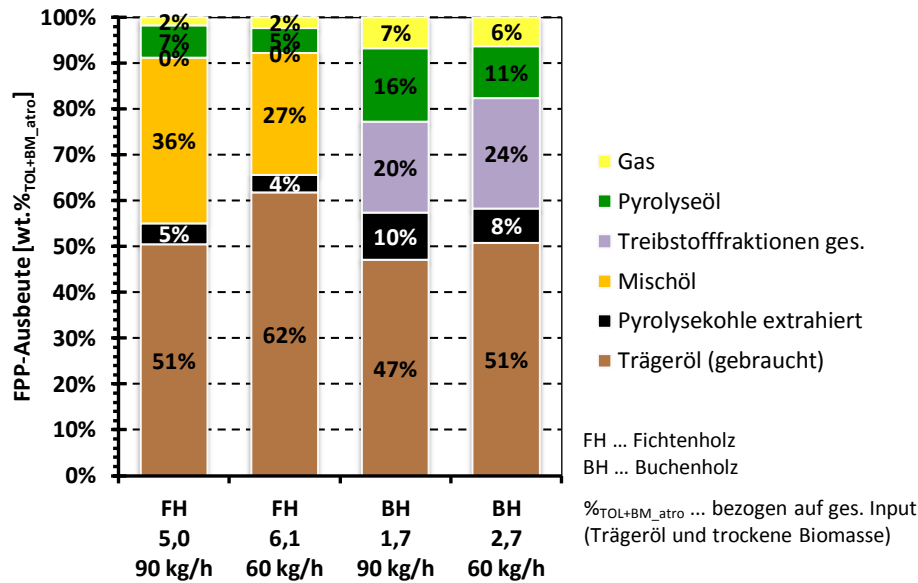


Abbildung 4.106: Massenbilanz - Einfluss der Biomassemenge

In Abbildung 4.107 ist der Einfluss der Biomasse-menge auf die Treibstoffausbeuten detailliert angeführt. Die Übereinstimmung der FPP-Ausbeuten bei 60 kg/h und 90 kg/h zeigt, dass die Erhöhung der Biomasse-menge prozentuell keinen Einfluss auf die Umsetzung in die Treibstoffkomponenten hat. Diese Erkenntnis ist für das Scale-Up der Technologie in den Demonstrationsmaßstab von entscheidender Bedeutung. Eine Erhöhung des BM-Inputs erhöht somit den Output an FPP-Produkten linear. Die geringfügige Differenz bei den Versuchen mit Buchenholz ist auf die Überlastung der Destillation zurückzuführen. Obwohl die bioCRACK-Pilotanlage auf eine nominale Biomassekapazität von 100 kg/h ausgelegt wurde, war der stabile Betrieb der Destillationseinheit aufgrund der beträchtlichen Destillationsmengen, die sich durch den gesteigerten Biomasse-einsatz und den sich bei großen Trägerölrücklaufquoten einstellenden hohen Schleppanteil der Mischölfraction (siehe Abbildung 4.120) ergeben, nicht mehr zu 100% gegeben.



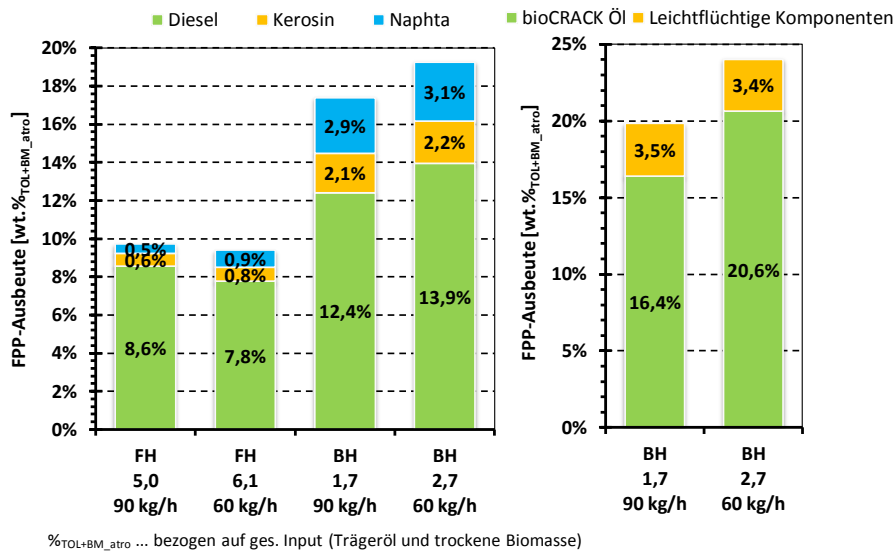


Abbildung 4.107: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss der Biomassemenge (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Abgesehen vom primär eingesetzten biogenen Ausgangsstoff Fichtenholz wurden ebenfalls mit den Lignocellulosen Buchenholz und Weizenstroh Versuche mit, von der FPP-Standardtemperatur von 375°C, abweichender Reaktionstemperatur betrieben. Buchenholz wurde mit einer alternativen Temperatur von 350°C und Weizenstroh mit einer Reaktionstemperatur von 390°C pyrolysiert um die **Auswirkungen der Reaktionstemperatur** bei diesen Lignocellulosen aufzuzeigen. Auf die Gegenüberstellung mit den Fichtenholzversuchen wurde verzichtet, da die Versuche bei der Betrachtung des Temperatureinflusses bei Fichtenholz (Kapitel 4.6.3) ohne Destillation und den daraus resultierenden höheren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen dargestellt wurden. Bei Variation der Reaktionstemperatur, dargestellt in Abbildung 4.108, zeigen Buchenholz und Weizenstroh die bereits bei den Fichtenholzversuchen in Kapitel 4.6.3 beschriebenen Ergebnisse. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat bei den Lignocellulosen Buchenholz und Weizenstroh ebenfalls eine Zunahme an Treibstofffraktionen und eine Abnahme an gebrauchtem Trägeröl zur Folge.

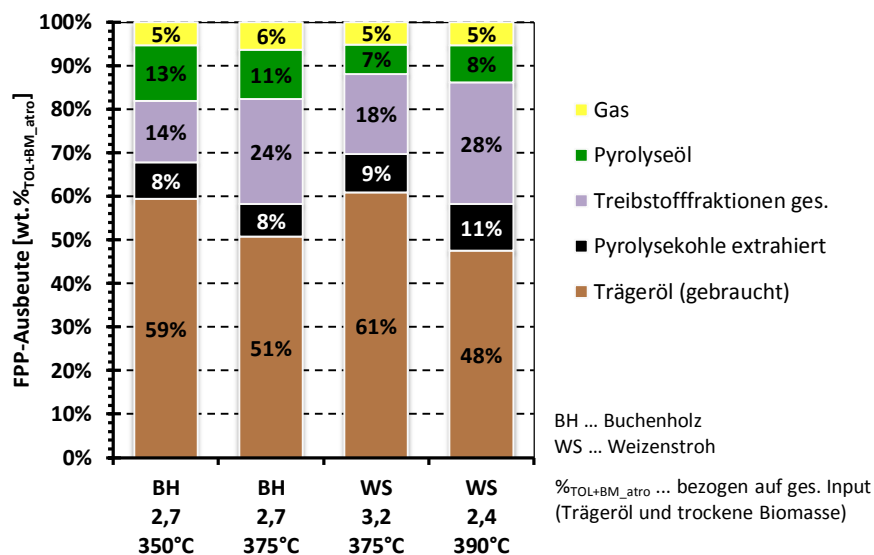


Abbildung 4.108: Massenbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

Die Treibstoffausbeuten bei den untersuchten Reaktionstemperaturen von Buchenholz und Weizenstroh sind detailliert in Abbildung 4.109 aufgeschlüsselt. Die erhöhte Umsetzung in Treibstoffkomponenten bei steigender FPP-Reaktionstemperatur wird durch diese Darstellung verdeutlicht.

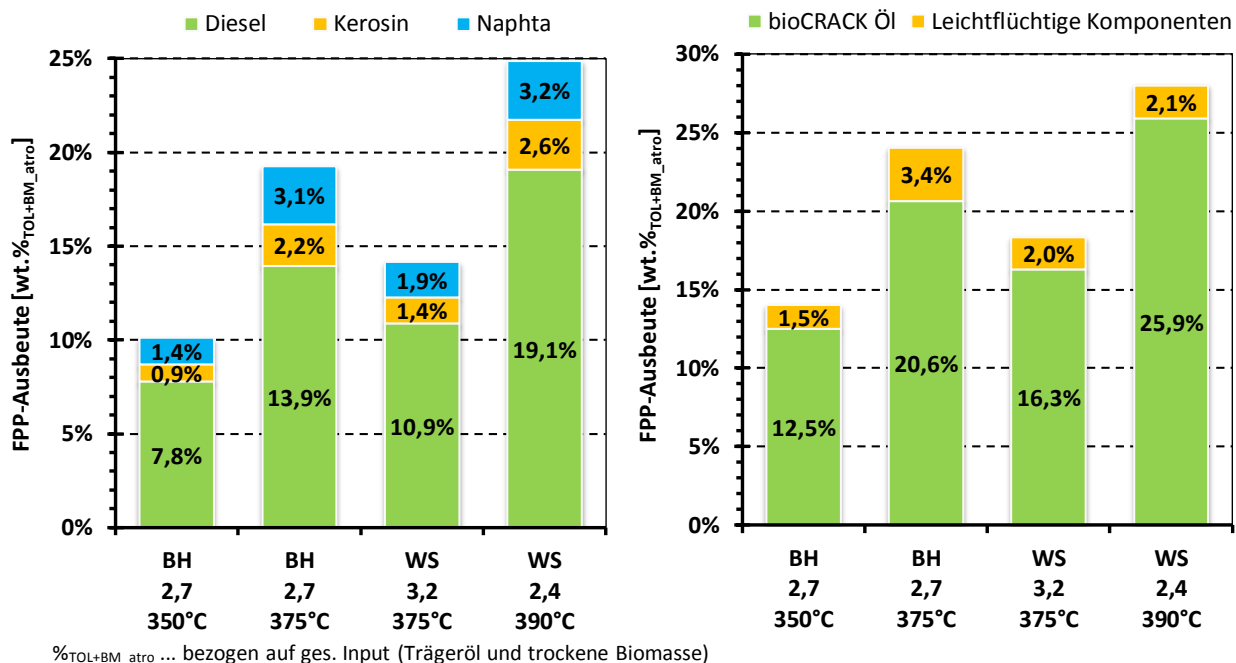


Abbildung 4.109: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

#### 4.6.8.2 <sup>14</sup>C-basierte Massenbilanz

Die Überführung des biogenen Kohlenstoffes in die FPP-Produkte bei den untersuchten Lignocellulosen stellt Abbildung 4.110 dar. Im Gegensatz zur Gesamtmassenbilanz lassen sich merkbare Unterschiede unter den Lignocellulosen erkennen. Insbesondere die Versuche mit Buchenholz und Weizenstroh weisen Besonderheiten auf. Die Flüssigphasenpyrolyse von Buchenholz führt zu einem erhöhten Umsatz des biogenen Kohlenstoffes in die Pyrolyseölfraction, während die FPP von Weizenstroh einen geringeren <sup>14</sup>C-Transfer in das Pyrolyseöl und eine wesentlich höhere Überführung in die nicht kondensierbaren Gase bedingt. Auffallend ist auch der Umstand, dass die <sup>14</sup>C-Ausbeuten bei den Miscanthusversuchen im Gegensatz zur Gesamtmassenbilanz sehr gut mit jenen der Fichtenholzversuche übereinstimmen. Die etwas höheren Anteile an extrahierter Pyrolysekohle bei den Lignocellulosen Miscanthus und Weizenstroh ist auf deren höheren Ascheanteil zurückzuführen. Die genauere Betrachtung der flüssigen und festen Pyrolyseprodukte erfolgt in Kapitel 4.6.8.4 und Kapitel 4.6.8.5.

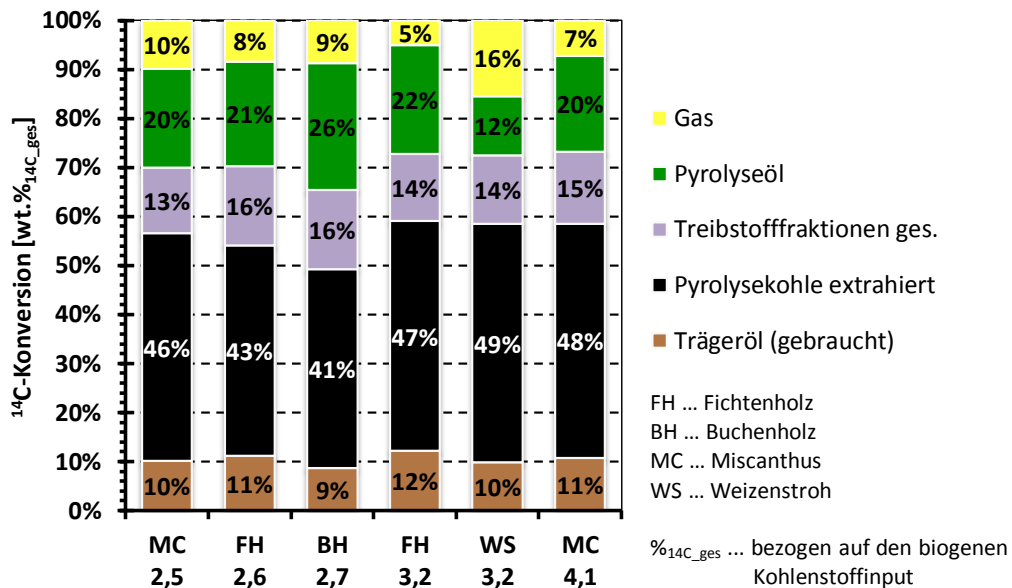


Abbildung 4.110: <sup>14</sup>C-Transfer - Lignocellulosenvergleich

Den detaillierten <sup>14</sup>C-Umsatz in die Treibstofffraktionen zeigt Abbildung 4.111. Hervorzuheben sind hierbei die Treibstoffausbeuten bei den Miscanthusversuchen. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Wärmeträgerölrückführung weist der Miscanthusversuch mit maximalem Trägerölrücklauf (MC 2,5) eine vergleichsweise geringe Treibstoffausbeute auf, während der FPP-Versuch mit Miscanthus und einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 4,1 (MC 4,1) einen überdurchschnittlich hohen <sup>14</sup>C-Transfer in die Treibstoffkomponenten zeigt. Die übrigen Versuche sind sich hinsichtlich ihres biogenen Kohlenstoffumsatzes in Treibstofffraktionen sehr ähnlich.

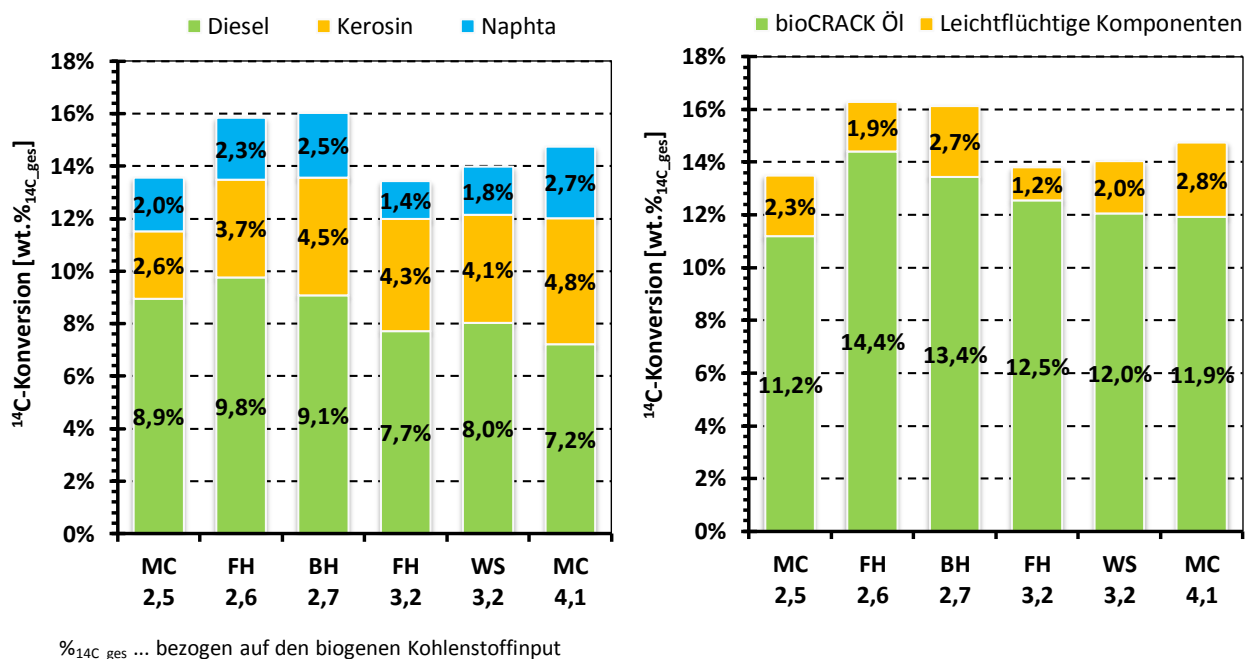


Abbildung 4.111: <sup>14</sup>C-Transfer in Treibstofffraktionen - Lignocellulosenvergleich (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Einen Überblick über den biogenen Kohlenstofftransfer in die gesamten Kohlenwasserstofffraktionen (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) gibt Abbildung 4.112 wieder. Das Einbeziehen des in das gebrauchte Trägeröl überführten biogenen Kohlenstoffs führt zu sehr ähnlichen Gesamtausbeuten. Etwa ein Viertel des biogenen Kohlenstoffs wird bei den untersuchten Lignocellulosen direkt zu Treibstoff veredelbaren Kohlenwasserstofffraktionen transferiert. Die ähnlichen Kohlenwasserstoffausbeuten decken sich mit den Erkenntnissen aus der Trägerölrückführung bei Fichtenholz (Kapitel 4.6.4 bzw. Abbildung 4.50). Bei VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen über fünf steigt der <sup>14</sup>C-Transfer in Kohlenwasserstoffe auf über 30% (Abbildung 4.50). Betrachtet man Abbildung 4.112 hinsichtlich der <sup>14</sup>C-Konzentration des gebrauchten Trägeröls zeigt sich, dass Fichtenholz eine Überführung des biogenen Kohlenstoffes in das gebrauchte Trägeröl begünstigt, während Weizenstroh das gegenteilige Verhalten aufweist.

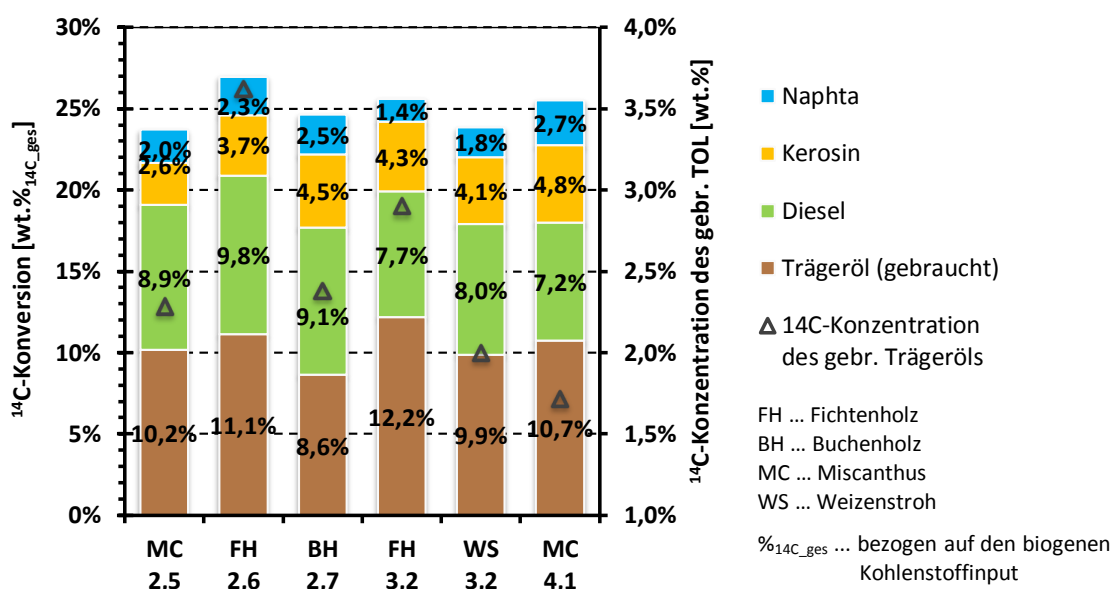


Abbildung 4.112: <sup>14</sup>C-Transfer in Kohlenwasserstoffe - Lignocellulosenvergleich

Abbildung 4.113 stellt den Transfer des biogenen Kohlenstoffs bei **variiertem Biomassemenge** (60 kg/h und 90 kg/h) dar. Erkennbar ist, dass bei größeren Biomasse-mengen geringfügig weniger biogener Kohlenstoff in die Treibstofffraktionen überführt wird. Des Weiteren ist bekannt, dass beim Betrieb der Pilotanlage ohne Destillation ein höherer <sup>14</sup>C-Transfer in Treibstofffraktionen ausgewiesen wird. Werden die unter realen Versuchsbedingungen ermittelten Ergebnisse herangezogen (rechte Darstellung in Abbildung 4.113), zeigt sich, dass sich eine etwa zweiprozentige Abweichung bei den Treibstoffausbeuten einstellt. Diese Differenz liegt im Bereich der Mess-, Analyse- und Bilanzungenauigkeiten. Ferner kann die Abweichung durch das teilweise Überfahren der Destillationseinheit bei großen Biomasse-mengen begründet werden. Den biogenen Kohlenstofftransfer in die gesamten Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) bei Variation der Biomasse-menge wird im Folgekapitel anhand Abbildung 4.116 erläutert.

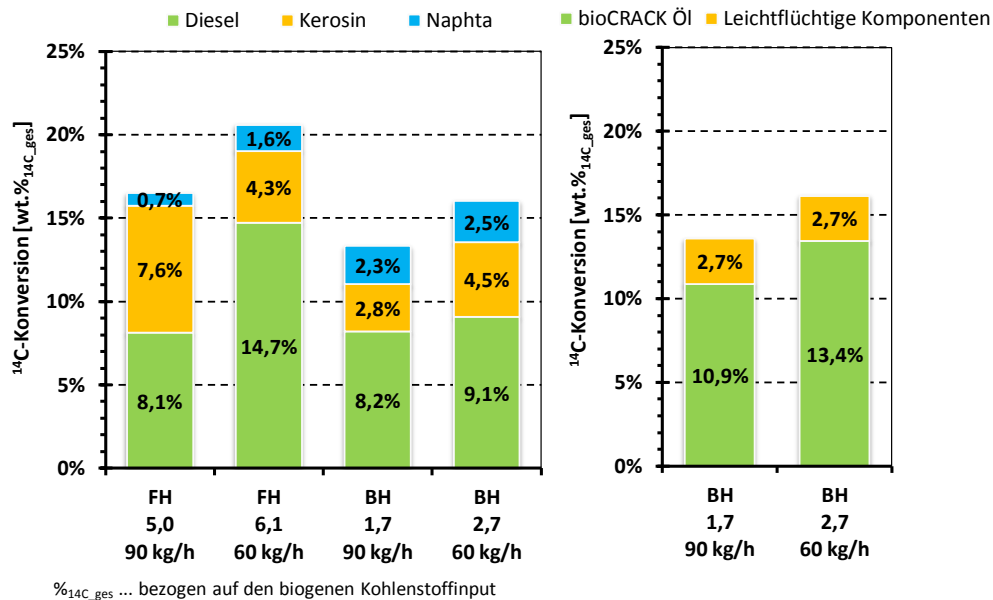


Abbildung 4.113:  $^{14}\text{C}$ -Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss der Biomassemenge (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

Der **Einfluss der Reaktionstemperatur** auf die Umsetzung des biogenen Kohlenstoffes in Treibstofffraktionen ist bei den in Abbildung 4.114 angeführten Versuchen mit den biogenen Edukten Buchenholz und Weizenstroh deutlich erkennbar. Aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz der Weizenstrohversuche im Gegensatz zu den FPP-Versuchen mit Buchenholz ist der Unterschied hinsichtlich der Treibstoffausbeuten bei den Buchenholzversuchen stärker ausgeprägt.

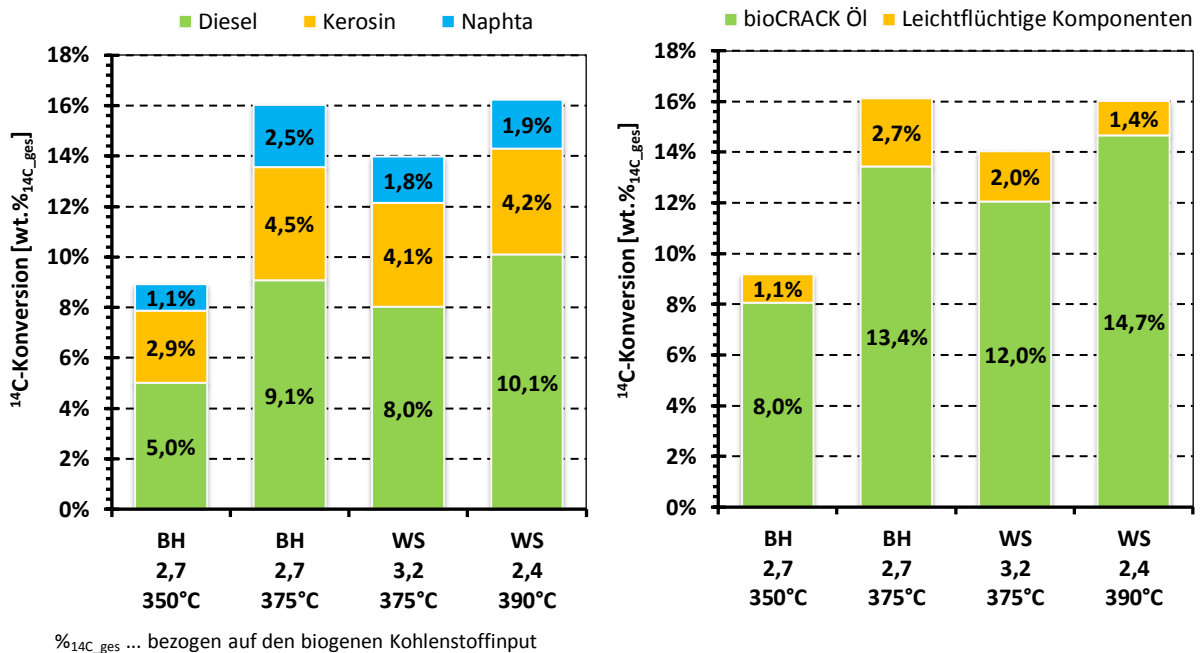
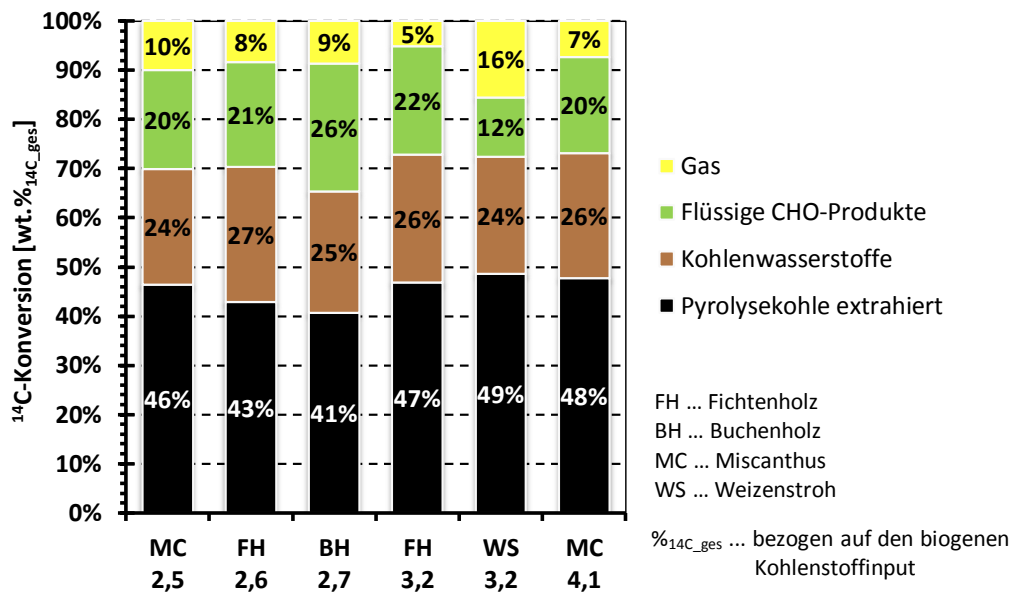


Abbildung 4.114:  $^{14}\text{C}$ -Transfer in Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten)

4.6.8.3  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz

Die Gegenüberstellung der  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz, dargestellt in Abbildung 4.115, vereint die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des biogenen Kohlenstofftransfers. In Hinblick auf die  $^{14}\text{C}$ -Übertragung in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) zeigen die verschiedenen Lignocellulosen eine erstaunliche Kongruenz. Weizenstroh weist hinsichtlich  $^{14}\text{C}$ -Umsetzung in nicht kondensierbare Gase und flüssigen CHO-Produkten eine erhebliche Diskrepanz zu den übrigen Lignocellulosen auf. Die erhöhte Überführung des biogenen Kohlenstoffes in nicht kondensierbare gasförmige Produkte geht bei der FPP von Weizenstroh mit einer Reduktion an flüssigen CHO-Produkten einher. Bei der FPP von Buchenholz wurde eine erhöhte Überführung des biogenen Kohlenstoffes in flüssige CHO-Produkte beobachtet. Näheres bezüglich flüssiger und fester Nebenprodukte kann Kapitel 4.6.8.4 bzw. Kapitel 4.6.8.5 entnommen werden.

Abbildung 4.115:  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz - Lignocellulosenvergleich

In Abbildung 4.116 ist die  $^{14}\text{C}$ -Fraktionsbilanz von Fichten- und Buchenholz bei **Variation der Biomassemenge** abgebildet. Die Darstellung zeigt den geringfügig höheren Transfer des biogenen Kohlenstoffes in die Kohlenwasserstofffraktion (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) bei einem Biomasseeinsatz von 60 kg/h. Die prozentuell gesehen minimale Differenz der Treibstoffprodukte, dargestellt in Abbildung 4.113, zwischen den Versuchen mit veränderter Biomassemenge bleibt auch bei der Gesamtbetrachtung der Kohlenwasserstoffe bestehen.

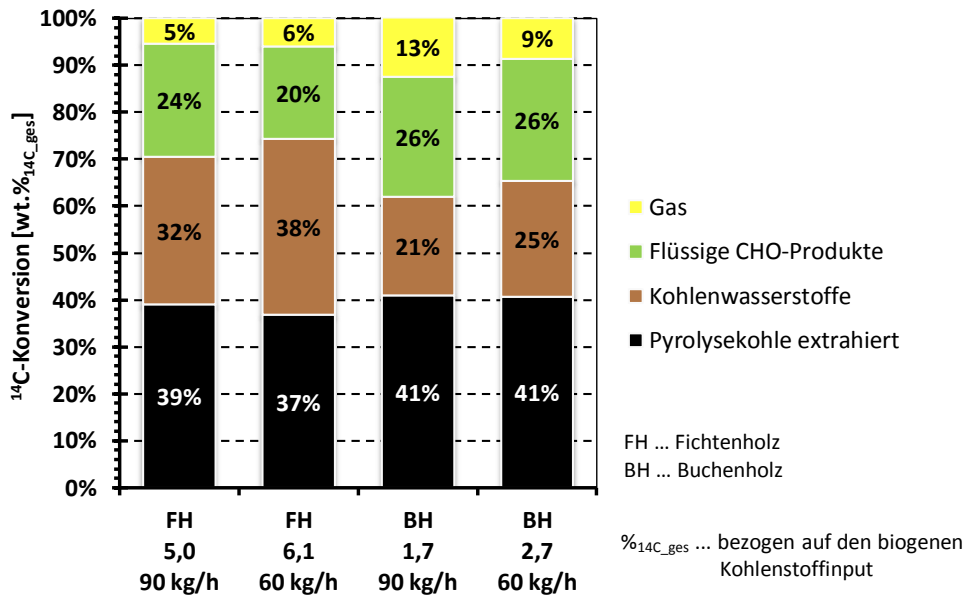


Abbildung 4.116: <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz - Einfluss der Biomassemenge

Der **Einfluss der Reaktionstemperatur** auf den <sup>14</sup>C-Fraktionstransfer bei der FPP von Buchenholz und Weizenstroh ist in Abbildung 4.117 ersichtlich. Buchenholz zeigt identische Zusammenhänge wie Fichtenholz (siehe Kapitel 4.6.3). Eine Steigerung der FPP-Reaktionstemperatur geht mit einer Zunahme an Kohlenwasserstoffen und der Abnahme an festen Pyrolyserückständen (extrahierte Pyrolysekohle) einher. Die Versuchsreihen mit Weizenstroh zeigen diesbezüglich ein abweichendes Verhalten. Die biogenen Kohlenstoffausbeuten von Weizenstroh bei den FPP-Temperaturen von 375°C und 390°C weisen im Gegensatz zu Fichten- und Buchenholz ähnliche <sup>14</sup>C-Ausbeuten auf.

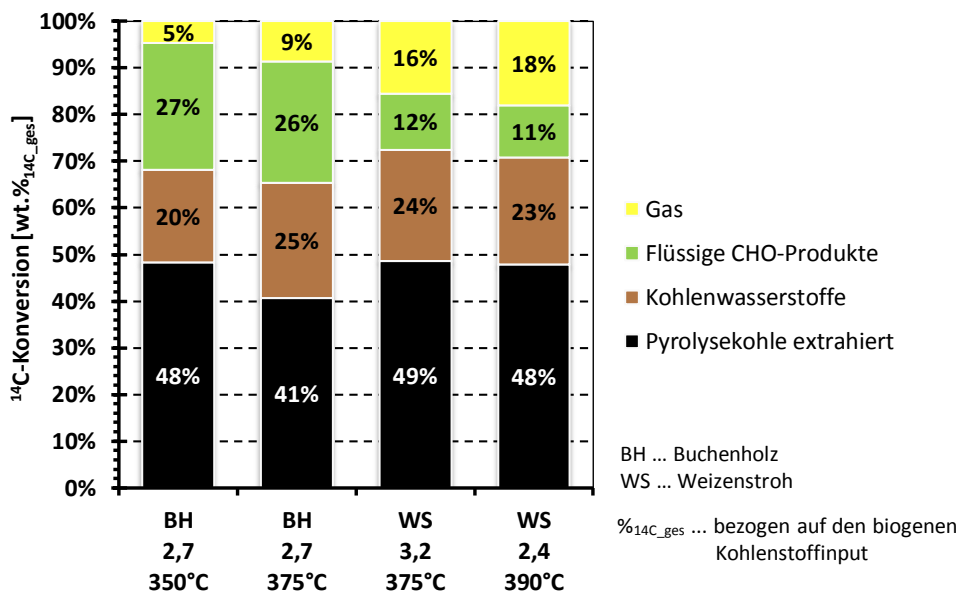


Abbildung 4.117: <sup>14</sup>C-Fraktionsbilanz - Einfluss der Temperatur bei Buchenholz und Weizenstroh

4.6.8.4 Flüssige Produkte

Die Zusammensetzung des Pyrolyseöls (Flüssige CHO-Produkte und Reaktionswasser) bei der FPP der Lignocellulosen Fichten-, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh stellt Abbildung 4.118 dar. Die Pyrolyseöle der Fichten- und Buchenholzversuche besitzen mit je der Hälfte CHO-Produkte und Reaktionswasser ähnliche Zusammensetzungen und Ausbeuten. Bei Miscanthus reduziert sich der Anteil an CHO-Produkten im Pyrolyseöl auf etwa 40%. Und bei Weizenstroh ist sowohl die Gesamtausbeute (<30%) als auch der Anteil an CHO-Produkten an der Pyrolyseölfraction, mit lediglich einem Drittel, konträr zu den übrigen Lignocellulosen.

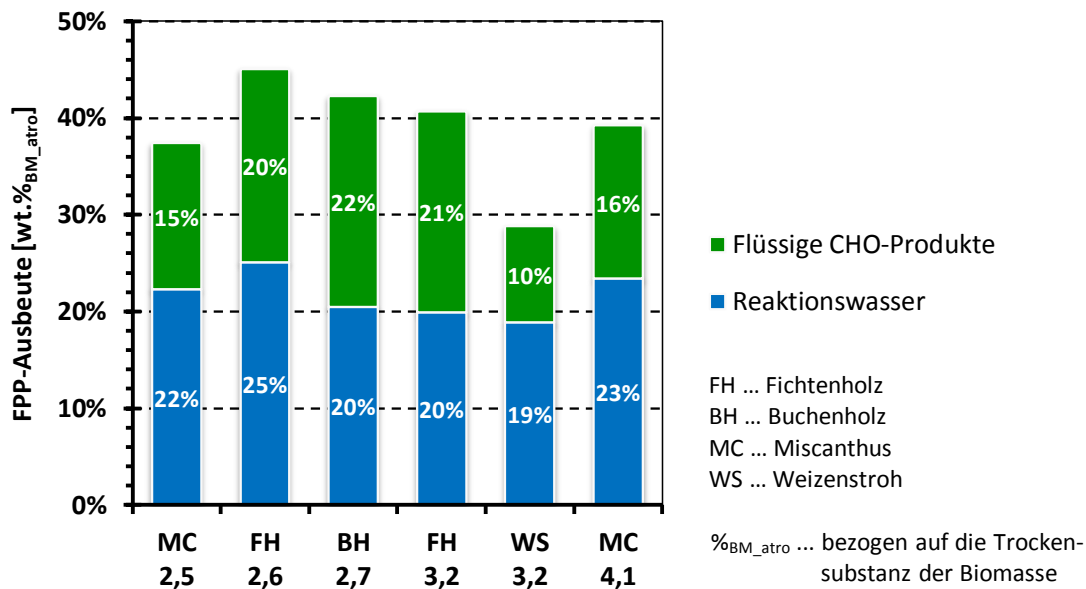


Abbildung 4.118: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Lignocellulosenvergleich

Die Ergebnisse der Elementaranalysen des Pyrolyseöls der untersuchten Lignocellulosen stellt Abbildung 4.119 und Tabelle 4.35 dar.

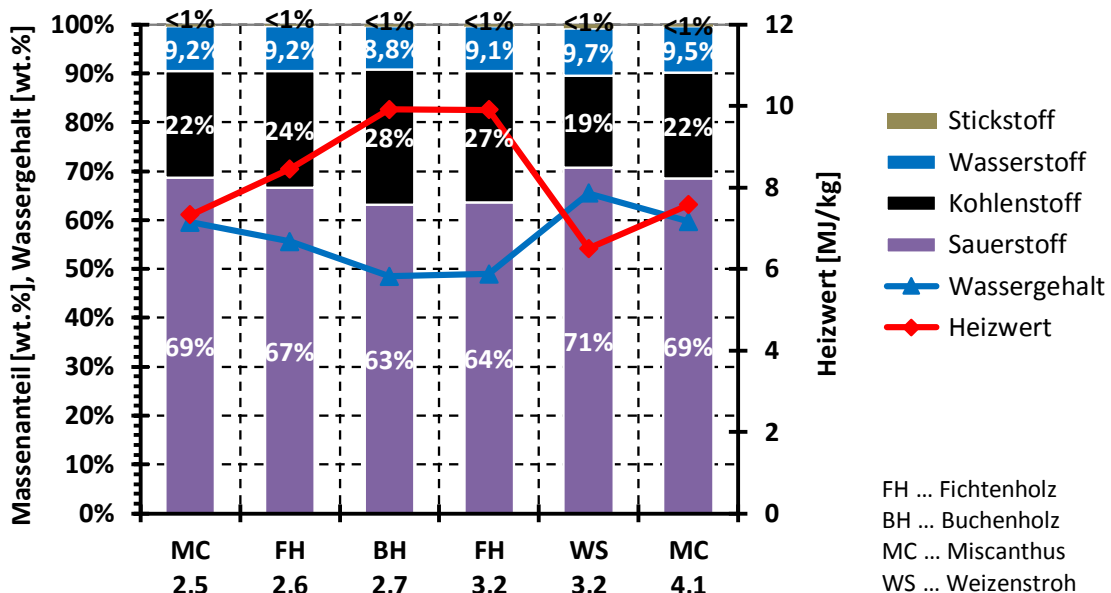


Abbildung 4.119: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Lignocellulosenvergleich



Der höhere Reaktionswasseranteil des Pyrolyseöls der Miscanthus- und Weizenstrohveruche führt im Vergleich zu den FPP-Versuchen von Fichten- und Buchenholz zu einer Reduktion des Pyrolyseölheizwertes. Mit 6,5 MJ/kg weist das Pyrolyseöl von Weizenstroh dabei den geringsten Heizwert auf. Dies bedeutet einen um nahezu 35% geringeren Heizwert als jener der Fichten- und Buchenholzversuche mit einem Heizwert von etwa 10 MJ/kg. Das Pyrolyseöl der Miscanthusversuche weist ebenfalls eine um etwa 25%ige Heizwertminderung auf. Diese Erkenntnisse sind für das Scale-Up der Technologie wichtig, wenn die Nebenprodukte der FPP (Pyrolyseöl, extrahierte Pyrolysekohle und das nicht kondensierbare Gas) zur Bereitstellung der Prozesswärme herangezogen werden sollen.

Tabelle 4.35: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Lignocellulosenvergleich

		MC 2,5	FH 2,6	BH 2,7	FH 3,2	WS 3,2	MC 4,1
Kohlenstoff	[wt.%]	21,7%	23,9%	27,7%	26,9%	18,8%	21,6%
Wasserstoff	[wt.%]	9,2%	9,2%	8,8%	9,1%	9,7%	9,5%
Stickstoff	[wt.%]	0,4%	0,3%	0,4%	0,4%	0,8%	0,4%
Sauerstoff	[wt.%]	68,7%	66,6%	63,1%	63,6%	70,7%	68,5%
Heizwert	[MJ/kg]	7,3	8,5	9,9	9,9	6,5	7,6
Wassergehalt	[wt.%]	59,6%	55,6%	48,5%	48,9%	65,4%	59,7%

Die Zusammensetzung der Mischölfraction bezogen auf den gesamten Eduktinput (Wärmeträgeröl und trockene Biomasse) stellt Abbildung 4.120 dar. Das Diagramm verdeutlicht den höheren Anteil an geschleppten Trägeröl bei niedrigeren VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen. Bei einem hohen Anteil an Trägerölrückführung sind so Mischölausbeuten jenseits der 100% möglich, da der Großteil des Wärmeträgeröls im Kreis geführt wird (siehe Abbildung 4.84). Niedrige VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisse führen demnach auch zu einer Anteilssteigerung an mitgeschleppten, rückgeführten Crackprodukten. Dieser Umstand erklärt die höheren Treibstoffausbeuten ohne Destillationsbetrieb.

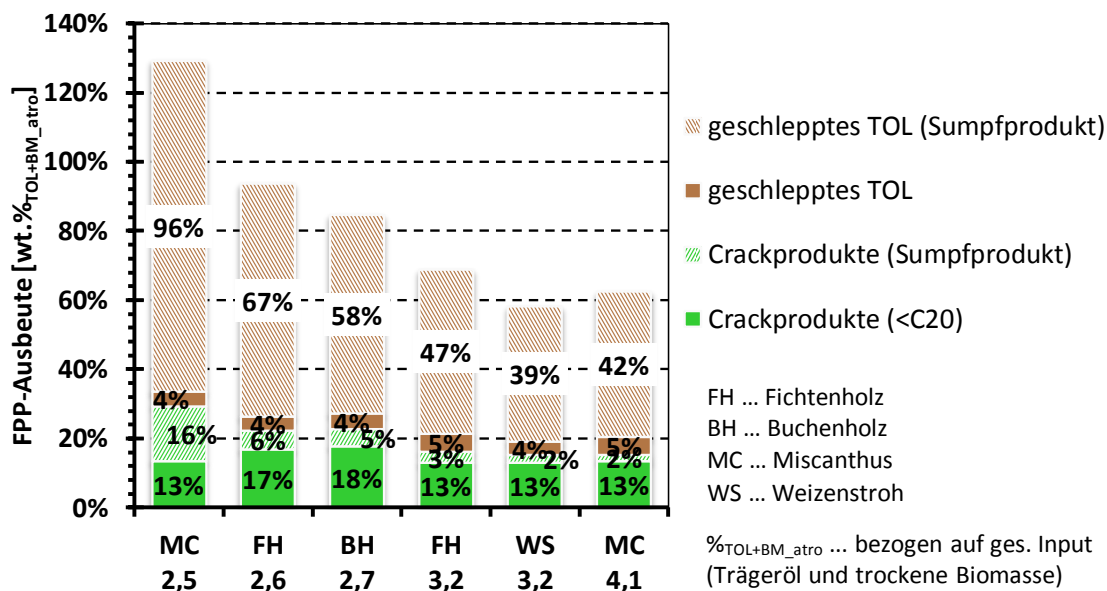


Abbildung 4.120: Zusammensetzung der Mischölfraction - Lignocellulosenvergleich

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Mischölfraction (Abbildung 4.120) spiegelt sich nur geringfügig in der Elementarzusammensetzung des Mischöls wieder. Die Zusammensetzung der Mischölfraction bei der Flüssigphasenpyrolyse der untersuchten Lignocellulosen zeigt Tabelle 4.36.

Tabelle 4.36: Elementarzusammensetzung der Mischölfraction - Lignocellulosenvergleich

		MC 2,5	FH 2,6	BH 2,7	FH 3,2	WS 3,2	MC 4,1
Kohlenstoff	[wt.%]	85,9%	85,7%	85,8%	85,2%	85,6%	85,9%
Wasserstoff	[wt.%]	11,8%	11,8%	11,5%	11,9%	11,9%	12,5%
Stickstoff	[wt.%]	0,4%	0,5%	0,4%	0,4%	0,5%	0,5%
Sauerstoff	[wt.%]	1,9%	2,0%	2,3%	2,4%	2,0%	1,1%
Heizwert	[MJ/kg]	40,8	40,8	40,5	40,7	40,8	41,6
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	3,2%	4,4%	3,8%	4,2%	3,3%	3,0%

Tabelle 4.37 stellt die Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls bei der FPP der untersuchten Lignocellulosen dar. Das gebrauchte Trägeröl der Miscanthusversuche weist geringfügig höhere Wasserstoffanteile im Vergleich zu den übrigen gebrauchten Trägerölen auf. Dies hat eine leichte Heizwertsteigerung zur Folge. Verglichen mit den anderen Lignocellulosen hat das gebrauchte Trägeröl der Fichtenholzversuche einen höheren biogenen Kohlenstoffgehalt.

Tabelle 4.37: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Lignocellulosenvergleich

		MC 2,5	FH 2,6	BH 2,7	FH 3,2	WS 3,2	MC 4,1
Kohlenstoff	[wt.%]	87,2%	86,8%	86,7%	85,7%	86,5%	86,7%
Wasserstoff	[wt.%]	12,2%	11,4%	11,1%	11,5%	11,6%	12,3%
Stickstoff	[wt.%]	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,6%
Sauerstoff	[wt.%]	0,1%	1,3%	1,7%	2,3%	1,4%	0,4%
Heizwert	[MJ/kg]	41,9	40,8	40,5	40,4	40,9	41,7
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	2,3%	3,6%	2,4%	2,9%	2,0%	1,7%

Die Biomassemenge hat keinen Einfluss auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der flüssigen FPP-Produkte, deshalb wird auf die flüssigen Produkte bei **Variation der Biomassemenge** nicht gesondert eingegangen.

Bei der Flüssigphasenpyrolyse hat die **Veränderung der Reaktionstemperatur** einen Einfluss auf die flüssigen FPP-Produkte, wie bereits in Kapitel 4.6.3, anhand des biogenen Ausgangsstoffes Fichtenholz, aufgezeigt wurde. Das Pyrolyseöl zeigt bei den Versuchen von Buchenholz und Weizenstroh bei variierenden Temperaturen keine besonderen Veränderungen. Auf die Zusammensetzung der Mischölfraction hat die Temperaturvariation sehr wohl Bedeutung. Wie bereits bei den FPP-Versuchen von Fichtenholz in Kapitel 4.6.3 beobachtet, führt auch die Reaktionsteilnahme von Buchenholz und Weizenstroh zu einer Erhöhung der Crackanteile im unteren Temperaturbereich und zu niedrigeren Anteilen an geschleppten Trägeröl bei höheren Reaktionstemperaturen - siehe Abbildung 4.121. Dies sind wichtige Erfolgsfaktoren für den Flüssigphasenpyrolyseprozess.

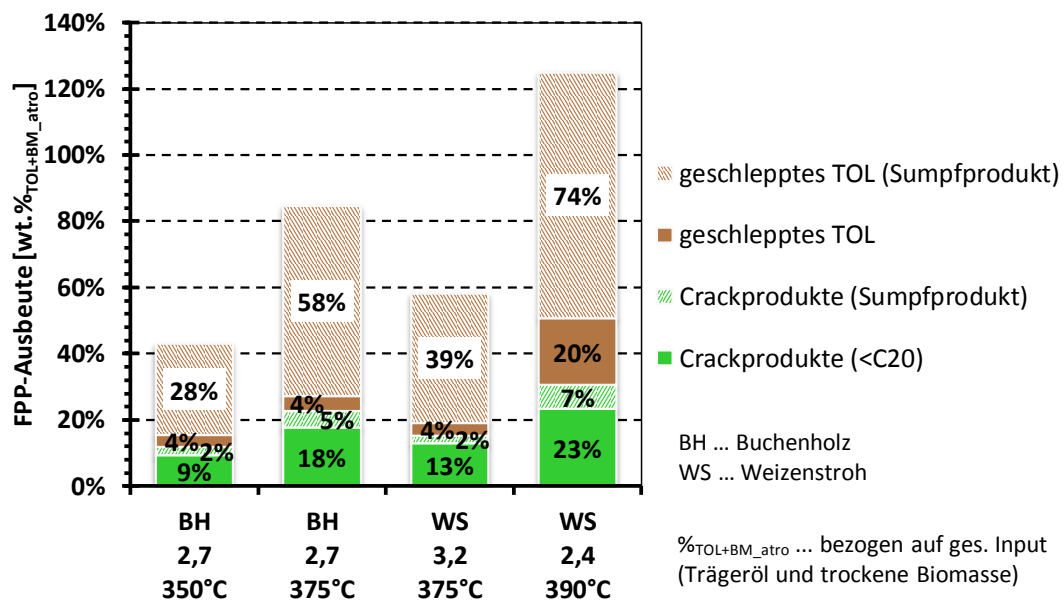


Abbildung 4.121: Zusammensetzung der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

## 4.6.8.5 Feste Rückstände

Die Aufteilung der Zusammensetzung der Pyrolysekohle in gebrauchtes Trägeröl und extrahierte Pyrolysekohle ist in Abbildung 4.122 angeführt. Diesbezüglich zeigt sich ebenfalls ein unterschiedliches Resultat der Lignocellulosen. Während sich die Pyrolysekohle von Fichten- und Buchenholz etwa zur Hälfte aus gebrauchten Trägeröl und extrahierter Pyrolysekohle zusammensetzt, ist der Anteil an gebrauchten Trägeröl bei den FP-Pyrolysekohlen der Miscanthus- und Weizenstrohversuchen mit zirka 60% entsprechend höher.

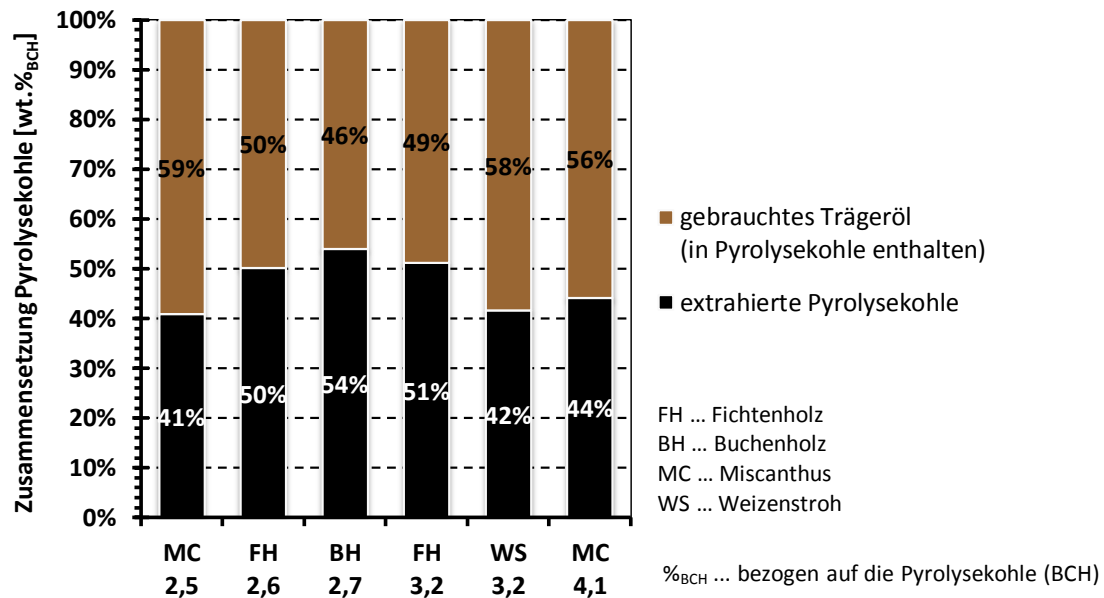


Abbildung 4.122: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich

Die elementare Zusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle ist graphisch in Abbildung 4.123 und tabellarisch in Tabelle 4.38 ersichtlich. Die Kohlenstoffanteile und demzufolge auch der Heizwert der extrahierten Pyrolysekohle der Fichten- und Buchenholzversuche sind nahezu ident.

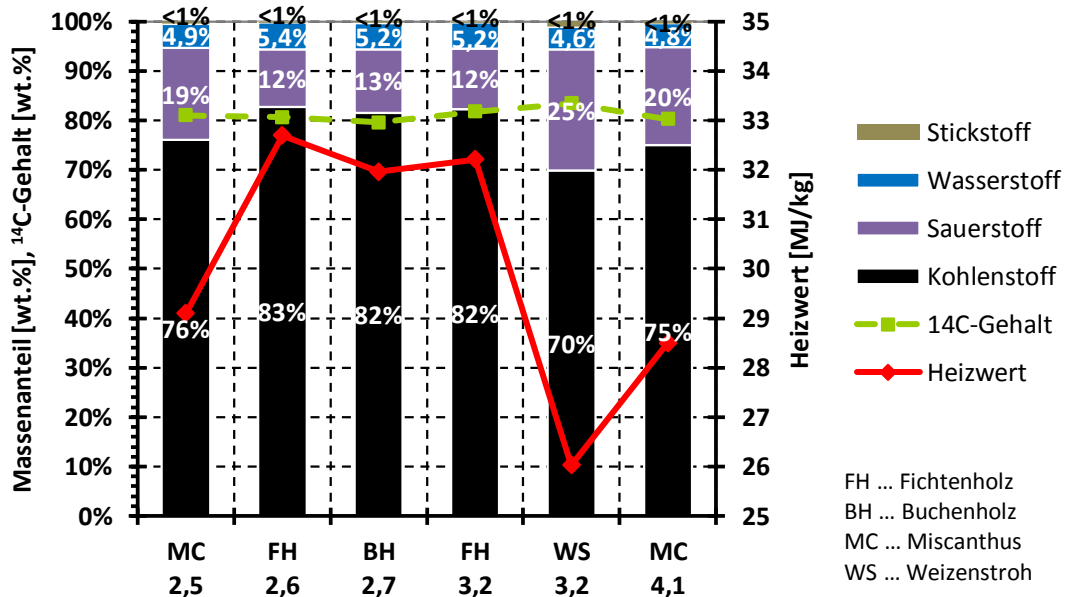


Abbildung 4.123: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich

Die extrahierte Pyrolysekohle von Miscanthus und insbesondere von Weizenstroh weist geringere Kohlenstoffgehalte und Heizwerte, im Falle von Weizenstroh sogar um nahezu 20%, auf. Diese Erkenntnis ist für das Scale-Up des Prozesses von Bedeutung, wenn davon ausgegangen wird, dass zumindest Teile der Nebenprodukte (Pyrolyseöl, extrahierte Pyrolysekohle und nicht kondensierbare Gase) für die Prozesswärmebereitstellung herangezogen werden.

Tabelle 4.38: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich

		MC 2,5	FH 2,6	BH 2,7	FH 3,2	WS 3,2	MC 4,1
Kohlenstoff	[wt.%]	76,0%	82,8%	81,6%	82,3%	69,8%	74,9%
Wasserstoff	[wt.%]	4,9%	5,4%	5,2%	5,2%	4,6%	4,8%
Stickstoff	[wt.%]	0,4%	0,2%	0,3%	0,2%	1,0%	0,4%
Sauerstoff	[wt.%]	18,7%	11,6%	12,9%	12,3%	24,6%	19,8%
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	81,0%	80,6%	79,6%	81,8%	83,4%	80,2%
Heizwert	[MJ/kg]	29,1	32,7	32,0	32,2	26,0	28,5

Die **Variation der Biomassemenge** ist für die absolute Menge an Pyrolysekohle, jedoch nicht für die Zusammensetzung der FP-Pyrolysekohlen, von Bedeutung und wird deshalb an dieser Stelle nicht näher betrachtet.

Die **Pyrolysetemperatur** hat gemäß Kapitel 4.6.3 sowohl auf die Menge als auch auf die elementare Zusammensetzung der Pyrolysekohle einen Einfluss. Bei Fichtenholz (Kapitel 4.6.3) wurde festgestellt, dass der Anteil an festem Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) an der FP-Pyrolysekohle mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt. Diese

Erkenntnis konnte bei Buchenholz und Weizenstroh nicht gewonnen werden. Buchenholz und Weizenstroh wiesen keine Änderung bezüglich der Zusammensetzung der Pyrolysekohle bei Variation der Temperatur, wie in Abbildung 4.124 ersichtlich, auf. Der verhältnismäßig geringe Anteil an festen Rückstand beim FPP-Betrieb mit Weizenstroh, der bereits bei der Gegenüberstellung der Lignocellulosen in Abbildung 4.122 festgestellt wurde, wurde bei sämtlichen Weizenstrohversuchen beobachtet.

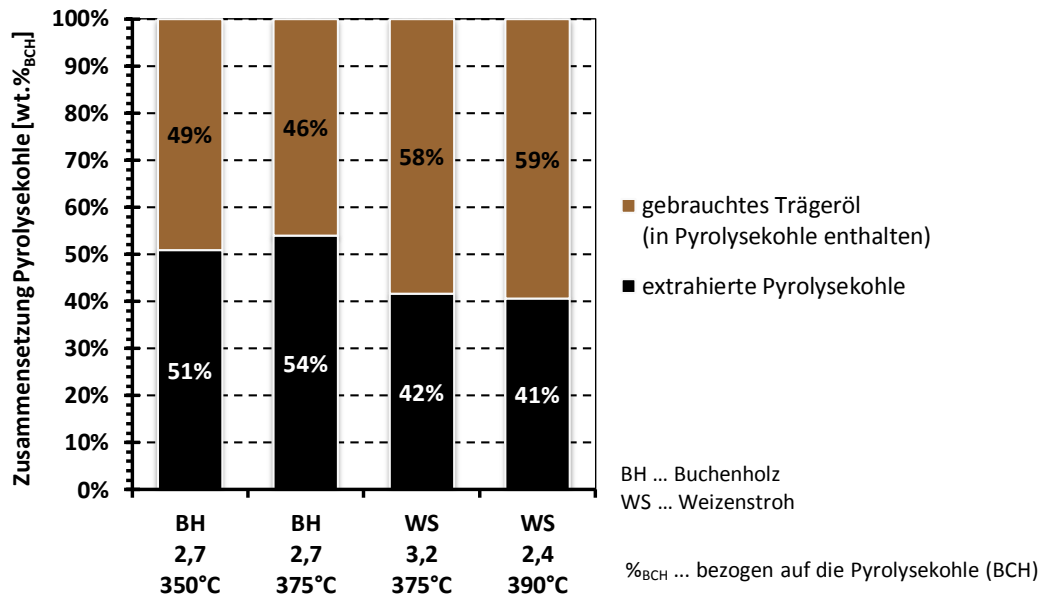


Abbildung 4.124: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

Bei der extrahierten Pyrolysekohle führt aufgrund der Kohlenstoffzunahme zu Lasten des Sauerstoffgehalts eine Reaktionstemperaturerhöhung zu einer Heizwertzunahme. Diese Erkenntnis wurde bereits bei den Fichtenholzversuchen in Kapitel 4.6.3 gewonnen. Wie in Abbildung 4.125 ersichtlich, wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten bei Buchenholz und Weizenstroh beobachtet. Des Weiteren wurde bei Buchenholz, wie beim Anlagenbetrieb mit Fichtenholz, erkannt, dass der biogene Kohlenstoffgehalt mit zunehmender Reaktionstemperatur abnimmt. Bei Weizenstroh hingegen bleibt der <sup>14</sup>C-Gehalt über den betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant.

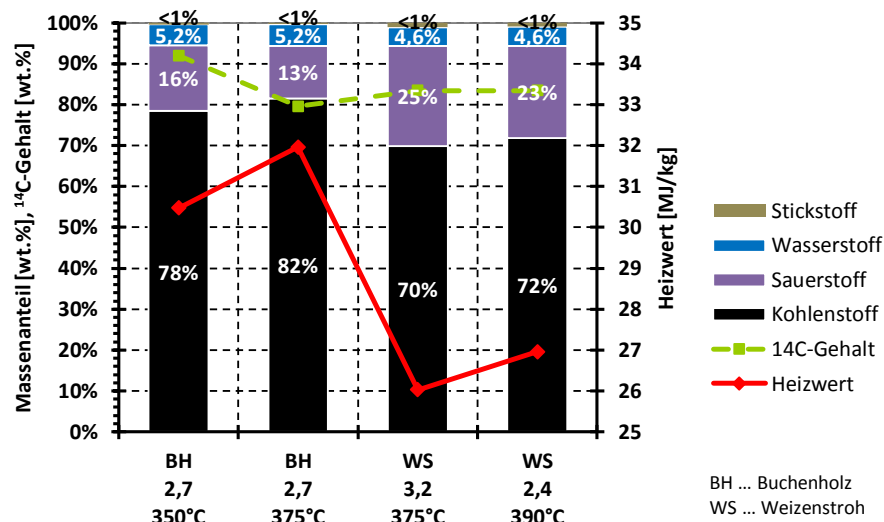


Abbildung 4.125: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

#### 4.6.8.6 Nicht kondensierbare Gase

Vor allem in Bezug auf den biogenen Kohlenstofftransfer können sich die Gasmengen bei den einzelnen Lignocellulosen erheblich voneinander unterscheiden. Wie in Abbildung 4.110 ersichtlich, ist besonders bei Weizenstroh die Menge an biogenem Gas merklich höher als bei den übrigen Lignocellulosen. Die Gaszusammensetzungen bei der FPP der unterschiedlichen biogenen Edukte, dargestellt in Abbildung 4.126, weichen nicht entscheidend voneinander ab. Einzig beim Miscanthusversuch, mit einem Verhältnis von Wärmeträgeröl zu trockener Biomasse von 4,1 (MC 4,1), beträgt der Methangehalt etwa die Hälfte im Vergleich zu den übrigen Lignocellulosen. Die Gaszusammensetzung des zweiten Miscanthusversuches, mit einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 2,5 (MC 2,5), konnte aufgrund des Ausfalls der kontinuierlichen Gasanalyse nicht ausgewertet werden.

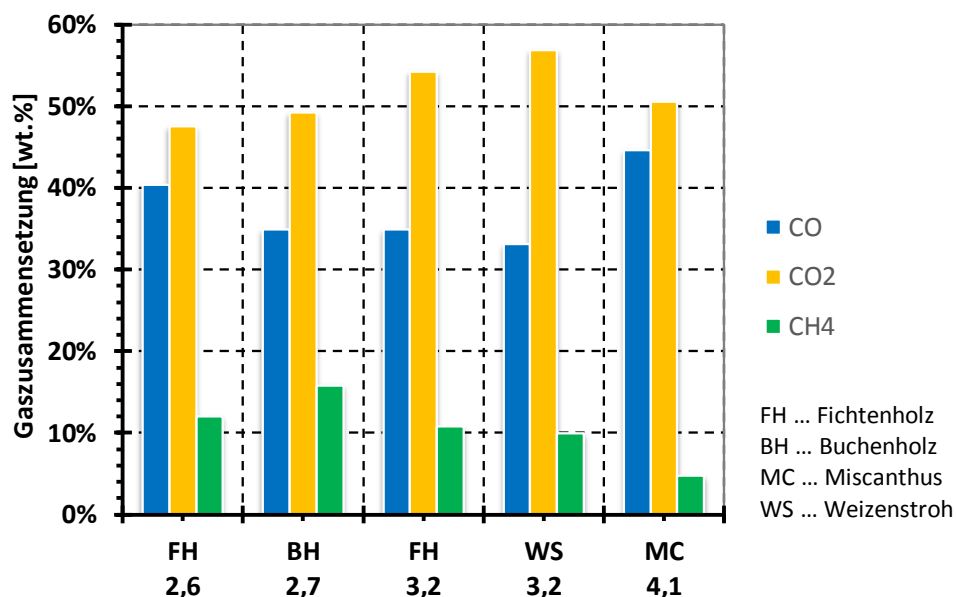


Abbildung 4.126: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Lignocellulosenvergleich

Der Einfluss der **Biomassemenge** auf die Gaszusammensetzung kann vernachlässigt werden und wird deshalb in diesem Kapitel nicht näher angeführt.

Die Erkenntnisse bezüglich des **Pyrolysetemperatureinflusses** auf die Zusammensetzung der Gasbestandteile bei Versuchsbetrieb mit Buchenholz und Weizenstroh gibt Abbildung 4.127 wieder. Der Methangehalt steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur während der Anteil an Kohlenmonoxid abnimmt. Der Kohlendioxidgehalt bleibt im untersuchten Temperaturbereich konstant.

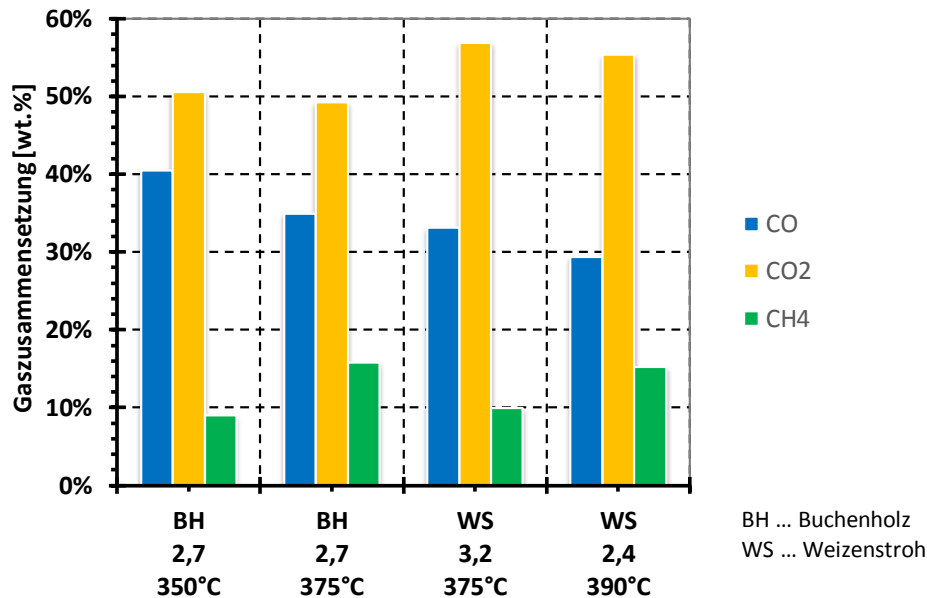


Abbildung 4.127: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

#### 4.6.8.7 Energiebilanz

Der gesamte Leistungsbedarf und der Heizleistungsbedarf zur Sicherstellung der Reaktionsbedingungen im Reaktor ist in Abbildung 4.128 dargestellt. Die durchschnittliche Gesamtleistung der angeführten Versuche liegt bei etwa 203 kW. Der mittlere Heizleistungsbedarf beträgt mit 93 kW rund 46% der gesamten Leistungsaufnahme. Der angeführte Buchenholzversuch weist etwas geringere und der Fichtenholzversuch mit einer Trägerölrücklaufquote von 2,6 (FH 2,6) einen etwas höheren Leistungsbedarf auf.



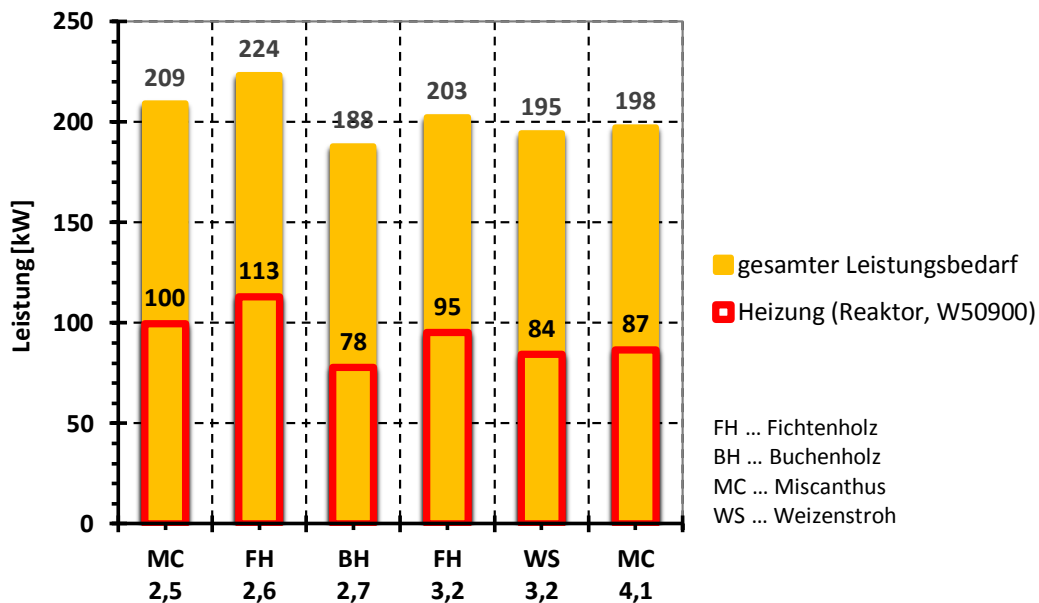


Abbildung 4.128: Leistungsaufnahme - Lignocellulosenvergleich

Aufgrund der im Vergleich zu den übrigen Stoffströmen geringen Größe besitzt die Biomassemenge keinen bedeutenden Einfluss auf die Energiebilanz. Daher wird die Leistungsaufnahme bei **Variation der Biomassemenge** nicht gesondert angeführt.

Die größte Auswirkung auf den Energiebedarf hat, wie bereits bei Fichtenholz in Kapitel 4.6.3 aufgezeigt wurde, die **Reaktionstemperatur**. Der Energiebedarfsanstieg ist beinahe ausschließlich auf den Mehraufwand bzgl. der Heizleistung (Reaktorheizstäbe, Reaktoraußenmantelheizung, elektr. Wärmetauscher) durch den höheren Dampfaustrag bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Abbildung 4.129 zeigt, dass der Heizleistungsbedarf der Buchenholz- und Weizenstrohversuche mit den Ergebnissen der Fichtenholzpyrolyse vergleichbar ist.

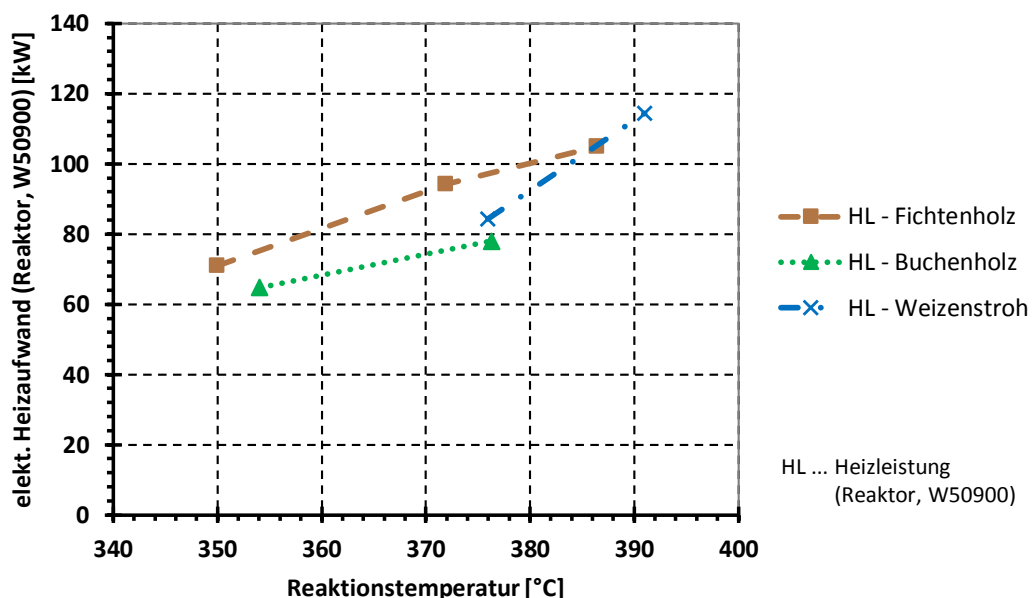


Abbildung 4.129: Elektrische Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh

## INHALT

Der Effekt unterschiedlicher Lignocellulosen (Fichtenholz, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh) auf die Betriebsführung und die Ausbeute an FPP-Produkten.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- in Hinblick auf die Massenbilanz decken sich die Ausbeuten von Buchenholz und Weizenstroh mit jenen von Fichtenholz. Bei Miscanthus sind die Ergebnisse diskrepant
- bis auf den Miscanthusversuch mit maximaler Trägerölrückfuhrquote von 2,5 weisen sämtliche Versuche ähnliche Massenbilanzen und die üblichen Abhängigkeiten des VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisses (Kapitel 4.6.4) auf
- die Lignocellulosen Fichtenholz, Buchenholz und Weizenstroh sind sich hinsichtlich ihres biogenen Kohlenstoffumsatzes in Treibstofffraktionen sehr ähnlich
- durch Einbeziehen des in das gebrauchte Trägeröl überführten biogenen Kohlenstoffes werden sehr ausgeglichene Gesamtausbeuten an Kohlenwasserstofffraktionen (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) erreicht
- die Reaktionsteilnahme von Buchenholz und Weizenstroh führt zu einer Erhöhung der Crackanteile im unteren Temperaturbereich und zu niedrigeren Anteilen an geschleppten Trägeröl bei höheren Reaktionstemperaturen
- die erhöhte Überführung des biogenen Kohlenstoffes in nicht kondensierbare gasförmige Produkte geht bei der FPP von Weizenstroh mit einer Reduktion an flüssigen CHO-Produkten einher
- die Pyrolyseöle der Fichten- und Buchenholzversuche weisen, mit je der Hälfte CHO-Produkte und Reaktionswasser, ähnliche Zusammensetzungen auf. Bei Miscanthus reduziert sich der Anteil an CHO-Produkten im Pyrolyseöl auf etwa 40% und die Pyrolyseölfraction von Weizenstroh besteht lediglich zu einem Drittel aus flüssigen CHO-Produkten
- die höheren Ascheanteile der Lignocellulosen Miscanthus und Weizenstroh bedingen höhere Ausbeuten an extrahierter Pyrolysekohle und niedrigere Heizwerte der extrahierten Pyrolysekohle
- der Anteil an gebrauchten Trägeröl bei den FP-Pyrolysekohlen der Miscanthus- und Weizenstrohversuche ist mit ca. 60% ebenfalls unterschiedlich zur Zusammensetzung der Pyrolysekohle der Fichtenholz- und Buchenholzversuche (50%)
- während die Gasmenge bei der Flüssigphasenpyrolyse der betrachteten Lignocellulosen deutlich unterschiedlich sein kann, wurden keine besonderen Auffälligkeiten in Bezug auf die Gaszusammensetzung beobachtet
- in Hinblick auf die Leistungsaufnahmen wurden keine besonderen Unterschiede zwischen den untersuchten Lignocellulosen festgestellt

## KERNAUSSAGE

Der Flüssigphasenpyrolyseprozess konnte bei allen betrachteten Lignocellulosen erfolgreich zur Anwendung gebracht werden. Bei den untersuchten Lignocellulosen wurden sehr ausgeglichene Kohlenwasserstoffausbeuten (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) erzielt. Etwa ein Viertel des biogenen Kohlenstoffes wird in Form von direkt zu Treibstoff veredelbaren Kohlenwasserstofffraktionen transferiert.

## INHALT

Einfluss der Biomassemenge (Fichtenholz und Buchenholz) auf die Gewinnung von Flüssigphasenpyrolyseprodukten.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- die Erhöhung des Biomasseinputs erhöht den Output an FPP-Produkten linear, d.h. hat eine Steigerung der Biomassemenge prozentuell keinen Einfluss auf die FPP-Ausbeute
- bei größeren Biomassemengen wird geringfügig weniger biogener Kohlenstoff in die Treibstofffraktionen überführt
- die Variation der Biomassemenge hat Auswirkungen auf die absolute Menge an flüssigen, festen und gasförmigen Reaktionsprodukten, jedoch nicht auf deren Zusammensetzung

## KERNAUSSAGE

Versuche mit gesteigertem Biomasseeinsatz konnten prozesstechnisch problemlos durchgeführt werden. Die Steigerung des Biomasseinputs hat Auswirkungen auf die Quantität der FPP-Produkte allerdings nicht auf deren Qualität.

## INHALT

Auswirkungen der Reaktionstemperatur auf die Bildung an FPP-Produkten aus Fichtenholz (Kapitel 4.6.3), Buchenholz und Weizenstroh.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt auch bei den Lignocellulosen Buchenholz und Weizenstroh zu einer Zunahme an Treibstoffkomponenten und einer Abnahme an gebrauchten Trägeröl
- bezüglich  $^{14}\text{C}$ -Transfer und Variation der Reaktionstemperatur zeigt Buchenholz identische Zusammenhänge wie Fichtenholz. Eine Steigerung der FPP-Reaktionstemperatur geht mit einer Zunahme an Kohlenwasserstoffen und einer Abnahme an festen Pyrolyserückständen einher
- im Gegensatz zu Fichten- und Buchenholz weisen die Versuchsreihen von Weizenstroh bei den FPP-Temperaturen von 375°C und 390°C ähnliche  $^{14}\text{C}$ -Umsatzraten auf
- der Heizleistungsbedarf der Buchenholz- und Weizenstrohversuche bei veränderten Reaktionstemperaturen deckt sich mit den aus den Fichtenholzversuchen eruierten Werten

## KERNAUSSAGE

Die bei der Reaktionstemperaturbetrachtung der Fichtenholzversuche gewonnenen Erkenntnisse und der bedeutende Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute an FPP-Produkten wurde durch die Reaktionstemperaturvariation bei den Lignocellulosen Buchenholz und Weizenstroh bestätigt.

#### 4.6.9 Reaktionskinetik der FPP von Lignocellulosen

Für die Wirtschaftlichkeit von technischen Prozessen ist die Reaktionskinetik ein wichtiger Faktor. Im Zuge des Pilotanlagenbetriebes war es von besonderem Interesse die Reaktionskinetik zu untersuchen.

Die Kinetik der Flüssigphasenpyrolyse wurde beim Pilotanlagenbetrieb mit Lignocellulose, wie bei den Nullversuchen (Kapitel 4.6.1), unter Zuhilfenahme des Arrhenius-Plots analysiert. Der Arrhenius-Plot mit der Darstellung sämtlicher Versuchsreihen, die mit Biomasseeinsatz durchgeführt wurden, zeigt Abbildung 4.130. Die Skalierung der Ordinate wurde dahingehend gewählt, dass die Unterschiede zwischen den Versuchen bestmöglich in Erscheinung treten. Versuche mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen wurden mit den Lignocellulosen Fichten-, Buchenholz und Weizenstroh durchgeführt. Wobei lediglich bei Anlagenbetrieb mit Fichtenholz drei unterschiedliche Temperaturen angefahren wurden. Versuche die in dieser Arbeit, in Kapitel 4.6.3 und Kapitel 4.6.8, zur Reaktionstemperaturbetrachtung herangezogen wurden, sind biomassespezifisch durch Linien verbunden. Der Umsatz in Treibstofffraktionen ist abgesehen von der Reaktionstemperatur vom VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis abhängig. Auf diesem Zusammenhang wurde bereits im Laufe der Ergebnisaufbereitung mehrmals hingewiesen. Aus der Betrachtung, der im Arrhenius-Plot (Abbildung 4.130) angeführten Werte, die sich auf das Verhältnis von eingesetzten Trägeröl zu trockener Biomasse beziehen, lässt sich ebenfalls die Abhängigkeit von Umsatz und VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis erkennen. Versuchsreihen mit hohen Trägerölrücklaufquoten, d.h. mit niedrigen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen finden sich im oberen Bereich des Arrhenius-Plots wieder. Versuche mit niedrigem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis sind demgegenüber im unteren Diagrammbereich anzutreffen. Bei der Betrachtung des Arrhenius-Plots wird ebenfalls deutlich, dass die Vielzahl an Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 375°C durchgeführt wurde. Die Versuche bei einer Temperatur von 375°C werden, aufgrund der hohen Umsatzraten - siehe Kapitel 4.6.7, oben vom FPP-Versuch mit Light Cycle Oil (LCO) angeführt. Das untere Ende der Versuche, mit einer Reaktionstemperatur von 375°C, stellt der Weizenstrohversuch mit dem höchsten VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von 8,4, dar.

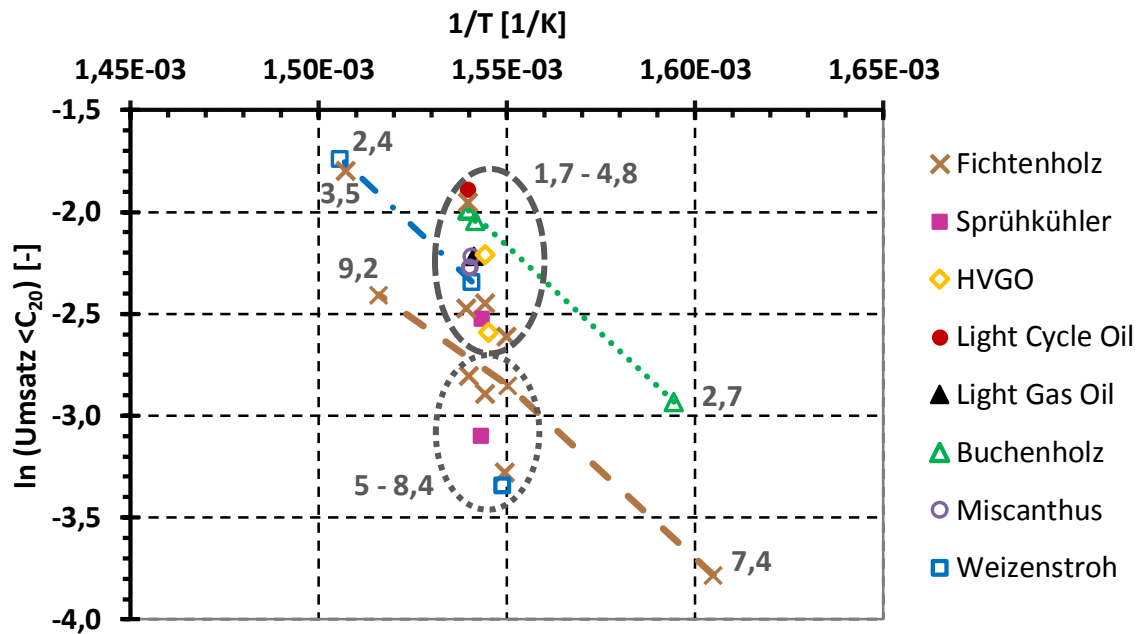


Abbildung 4.130: Arrhenius-Plot der FPP-Versuche mit Lignocellulosen I

Die Versuche von Fichten-, Buchenholz und Weizenstroh, die zur Analyse der Auswirkung der Reaktionstemperatur auf die entstehenden FPP-Produkte dienen, sind gesondert in Abbildung 4.131 angeführt. Abgesehen vom Einfluss der Trägerölrückführung, fällt durch diese Darstellung besonders auf, dass die Trendlinienverläufe der untersuchten Lignocellulosen sehr ähnliche Steigungen aufweisen.

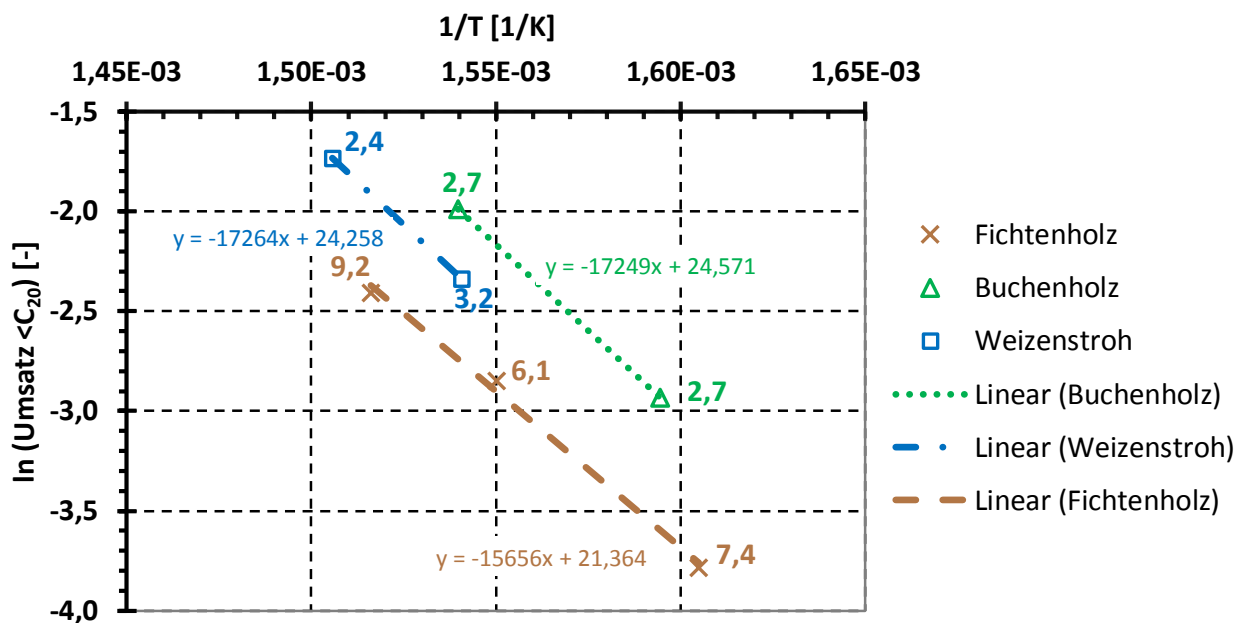


Abbildung 4.131: Arrhenius-Plot der FPP-Versuche mit Lignocellulosen II

Mit Hilfe der Trendlinien aus Abbildung 4.131 und den Gleichungen (3-23) bis (3-26) wurde die Aktivierungsenergie der angeführten Versuche berechnet. Für den Betrieb der FPP-Pilotanlage mit Fichtenholz wurde eine Aktivierungsenergie von 127 kJ/mol und ein Frequenzfaktor  $k_0$  von  $1,90 \times 10^{09}$  ermittelt. Die Berechnungen für die FPP-Versuche mit den biogenen Edukten Buchenholz und Weizenstroh wiesen eine Aktivierungsenergie von jeweils 140 kJ/mol und einen Frequenzfaktor von  $4,69 \times 10^{10}$  bzw.  $3,43 \times 10^{10}$  aus. Der in Abbildung 4.132 dargestellte Arrhenius-Plot zeigt die Verläufe der Lignocellulosen mit der bei den Nullversuchen ermittelten Trendlinie. Der Aktivierungsenergievergleich zeigt, dass durch den Betrieb mit Lignocellulose die Aktivierungsenergie deutlich, um mehr als die Hälfte - von 301 kJ/mol auf 127 kJ/mol bzw. 140 kJ/mol, gesenkt werden kann. Der lineare Arrhenius Plot beim Betrieb mit Fichtenholz zeigt, dass es, wie bei den Versuchen ohne Biomasse (Kapitel 4.6.1), zu keinem Mechanismenwechsel kommt. In Tabelle 4.39 sind nochmals die Aktivierungsenergien des Anlagenbetriebs ohne Biomasse den der Lignocellulosen Fichten-, Buchenholz und Weizenstroh und deren Frequenzfaktoren gegenübergestellt.

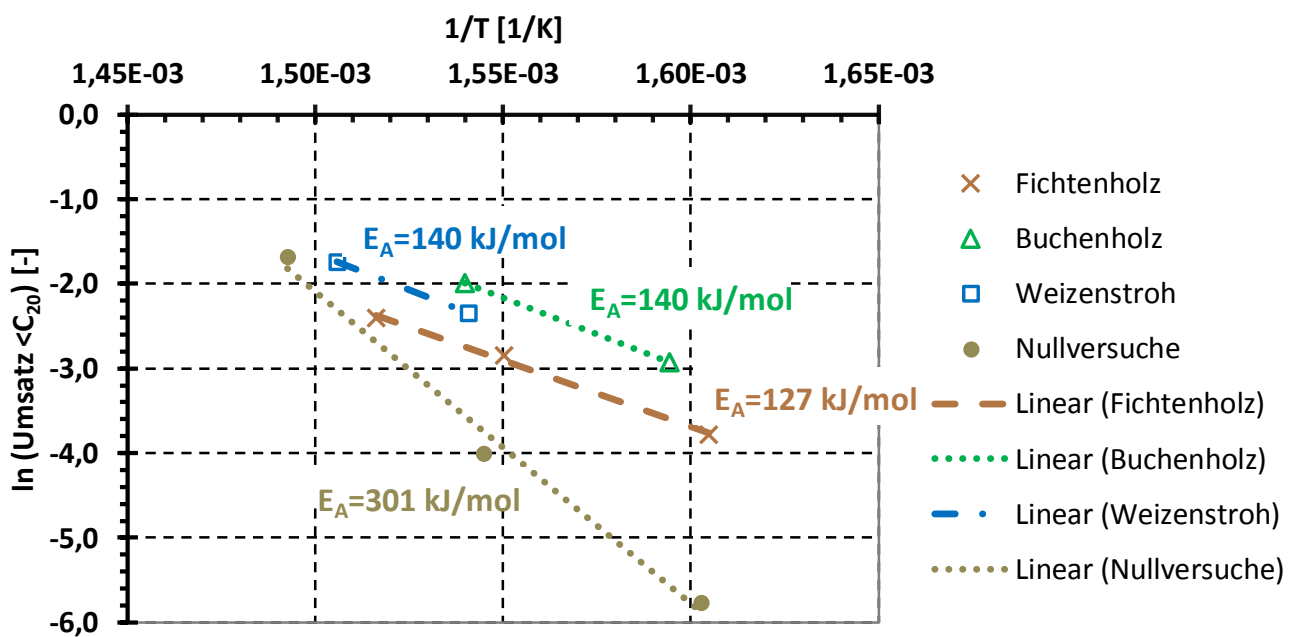


Abbildung 4.132: Arrhenius-Plot - Gegenüberstellung Nullversuche und FPP-Versuche mit Lignocellulosen

Tabelle 4.39: Gegenüberstellung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor - mit/ohne Biomasse

	Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) Frequenzfaktor ( $k_0$ )	
	[kJ/mol]	[-]
ohne Biomasse	300,5	1,44E+23
Fichtennholz	127,3	1,90E+09
Buchenholz	140,3	4,69E+10
Weizenstroh	140,4	3,43E+10

## INHALT

Die Reaktionskinetik der Flüssigphasenpyrolyse von Lignocellulose.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- die Arrhenius-Geraden der untersuchten Lignocellulosen weisen ähnliche Steigungen auf
- für den Betrieb der Pilotanlage mit Fichtenholz wurde eine Aktivierungsenergie von 127 kJ/mol, bei Buchenholz- und Weizenstrohbetrieb eine Aktivierungsenergie von 140 kJ/mol eruiert
- der Vergleich mit der Aktivierungsenergie der Nullversuche (ohne Biomasse, Kapitel 4.6.1) zeigt, dass durch den Betrieb mit Biomasse die Aktivierungsenergie der Flüssigphasenpyrolysereaktion um mehr als die Hälfte gesenkt wird
- wie beim Betrieb ohne Biomasse kommt es auch beim Betrieb mit Biomasse zu keinem Mechanismenwechsel

## KERNAUSSAGE

Die kombinierte Umsetzung von Biomasse und Trägeröl reduziert die Aktivierungsenergie der Crackung von Trägeröl im Vergleich zum Betrieb ohne Biomasse um mehr als die Hälfte.

#### 4.6.10 Thermische Stabilität der Flüssigphasenpyrolyse

Entscheidend für die Bewertung eines technisch chemischen Prozesses bzw. einer Reaktion ist die Kenntnis darüber, wieviel Wärme im Laufe der Reaktion frei wird bzw. wieviel Wärme aufgebracht werden muss, damit die Reaktion ablaufen kann. Die Bestimmung der thermischen Stabilität, sowie der Reaktionsenthalpie bei der gemeinsamen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Lignocellulosen ist daher ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Insbesondere beim Überführen des Prozesses in den Demonstrationsmaßstab ist die Kenntnis der Reaktionsenthalpie von großer Bedeutung.

Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Standardreaktionsenthalpie folgt dabei dem in den Grundlagen (Kapitel 3.2) aufgezeigten Lösungsansatz. Ausgehend von der stöchiometrischen Verbrennungsreaktion und Anwendung des Hess'schen Satzes, unter Zuhilfenahme der tabellierten Standardbildungsenthalpien und des jeweiligen Brennwertes, konnte die Standardbildungsenthalpie jedes Eduktes und Produktes bestimmt werden.

Die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie der Flüssigphasenpyrolyse folgt dabei dem in Abbildung 4.133 dargestellten Schema. Die zugeführten Kohlenwasserstoffe setzen sich gemäß diesem Berechnungsschema aus dem Wärmeträgeröl und dem zu Spülzwecken verwendeten bioCRACK Öl zusammen. Die abgeführten Kohlenwasserstoffe werden aus dem abgeführten und dem in der Pyrolysekohle enthaltenen Trägeröl und den Treibstoffkomponenten gebildet. Die einzelnen Edukt- und Produktströme können ebenfalls anhand der Sankey-Diagramme (bspw. Abbildung 4.22) nachvollzogen werden.

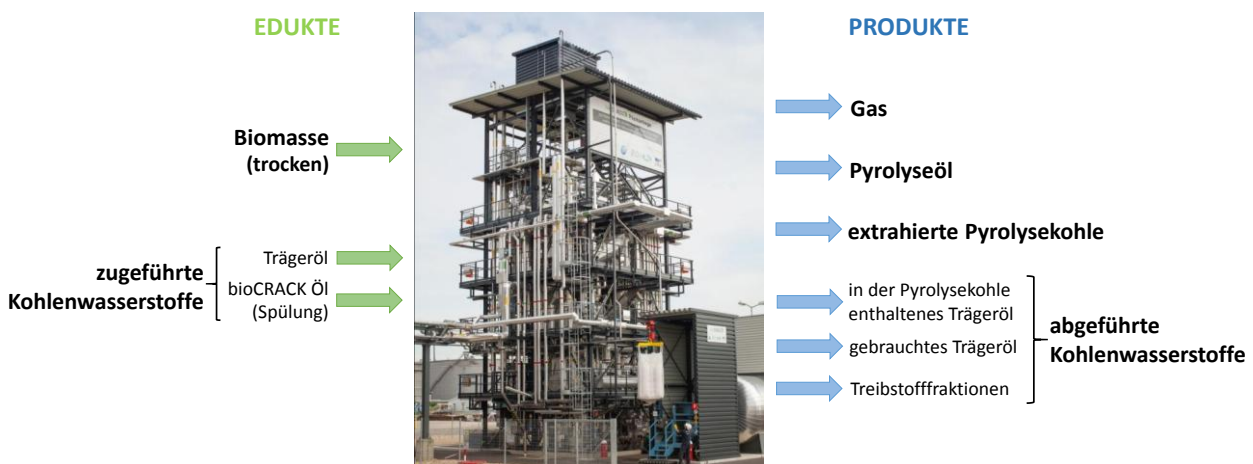


Abbildung 4.133: Definition der Edukte und Produkte für die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie der kombinierten Umsetzung von Wärmeträgeröl und Lignocellulose wurde anhand der Versuchsreihen von Fichtenholz bei 375°C und 60 kg/h, aufgrund der Vielzahl an Versuchen, bestimmt.



Die aus den Elementaranalysen berechneten und zur Ermittlung der Standardbildungsenthalpie herangezogenen Brennwerte der Fichtenholzversuche sind in Tabelle 4.40 angeführt. Des Weiteren sind die durch die stöchiometrische Verbrennungsreaktion ermittelten Standardbildungsenthalpien und die Bandbreiten der Produktausbeute der betrachteten FPP-Versuche angegeben. Der Brennwert für Fichtenholz stimmt sehr gut mit den aus der Literatur bekannten Werten (Tabelle 3.4) überein.

Tabelle 4.40: Brennwerte, Produktausbeuten und Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte

	Brennwert [kJ/kg]	Standardbildungs- enthalpie $\Delta_F H^0$ [kJ/kg]	Produktausbeuten [% <sub>TOL+BM_atro</sub> ]
<b>Edukte</b>			
Biomasse (trocken)	20.043 ± 204	-5.352 ± 52	-
Kohlenwasserstoffe	41.286 ± 373	-4.251 ± 132	-
<b>Produkte</b>			
Gas	9.935 ± 889	-6.878 ± 68	2% - 5%
Pyrolyseöl	10.454 ± 646	-10.963 ± 217	5% - 12%
extrahierte Pyrolysekohle	32.124 ± 571	-2.341 ± 140	4% - 9%
Kohlenwasserstoffe	40.822 ± 448	-4.236 ± 159	75% - 88%

Die Anwendung des Hess'schen Satzes mit den in Tabelle 4.40 angeführten Werten auf die Flüssigphasenpyrolysereaktion ermöglichte die Ermittlung der Standardreaktionsenthalpie der FPP bei der gemeinsamen Umsetzung von Wärmeträgeröl und Fichtenholz. Sämtliche Edukte und Produkte wurden dabei auf 1 kg Biomasse bezogen.

$$\Delta_R H_{FPP}^0 = \sum \Delta_F H_{(Produkte)}^0 - \sum \Delta_F H_{(Edukte)}^0 = m_{Gas} \cdot \Delta_F H_{Gas}^0 + m_{PYO} \cdot \Delta_F H_{PYO}^0 + m_{extr. PK} \cdot \Delta_F H_{extr. PK}^0 + m_{abgef. KW} \cdot \Delta_F H_{abgef. KW}^0 - 1kg \cdot \Delta_F H_{BM}^0 - m_{zugef. KW} \cdot \Delta_F H_{zugef. KW}^0 \quad (4-1)$$

$\Delta_R H_{FPP}^0$  ... Standardreaktionsenthalpie der FPP bezogen auf 1 kg Biomasse [kJ/kg]

$m_x$  ... Edukteinsatz bzw. Produktausbeute bezogen auf 1 kg Biomasse [kg]

$\Delta_F H_x^0$  ... Standardbildungsenthalpie der Edukte und Produkte

Die Berechnung der Standardreaktionsenthalpie anhand der Fichtenholzversuche ergab eine Standardreaktionsenthalpie von  $-1.342 \pm 237$  kJ/kg. Der Flüssigphasenpyrolyseprozess mit dem Betrieb von Fichtenholz ist demzufolge exotherm. Die relative große Streuung der Standardreaktionsenthalpie ist auf die Unterschiede hinsichtlich Standardbildungsenthalpie und Produktausbeuten zurückzuführen.

INHALT

Thermische Stabilität der gemeinsamen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Lignocellulosen.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- die Standardbildungsenthalpie der Edukte und Produkte der Flüssigphasenpyrolyse wurde bestimmt
- die Reaktionsenthalpie der kombinierten Umsetzung von Wärmeträgeröl und Lignocellulose wurde anhand der Versuchsreihen von Fichtenholz bei 375°C und 60 kg/h ermittelt
- anhand der Fichtenholzversuche wurde eine Standardreaktionsenthalpie von  $-1342 \pm 237$  kJ/kg berechnet
- der Flüssigphasenpyrolyseprozess mit Fichtenholz als biogenes Edukt ist exotherm

KERNAUSSAGE

Der Flüssigphasenpyrolyseprozess ist mit einer mittleren Standardreaktionsenthalpie von  $-1342$  kJ/kg exotherm.

## 4.7 Aufbereitung der Flüssigphasennebenprodukte

Abgesehen von den direkt durch die kombinierte Umsetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse und Trägeröl produzierten Rohstofffraktionen, werden bei der Flüssigphasenpyrolyse ebenfalls beträchtliche Mengen an Nebenprodukten (Gas, Pyrolyseöl, Pyrolysekohle und gebrauchtes Trägeröl) erzeugt. Wovon im Pilotanlagenbetrieb das gebrauchte Trägeröl und die Pyrolysekohle weiterverwertet werden konnten. Das reagierte Trägeröl wurde durch den Fluid Catalytic Cracker (FCC) der Raffinerie zu Treibstoffen aufbereitet und die Pyrolysekohle wurde extern einer thermischen Verwertung zugeführt. Die Weiterverwertung bzw. Aufbereitung der bei Raumtemperatur nicht kondensierbaren Gase und des Pyrolyseöls konnte im Versuchsanlagenbetrieb nicht realisiert werden. Das produzierte Gas wurde dem Fackelsystem der Raffinerie und das Pyrolyseöl dem Abwassersystem der Raffinerie zugeführt.

Für den wirtschaftlichen Betrieb des bioCRACK-Prozesses ist es unabdingbar, die FPP-Nebenprodukte möglichst vollständig zu nutzen. Dementsprechend wurde parallel zum Versuchsanlagenbetrieb an der Aufbereitung bzw. Veredelung der FPP-Nebenprodukte geforscht. Insbesondere war die Aufbereitung des Pyrolyseöls [23] und der Pyrolysekohle [22] zu flüssigen Energieträger Gegenstand der Untersuchungen. In diesem Abschnitt wird ein kurzer Exkurs zu den untersuchten Veredelungsverfahren gegeben. Daten und Abbildungen des Versuchsstandes zur Aufbereitung des Pyrolyseöls und der Pyrolysekohle können dem Anhang entnommen werden. Das bei der FPP entstehende niederkalorische Gas, mit einem Heizwert von etwa 6,5 MJ/kg, kann ohne weitere Aufbereitung thermisch (bspw. zur Wärmebereitstellung) verwertet werden und wird deshalb in diesem Kapitel nicht weiter behandelt.

### 4.7.1.1 Hydrodeoxygenierung (HDO) des Pyrolyseöls

In der Arbeit von Pucher [23] wurde ein zweistufiger Prozess zur Aufbereitung des Pyrolyseöls entwickelt. Das Gesamtprozessschema des Pyrolyseölaufbereitungsprozesses ist in Abbildung 4.134 dargestellt.

Die Stabilisation des Pyrolyseöls erfolgt in der ersten Hydrodeoxygenierungsstufe (HDO 1 Stufe). Der Großteil des in der Pyrolyseölfraction vorhandenen Reaktionswassers wird in dieser Stufe bei einer Temperatur von 250°C und 85 bar abgeschieden. In einer weiteren Hydrodeoxygenierungsstufe (HDO 2 Stufe) wird die organische Phase der ersten HDO-Stufe zu Treibstoffprodukten weiterverarbeitet. In dieser Stufe wird der dieselähnliche Rohstoff der Flüssigphasenpyrolyse, das bioCRACK Öl (BCO), zugesetzt um Repolymerisationsreaktionen zu vermeiden. [23]

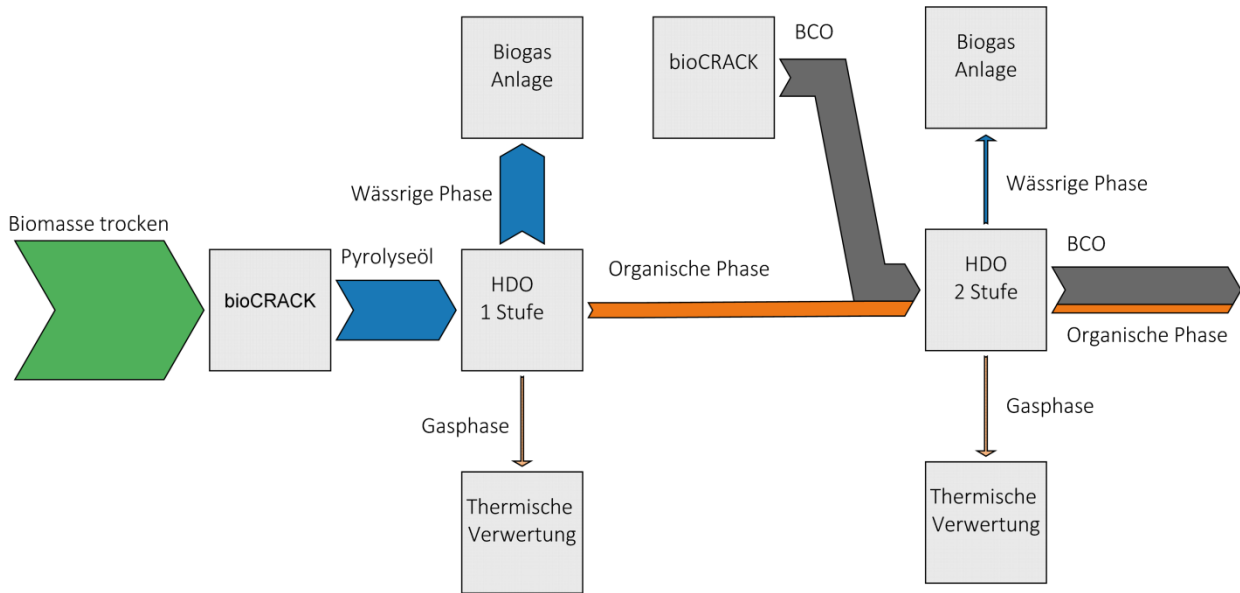


Abbildung 4.134: Gesamtprozessschema zur Weiterverarbeitung des Pyrolyseöls [23]

Die Bilanz des biogenen Kohlenstoffs durch die Flüssigphasenpyrolyse und die anschließende Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls ist in Abbildung 4.135 dargestellt. Demzufolge kann durch den zweistufigen HDO-Prozess etwa 52% der organischen Phase des Flüssigphasenpyrolyseöls in treibstoffähnliche Fraktionen transferiert werden.

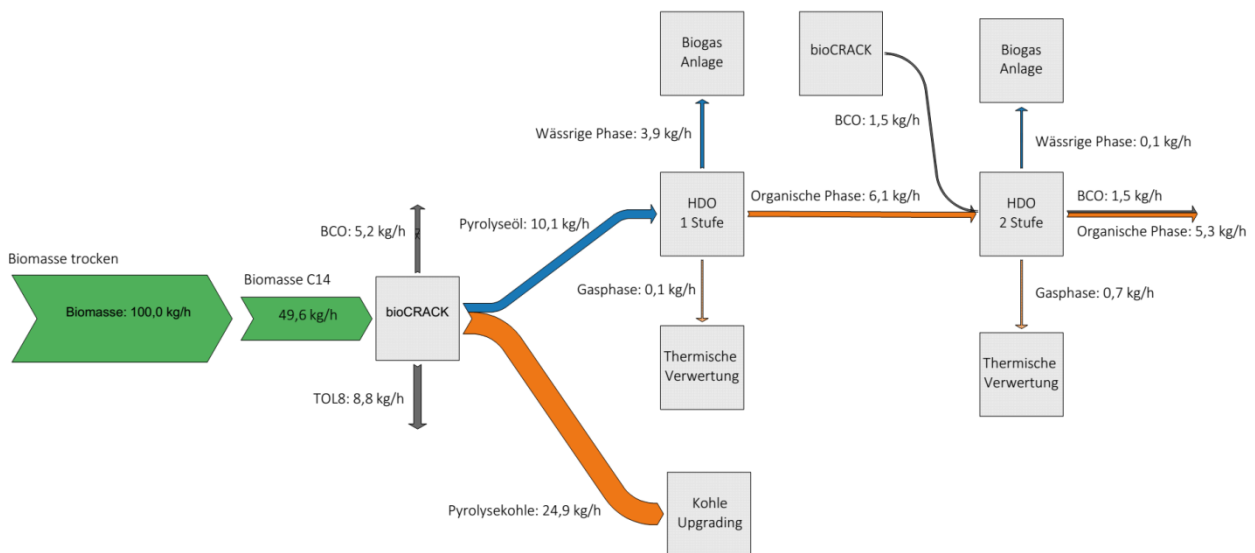


Abbildung 4.135: <sup>14</sup>C-Bilanz der bioCRACK-Pilotanlage gekoppelt mit dem zweistufigen HDO-Prozess [23]

Die Veränderung der wichtigsten Parameter der Produktphasen während des Hydrodeoxygenierungsvorganges ist in Tabelle 4.41 ersichtlich. Die sukzessive Reduktion des Sauerstoffgehaltes durch den Hydrodeoxygenierungsvorgang lässt sich durch die Betrachtung der einzelnen Phasen nachvollziehen. Der Vergleich des Endproduktes des zweistufigen HDO-Prozesses (HDO-Stufe 2 Pyrolyseöl) mit Diesel zeigt, dass das Pyrolyseöl des FPP-Prozesses zu einer dieselähnlichen Fraktion aufbereitet werden kann.

Tabelle 4.41: Eigenschaften der HDO-Produkte im Vergleich mit Diesel - nach [23],[69],[70]

		FPP- Pyrolyseöl	HDO-Stufe 1 Pyrolyseöl	HDO-Stufe 2 Pyrolyseöl	Diesel
Wassergehalt	[wt.%]	49,6	11	0,2	0,2
Heizwert	[MJ/kg]	9,2	26,4	41,2	43,2
Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.090	1.100	870	820 - 845
kin. Viskosität	[mm <sup>2</sup> /s]	3,9	163	4,5	2 - 4,5
<sup>14</sup> C-Gehalt	[wt.%]	100	100	28	-
<b>Elementarzusammensetzung</b>					
Kohlenstoffgehalt	[wt.%]	25,6	62,5	85,5	85,9
Wasserstoffgehalt	[wt.%]	9,2	8,3	12,1	13,3
Sauerstoffgehalt	[wt.%]	64,9	28,7	1,9	<1
Stickstoffgehalt	[wt.%]	<1	<1	<1	<1

#### 4.7.1.2 Hydrierende Verflüssigung der Pyrolysekohle

Bei der FPP verbleiben zwischen 30% (bei 390°C) und 50% (bei 350°C) des biogenen Ausgangsmaterials als fester Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) mit einem durchschnittlichen Heizwert von etwa 32 MJ/kg. Um die Wirtschaftlichkeit der Flüssigphasenpyrolyse zu gewährleisten, ist es demnach unabdingbar den festen Rückstand der FPP, der im Durchschnitt zu 84% biogenen Ursprungs ist, im Anschluss an den FPP-Prozess zu verwerten. Parallel zum Anlagenbetrieb wurde daher in der Arbeit von Feiner [22] an der Verflüssigung der Pyrolysekohle geforscht.

Die Pyrolysekohle des bioCRACK-Prozesses wurde extraktiv mit Hexan vom Trägeröl gereinigt und anschließend unter Vakuum getrocknet bevor sie zur Weiterverarbeitung herangezogen wurde. Angelehnt an die Verflüssigung fossiler Kohle erfolgt die Verflüssigung der extrahierten Pyrolysekohle als Sumpfphasenhydrierung. Voruntersuchungen zeigten, dass für die Verflüssigung von Pyrolysekohle ein flüssiges Trägermedium unabdingbar ist. Als geeignetes Trägermedium wurde Tetralin (1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin) identifiziert. Zum Zeitpunkt des Bindungsbruchs soll Tetralin den reaktiven Wasserstoff am Ort des Bindungsbruchs freigeben. Dadurch soll vermieden werden, dass es wieder zu einer Repolymerisation kommt und somit die Teer- und Koksbildung verhindern. Unter Reaktionsbedingungen von 425°C und bis zu 200 bar

Wasserstoffdruck können bei der Verflüssigung der Pyrolysekohle auch Asphaltene, Präasphaltene und bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase entstehen. Die Pyrolysekohleverflüssigung in Tetralin kann dabei in zwei Reaktionsphasen unterteilt werden. Einerseits in die Aufheizphase, das entspricht dem Zeitraum bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur, bei der bereits 30% der Kohle verflüssigt werden und andererseits in die isotherme Phase. [22]

Die isotherme Umsetzung der extrahierten Pyrolysekohle bei 425°C und 180 bar Wasserstoffdruck stellt Abbildung 4.136 dar. Der Vergleich der Produktbildung mit dem Ergebnis der Modellierung zeigt, dass sich die Umsetzung der Kohle sehr gut beschreiben lässt. Die eingesetzte Pyrolysekohle wird zu über 70% verflüssigt und der heterogen katalysierten Hydrodeoxygenierung zugänglich gemacht. Die verflüssigten Produkte weisen eine Molmassenverteilung zwischen 100 g/mol und 2.000 g/mol auf. [22]

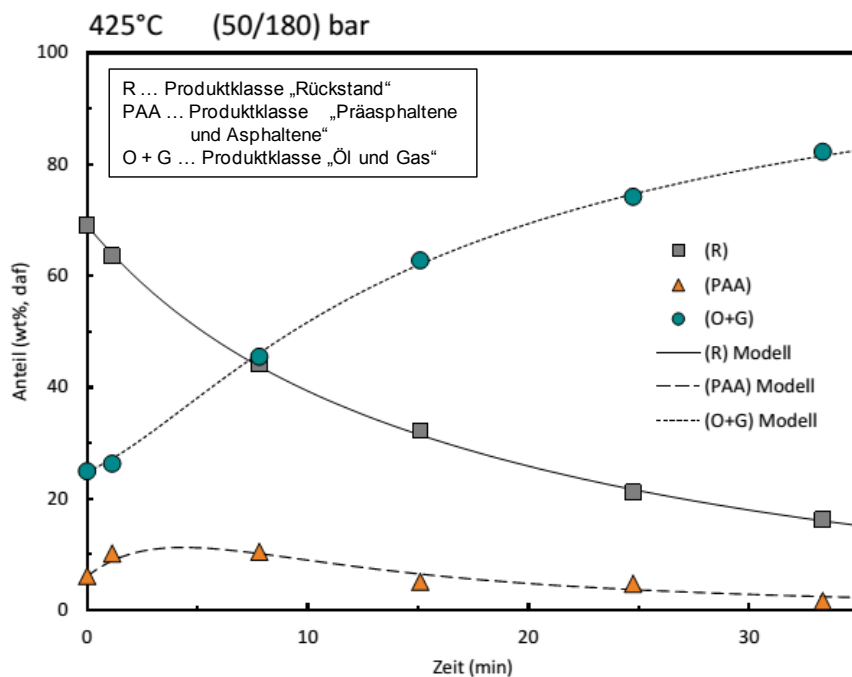


Abbildung 4.136: Experimentelle Daten und reaktionstechnische Modellierung der Verflüssigung von Pyrolysekohle bei 425°C und 180 bar Reaktionsdruck - nach [22]

Durch die Integration der Aufbereitungsprozesse des Pyrolyseöls und der Pyrolysekohle in einen Gesamtprozess kann ein zweistufiges BiomassPyrolysisRefinery (BPR) Konzept abgeleitet werden. Der erste Schritt stellt die in dieser Arbeit ausführlich betrachtete Flüssigphasenpyrolyse dar. Als zweiter Schritt der BPR folgen die Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls und die Verflüssigung der Pyrolysekohle. Durch die BPR kann somit der höchstmögliche Output an biogenen Treibstoffprodukten generiert werden.

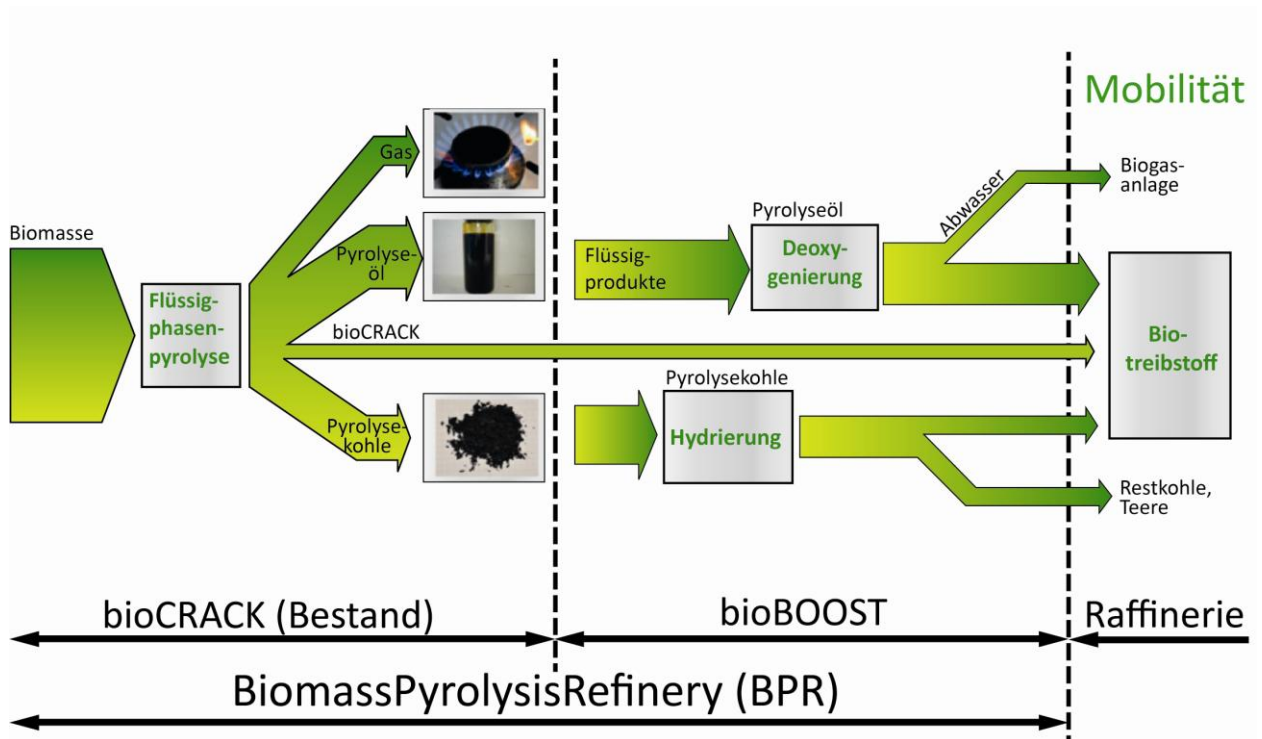


Abbildung 4.137: Zweistufiges BiomassPyrolysisRefinery (BPR) Konzept [22]

INHALT

Veredelung der FPP-Produkte Pyrolyseöl und Pyrolysekohle.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- ein zweistufiger Hydrodeoxygenierungsprozess ermöglicht die Aufbereitung des Pyrolyseöls des FPP-Prozesses
- durch die sukzessive Reduktion des Sauerstoffgehaltes durch den HDO-Prozess kann etwa 60% der organischen Phase des bioCRACK-Pyrolyseöls in treibstoffähnliche Fraktionen transferiert werden
- das Endprodukt des HDO-Vorganges zeichnet sich durch dieselähnliche Eigenschaften aus
- die Verflüssigung der extrahierten Pyrolysekohle kann durch Sumpffphasenhydrierung realisiert werden
- beim Verflüssigungsvorgang der Pyrolysekohle werden bereits in der Aufheizphase, dem Zeitpunkt bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur, 30% der Kohle verflüssigt
- die Umsetzung der Kohle lässt sich sehr gut beschreiben und die eingesetzte Pyrolysekohle kann zu über 70% verflüssigt und der heterogen katalysierten Hydrodeoxygenierung zugänglich gemacht werden
- die Integration der Aufbereitungsprozesse des Pyrolyseöls und der Pyrolysekohle in einen Gesamtprozess ermöglicht die Ableitung eines zweistufigen BiomassPyrolysisRefinery (BPR)-Konzeptes. Durch die BPR kann demzufolge der höchstmögliche Output an biogenen Treibstoffprodukten in Verbindung mit der Flüssigphasenpyrolysetechnologie generiert werden

KERNAUSSAGE

Die Flüssigphasenpyrolyseprodukte Pyrolyseöl und Pyrolysekohle können zu flüssigen Energieträgern aufbereitet werden. Etwa 60% der organischen Phase des FP-Pyrolyseöls kann zu dieselähnlichem Treibstoff und die Pyrolysekohle kann zu über 70% verflüssigt werden.



## 4.8 Integration des FPP-Prozesses in den Raffineriebetrieb

Das fossile Edukt der FPP, das Vakuumgasöl, wird in der Raffinerie Schwechat im Anschluss an die Vakuumdestillation hydriert, um den Schwefel nahezu vollständig zu eliminieren, bevor es dem FCC zugeführt wird - siehe Abbildung 4.9. Im Laufe des Versuchsbetriebes der bioCRACK Pilotanlage wurde neben Versuchen mit unhydriertem Vakuumgasöl (VGO) auch Versuchsreihen mit hydriertem Vakuumgasöl (HVGO) durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Versuche mit den unterschiedlichen Vakuumgasöltypen ist in Kapitel 4.6.6 angeführt.

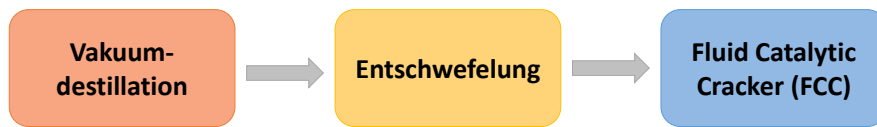
Zur Beurteilung des Einflusses der Integration des FPP-Prozesses in den Raffineriebetrieb auf die Umsetzung des Vakuumgasöles werden in diesem Abschnitt untersucht. Dem herkömmlichen Verarbeitungsweg des Vakuumgasöles (Base Case) werden hierzu Integrationsmöglichkeiten des FPP-Prozesses gegenübergestellt.

Folgende Verarbeitungspfade des Vakuumgasöles wurden miteinander verglichen:

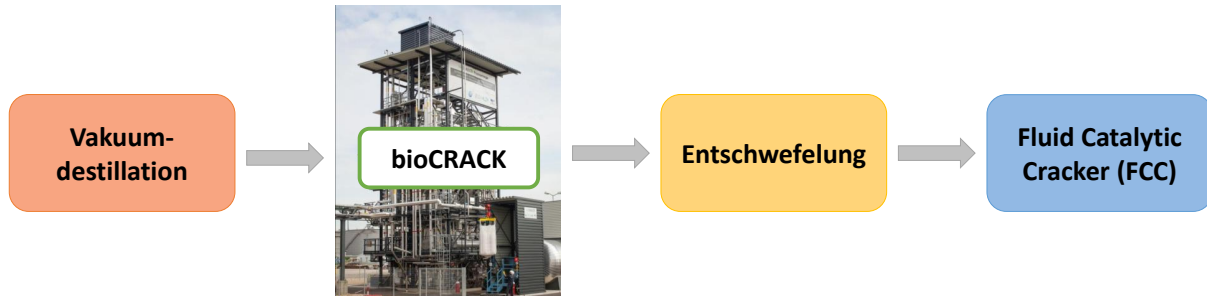
1. Base-Case - VGO -> Entschwefelung -> FCC: übliche Verarbeitungsweise des Vakuumgasöles in der Raffinerie Schwechat. Das Vakuumgasöl wird hydriert und anschließend katalytisch gecrackt, wie in Abbildung 4.9 dargestellt.
2. VGO -> bioCRACK -> Entschwefelung -> FCC: Das Vakuumgasöl wird zuerst in der bioCRACK-Anlage umgesetzt, anschließend hydriert und durch den FCC weiter verarbeitet.
3. VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC: Das Vakuumgasöl wird hydriert bevor es der bioCRACK-Anlage zugeführt wird und danach katalytisch gecrackt.

Zur besseren Nachvollziehbarkeit der drei Fälle dient Abbildung 4.138.

**1. BASE CASE: VGO -> Entschwefelung -> FCC**



**2. VGO -> bioCRACK -> Entschwefelung -> FCC**



**3. VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC**

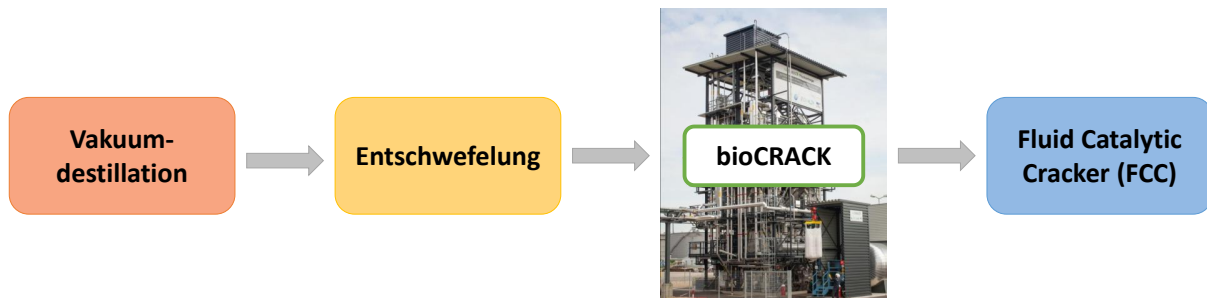


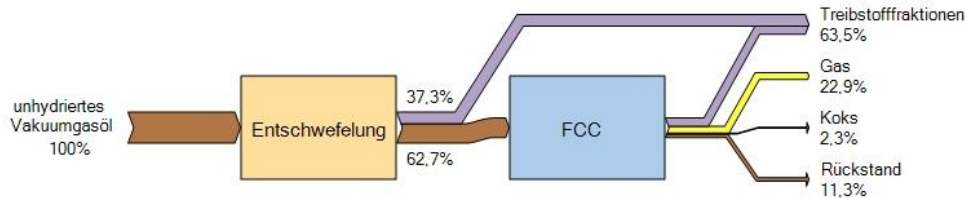
Abbildung 4.138: Schematische Darstellung der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls

Zur Ermittlung der durch die verschiedenen Schaltungsvarianten generierten Produktausbeuten wurden externe Analysen durchgeführt. Die Hydrierung des Trägeröls erfolgte seitens OMV AG durch die Hydrier-Laboranlage im Technikum der Raffinerie. Die FCC-Ausbeuten wurden anhand einer vollkontinuierlichen FCC-Pilotanlage am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien untersucht. Die FCC-Anlage arbeitet nach dem Prinzip der internen Zirkulation. Das Prozessschema kann [119] oder dem Anhang entnommen werden.

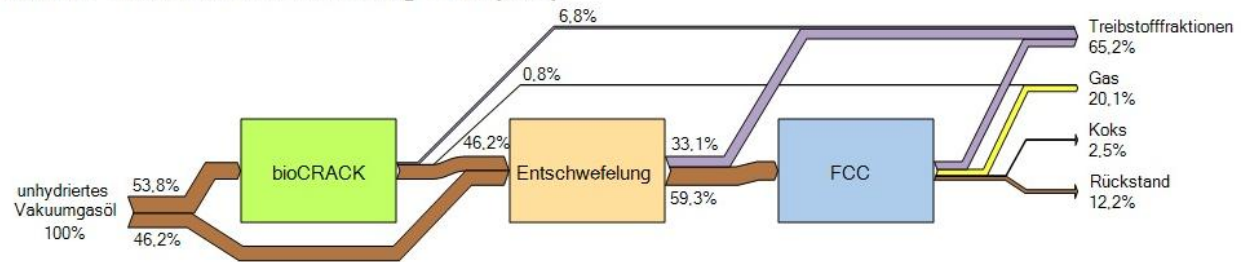
Die aufgezeigten Verwertungspfade des Vakuumgasöls (Abbildung 4.138) wurden, um die größtmögliche Anzahl an Betriebsvarianten zu realisieren, teilweise abermals unterteilt. Im Falle des zweiten Aufbereitungsweges (VGO -> bioCRACK -> Entschwefelung -> FCC) wurde die 100%ige Verarbeitung des Vakuumgasöles in der BioCRACK-Anlage (100%) und eine etwa 50%ige Auftrennung des Vakuumgasölaufflusses untersucht. Beim dritten Verarbeitungsweg des Vakuumgasöles (VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC) wurde der Einfluss der Vakuumgasölaufumsetzung durch den bioCRACK-Prozess überprüft. Hierzu wurde die VGO-Umsetzung in Mischölfractionen (MOL) bei 15%, 18% und 20% betrachtet.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Betriebsweisen sind den Sankey-Diagrammen von Abbildung 4.139 und Abbildung 4.140 zu entnehmen. In diesem Kapitel wird auf die thermische Zersetzung des Vakuumgasöls durch die FPP eingegangen. Im Gegensatz zur kombinierten Umsetzung von Biomasse und Kohlenwasserstoffen entfallen bei dieser Betrachtung die typischen biogenen Degradationsprodukte Pyrolyseöl und Pyrolysekohle.

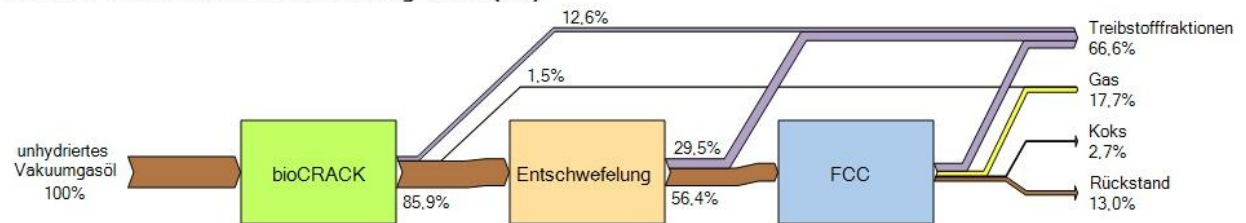
### 1. Base Case: VGO -> Entschwefelung -> FCC



### 2.1. VGO -> bioCRACK -> Entschwefelung -> FCC (50/50)



### 2.2. VGO -> bioCRACK -> Entschwefelung -> FCC (100)



### 3.1. VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC (15% MOL)

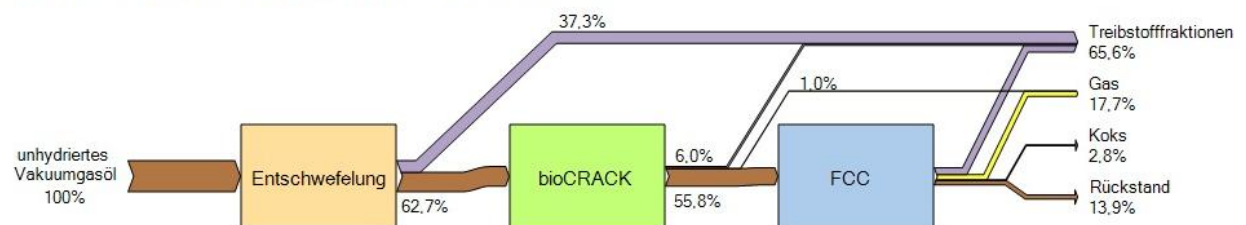
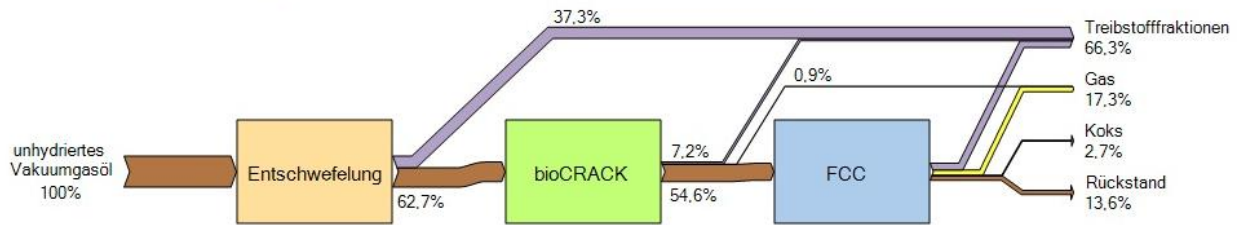


Abbildung 4.139: Sankey-Diagramme der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls I

3.2. VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC (18% MOL)



3.3. VGO -> Entschwefelung -> bioCRACK -> FCC (20% MOL)

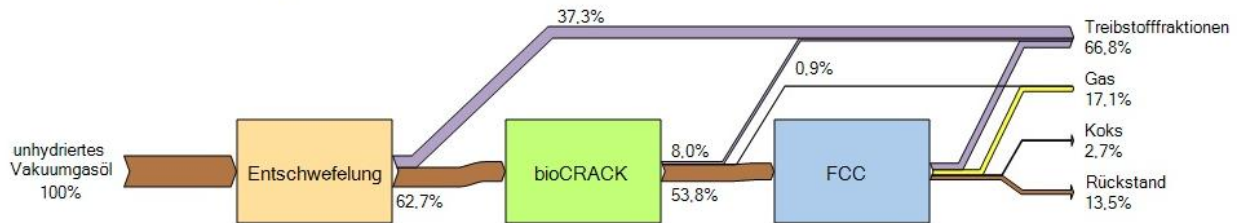


Abbildung 4.140: Sankey-Diagramme der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls II

In Abbildung 4.141 sind die Auswirkungen der betrachteten Verarbeitungsszenarien des Vakuumgasöls einander gegenübergestellt. Im Vergleich zum Base Case zeichnen sich die alternativen Aufbereitungswege des Vakuumgasöls durch höhere Treibstoffausbeuten aus. Des Weiteren werden bei Integration der Flüssigphasenpyrolyse in den Verarbeitungsprozess weniger Gas-, dafür etwas mehr Koks- und Rückstandsausbeuten erzielt.

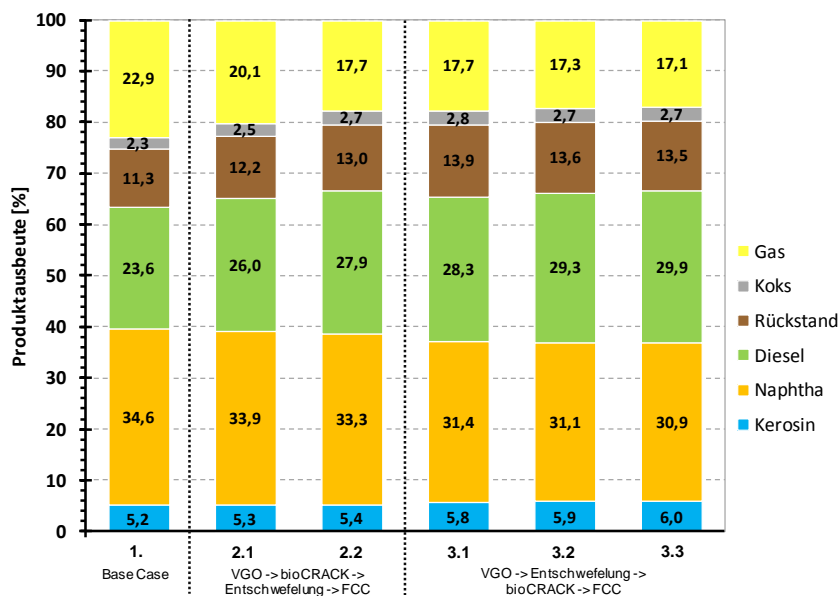


Abbildung 4.141: Gegenüberstellung der VGO-Verarbeitungspfade

Die detaillierte Analyse der durch die verschiedenen Verarbeitungspfade generierten Treibstoffausbeuten, dargestellt in Abbildung 4.142, zeigt die teils deutlich unterschiedliche Ausbeutecharakteristik. Hinsichtlich der Gesamtausbeute unterscheiden sich die betrachteten VGO-Verarbeitungspfade unwesentlich. Generell werden etwa zwei Drittel des Vakuumgasöles in Treibstoffkomponenten überführt. Die Differenz zwischen dem niedrigsten (Base Case) und dem höchsten Gesamtumsatz (Pfad 3.3) beträgt etwa 3%. Die Treibstoffkomponentenzusammensetzung der untersuchten Verarbeitungswege weist jedoch teils beträchtliche Unterschiede auf. Bei der Integration des FPP-Prozesses in die VGO-Verarbeitung stehen deutlich höheren Dieselausbeuten den etwas geringeren Ausbeuten an Naphtha und Kerosin gegenüber. Beispielsweise werden im Vergleich zum Base Case bei einer 20%igen Umsetzung des Trägeröls in Rohtriebstofffraktionen (20% MOL - Pfad 3.3) durch die bioCRACK-Anlage etwa 26% mehr Diesel und zirka 11% weniger Naphtha-Ausbeuten erzielt. In Hinblick auf eine steigende Dieselnachfrage in Europa ist, neben der Gesamtumsatzsteigerung, die Veränderung der Ausbeutecharakteristik zu Gunsten von Diesel ein bedeutender Vorteil der Flüssigphasenpyrolyse.

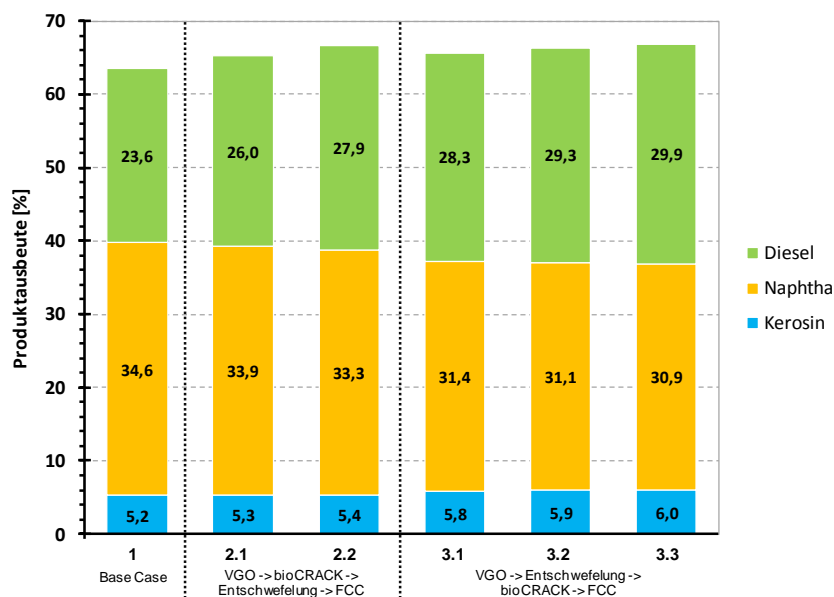


Abbildung 4.142: Gegenüberstellung der VGO-Verarbeitungspfade - Analyse der Treibstoffausbeuten

INHALT

Einfluss der Integration des FPP-Prozesses in den Raffineriebetrieb auf die Umsetzung von Vakuumgasöl.

ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- verschiedene Verarbeitungswege des Vakuumgasöles ohne (Base Case) und mit Integration des bioCRACK-Prozesses wurden hinsichtlich ihrer VGO-Umsetzung betrachtet
- im Vergleich zum Base Case zeichnen sich die alternativen Aufbereitungswege des Vakuumgasöles durch geringfügig höhere Treibstoffausbeuten aus
- bei Integration der FPP in den Verarbeitungsprozess werden weniger Gas-, dafür etwas mehr Koks- und Rückstandsausbeuten erzielt
- die Treibstoffkomponentenzusammensetzung unterscheidet sich teils beträchtlich zwischen den Verarbeitungspfaden
- bei der Integration des FPP-Prozesses in die VGO-Verarbeitung stehen deutlich höheren Dieselausbeuten den etwas geringeren Ausbeuten an Naphtha und Kerosin gegenüber
- die maximale Differenz wird bei Integration des FPP-Prozesses und einer 20%igen Umsetzung des Trägeröls in Rohtriebstofffraktionen im Vergleich zum Base Case ausgewiesen. In diesem Fall werden 26% mehr Diesel und zirka 11% weniger Naphtha-Ausbeuten erzielt

KERNAUSSAGE

Durch Integration des FPP-Prozesses in die VGO-Verarbeitung werden deutlich unterschiedliche Treibstoffausbeuten im Vergleich zum üblichen VGO-Verarbeitungspfad (Base Case) erzielt. Merklich höheren Dieselausbeuten stehen etwas geringere Ausbeuten an Naphtha und Kerosin gegenüber.

## 4.9 Scale-Up des Flüssigphasenpyrolyseprozesses

Eine wesentliche Aufgabe des Pilotanlagenbetriebes bestand darin eine solide Datenbasis zu schaffen, um die Technologie auf die nächste Ebene, den Demonstrationsmaßstab zu heben. Neben der quantitativen und qualitativen Optimierung des Prozesses war ebenfalls die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse Gegenstand der Untersuchungen. Die Prozessmodellierung erfolgte anhand der zahlreichen Parameterstudien, die während des Versuchsbetriebes durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der umfangreichen Versuchsreihen sind in Kapitel 4.6 angeführt.

Im Laufe des Versuchsbetriebes konnten nicht nur wichtige Erfahrungen in Hinblick auf die Prozessführung und der Betriebsweise des FPP-Prozesses gesammelt werden, sondern es wurden auch wichtige Erkenntnisse bezüglich Prozesseinheiten und einzelner Anlagenteile gewonnen. Dies führte zur sukzessiven Optimierung des Prozesses.

Als eines von zahlreichen Beispielen soll an dieser Stelle die Biomasseimprägnierung dienen. Zu Beginn des Pilotanlagenbetriebes führte die Ausführung der Imprägnierungseinheit (Imprägnator und Pressschnecke) zu einer unsteten Einföderung der imprägnierten Biomasse in den Hauptreaktor. Dies hatte neben schwankenden Umsatzraten auch Auswirkungen auf die Betriebsführung aller nachgeschalteten Einheiten. Die unstabile Reaktionstemperatur, dargestellt in Abbildung 4.143, verdeutlicht die große Auswirkung der diskontinuierlichen Einföderung der imprägnierten Biomasse in den Reaktor auf den Anlagenbetrieb.

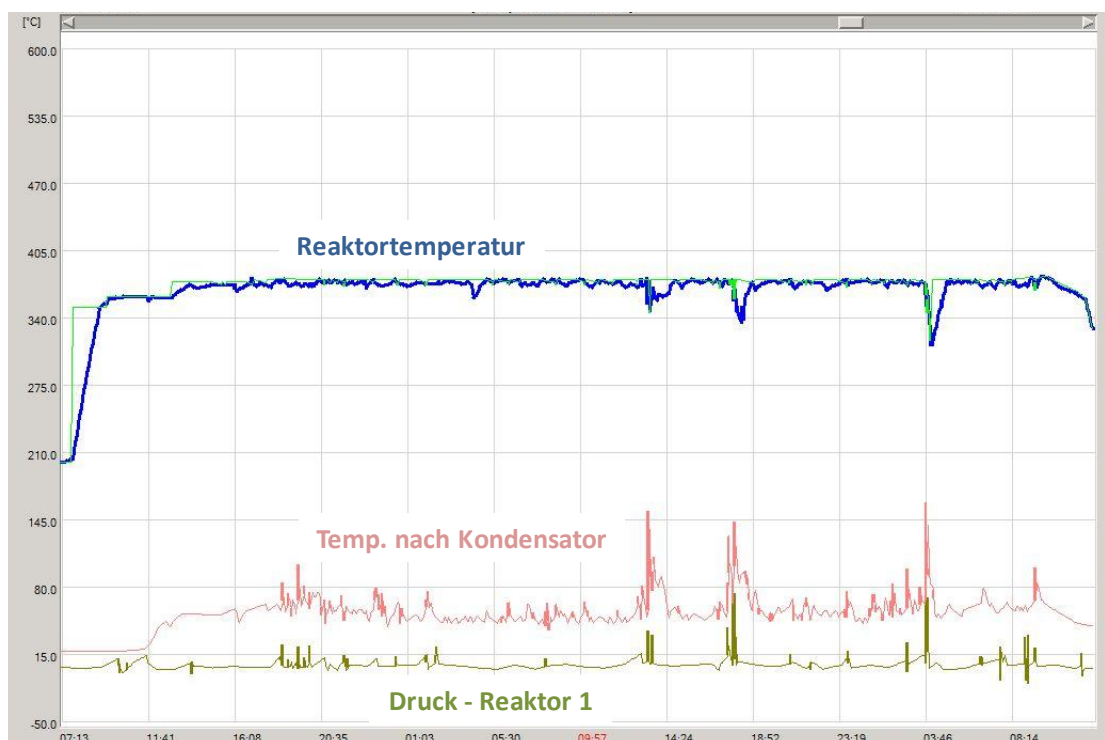


Abbildung 4.143: PLS-Screenshot vor Adaptierung der Imprägnierungseinheit

Die Adaption der Imprägnierungseinheit führte zu einer kontinuierlichen Einföderung und damit zu deutlich stabileren Versuchsbedingungen. Dies wird deutlich bei Vergleich der beiden Imprägnierungsvarianten, dargestellt in Abbildung 4.143 und Abbildung 4.144.

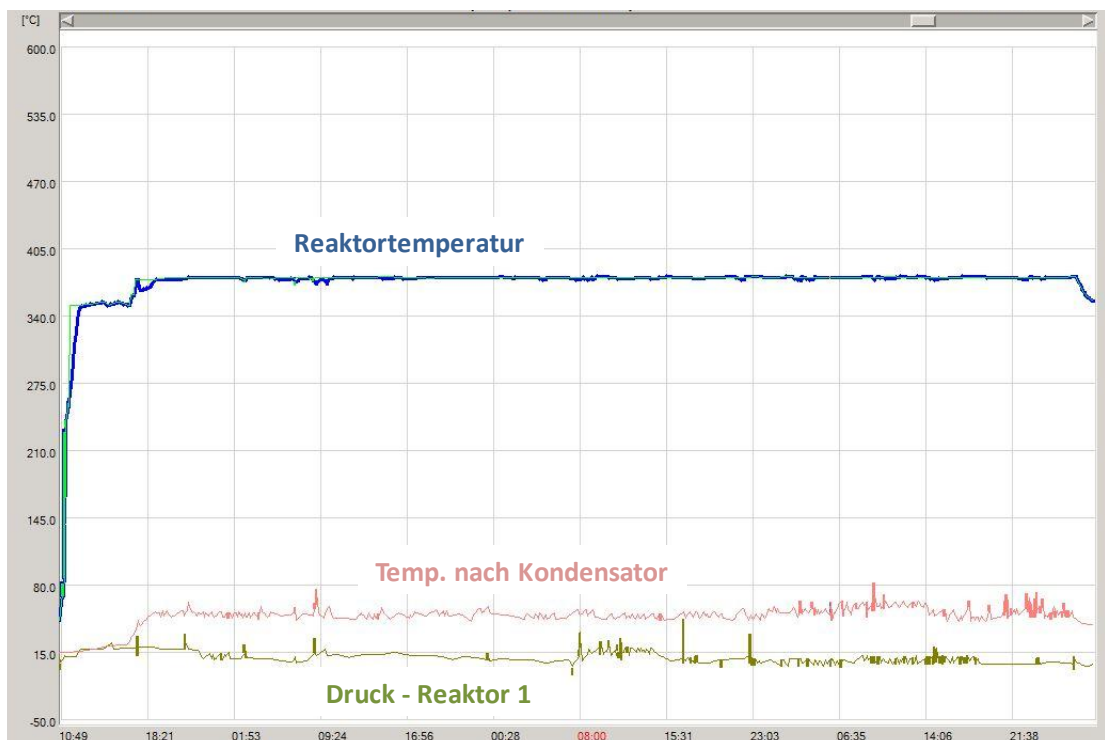


Abbildung 4.144: PLS-Screenshot nach Adaptierung der Imprägnierungseinheit

Den ersten Schritt des Scale-Up's bildete eine umfangreiche Datenanalyse der analysierten Versuche. Anschließend erfolgte die Modellierung und Simulation des Prozesses via ChemCad. Die Ergebnisse der Simulation wurden wiederum mit den Massen- und Energiebilanzen der Versuchsreihen verifiziert. Die Simulation und die Auslegung der Demonstrationsanlage waren nicht Teil dieser Arbeit und wurden durch BDI - BioEnergy International AG durchgeführt.

Nachfolgend wurde mit der Auslegung der Hauptprozesseinheiten mit einer Biomassekapazität von 100.000 Jahrestonnen trockener Biomasse begonnen. Als Auslegungsparameter für die Industrieanlage im Demonstrationsmaßstab wurde eine Reaktionstemperaturbandbreite von 375°C bis 390°C mit einer Trägerölrückführungsquote ( $VGO/BM_{atro}$ ) von vier festgesetzt. Die Modulbauweise ermöglicht es, dass eine Großanlage modular zu einer beliebigen Anlagenkapazität zusammengesetzt werden kann. Das Verfahrensschema, die Ausarbeitung von Teilkonzeptlösungen und die Layout- und Aufstellungsplanung wurden dabei in Hinblick auf die Projektierungskosten so lange adaptiert, bis eine Kostenoptimierung erreicht wurde. Den Abschluss bildeten die Konzeptfestlegung und das Basic-Engineering der Hauptprozesseinheiten.



Die Auslegung des Großanlagenkonzeptes erfolgte in Absprache mit der Fa. OMV AG. Die Industrieanlage wurde so konzipiert, dass das seitens der Raffinerie Schwechat zur Verfügung stehende Vakuumgasöl vollständig zur Biotreibstoffgewinnung herangezogen wird. Daraus ergab sich für das Großanlagenkonzept eine Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen trockene Biomasse. Daher vier Hauptprozessmodule mit einer Kapazität von jeweils 100.000 Jahrestonnen.

Um ein möglichst breites Rohstoffband nutzen zu können, wurde die Anlage als Multi-Feedstock-Konzept mit integrierter Rohstoffaufbereitung ausgelegt. Weiters wurde die Nutzung der Pyrolysekohle in einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage (KWK) vorgesehen. Die KWK-Anlage wurde so konzipiert, dass die Autarkie der Demonstrationsanlage sichergestellt werden kann. Die Nebenanlagen des Hauptprozesses (Rohstoffaufbereitung und VGO-Konditionierung, Energiezentrale, Destillation und die Tanklager) wurden aus wirtschaftlichen Überlegungen für die gesamte Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen ausgelegt. Die Großanlage wurde standortunabhängig, als Greenfield-Anlage entworfen. Als Standort für eine Demonstrationsanlage ist Raffinerienähe, aufgrund der VGO-Versorgung und Produktrückführung zur Weiterverarbeitung der Treibstoffkomponenten, vorgesehen. Als genehmigungsrechtliche Rahmenbedingungen wurde Österreich mit Standort Schwechat hinterlegt.

Abbildung 4.145 zeigt das Anlagenlayout der Industrieanlage mit einer Größenausdehnung von ca. 580x410x30 m (LxBxH). Das Anlagenkonzept lässt sich in die folgenden drei Hauptkomponenten unterteilen:

- I. Multi-Feedstock Produktaufbereitung
- II. Hauptprozess - gut erkennbar sind die vier Module mit jeweils 100.000 Jahrestonnen Biomasseinsatz, die Produktaufbereitung der Treibstoffkomponenten (bioCRACK ÖL - BCO, leichtflüchtige Komponenten-FCO) und die Aufbereitung des Pyrolyseöls
- III. Energiezentrale mit Pyrolysekohlenaufbereitung für die autarke Energieversorgung

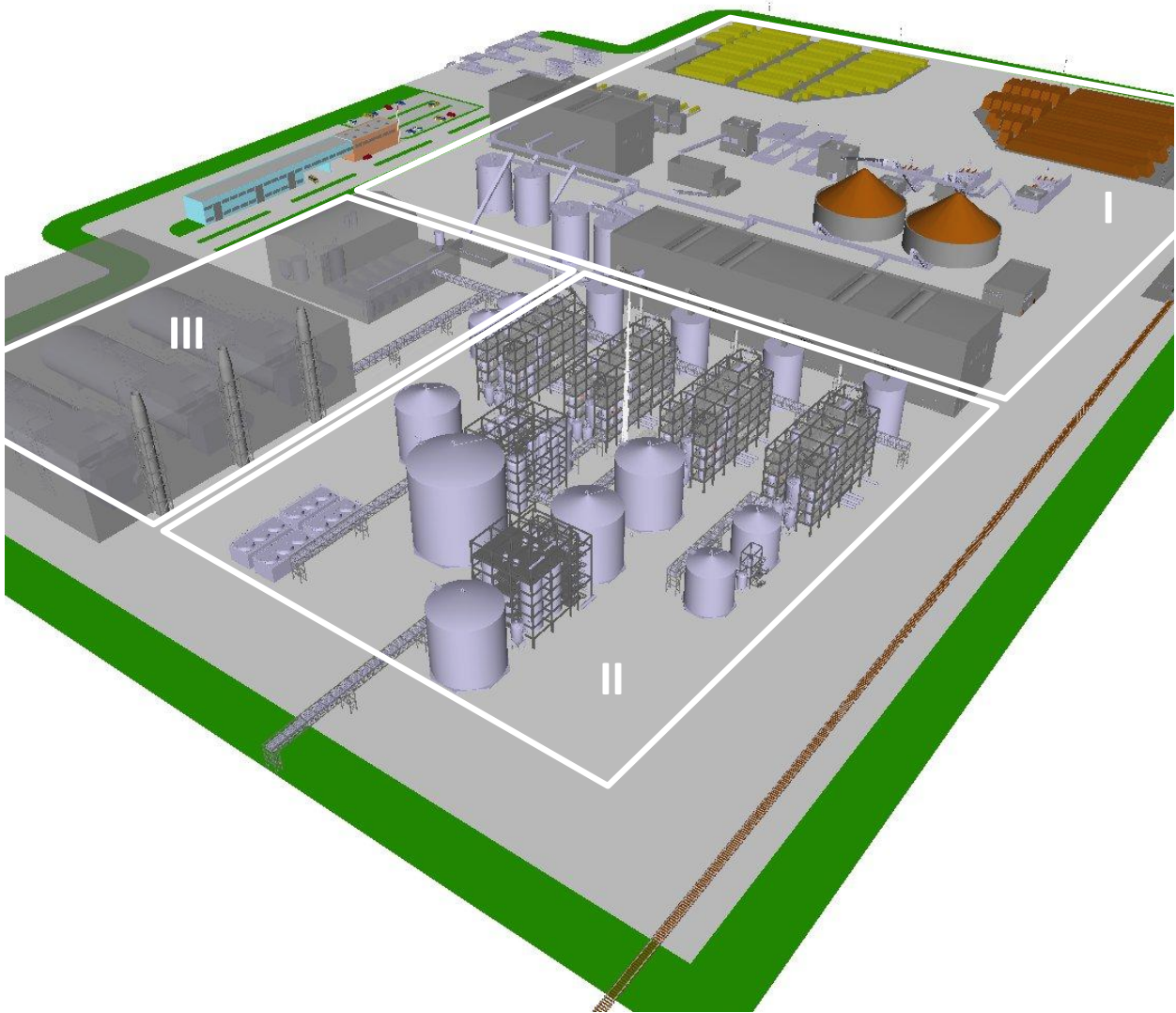


Abbildung 4.145: Layout der Großanlage [120]

## INHALT

## Scale-Up des Flüssigphasenpyrolyseprozesses

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- Im Laufe des Versuchsanlagenbetriebes konnte der FPP-Prozess sukzessive optimiert und der Versuchsbetrieb durch Anlagenadaptierungen (bspw. der Imprägnierungseinheit) stabiler gestaltet werden
- die Prozessmodellierung erfolgte anhand der zahlreichen Parameterstudien der Versuchsreihen
- der umfangreichen Datenanalyse der Versuchsreihen folgte die Modellierung und Simulation des Prozesses via ChemCad
- als Auslegungsparameter für die Industrieanlage im Demonstrationsmaßstab wurde eine Reaktionstemperaturbandbreite von 375°C bis 390°C mit einer Trägerölrückführungsquote von vier und einer Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen trockene Biomasse festgelegt
- das Verfahrensschema, die Ausarbeitung von Teilkonzeptlösungen und die Layout- und Aufstellungsplanung wurden variiert, bis eine Kostenoptimierung erreicht wurde
- die Anlage wurde als Multi-Feedstock-Konzept mit integrierter Rohstoffaufbereitung ausgelegt, um ein möglichst breites Rohstoffband nutzen zu können
- die Energieautarkie der Anlage soll durch Nutzung der Pyrolysekohle in einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage sichergestellt werden
- den Abschluss des Scale-Ups bildete das Basic Engineering

## KERNAUSSAGE

Die Parameterstudien dieser Arbeit bildeten die Grundlage für die Modellierung und den anschließenden Scale-Up der FPP-Technologie. Die Industrieanlage wurde als Multi-Feedstock-Konzept mit einer Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen Biomasse und einem VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von vier ausgelegt.

## 4.10 Treibhausgaseinsparungen bei der Treibstoffproduktion durch den bioCRACK-Prozess

Die Nachhaltigkeitskriterien der EU-Richtlinien (2009/28/EG [11], 2009/30/EG [12]) beinhalten unter anderem Mindestwerte für die Reduktion von THG-Emissionen. Bezogen auf den fossilen Vergleichskraftstoff - als Referenzwert gelten 83,8 g CO<sub>2</sub>-Äquivalente je Megajoule - müssen Biokraftstoffe Mindesteinsparungen entlang der gesamten Produktions- und Verwendungskette derzeit von 35% erbringen, diese erhöhen sich ab 2017 auf 50% bzw. 2018 auf 60% [6],[13]. Nähere Informationen können Kapitel 2.1 entnommen werden.

Als Biokraftstofftechnologie unterliegt der bioCRACK-Prozess ebenfalls den Nachhaltigkeitskriterien und muss ferner ein entsprechendes THG-Reduktionspotential aufweisen. Dementsprechend müssen auch die THG-Einsparungen des FPP-Prozesses quantitativ belegt werden. Die Berechnung des THG-Einsparungspotentials wurde von Jungmeier und Pucker [121] anhand der Methodik der Erneuerbaren-Energie-Richtlinie (2009/28/EG) [11] durchgeführt.

Die THG-Emissionen für die Treibstoffproduktion durch den bioCRACK-Prozess wurden durch eine Lebenszyklusanalyse für eine Biomassekapazität der Demonstrationsanlage von 400.000 Jahrestonnen berechnet. Die Analyse beinhaltet dabei sämtliche THG-Emissionen, die durch Anbau, Transport, Verarbeitung und Verbrauch des Biokraftstoffes verursacht werden. Die aufgrund der Verarbeitung der Nebenprodukte des bioCRACK-Prozesses (z.B. Pyrolysekohle und Pyrolyseöl) anfallenden THG-Emissionen wurden ebenfalls in die Betrachtung einbezogen.

Folgende Emissionsterme gemäß Berechnungsmethodik der Erneuerbaren-Energie-Richtlinie (2009/28/EG) [11] sind beim bioCRACK-Prozess zu berücksichtigen:

$$E_B = e_{ec} + e_p + e_{td} + e_u - e_{ee} \quad (4-2)$$

$E_B$  ... Gesamtemissionen bei der Verwendung des Kraftstoffs [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]

$e_{ec}$  ... Emissionen bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe

$e_p$  ... Emissionen bei der Verarbeitung

$e_{td}$  ... Emissionen bei Transport und Vertrieb

$e_u$  ... Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs

$e_{ee}$  ... Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung

Die mit der Herstellung der Anlagen und Ausrüstungen verbundenen Emissionen sind gemäß Erneuerbaren-Energie-Richtlinie (2009/28/EG) [11] nicht zu berücksichtigen. Als funktionelle Einheit für die durch Kraftstoffe, Biokraftstoffe und flüssigen Biobrennstoffen verursachten THG-Emissionen dient  $g_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$  (Gramm  $\text{CO}_2$ -Äquivalent pro Megajoule Kraftstoff).

Die durch die Verwendung von Biokraftstoffen und flüssigen Biobrennstoffen lukrierten THG-Einsparungen sind wie folgt definiert: [11]

$$E = (E_F - E_B) / E_F \cdot 100 [\%] \quad (4-3)$$

$E$  ... THG-Einsparungen durch den Biokraftstoff [%]

$E_B$  ... Gesamtemissionen bei der Verwendung des Biokraftstoffs oder flüssigen Brennstoffs [ $g_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]

$E_F$  ... Gesamtemissionen des Komparators für Fossilbrennstoffe [ $g_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]

Basierend auf den Auslegungsdaten der Demonstrationsanlage (Kapitel 4.9) wurden die Treibhausgasrelevanten Einsparungen der Technologie ermittelt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Konzepte betrachtet:

1. Die elektrische Versorgung der Anlage erfolgt über das Stromnetz
2. Die Stromversorgung der Anlage wird durch eine Kraft-Wärme-Kopplungseinheit durch Nutzung der Pyrolysekohle bereitgestellt. Die Größe der KWK-Einheit wurde so konzipiert, dass die KWK-Anlage die zur Sicherstellung der Prozesswärme nötige thermische Energie bereitstellt.

In der Berechnung wurde darüber hinaus berücksichtigt, dass zwei verschiedene Veredelungswege für die biogenen Kohlenwasserstoffe aus dem FPP-Prozess existieren. Einerseits werden die biogenen Rohtriebstoffe der FPP durch Hydrierung und andererseits die biogenen Bestandteile des gebrauchten Trägeröls durch Katalytisches Cracken im FCC zu Treibstofffraktionen aufbereitet. D.h. ergeben sich für die jeweiligen biogenen Treibstoffkomponenten der Gesamtanlage unterschiedliche Emissionswerte.

Die Berechnungen von Jungmeier und Pucker [121] weisen für die Biokraftstoffproduktion durch den bioCRACK-Prozess folgende Emissionswerte aus:

- Benzin und Diesel aus der Hydrierung: 12,3 - 13,8 [ $g_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
- Benzin aus dem FCC: 13,2 - 14,8 [ $g_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]

Die detaillierte Aufschlüsselung in die Emissionsterme von Gleichung (4-2) gibt Tabelle 4.42 wieder. Der größte Anteil der Emissionen bei der Produktion von Biokraftstoffen durch die Flüssigphasenpyrolyse entfällt mit bis zu 64% auf die Verarbeitung ( $e_p$ ). Für Biokraftstoffe und flüssige Biobrennstoffe werden die Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs ( $e_u$ ) mit null angesetzt [11]. Im Hinblick auf die Emissionen bei der Gewinnung ( $e_{ec}$ ) entfallen lediglich 2% der Emissionen auf die Bereitstellung der Biomasse (Hackschnitzel aus Waldrestholz), der Rest (98%) ist auf die Bereitstellung des Vakuumgasöls zurückzuführen.

Tabelle 4.42: Treibhausgasemissionen der bioCRACK-Treibstoffe - nach [121]

Emissionen		Konzepte				
		Elektrizität vom Stromnetz		Stromversorgung durch KWK		
		Benzin/Diesel aus der Hydrierung	Benzin aus dem FCC	Benzin/Diesel aus der Hydrierung	Benzin aus dem FCC	
$e_{ec}$	Emissionen bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe	[g CO <sub>2</sub> -eq/MJ]	3,7	3,7	3,8	3,8
$e_p$	Emissionen bei der Verarbeitung	[g CO <sub>2</sub> -eq/MJ]	7,1	8,1	7,6	8,5
$e_{td}$	Emissionen bei Transport und Vertrieb	[g CO <sub>2</sub> -eq/MJ]	3,0	3,0	3,0	3,0
$e_u$	Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs	[g CO <sub>2</sub> -eq/MJ]	0,0	0,0	0,0	0,0
$e_{ee}$	Emissionseinsparungen durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung	[g CO <sub>2</sub> -eq/MJ]	0,0	0,0	-2,1	-2,2
$E_B$	<b>Gesamtemissionen bei der Verwendung des Kraftstoffs</b>	<b>[g CO<sub>2</sub>-eq/MJ]</b>	<b>13,8</b>	<b>14,8</b>	<b>12,3</b>	<b>13,2</b>

In Abbildung 4.146 sind die THG-Einsparungspotentiale der FPP-Treibstoffe im Vergleich zum Referenzwert der fossilen Treibstoffe abgebildet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mindestwerte für die Reduktion von THG-Emissionen von 60% für zukünftige Biokraftstofftechnologien (ab 2018) erfüllt werden. Die THG-Reduktionspotentiale der bioCRACK-Treibstoffe bewegen sich zwischen 82% und 85%.

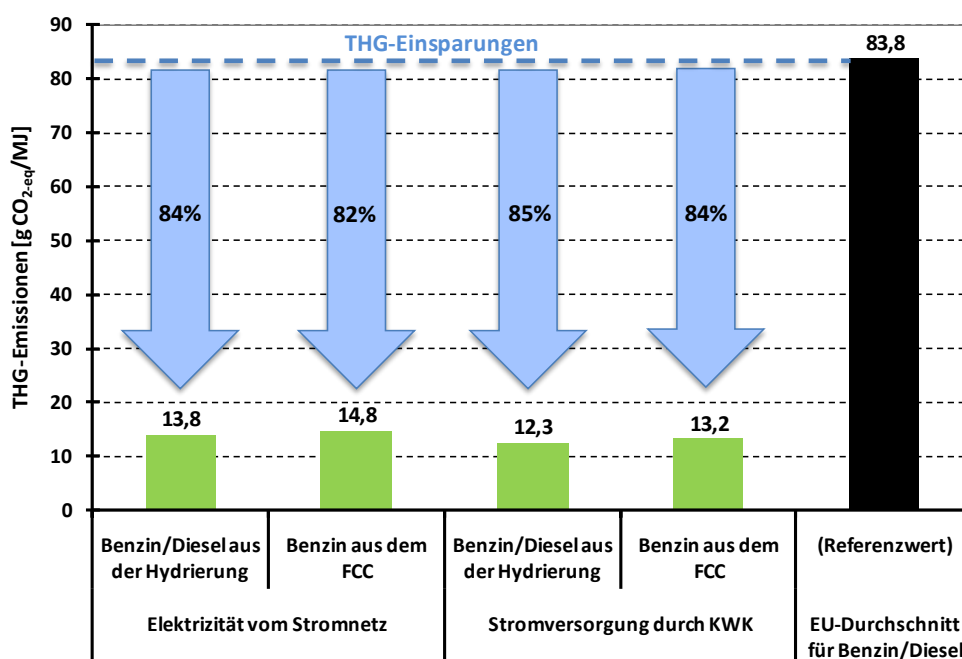


Abbildung 4.146: Treibhausgasemissionseinsparungen der bioCRACK-Treibstoffe - nach [121]

Jungmeier und Pucker weisen in ihrer Studie [121] des Weiteren darauf hin, dass die ohnehin bereits sehr hohen THG-Einsparungspotentiale durch die Produktion von bioCRACK-Treibstoffen, hauptsächlich durch Nutzung erneuerbare Energiequellen zur Sicherstellung der Strom- und Wärmeversorgung, noch gehoben werden können.

## INHALT

Treibhausgaseinsparungen bei der Treibstoffproduktion durch den Flüssigphasenpyrolyseprozess.

## ERGEBNISSE / ERKENNTNISSE

- basierend auf den Auslegungsdaten der Demonstrationsanlage (400.000 Jahrestonnen Biomasse) wurden die treibhausgasrelevanten Emissionen der FPP-Technologie ermittelt
- die Berechnung der THG-Emissionen folgte der Methodik der Erneuerbaren-Energie-Richtlinie (2009/28/EG) [11]. Diese beinhaltet sämtliche Emissionen die durch Anbau, Transport, Verarbeitung und Verbrauch des Biokraftstoffes verursacht werden
- die Aufgrund der Verarbeitung der Nebenprodukte anfallenden THG-Emissionen wurden auch in die Betrachtung einbezogen
- funktionelle Einheit ist Gramm CO<sub>2</sub>-Äquivalent pro Megajoule Kraftstoff
- bei der Berechnung wurden zwei unterschiedliche Konzepte betrachtet. Einerseits die elektrische Versorgung der Anlage über das Stromnetz und andererseits die autarke Stromversorgung durch Nutzung der Pyrolysekohle in einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage
- für die Treibstofffraktionen durch Hydrierung und die durch katalytisches Cracken gewonnenen Treibstoffe ergeben sich unterschiedliche Emissionswerte
- Für Benzin und Diesel aus der Hydrierung ergeben sich THG-Emissionen von 12,3 - 13,8 g<sub>CO<sub>2</sub>-eq</sub>/MJ und für Benzin aus dem FCC werden THG-Emissionen von 13,2 - 14,8 g<sub>CO<sub>2</sub>-eq</sub>/MJ ausgewiesen
- der größte Anteil der THG-Emissionen bei der Produktion von Biokraftstoffen durch die FPP entfällt mit bis zu 64% auf die Verarbeitung
- bei der Gewinnung der Edukte entfallen 2% der treibhausgasrelevanten Emissionen auf die Bereitstellung der Biomasse und 98% sind auf die Bereitstellung des fossilen Vakuumasöles zurückzuführen
- die THG-Reduktionspotentiale der bioCRACK-Treibstoffe bewegen sich zwischen 82% und 85%
- durch Nutzung von erneuerbaren Energiequellen zur Bereitstellung von Strom und Wärme können die THG-Einsparungspotentiale noch gehoben werden

## KERNAUSSAGE

Die geforderten Mindesteinsparungen an treibhausgasrelevanten Emissionen von 60% für zukünftige Biokraftstofftechnologien (ab 2018) werden bei der Treibstoffproduktion durch den FPP-Prozess erfüllt. Die THG-Reduktionspotentiale der FPP-Treibstoffe betragen zwischen 82% und 85%.





---

## 5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

---

Das bioCRACK-Verfahren repräsentiert eine neuartige Flüssigphasenpyrolysetechnologie der Firma BDI - BioEnergy International AG zur Herstellung von flüssigen Energieträgern. Der bioCRACK-Prozess zählt, bedingt durch die Verwendung von lignocellulosehaltiger Biomasse als Rohstoff, zur Biokraftstoffkategorie der zweiten Generation.

Ziel dieser Arbeit stellte die wissenschaftliche Begleitung der Ermittlung der optimalen Prozessparameter dar, um den bioCRACK-Prozess auf die nächste Entwicklungsstufe, den Demonstrationsmaßstab, zu bringen. Durch Inbetriebnahme und Langzeitversuchsbetrieb einer Pilotanlage konnte diese Herausforderung gelöst werden.

Im Gegensatz zu Fast- oder Flash-Pyrolyseverfahren wird bei der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) ein Wärmeträgeröl als Wärmeträgermedium eingesetzt, um einen hohen Wärmeübergang während der Reaktion sicherzustellen. Als Trägeröl wurde Vakuumgasöl (VGO), ein Zwischenprodukt des Raffinerieprozesses, gewählt. Bei Reaktionstemperaturen von 350°C bis 400°C reagiert die lignocellulosehaltige Biomasse mit dem Trägeröl. Die chemische Interaktion der Edukte führt zum Aufbrechen der Kohlenwasserstoffverbindungen. Als FPP-Produkte fallen flüssige (Kohlenwasserstoffe, CHO-Produkte), feste (Pyrolysekohle) und gasförmige (nicht kondensierbare Gase) Produkte an.

Die Pilotanlage wurde in Kooperation mit der Fa. OMV AG errichtet und vollständig am Raffineriestandort Schwechat integriert. Nach Fertigstellung der Pilotanlage im Frühjahr 2012 folgte die Kalt- und Warminbetriebnahme. Der Regelbetrieb wurde im Oktober 2012 aufgenommen. Innerhalb des zweieinhalbjährigen Versuchsbetriebes wurde eine Vielzahl an Versuchen durchgeführt, um den Prozess zu modellieren und sukzessive zu optimieren. Abbildung 5.1 zeigt die Pilotanlage mit einer Biomassekapazität von 100 kg/h und die variierten Prozessparameter.

**Folgende Versuchsparameter wurden im Zuge des Anlagenbetriebes variiert:**

- Biomasseart (Fichten-, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh)
- Biomassemenge (60 kg/h, 90 kg/h)
- Trägeröl (VGO, HVGGO)
- Imprägniermedium (VGO, LCO, LGO)
- Reaktionstemperatur (350°C, 375°C, 390°C)
- Gasweg (direkt oder über einen Sprühkühler)
- Destillation (ja oder nein)
- Trägerölrückführung (Kein Rücklauf, Rücklauf)



Abbildung 5.1: Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat und die analysierten Parameter

Um Referenzwerte für den Betrieb mit Biomasse zu generieren wurden auch Versuche ohne Biomasse (=Nullversuche) im Temperaturbereich von 350°C bis 400°C durchgeführt. Die Nullversuche zeigten, dass das Vakuumgasöl ab Temperaturen von 350°C thermisch nicht mehr stabil ist und crackt (über Radikalmechanismen). Die Steigerung der Reaktionstemperatur hat in Bezug auf den Umsatz des Trägeröls einen exponentiellen Anstieg an Crackprodukten zur Folge. Um den Anteil an mitgeschlepptem Trägeröl und somit auch den gesamten Trägerölverbrauch gering zu halten, wurde die Referenztemperatur des Standardversuchspunktes der Versuchsanlage auf 375°C festgelegt.

Als erster Prozessoptimierungsschritt wurde im regulären Versuchsbetrieb ab Oktober 2012 der Einfluss der Reaktionstemperatur, die bekanntermaßen einen großen Einfluss bei Pyrolysereaktionen hat, bei der Flüssigphasenpyrolyse untersucht. Hierzu wurden Versuche mit Fichtenholz bei 350°C, 375°C und 390°C durchgeführt, um die Auswirkungen der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute und Zusammensetzung der FPP-Produkte zu belegen. Die Ergebnisse zeigten, dass bei der FPP steigende Reaktionstemperaturen die Bildung von flüssigen Produkten bei gleichzeitiger Abnahme an festen Rückständen begünstigen. Sowohl die Bildung von Kohlenwasserstoffen, als auch die Abnahme an festen Rückständen folgen linearen Gesetzmäßigkeiten. Bereits ab Reaktionstemperaturen von 375°C wird etwa ein Fünftel des Fichtenholzes in Treibstoffprodukte überführt. Eine wichtige Erkenntnis dieser Versuchsreihen war überdies, dass das Trägeröl durch den FPP-Prozess nicht über Gebühr beansprucht wird und für die Treibstoffherstellung, bspw. durch katalytisches Cracken, weiter zugänglich bleibt.

Als nächster Optimierungsschritt folgte die Eruiierung des optimalen Edukt-Verhältnisses. Die erhöhte Zirkulation des Trägeröls führt zu einer höheren Umsatzrate des Vakuumgasöls und zu einer anteilmäßig höheren Ausbeute an Treibstofffraktionen. In Bezug auf den  $^{14}\text{C}$ -Transfer wurde die gegenteilige Tendenz beobachtet. Höhere VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnisse ziehen geringfügig höhere Überföhrungsraten des biogenen Kohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe (Treibstofffraktionen und gebrauchtes Trägeröl) nach sich. Die verbesserte  $^{14}\text{C}$ -Umsatzsteigerung steht jedoch in keinem Verhältnis zum erhöhten Trägerölbedarf. Auf die Zusammensetzung der FPP-Produkte hat das Verhältnis von Trägeröl zu trockener Biomasse keine Auswirkungen. Im Zuge des Pilotanlagenbetriebes wurde ersichtlich, dass bei der FPP die Trägerölrückföhrung neben der Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die erzielbaren Produktausbeuten hat. Die höheren Umsatzraten des Trägeröls bei niedrigen VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnissen sprechen für einen geringeren Trägeröleinsatz um die Gesamteffizienz der FPP zu optimieren.

Die Auswirkungen auf die FPP-Produkte (höhersiedende Kohlenwasserstoffe bereits vor der Kondensation aus dem Produktdampf auszuschcheiden) wurde durch Integration einer Spröhköhlung erforscht. Hierbei konnten bezogen auf die Massenbilanz keine gravierenden Unterschiede zwischen dem Betrieb mit und ohne Spröhköhlung

verzeichnet werden. Aufgrund des geringeren biogenen Kohlenstofftransfers in die Treibstoffkomponenten und der erhöhten Verkokungsneigung der flüssigen Produkte führte der Einsatz des Sprühkühlers nicht zur gewünschten Effizienzsteigerung der Flüssigphasenpyrolyse.

Abgesehen vom unhydrierten Vakuumgasöl (VGO) wurde auch das entschwefelte, hydrierte Vakuumgasöl (HVGO) als fossiles FPP-Edukt getestet. Der Versuchsbetrieb mit HVGO zeichnete sich durch niedrigere Transferraten des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe aus. Im Anlagenbetrieb ist in Hinblick auf die bestmögliche Biomasseumsetzung der Betrieb mit VGO jenem mit HVGO vorzuziehen. Das seitens der Raffinerie bereitgestellte HVGO wies aufgrund höherer Anteile leichtsiedender Bestandteile ein untypisches Siedeverhalten auf. Daher stehen die Ergebnisse des verwendeten HVGO's nur bedingt stellvertretend für sämtliche hydrierten Vakuumgasöle. Durch die großen Unterschiede der verwendeten fossilen Edukte in Bezug auf den Siedeverlauf konnte der Einfluss von Schwefelverbindungen auf den Umsatz nicht zufriedenstellend überprüft werden. Schwefelverbindungen führen durch deren geringere thermische Stabilität gegenüber anderen Bindungen üblicherweise zu höheren Crackraten.

Neben der Variation der fossilen Ausgangsstoffe wurde auch mit unterschiedlichen Imprägnierungsmedien experimentiert. Leichtsiedende Mineralölprodukte, Light Cycle Oil (LCO) und Light Gas Oil (LGO), wurden alternativ zu Vakuumgasöl als Imprägnierungsmedien eingesetzt, um die Auswirkungen auf die Flüssigphasenpyrolyse herauszuarbeiten. Bei der Imprägnierung mit LCO wurde ein erhöhter Transfer des biogenen Kohlenstoffes in flüssige FPP-Produkte im Vergleich zur VGO-Imprägnierung beobachtet. Der feste Rückstand der Flüssigphasenpyrolyse (extrahierte Pyrolysekohle) weist bei Imprägnierung mit Leichtsiedern einen geringeren  $^{14}\text{C}$ -Gehalt auf.

Den Abschluss und bedeutendsten Teil des umfangreichen Versuchsbetriebes zur kombinierten Umsetzung von Biomasse und Vakuumgasöl bildeten die Überprüfung weiterer Biomasse-Edukte auf den Betrieb und deren Auswirkungen auf die Quantität und Qualität der FPP-Produkte. Insbesondere in Hinblick auf ein möglichst breites und flexibles Einsatzspektrum des FPP-Prozesses ist die Verwendung von verschiedenen biogenen Rohstoffen entscheidend. Deshalb wurden Flüssigphasenpyrolyseversuche mit unterschiedlichen Lignocellulosen durchgeführt. Als biogene Edukte kamen Fichtenholz, Buchenholz, Miscanthus und Weizenstroh zum Einsatz. Der FPP-Prozess konnte bei sämtlichen Lignocellulosen erfolgreich angewendet werden. Die untersuchten Lignocellulosen erzielten im Pilotanlagenbetrieb sehr ähnliche Kohlenwasserstoffausbeuten. Etwa ein Viertel des biogenen Kohlenwasserstoffes wurde durch den FPP-Prozess direkt in Rohtriebstofffraktionen umgesetzt. Einen Überblick über den  $^{14}\text{C}$ -Transfer in die Kohlenwasserstofffraktionen (Treibstoffkomponenten und gebrauchtes Trägeröl) gibt Abbildung 5.2 wieder. Bei der FPP von Weizenstroh wurde darüber hinaus

beobachtet, dass eine erhöhte Überführung des biogenen Kohlenstoffes in nicht kondensierbare gasförmige Produkte mit einer Reduktion an flüssigen CHO-Produkten einhergeht. Aufgrund der höheren Ascheanteile der Lignocellulosen Miscanthus und Weizenstroh wurden abweichende Erkenntnisse in Bezug auf die flüssigen CHO-Produkte und den festen Rückstand (extrahierte Pyrolysekohle) im Vergleich zu den übrigen Biomassen gewonnen.

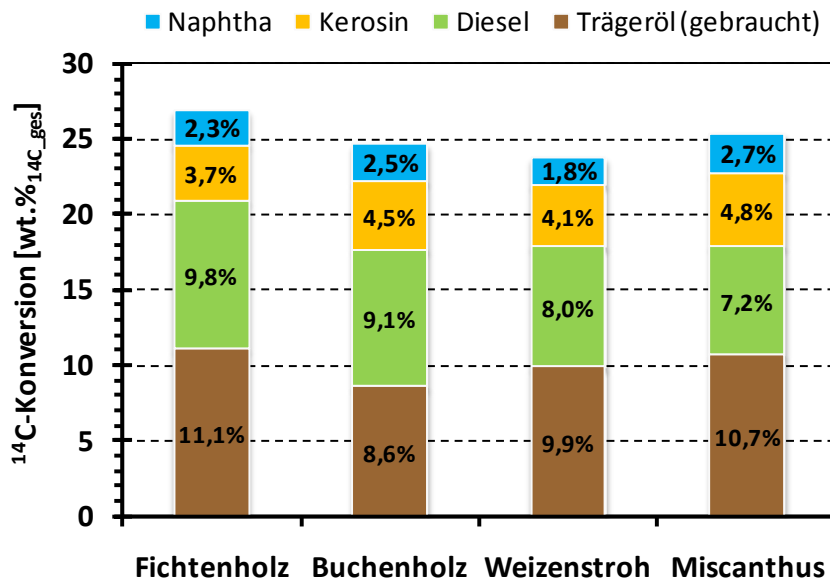


Abbildung 5.2: Biogener Kohlenstofftransfer in Kohlenwasserstoffe bei den untersuchten Lignocellulosen

Der bedeutende Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Flüssigphasenpyrolyse und die beim Betrieb mit Fichtenholz gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf die Reaktionstemperatur konnten durch die Variation der Reaktionstemperatur bei den Lignocellulosen Buchenholz und Weizenstroh bestätigt werden.

Versuche mit gesteigertem Biomasseeinsatz konnten ebenfalls problemlos durchgeführt werden. Die Steigerung des Biomasseinputs hat Auswirkungen auf die Quantität der FPP-Produkte, allerdings nicht auf deren Qualität.

Die Betrachtung der Reaktionskinetik beim Betrieb mit und ohne Biomasse zeigte, dass die kombinierte Umsetzung von Biomasse mit Trägeröl zu einer Halbierung der Aktivierungsenergie im Vergleich zum FPP-Betrieb ohne Biomasse führt. Für den Pilotanlagenbetrieb ohne Biomasse ergab sich eine Aktivierungsenergie von 301 kJ/mol. Der Pilotanlagenbetrieb mit Fichtenholz reduzierte die Aktivierungsenergie auf 127 kJ/mol und die Versuche mit Buchenholz und Weizenstroh wiesen eine Aktivierungsenergie von 140 kJ/mol auf. Dabei findet bei der FPP beim Betrieb mit und ohne Biomasse kein Mechanismenwechsel bei der FPP-Reaktion statt.

Die thermische Stabilität der gemeinsamen Umsetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse und Kohlenwasserstoffen war ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Im Anschluss an die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte erfolgte die Berechnung der Reaktionsenthalpie der Flüssigphasenpyrolyse anhand der Versuchsreihen von Fichtenholz bei 375°C. Eine Standardreaktionsenthalpie von -1.342 kJ/kg wurde eruiert. Demzufolge ist der Flüssigphasenpyrolyseprozess mit Fichtenholz exotherm.

Die mengenmäßig und aufgrund ihres hohen <sup>14</sup>C-Gehalts nicht zu vernachlässigenden FPP-Nebenprodukte Pyrolyseöl und Pyrolysekohle können im Anschluss an den FPP-Prozess zu flüssigen Energieträgern aufbereitet werden. Die Veredelung des Pyrolyseöls ist durch einen zweistufigen Hydrodeoxygenierungsprozesses möglich und die Pyrolysekohle kann durch Sumpfpfhasenhydrierung verflüssigt werden. Etwa 60% der organischen Phase des Flüssigphasenpyrolyseöls kann dadurch zu dieselähnlichem Treibstoff aufbereitet und die Pyrolysekohle kann zu über 70% verflüssigt werden. Die Zusammenführung des bioCRACK-Prozesses und der Veredelungsprozesse von Pyrolyseöl und Pyrolysekohle in ein BiomassPyrolysisRefinery-Konzept ermöglicht den höchstmöglichen Output an biogenen Treibstoffprodukten. Die Aufbereitungsprozesse für das Pyrolyseöl und die Pyrolysekohle sind in den Arbeiten von Pucher [23] und Feiner [22] beschrieben.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin den Einfluss des bioCRACK-Prozesses auf die Umsetzung des Vakuumgasöles zu prüfen. Die Integration des FPP-Prozesses in die VGO-Verarbeitung führt zu einer deutlich unterschiedlichen Treibstoffkomponentenzusammensetzung im Vergleich zum üblichen Verarbeitungspfad (Base Case). Merklich höheren Dieselausbeuten stehen etwas geringere Ausbeuten an Naphtha und Kerosin gegenüber. Bei der größtmöglichen Differenz wurde eine 26%ige Erhöhung an Dieselausbeute und 11% weniger Naphtha-Ausbeute ausgewiesen. Hinsichtlich der absoluten Treibstoffausbeuten unterscheiden sich die verschiedenen Verarbeitungspfade unwesentlich. Bei Integration der FPP in den Aufbereitungspfad des Vakuumgasöles fallen geringfügig höhere Treibstoffausbeuten, weniger Gas-, dafür etwas mehr Koks- und Rückstandsprodukte an.

Im Zuge des Versuchsanlagenbetriebes konnte der FPP-Prozess sukzessive optimiert und der Versuchsbetrieb durch Anlagenadaptierungen stabiler gestaltet werden. Die zahlreichen Parameterstudien dieser Arbeit bildeten die Grundlage für die Modellierung und den Scale-Up der FPP-Technologie. Für das Überführen der Technologie in den Demonstrationsmaßstab folgte einer umfangreichen Datenanalyse der Versuchsreihen die Modellierung und Simulation des Prozesses mit ChemCad. Die Simulation und die Auslegung der Demonstrationsanlage wurden durch BDI - BioEnergy International AG durchgeführt. Als Auslegungsparameter für die Industrieanlage im Demonstrationsmaßstab wurde eine Reaktionstemperaturbandbreite von 375°C bis 390°C mit einem

VGO/BM<sub>atro</sub>-Verhältnis von vier und einer Biomassekapazität von 400.000 Jahrestonnen festgelegt. Die Anlage wurde als Multi-Feedstock-Konzept mit integrierter Rohstoffaufbereitung ausgelegt, um ein möglichst breites Rohstoffband nutzen zu können. Die Energieautarkie der Anlage soll durch Nutzung der Pyrolysekohle in einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage sichergestellt werden.

Neben der größten Effizienz bei der Biokraftstoffherstellung muss auch die höchstmögliche Einsparung an THG-Emissionen angestrebt werden. Um die THG-Einsparungen durch die Produktion von Treibstoffen durch den FPP-Prozess zu quantifizieren, wurden, basierend auf den Auslegungsdaten der Demonstrationsanlage, die treibhausgasrelevanten Emissionen der bioCRACK-Technologie ermittelt. Die Berechnung folgte der Methodik der Erneuerbaren-Energie-Richtlinie [11] und beinhaltet sämtliche Emissionen die durch Anbau, Transport, Verarbeitung und Verbrauch des Kraftstoffes verursacht werden. Für die Treibstoffkomponenten der FPP wurden durch Jungmeier und Pucker[121] THG-Emissionen von 12,3 - 14,8 g<sub>CO<sub>2</sub>-eq</sub>/MJ ermittelt. Verglichen mit dem Referenzwert von 83,8 g<sub>CO<sub>2</sub>-eq</sub>/MJ für fossile Energieträger ergeben sich THG-Reduktionspotentiale der FPP-Treibstoffe von 82% bis 85%. Folglich werden bei der Treibstoffproduktion durch den FPP-Prozess die ab 2018 geforderten THG-Mindesteinsparungsziele von 60% bei weitem übertroffen.

Als nächster herausfordernder Schritt zur großtechnischen Anwendung der FPP ist die Detailplanung der Demonstrationsanlage anzusehen. Abbildung 5.3 zeigt das Layout der Demonstrationsanlage auf Grundlage des Basic Engineerings.

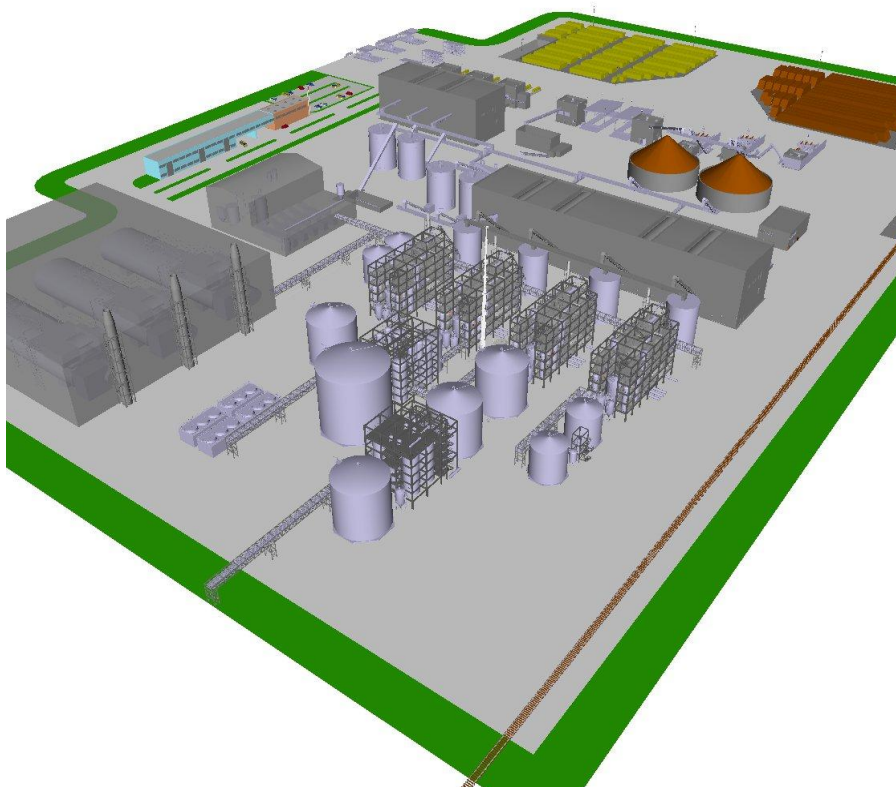


Abbildung 5.3: Layout der Demonstrationsanlage [120]

---

## Literatur

---

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), "Energiedaten Gesamtausgabe; Stand: November 2014," 2014.
- [2] International Energy Agency (IEA), "World Energy Outlook 2014," 2014.
- [3] European Environment Agency (EEA), "Focusing on environmental pressures from long-distance transport; TERM 2014: transport indicators tracking progress towards environmental targets in Europe," Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014.
- [4] Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (BMWFW), "Energiestatus Österreich 2014: Entwicklung bis 2012," Wien, 2014.
- [5] International Energy Agency (IEA), "World Energy Outlook 2012," 2012.
- [6] Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e. V. (FNR), "Biokraftstoffe," Gülzow-Prüzen, 2014.
- [7] Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (BMWFW), "Energie- und Klimawirtschaft Österreich," Wien, 2014.
- [8] STATcube - Statistische Datenbank von Statistik Austria, "Energiebilanzen Österreich ab 1970," [Online]. Available: <http://statcube.at/superwebguest/login.do?guest=guest&db=deebilanz>. [Accessed: 24-Feb-2015].
- [9] Kommission der Europäischen Gemeinschaften, "Weißbuch; Die Europäische Verkehrspolitik bis 2010: Weichenstellungen für die Zukunft," 2001.
- [10] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft (BMLFUW), "Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2014," Wien, 2014.
- [11] Europäische Union, *Richtlinie 2009/28/EG*. 2009.
- [12] Europäische Union, *Richtlinie 2009/30/EG*. 2009.
- [13] J. Adolf, H. Fehrenbach, U. Fritsche, and D. Liebig, "Welche Rolle können Biokraftstoffe im Verkehrssektor spielen?," *Wirtschaftsdienst*, vol. 93, no. 2, pp. 124–131, 2013.
- [14] Europäische Union, *Richtlinie 2003/30/EG*. 2003.
- [15] International Energy Agency (IEA), "Technology Roadmap: Biofuels for Transport," 2011.
- [16] C. Bessou, F. Ferchaud, B. Gabrielle, and B. Mary, "Biofuels, greenhouse gases and climate change. A review," *Agron. Sustain. Dev.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–79, 2011.
- [17] S. Haugrund, "Elektro-Mobilität wird deutlich überschätzt: Warum flüssigen Kraftstoffen immer noch die Zukunft gehört," *Wirtschaftsdienst*, vol. 93, no. 9, pp. 643–647, 2013.
- [18] L. Petrus and M. A. Noordermeer, "Biomass to biofuels, a chemical perspective," *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, p. 861, 2006.
- [19] BDI - BioEnergy International AG, "BDI - BioEnergy International AG," [Online]. Available: <http://www.bdi-bioenergy.com/>. [Accessed: 05-May-2015].
- [20] V. Mertlitz, "Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte (Grundlagen)," Dissertation, Technische Universität Graz, 2010.
- [21] N. Schwaiger, "Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse: Reaktionsmechanismen der Flüssigphasenpyrolyse von Lignocellulose," Dissertation, Technische Universität Graz, 2010.
- [22] R. Feiner, "Hydrierende Verflüssigung biogener Einsatzstoffe," Dissertation, Technische Universität Graz, 2014.

- [23] H. Pucher, "Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger," Dissertation, Technische Universität Graz, 2014.
- [24] Kommission der Europäischen Gemeinschaften, "Fahrplan für erneuerbare Energien; Erneuerbare Energien im 21. Jahrhundert: Größere Nachhaltigkeit in der Zukunft," 2007.
- [25] ETC/SIA, "Review of the EU bioenergy potential from a resource efficiency perspective: Background report to EEA study," Alterra, Wageningen, 2013.
- [26] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), "Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe," Gülzow-Prüzen, 2014.
- [27] B. Kampman, U. R. Fritsch, et al., "BUBE; Better Use of Biomass for Energy: Background Report to the Position Paper of IEA REDT and IEA Bioenergy," Delft/Darmstadt: CE Delft/Öko-Institut, 2010.
- [28] T. Bley, *Biotechnologische Energieumwandlung: Gegenwärtige Situation, Chancen und künftiger Forschungsbedarf*. Berlin: Springer, 2009.
- [29] M. Kaltschmitt and W. Streicher, *Regenerative Energien in Österreich: Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalysen, Potenziale, Nutzung*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [30] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, Eds., *Energie aus Biomasse*. Berlin: Springer, 2009.
- [31] G. H. Vogel, "Chemie erneuerbarer kohlenstoffbasierter Rohstoffe zur Produktion von Chemikalien und Kraftstoffen," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 86, no. 12, pp. 2135–2149, 2014.
- [32] A. Corma, S. Iborra, and A. Vely, "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, 2007.
- [33] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [34] A. Wollrab, *Organische Chemie*. Berlin, Berlin: Springer, 2009.
- [35] A. Thomas, *Fats and Fatty Oils*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [36] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, "Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe in der Chemie," *Angew. Chem.*, vol. 123, no. 17, pp. 3938–3956, 2011.
- [37] A. Behr, D. W. Agar, and J. Jörissen, *Einführung in die technische Chemie*. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl, 2010.
- [38] Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik (ÖVK), "Kraftstoffe," Wien, 2010.
- [39] F. Behrendt, T. Belusa, M. Schaefer, J. Wellmann, and G. Drenkelfort, "Biomassepotential und Technologiecharakterisierung der Umwandlungsverfahren," Berlin, 2008.
- [40] Öko-Institut e.V., "Nachhaltige aquatische Biomasse: Überblick zu rohstofflichen Verwendungen und Überlegungen zu Möglichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung." Darmstadt, 2007.
- [41] L. Raslavičius, V. G. Semenov, N. I. Chernova, A. Keršys, and A. K. Kopeyka, "Producing transportation fuels from algae: In search of synergy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 133–142, 2014.
- [42] U.S. DOE, "National Algal Biofuels Technology Roadmap." U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2010.
- [43] F. Schwaderer, *Integrierte Standort-, Kapazitäts- und Technologieplanung von Wertschöpfungsnetzwerken zur stofflichen und energetischen Biomassenutzung*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2012.



- 
- [44] F. Behrendt, Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes, and N. Zobel, "Direktverflüssigung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen," Berlin, 2006.
- [45] T. Launhardt, "Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung von fester Biomasse in Kleinanlagen," Dissertation, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, 2002.
- [46] J. J. Cheng and G. R. Timilsina, "Status and barriers of advanced biofuel technologies: A review," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 3541–3549, 2011.
- [47] Y. Sun and J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, 2002.
- [48] C. Olsson and G. Westm, "Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications," in *Cellulose - Fundamental Aspects*, T. G. M. Van De Ven, Ed. InTech, 2013.
- [49] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, and D. Y. Murzin, "Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5638–5666, 2011.
- [50] S. Dutta, S. De, B. Saha, and M. I. Alam, "Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, p. 2025, 2012.
- [51] R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, and W. Boerjan, "Lignin Biosynthesis and Structure," *Plant Physiol.*, vol. 153, no. 3, pp. 895–905, 2010.
- [52] OECD-FAO, "Agricultural Outlook: Biofuel production," [Online]. Available: <https://stats.oecd.org/>. [Accessed: 13-Jul-2015].
- [53] A. Hennecke and N. Rettenmaier, "Sustainable Land Use: Food Production or Fuels," in *Competition and Conflicts on Resource Use*, S. Hartard and W. Liebert, Eds. Cham: Springer International Publishing, pp. 245–258, 2015.
- [54] GEA Writing Team, *Global Energy Assessment Toward a Sustainable Future*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- [55] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Organic Geochemistry*, vol. 30, pp. 1479–1493, 1999.
- [56] X. Cao, L. Zhong, X. Peng, S. Sun, S. Li, S. Liu, and R. Sun, "Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles," *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 21–27, 2014.
- [57] S. Chakravarti, D. P. Bonaquist, R. F. Drnevich, and M. M. Shah, "Natural gas enhanced biomass to liquids: Project development and modeling," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 47, pp. 67–75, 2012.
- [58] S. Dutta and S. Pal, "Promises in direct conversion of cellulose and lignocellulosic biomass to chemicals and fuels: Combined solvent–nanocatalysis approach for biorefinary," *Biomass Bioenergy*, vol. 62, pp. 182–197, 2014.
- [59] C. A. Floudas, J. A. Elia, and R. C. Baliban, "Hybrid and single feedstock energy processes for liquid transportation fuels: A critical review," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 41, pp. 24–51, 2012.
- [60] S. A. Gardezi, B. Joseph, F. Prado, and A. Barbosa, "Thermochemical biomass to liquid (BTL) process: Bench-scale experimental results and projected process economics of a commercial scale process," *Biomass Bioenergy*, vol. 59, pp. 168–186, 2013.
- [61] K. Kim, Y. Kim, C. Yang, and J. Moon, "Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer–Tropsch processes for biofuel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 127, pp. 391–399, 2013.
- [62] A. N. Phan, C. Ryu, V. N. Sharifi, and J. Swithenbank, "Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 81, no. 1, pp. 65–71, 2008.
-

- [63] A. Srivastava and R. Prasad, "Triglycerides-based diesel fuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 111–133, 2000.
- [64] A. V. Bridgwater, "IEA Bioenergy 27th update," *Biomass Bioenergy*, vol. 31, no. 4, pp. VII–XVIII, 2007.
- [65] I. Graça, J. M. Lopes, H. S. Cerqueira, and M. F. Ribeiro, "Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 1, pp. 275–287, 2013.
- [66] A. V. Bridgwater, "Upgrading biomass fast pyrolysis liquids," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 261–268, 2012.
- [67] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, and Y. Xu, "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 87–92, 2007.
- [68] S. Czernik and A. V. Bridgwater, "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 590–598, 2004.
- [69] C. Stan, *Alternative Antriebe für Automobile: Hybridsysteme, Brennstoffzellen, alternative Energieträger*, 3. Auflage. Berlin: Springer, 2012.
- [70] Österreichisches Normungsinstitut, *ÖNORM EN 590*, 2004.
- [71] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), "Biokraftstoffe Basisdaten Deutschland Stand: Juni 2010." Gülzow-Prüzen, 2010.
- [72] Österreichisches Normungsinstitut, *ÖNORM EN 228*, Wien, 2004.
- [73] G. Schaub and A. Vetter, "Biokraftstoffe – Eine Übersicht," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 79, no. 5, pp. 569–578, 2007.
- [74] P. Kurzweil and P. Scheipers, *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2012.
- [75] K. Langeheinecke, P. Jany, G. Thieleke, K. Langeheinecke, and A. Kaufmann, *Thermodynamik für Ingenieure: Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
- [76] W. Bechmann and J. Schmidt, *Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009.
- [77] B. Plewinsky, M. Hennecke, and W. Oppermann, *Das Ingenieurwissen: Chemie*. Berlin: Springer, 2014.
- [78] R. Benedix, *Bauchemie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011.
- [79] U. Müller, "Anorganische Strukturchemie," in *Anorganische Strukturchemie*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008.
- [80] B. Riediger, *Die Verarbeitung des Erdöls*. Berlin: Springer, 1971.
- [81] D. Bond, "Computational Methods in Organic Thermochemistry. 1. Hydrocarbon Enthalpies and Free Energies of Formation," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 15, pp. 5555–5566, 2007.
- [82] D. Bond, "Computational Methods in Organic Thermochemistry. 2. Enthalpies and Free Energies of Formation for Functional Derivatives of Organic Hydrocarbons," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 19, pp. 7313–7328, 2007.
- [83] M. H. Liu and C. Chen, "Modified calculations of hydrocarbon thermodynamic properties," *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 537–544, 2006.
- [84] DIN 51900-1:2000-04, "Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren," 2000.
- [85] J. M. Vargas-Moreno, A. J. Callejón-Ferre, J. Pérez-Alonso, and B. Velázquez-Martí, "A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3065–3083, 2012.

- [86] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051–1063, 2002.
- [87] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 219–230, 2004.
- [88] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Rev. Issue*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [89] W. de Jong, A. Pirone, and M. Wójtowicz, "Pyrolysis of Miscanthus Giganteus and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics," *Fuel*, vol. 82, no. 9, pp. 1139–1147, 2003.
- [90] A. Demirbaş, "Calculation of higher heating values of biomass fuels," *Fuel*, vol. 76, no. 5, pp. 431–434, 1997.
- [91] A. . Bridgwater and G. V. . Peacocke, "Fast pyrolysis processes for biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–73, 2000.
- [92] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.
- [93] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, and J. L. Figueiredo, "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model," *Fuel*, vol. 78, no. 3, pp. 349–358, 1999.
- [94] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka, "Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, no. 1, pp. 118–125, 2007.
- [95] D. F. Arsenau, "Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose," vol. 49, no. 4, pp. 632 – 638, 1971.
- [96] G. Várhegyi, M. J. Antal Jr., E. Jakab, and P. Szabó, "Kinetic modeling of biomass pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 42, no. 1, pp. 73–87, 1997.
- [97] G. Várhegyi, B. Bobály, E. Jakab, and H. Chen, "Thermogravimetric Study of Biomass Pyrolysis Kinetics. A Distributed Activation Energy Model with Prediction Tests," *Energy Fuels*, vol. 25, no. 1, pp. 24–32, 2011.
- [98] A. Demirbaş, "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass," *Energy Convers. Manag.*, vol. 41, no. 6, pp. 633–646, 2000.
- [99] E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, and S. Sommariva, "Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4292–4300, 2008.
- [100] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, and D. Kellogg, "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 62, no. 2, pp. 331–349, 2002.
- [101] M. Van de Velden, J. Baeyens, A. Brems, B. Janssens, and R. Dewil, "Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 232–242, 2010.
- [102] J. Ritzberger, "Experimentelle Untersuchungen des Pyrolyseverhaltens biogener Brennstoffe," Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2008.
- [103] C. Di Blasi, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 47–90, 2008.
- [104] Elementar Analysensysteme GmbH, "vario MICRO Cube," Hanau, 2015.
- [105] Hradetzky, "Flüssigkeits-Dichtemessung," 2002.
- [106] K. Schöffski, "Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration," *Chem. Unserer Zeit*, vol. 34, no. 3, pp. 170–175, 2000.
- [107] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern: eine Einführung*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [108] M. A. Siddiqi, "Grundlagenpraktikum Thermodynamik: Versuche zur Konzentrationsmessung," Universität Duisburg-Essen, 2015.

- [109] R. Salzer, S. Thiele, C. Zimmerer, K. Schleicher, and A. Zuern, "Detektoren in der Gaschromatographie," [Online]. Available: [www.chemgapedia.de](http://www.chemgapedia.de). [Accessed: 05-Oct-2015].
- [110] CEN/TS 16640, "Biobasierte Produkte Bestimmung des biobasierten Kohlenstoffanteils von Produkten mittels Radiocarbonmethode," 2014.
- [111] Beta Analytic Inc., "Introduction to Radiocarbon Determination by the Accelerator Mass Spectrometry Method," Miami, Florida, 2015.
- [112] OMV Refining & Marketing GmbH, "Raffinerie Schwechat: Geschichte und Standort," Schwechat, 2013.
- [113] OMV Refining & Marketing GmbH, "Fließschema Raffinerie Schwechat," Schwechat, 2013.
- [114] Mineralölwirtschaftsverband e.V., "Mineralöl und Raffinerien," Hamburg, 2003.
- [115] OMV Refining & Marketing GmbH, "Prinzip Rohöldestillation," Schwechat, 2013.
- [116] M. Spohn and R. Spohn, *Kosmos-Baumführer Europa: 680 Bäume*. Stuttgart: Kosmos, 2011.
- [117] D. J. Brus, G. M. Hengeveld, D. J. J. Walvoort, P. W. Goedhart, A. H. Heidema, G. J. Nabuurs, and K. Gunia, "Statistical mapping of tree species over Europe," *Eur. J. For. Res.*, vol. 131, no. 1, pp. 145–157, 2012.
- [118] K. Anzoua, T. Yamada, and R. Henry, "Miscanthus," in *Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources*, C. Kole, Ed. Berlin: Springer, pp. 157–164, 2011.
- [119] M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, and P. Pucher, "Upgrading of heat carrier oil derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic cracking," *Fuel Processing Technology*, vol. 142, pp. 92–99, 2016.
- [120] BDI - BioEnergy International AG, "Lenkungsausschuss Industrieanlage," Interne Präsentation, 2015.
- [121] G. Jungmeier and J. Pucker, "Greenhouse Gas Savings of Biofuels from the bioCRACK Process - A Calculation According to the Renewable Energy Directive," Interner Report, 2015.

---

# Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1.1:	Weltprimärenergieverbrauchsentwicklung von 1990 bis 2012 - nach [1].....	1
Abbildung 1.2:	Endenergieverbrauchsentwicklung in Österreich - nach [8].....	2
Abbildung 1.3:	Energiebedingte Treibhausgasemissionen - nach [4] .....	2
Abbildung 2.1:	Nachhaltigkeitsanforderungen für Biokraftstoffe und flüssige Biomasse - nach [26] .....	9
Abbildung 2.2:	Einteilung der Biokraftstoffe .....	10
Abbildung 2.3:	Anteil von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten ausgewählter Mikroalgen [28] ..	14
Abbildung 2.4:	Ausschnitt aus einem Amylopektin-Molekül [34] .....	15
Abbildung 2.5:	Aufbau von Lignocellulose [44].....	18
Abbildung 2.6:	Chemische Struktur von Cellulose - nach [48] .....	19
Abbildung 2.7:	Wichtigste Hemicellulosen von Weichholz - Xylan und Glucomannan [50] .....	19
Abbildung 2.8:	Modell von Fichtenholzlignin [44] .....	20
Abbildung 2.9:	Entwicklung der globalen Biokraftstoffproduktion - nach [52] .....	22
Abbildung 2.10:	Biodieselproduktion in Österreich von 2006 bis 2013 (links) und Anteil an Rohstoffen an der Produktion (rechts) - nach [10] .....	23
Abbildung 2.11:	Bioethanolproduktion in Österreich von 2006 bis 2013 (links) und Anteil an Rohstoffen an der Produktion (rechte) - nach [10] .....	24
Abbildung 2.12:	Überblick über die Konversionstechnologien biogener Ausgangsstoffe zu Biokraftstoffen .....	27
Abbildung 2.13:	Chemischer Prozess der Biodieselherstellung - nach [38],[63].....	29
Abbildung 2.14:	Systemaufbau der Vergasung von Lignocellulosen - nach [29].....	30
Abbildung 2.15:	Umwandlungspfade des Synthesegases [6] .....	31
Abbildung 2.16:	Standard Treibhausgasemissionen für Biokraftstoffe [6].....	35
Abbildung 2.17:	Vergleich unterer Heizwert (hu) und volumetrischer Gemischheizwert (hg) (Daten siehe Tabelle 2.7).....	36
Abbildung 3.1:	Einteilung der Kohlenwasserstoffe .....	42
Abbildung 3.2:	Freie Bildungsenthalpie einzelner Kohlenwasserstoffe - nach [80].....	43
Abbildung 3.3:	Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Reaktionsordnung.....	50
Abbildung 3.4:	Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie EA und Reaktionsenthalpie $\Delta R_H$ [37] .....	51
Abbildung 3.5:	Arrhenius-Plot zur Ermittlung des Frequenzfaktors $k_0$ und der Aktivierungsenergie EA [37].....	51
Abbildung 3.6:	Thermogramm für die Pyrolyse von Cellulose, Hemicellulose und Lignin [92] .....	52
Abbildung 3.7:	Funktionsschema der Elementaranalyse - nach [104] .....	54
Abbildung 3.8:	Prinzip der Biegeschwinger-Dichtemessgeräte [105] .....	55
Abbildung 3.9:	WLD-Messprinzip - nach [107] .....	57
Abbildung 3.10:	Wheatstone'sche Brückenschaltung - nach [107].....	57
Abbildung 4.1:	bioCRACK - Prozessschema.....	61
Abbildung 4.2:	Mögliche Integration des bioCRACK-Prozesses in den Raffineriebetrieb .....	62
Abbildung 4.3:	3D-Modell und Eckdaten der bioCRACK Pilotanlage.....	64
Abbildung 4.4:	Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat - bei Nacht.....	64

---

Abbildung 4.5: Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat .....	65
Abbildung 4.6: Rohölverarbeitung der Raffinerie Schwechat ab 1994 - nach [112].....	66
Abbildung 4.7: Rohölleitungen/-lager in Österreich [4] .....	67
Abbildung 4.8: Generelles Verarbeitungsschema und der Produktausstoß der Raffinerie Schwechat 2012 [112].....	67
Abbildung 4.9: Fließschema der Raffinerie Schwechat [113].....	68
Abbildung 4.10: Atmosphärische Destillation mit anschließender Vakuumdestillation [114].....	69
Abbildung 4.11: Entschwefelungsprozess [114].....	70
Abbildung 4.12: Siedekurven der fossilen Edukte.....	72
Abbildung 4.13: Landkarte der dominanten Baumarten in Europa [117] .....	73
Abbildung 4.14: Die wichtigsten Arten von Miscanthus [118].....	74
Abbildung 4.15: Typischer Versuchsbetrieb der Pilotanlage.....	76
Abbildung 4.16: Beispiel eines Auswertezitraumes.....	77
Abbildung 4.17: Vereinfachte Auswertungsübersicht.....	78
Abbildung 4.18: Visualisierung der Versuchsauswertung - Einheit Imprägnierung .....	78
Abbildung 4.19: Trägeröllumsatz in die flüssigen Produkte bei den Nullversuchen .....	82
Abbildung 4.20: Crackproduktausbeute bei den Nullversuchen.....	82
Abbildung 4.21: Arrhenius-Plot der Nullversuche .....	83
Abbildung 4.22: Massenbilanz-Sankey-Diagramm der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	86
Abbildung 4.23: Massenbilanz-Sankey-Diagramm der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Mischölauftrennung anhand SimDis-Analysen).....	87
Abbildung 4.24: Massenbilanz der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	87
Abbildung 4.25: Siedelinien der flüssigen Edukte und Produkte bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	88
Abbildung 4.26: Massenbilanz der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Treibstoffaufschlüsselung durch simulierte Destillation).....	89
Abbildung 4.27: 14C-Massenbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	90
Abbildung 4.28: 14C-Massenbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C (Treibstoffaufschlüsselung durch simulierte Destillation).....	91
Abbildung 4.29: Fraktionsbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	91
Abbildung 4.30: Gaszusammensetzung bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C .....	92
Abbildung 4.31: Energieverbrauch bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C .....	93
Abbildung 4.32: Massenbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	95
Abbildung 4.33: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	96
Abbildung 4.34: 14C-Transfer - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	96
Abbildung 4.35: 14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	97
Abbildung 4.36: 14C-Fraktionsbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	98
Abbildung 4.37: Zusammensetzung der Pyrolysefraktion - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	98
Abbildung 4.38: Ausbeute und Zusammensetzung der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	100
Abbildung 4.39: Verteilungsfunktion der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	100
Abbildung 4.40: Siedeverläufe der flüssigen Edukte und Produkte (SimDis-Analysen) - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	101
Abbildung 4.41: Simulierte Destillation der flüssigen Produkte und Edukte - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	102
Abbildung 4.42: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	103

---

Abbildung 4.43: Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	104
Abbildung 4.44: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Temperaturabhängigkeit der FPP .....	105
Abbildung 4.45: Elektrische Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	106
Abbildung 4.46: Massenbilanz - Einfluss der Trägerölrückführung.....	108
Abbildung 4.47: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss der Trägerölrückführung (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	109
Abbildung 4.48: 14C-Transfer - Einfluss der Trägerölrückführung .....	110
Abbildung 4.49: 14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss der Trägerölrückführung (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	110
Abbildung 4.50: 14C-Transfer - Einfluss der Trägerölrückführung (linke Darstellung: Umsetzung des biogenen Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe, rechte Darstellung: 14C-Konzentrationsverlauf des gebrauchten Trägeröls) .....	111
Abbildung 4.51: 14C-Fraktionsbilanz - Einfluss der Trägerölrückführung.....	112
Abbildung 4.52: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Einfluss der Trägerölrückführung.....	112
Abbildung 4.53: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss der Trägerölrückführung.....	113
Abbildung 4.54: Elementarzusammensetzung der flüssigen CHO-Produkte - Einfluss der Trägerölrückführung.....	114
Abbildung 4.55: Ausbeute und Zusammensetzung der Mischölfraction - Einfluss der Trägerölrückführung.....	114
Abbildung 4.56: VGO-Konversion - Einfluss der Trägerölrückführung (linke Darstellung: relativ, rechte Darstellung: absolut).....	115
Abbildung 4.57: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung.....	116
Abbildung 4.58: Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung.....	117
Abbildung 4.59: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss der Trägerölrückführung.....	118
Abbildung 4.60: Leistungsaufnahme - Einfluss der Trägerölrückführung .....	119
Abbildung 4.61: Integration des Sprühkühlers.....	121
Abbildung 4.62: Massenbilanz - Sprühkühl- und Vergleichsversuche.....	123
Abbildung 4.63: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Sprühkühl- und Vergleichsversuche (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	124
Abbildung 4.64: 14C-Transfer - Sprühkühl- und Vergleichsversuche.....	125
Abbildung 4.65: 14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Sprühkühl- und Vergleichsversuche (links: Ausbeuten durch SimDis-Analysen ermittelt, rechts: im Versuchsbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	125
Abbildung 4.66: 14C-Fraktionsbilanz - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	126
Abbildung 4.67: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	126
Abbildung 4.68: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	127
Abbildung 4.69: Zusammensetzung der Mischölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche ...	128
Abbildung 4.70: Siedeverläufe der Mischölfractionen und SK-Outputströme (SimDis-Analysen) - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	129

---

Abbildung 4.71: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche.....	130
Abbildung 4.72: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	131
Abbildung 4.73: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Sprühkühl- und Vergleichsversuche. ....	132
Abbildung 4.74: Leistungsaufnahme - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	132
Abbildung 4.75: Massenbilanz - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	135
Abbildung 4.76: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss des Wärmeträgeröls (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten).....	135
Abbildung 4.77: 14C-Transfer - Einfluss des Wärmeträgeröls .....	136
Abbildung 4.78: 14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss des Wärmeträgeröls (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	137
Abbildung 4.79: 14C-Transfer in Kohlenwasserstoffe - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	137
Abbildung 4.80: 14C-Fraktionsbilanz - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	138
Abbildung 4.81: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	138
Abbildung 4.82: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	139
Abbildung 4.83: Zusammensetzung der Mischölfraction - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	140
Abbildung 4.84: Massenbilanz-Sankey der FPP von Fichtenholz bei 375°C mit HVGO (HVGO 2,6).....	140
Abbildung 4.85: Siedeverläufe der flüssigen Produkte (SimDis-Analysen) - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	141
Abbildung 4.86: Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	142
Abbildung 4.87: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	142
Abbildung 4.88: Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	143
Abbildung 4.89: Leistungsaufnahme - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	144
Abbildung 4.90: Massenbilanz - Imprägnierung mit Leichtsieder .....	147
Abbildung 4.91: Ausbeute an Treibstofffraktionen - Imprägnierung mit Leichtsieder (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	147
Abbildung 4.92: 14C-Transfer - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	148
Abbildung 4.93: 14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Imprägnierung mit Leichtsieder (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	148
Abbildung 4.94: 14C-Transfer in Kohlenwasserstoffe - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	149
Abbildung 4.95: 14C-Fraktionsbilanz - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	150
Abbildung 4.96: Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	150
Abbildung 4.97: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Imprägnierung mit Leichtsieder .....	151
Abbildung 4.98: Zusammensetzung der Mischölfraction - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	152
Abbildung 4.99: Siedeverläufe der flüssigen Produkte (SimDis-Analysen) - Einfluss des Wärmeträgeröls.....	152
Abbildung 4.100:Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	153
Abbildung 4.101:Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder .....	154



---

Abbildung 4.102:Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Einfluss des Wärmeträgeröls .....	155
Abbildung 4.103:Leistungsaufnahme - Imprägnierung mit Leichtsieder .....	155
Abbildung 4.104:Massenbilanz - Lignocellulosenvergleich .....	158
Abbildung 4.105:Ausbeute an Treibstofffraktionen - Lignocellulosenvergleich (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	159
Abbildung 4.106:Massenbilanz - Einfluss der Biomassemenge .....	160
Abbildung 4.107:Ausbeute an Treibstofffraktionen - Einfluss der Biomassemenge (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	161
Abbildung 4.108:Massenbilanz - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh .....	161
Abbildung 4.109:Ausbeute an Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	162
Abbildung 4.110:14C-Transfer - Lignocellulosenvergleich .....	163
Abbildung 4.111:14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Lignocellulosenvergleich (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	163
Abbildung 4.112:14C-Transfer in Kohlenwasserstoffe - Lignocellulosenvergleich .....	164
Abbildung 4.113:14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Einfluss der Biomassemenge (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	165
Abbildung 4.114:14C-Transfer in Treibstofffraktionen - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh (links: Ausbeuten ermittelt durch SimDis-Analysen, rechts: im Pilotanlagenbetrieb ermittelte Ausbeuten) .....	165
Abbildung 4.115:14C-Fraktionsbilanz - Lignocellulosenvergleich .....	166
Abbildung 4.116:14C-Fraktionsbilanz - Einfluss der Biomassemenge .....	167
Abbildung 4.117:14C-Fraktionsbilanz - Einfluss der Temperatur bei Buchenholz und Weizenstroh .....	167
Abbildung 4.118:Zusammensetzung der Pyrolyseölfraction - Lignocellulosenvergleich .....	168
Abbildung 4.119:Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Lignocellulosenvergleich .....	168
Abbildung 4.120:Zusammensetzung der Mischölfraction - Lignocellulosenvergleich .....	170
Abbildung 4.121:Zusammensetzung der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh .....	171
Abbildung 4.122:Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich .....	172
Abbildung 4.123:Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich .....	173
Abbildung 4.124:Zusammensetzung der Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh .....	174
Abbildung 4.125:Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh .....	175
Abbildung 4.126:Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Lignocellulosenvergleich .....	175
Abbildung 4.127:Gaszusammensetzung bei Raumtemperatur - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh .....	176
Abbildung 4.128:Leistungsaufnahme - Lignocellulosenvergleich .....	177

---

Abbildung 4.129:Elektrische Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP bei Buchenholz und Weizenstroh.....	177
Abbildung 4.130:Arrhenius-Plot der FPP-Versuche mit Lignocellulosen I.....	181
Abbildung 4.131:Arrhenius-Plot der FPP-Versuche mit Lignocellulosen II.....	181
Abbildung 4.132:Arrhenius-Plot - Gegenüberstellung Nullversuche und FPP-Versuche mit Lignocellulosen.....	182
Abbildung 4.133:Definition der Edukte und Produkte für die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie.....	184
Abbildung 4.134:Gesamtprozessschema zur Weiterverarbeitung des Pyrolyseöls [23].....	188
Abbildung 4.135:14C-Bilanz der bioCRACK-Pilotanlage gekoppelt mit dem zweistufigen HDO-Prozess [23].....	188
Abbildung 4.136:Experimentelle Daten und reaktionstechnische Modellierung der Verflüssigung von Pyrolysekohle bei 425°C und 180°bar Reaktionsdruck - nach [22].....	190
Abbildung 4.137:Zweistufiges BiomassPyrolysisRefinery (BPR) Konzept [22].....	191
Abbildung 4.138:Schematische Darstellung der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls.....	194
Abbildung 4.139:Sankey-Diagramme der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls I	195
Abbildung 4.140:Sankey-Diagramme der betrachteten Verarbeitungspfade des Vakuumgasöls II	196
Abbildung 4.141:Gegenüberstellung der VGO-Verarbeitungspfade.....	196
Abbildung 4.142:Gegenüberstellung der VGO-Verarbeitungspfade - Analyse der Treibstoffausbeuten.....	197
Abbildung 4.143:PLS-Screenshot vor Adaptierung der Imprägnierungseinheit.....	199
Abbildung 4.144:PLS-Screenshot nach Adaptierung der Imprägnierungseinheit.....	200
Abbildung 4.145:Layout der Großanlage [120].....	202
Abbildung 4.146:Treibhausgasemissionseinsparungen der bioCRACK-Treibstoffe - nach [121].....	206
Abbildung 5.1: Die bioCRACK-Pilotanlage am Raffineriestandort Schwechat und die analysierten Parameter.....	209
Abbildung 5.2: Biogener Kohlenstofftransfer in Kohlenwasserstoffe bei den untersuchten Lignocellulosen.....	212
Abbildung 5.3: Layout der Demonstrationsanlage [120].....	214

---

# Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1.1:	Kooperationsprojekte von CEET und BDI im Bereich BtL.....	5
Tabelle 2.1:	Fettsäurezusammensetzung (%) wichtiger Öle und Fette - nach [34],[37],[38].....	13
Tabelle 2.2:	Anteil von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Asche verschiedener Lignocellulosen - nach [30],[45-47].....	18
Tabelle 2.3:	Hemicellulosen in Hart- und Weichhölzern - nach [49].....	19
Tabelle 2.4:	Reaktionsbedingungen für die thermische Biomassenutzung [44].....	29
Tabelle 2.5:	Pyrolyseverfahren, deren Reaktionsparameter und entstehende Hauptprodukte - nach [33],[64].....	32
Tabelle 2.6:	Vergleich von Fast-Pyrolyseöl mit fossilen Heizölen - nach [30],[66-68].....	32
Tabelle 2.7:	Eigenschaften konventioneller und alternativer Kraftstoffe - nach [28],[38],[69-73].....	34
Tabelle 3.1:	Folgerungen über die Freiwilligkeit einer Reaktion [76],[77].....	41
Tabelle 3.2:	Bildungsenthalpie und Freie Bildungsenthalpie ausgewählter Kohlenwasserstoffe [80- 83].....	42
Tabelle 3.3:	Freie Bindungsenthalpie der in Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten vorkommenden Bindungsarten - nach [80].....	44
Tabelle 3.4:	Elementaranalysen und Brennwert ausgewählter Lignocellulosen - nach [87-90].....	46
Tabelle 3.5:	Kinetische Parameter bei der Pyrolyse von verschiedenen Biomassen - nach [103]..	53
Tabelle 3.6:	Übersicht über die durchgeführten Analysen/-geräte.....	54
Tabelle 3.7:	Daten des verwendeten Titrationsgerätes.....	55
Tabelle 3.8:	SimDis / GC-Konfiguration.....	56
Tabelle 3.9:	Wassergehalt / GC-Konfiguration.....	56
Tabelle 4.1:	Elementarzusammensetzung der eingesetzten Mineralölprodukte.....	71
Tabelle 4.2:	Elementarzusammensetzung der verwendeten Lignocellulosen.....	75
Tabelle 4.3:	Versuchsmatrix der ausgewerteten Versuche.....	80
Tabelle 4.4:	Versuchsübersicht für die Analyse der Nullversuche.....	81
Tabelle 4.5:	Standardversuchsparameter der bioCRACK-Pilotanlage.....	85
Tabelle 4.6:	Elementaranalysen der flüssigen Edukte und Produkte bei der FPP von Fichtenholz bei 375°C.....	89
Tabelle 4.7:	Versuchsübersicht für die Betrachtung der Reaktionstemperaturabhängigkeit.....	95
Tabelle 4.8:	Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	99
Tabelle 4.9:	Elementaranalysen der flüssigen CHO-Produkte - Temperaturabhängigkeit der FPP99	
Tabelle 4.10:	Elementarzusammensetzung der Mischölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP.. .....	101
Tabelle 4.11:	Dichte der Mischöl- und Pyrolyseölfraction - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	102
Tabelle 4.12:	Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	103
Tabelle 4.13:	Elementarzusammensetzung der extrahierten Pyrolysekohle - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	104
Tabelle 4.14:	Heizleistung - Temperaturabhängigkeit der FPP.....	106
Tabelle 4.15:	Versuchsübersicht für die Analyse der Rücklaufquote.....	108
Tabelle 4.16:	Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss der Trägerölrückführung.....	113

Tabelle 4.17: Elementarzusammensetzung der Mischölfraction - Einfluss der Trägerölrückführung ...	115
Tabelle 4.18: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Einfluss der Trägerölrückführung.....	116
Tabelle 4.19: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss der Trägerölrückführung....	117
Tabelle 4.20: Leistungsaufnahme - Einfluss der Trägerölrückführung.....	119
Tabelle 4.21: Versuchsübersicht für die Analyse der Sprühkühlrentabilität.....	122
Tabelle 4.22: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche .....	127
Tabelle 4.23: Dichte der Mischöl- und Pyrolyseölfraction - Sprühkühl- und Vergleichsversuche....	128
Tabelle 4.24: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Sprühkühl- und Vergleichsversuche.....	130
Tabelle 4.25: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Sprühkühl- und Vergleichsversuche.....	131
Tabelle 4.26: Versuchsübersicht für die Analyse des Wärmeträgeröleinflusses .....	134
Tabelle 4.27: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Einfluss des Wärmeträgeröls .....	139
Tabelle 4.28: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Einfluss des Wärmeträgeröls .....	141
Tabelle 4.29: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Einfluss des Wärmeträgeröls....	143
Tabelle 4.30: Versuchsübersicht für die Analyse der Imprägnierung mit Leichtsieder .....	146
Tabelle 4.31: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	151
Tabelle 4.32: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Imprägnierung mit Leichtsieder.....	153
Tabelle 4.33: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Imprägnierung mit Leichtsieder	154
Tabelle 4.34: Versuchsübersicht für die Analyse der unterschiedlichen Lignocellulosen .....	158
Tabelle 4.35: Elementaranalysen des Pyrolyseöls - Lignocellulosenvergleich .....	169
Tabelle 4.36: Elementarzusammensetzung der Mischölfraction - Lignocellulosenvergleich .....	170
Tabelle 4.37: Elementarzusammensetzung des gebrauchten Trägeröls - Lignocellulosenvergleich ...	171
Tabelle 4.38: Elementaranalyse der extrahierten Pyrolysekohle - Lignocellulosenvergleich.....	173
Tabelle 4.39: Gegenüberstellung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor - mit/ohne Biomasse .....	182
Tabelle 4.40: Brennwerte, Produktausbeuten und Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte.....	185
Tabelle 4.41: Eigenschaften der HDO-Produkte im Vergleich mit Diesel - nach [23],[69],[70].....	189
Tabelle 4.42: Treibhausgasemissionen der bioCRACK-Treibstoffe - nach [121] .....	206

---

## Acronyms

---

<sup>14</sup> C	biogener Kohlenstoff
AG	Aktiengesellschaft
AMS	Massenbeschleunigungsspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry)
AWP	Adria-Wien-Pipeline
BCH, BCH1	Pyrolysekohle
BCO, BCO1	bioCRACK Öl, dieselähnliche Treibstofffraktion
BDI	BDI - BioEnergy International AG
BH	Buchenholz
BI	Beta-Ionisation
BM	Biomasse
BtL	Biomass-to-liquid
CEET	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology)
CH <sub>4</sub>	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CHP	Kraft-Wärme-Kopplung (Combined Heat and Power)
DGSG	proteinreiches Tierfuttermittel, genannt "DDGS" (Distiller's Dried Grain with Solubles)
DME	Dimethylether
EE	Energetischer Endverbrauch, Endenergie
EG	Europäische Gemeinschaft
ETBE	Ethyl-tert-butylether
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester (Fatty-Acid-Methyl-Ester)
FCC	Fluid Catalytic Cracker
FCO, FCO2	leichtflüchtige Treibstofffraktion
FFG	Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
FH	Fichtenholz
FI	Durchflussanzeiger (Flow Indicator)
FID	Flammenionisationsdetektor
FP	Flüssigphase(n)
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
GC	Gaschromatograph
Gem.	Gemisch
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HC	Kohlenwasserstoffe (Hydrocarbons)
HDO	Hydrodeoxygenierung
HL	Heizleistung
HVGO	Hydriertes Vakuumgasöl

HVO	Hydriertes Pflanzenöl (Hydrotreated Vegetable Oil)
IEA	International Energy Agency
k. A.	keine Angabe
KF	Karl-Fischer-Titration
KS	Kraftstoff
KVO	Kraftverkehrsordnung
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LCO	Light Cycle Oil
LF	Leichtfraktion (Light Fraction)
LGO	Light Gas Oil
LKW	Lastkraftwagen
LPG	Flüssiggas (Liquefied Petroleum Gas)
LPP	Liquid Phase Pyrolysis
LSC	Flüssigszintillationszählverfahren
MB	Massenbilanz
MC	Miscanthus
MD	Mitteldestillat (Middle Distillate)
Mio	Millionen
MOL	Mischöl
Mrd	Milliarden
n.a.	Nicht angegeben
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Cooperation and Development)
PI	Druckanzeiger (Pressure Indicator)
PLS	Prozessleitsystem
PYO	Pyrolyseöl
RL	Richtlinie
RME	Rapsmethylester (Rapeseed Methyl Ester)
RT	Reaktionstemperatur
SimDis	Simulierte Destillation
SK	Sprühkühler
SL	Siedelinie
SNG	Synthetisches Erdgas (Synthetic Natural Gas)
TAL	Trans-Alpin-Leitung
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOL, TOL1	Trägeröl, Wärmeträgeröl
TOL3	Sumpfprodukt der Destillation
TOL8	gebrauchtes Trägeröl
TU Graz	Technische Universität Graz (Technical University Graz)
VGO	Vakuumgasöl
VP	Versuchsparameter
W50900	Elektrowärmetauscher der Pilotanlage
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WS	Weizenstroh
WWT	Abwasseraufbereitung (Waste Water Treatment)

# Symbols

$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\rho$	Dichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
$\nu_{i,j}$	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j in der i. Reaktion
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\Delta_{\text{F}}\text{G}$	Freie Bildungsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{F}}\text{G}^0$	Freie Standardbildungsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{F}}\text{H}$	Bildungsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{F}}\text{H}^0$	Standardbildungsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta\text{H}_{\text{V},\text{H}_2\text{O}}$	Verdampfungsenthalpie des Wassers = $44,016 \text{ kJ}/\text{mol} = 2.442 \text{ kJ}/\text{kg}$
$\Delta n_j$	gebildete oder verbrauchte Stoffmenge der Komponente j [ $\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{R}}\text{G}$	Freie Reaktionsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{R}}\text{H}$	Reaktionsenthalpie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta_{\text{R}}\text{H}_{\text{FPP}}^0$	Standardreaktionsenthalpie der Flüssigphasenpyrolyse [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ]
$\Delta_{\text{R}}\text{S}$	Entropieänderung [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\Delta_{\text{R}}\text{U}$	Reaktionsenergie [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]
$\Delta t$	zeitliche Änderung [s]
$\Delta V$	Volumenänderung [ $\text{m}^3$ ]
a	Jahr
$\text{BM}_{\text{atro}}$	Biomasse absolut trocken
$c_{\text{A}0}$	Anfangskonzentration
$c_j$	Konzentration der Komponente j [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$c_p$	spezifische Wärmekapazität [J/K]
E	Treibhausgaseinsparungen durch den Biokraftstoff [%]
$E_{\text{A}}$	Aktivierungsenergie [J/mol]
$E_{\text{B}}$	Gesamtemissionen bei der Verwendung des Kraftstoffs [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$e_{\text{ec}}$	Emissionen bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$e_{\text{ee}}$	Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$E_{\text{F}}$	Gesamtemissionen des Komparators für Fossilbrennstoffe [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
EJ	1 Exajoule = $10^{18}$ J = 1.000 Petajoule
$e_{\text{p}}$	Emissionen bei der Verarbeitung [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$E_{\text{pot}}$	potentielle Energie [J]
$e_{\text{td}}$	Emissionen bei Transport und Vertrieb [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$e_{\text{u}}$	Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs [ $\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$ ]
$\text{g}_{\text{CO}_2\text{-eq}}/\text{MJ}$	Gramm $\text{CO}_2$ -Äquivalent pro Megajoule Kraftstoff
h	Stunde
H	Enthalpie [J]
$h_{\text{g}}$	Volumetrischer Gemischheizwert [ $\text{kJ}/\text{m}^3$ ]
$h_{\text{o}}$	Oberer Heizwert, Brennwert [ $\text{kJ}/\text{kg}$ ]

$h_u$	Unterer Heizwert [kJ/kg]
J	Joule
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_0$	Frequenzfaktor, Stoßfaktor oder präexponentieller Faktor der Reaktion
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
L	Luft
$m^3$	Kubikmeter
mbar <sub>ü</sub>	Millibar Überdruck
mg	Milligramm
min	Minute
N	Stoffmenge [mol]
P, p	Druck [bar]
PJ	1 Petajoule = $10^{15}$ J = 1.000 Terajoule
R	Allgemeine Gaskonstante [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]
S	Entropie
t	Tonne
T	Temperatur [K]
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
U	Innere Energie [J]
V	Volumen [ $m^3$ ]
VGO/BM <sub>atro</sub>	Trägerölrückfuhrquote, Rücklaufquote (Verhältnis von Trägeröl zu trockener Biomasse)
vol.%	Volumsprozent
$v_{R,j}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente j [ $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]
wt.%	Gewichtsprozent



# Appendix

## Versuchsstand für die experimentelle Untersuchung der HDO von Pyrolyseöl und der Hydrierung von Pyrolysekohle

Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema (R&I) des Versuchsstandes [22],[23]

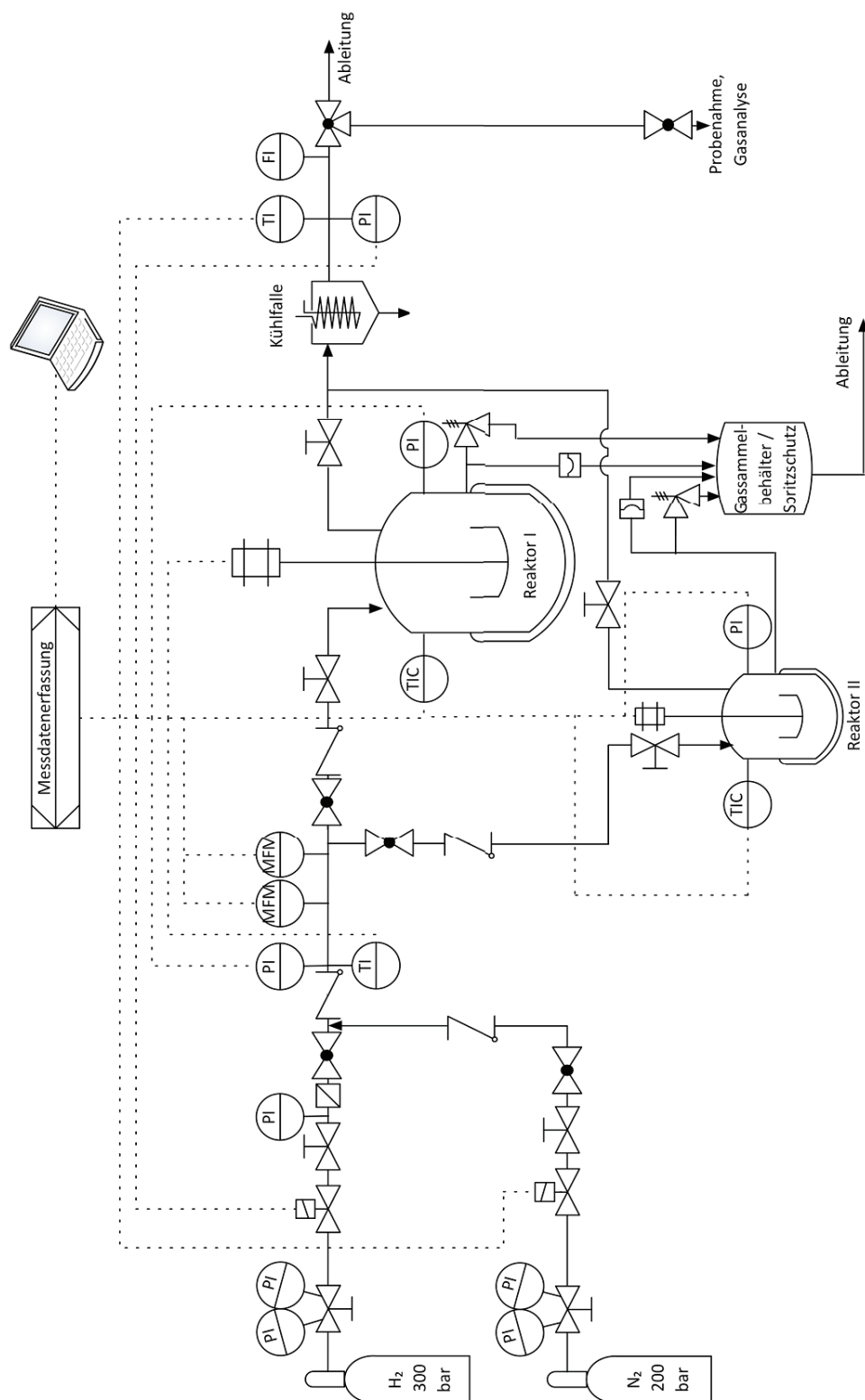


Foto des Versuchsstandes [23]



## Daten der verwendeten Reaktoren [22]

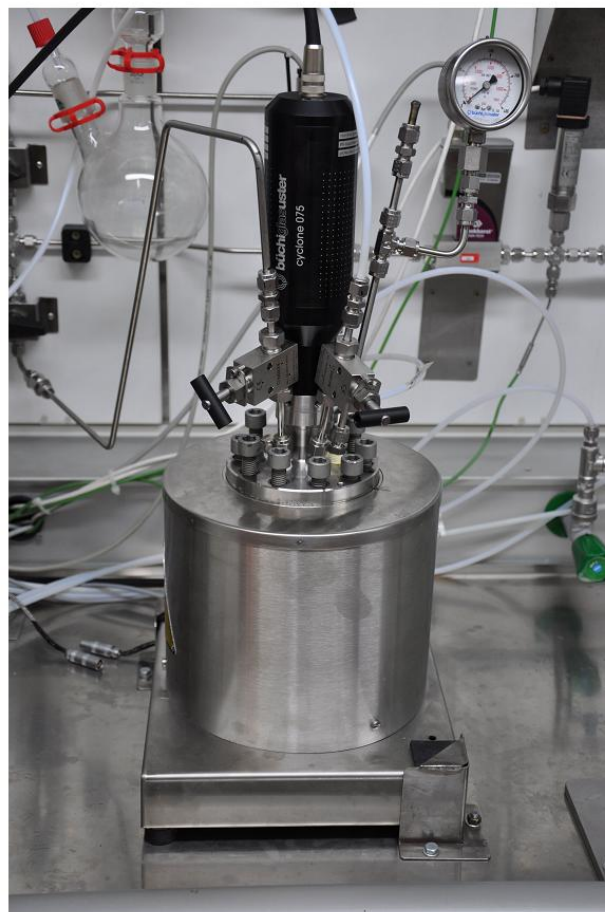
Reaktor I	Büchi Glas Uster AG	Reaktor II
“midiclave”	Bezeichnung	“limbo”
Labor Rührautoklav 3E	Typ	Hochdruckautoklav
1.4571	Stahl (Gefäß)	1.4980
1.4435	Stahl (weniger beanspruchte Teile)	1.4435
1100 mL	Volumen	450 mL
400 °C	max. Betriebstemperatur	500 °C
200 bar	max. Betriebsdruck	350 bar
ja	Probenahme während Versuch	nein

elektrische Heizung, Leistung: 2000 W  
magnetventilgesteuerte Druckluftkühlung  
Magnetrührantrieb “cyclone 075”  
ICC selbstoptimierender Temperaturregler Typ “btc”

## Verwendete Reaktoren [22]



(a) Reaktor I - “midiclave”

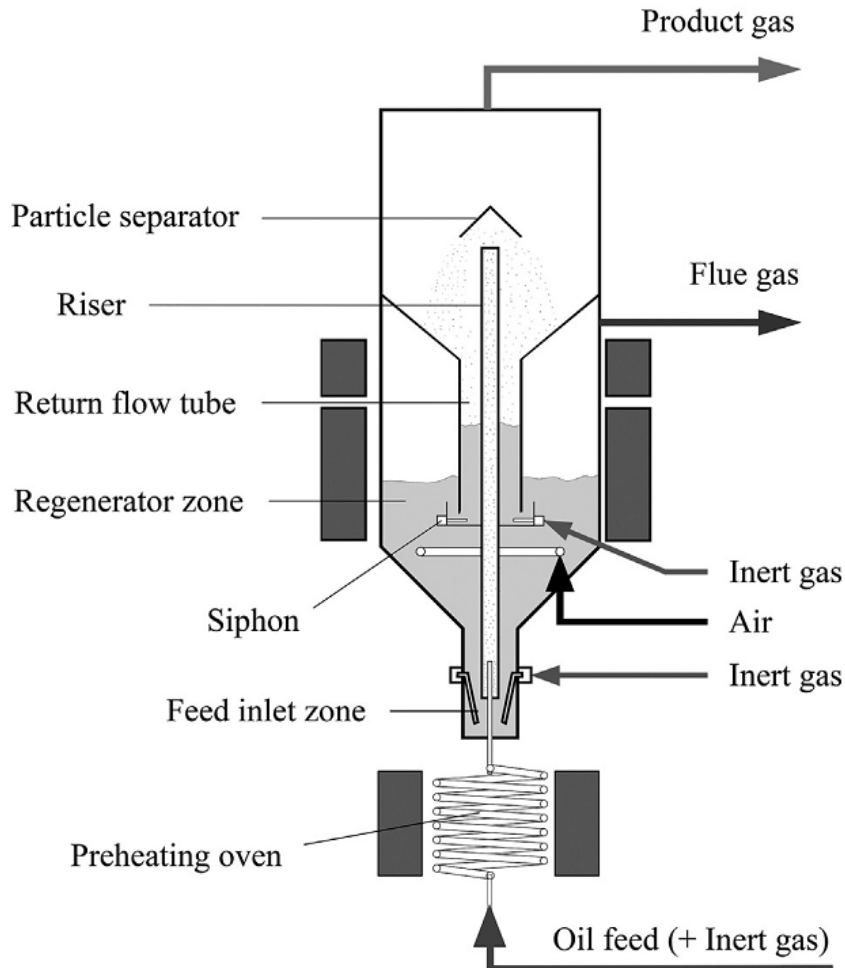


(b) Reaktor II - “limbo”

## Vollkontinuierliche FCC-Pilotanlage

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien

Prozessschema der vollkontinuierlichen FCC-Pilotanlage [119]



Charakteristische Daten der FCC Pilotanlage [119]

Height	2.5 m
Riser length	2.022 m
Riser diameter	0.0205 m
Regenerator diameter	0.18 m
Catalyst	Shape selective zeolite
Catalyst mass	9–11 kg
Catalyst particle size range	20–200 $\mu\text{m}$
Riser temperature	500–600 $^{\circ}\text{C}$
Regenerator temperature	610–650 $^{\circ}\text{C}$
Feed flow	1–3 kg/h
Riser residence time	ca. 0.9 s
Pressure	Ambient
Fluidization bottom	1.5 NI/min
Fluidization siphon	8 NI/min
Fluidization regenerator	29 NI/min
Flue gas oxygen	1–2 vol.%