



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

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 Masterarbeit identisch.

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 master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meines Studiums und meiner Masterarbeit unterstützt haben.

An erster Stelle ergeht mein herzlichster Dank an Univ.-Prof. Dr. Martin Mittelbach für die Ermöglichung dieser Masterarbeit unter nicht alltäglichen Umständen. Daher danke ich vor allem für seine Geduld, das interessante Thema und – weil es nicht selbstverständlich ist – auch für die Förderung des sozialen Miteinanders in der AG NAWARO auch außerhalb der Universität.

Außerdem möchte ich mich noch für die fachlichen Ratschläge und Diskussionen bei Dr.rer.nat. Sigurd Schober und Mag. Alexander Studentschnig bedanken.

Ein großes Danke ergeht auch an meine Schreibraumkolleginnen und Kollegen sowie die gesamte AG NAWARO für technische Einschulungen, die Durchführung von Messungen, Hilfe beim Suchen von Material und Chemikalien und die vielen kleinen Dinge, die mir das Forschen und Arbeiten erleichtert haben.

Ebenso danke ich meiner Freundin Barbara für Ihre Unterstützung und für das Aufrechterhalten meiner Motivation.

Abschließend möchte ich noch meinen Eltern danken, die mich zu meiner Ausbildung ermuntert und diese gefördert und ermöglicht haben.

DANKE!

Abstract

Tallöl ist ein Nebenprodukt der Zellstoffindustrie, das vor allem Fettsäuren und Harzsäuren enthält. Die beiden Stoffgruppen werden einerseits als Grundstoffe für die grüne Synthesechemie verwendet und andererseits hat Tallöl einen sehr hohen Energiegehalt, was es als Brenn- oder Treibstoff interessant macht. Ein Nachteil dieses nachwachsenden Rohstoffs ist der hohe Schwefelgehalt, der bedingt durch den Produktionsprozess enthalten ist. Das Ziel dieser Arbeit ist die Umwandlung von Roh-Tallöl mittels eines möglichst effizienten Verfahrens in einen Dieselmotortreibstoff mit einem Schwefelgehalt < 10 mg/kg. Aufbauend auf bereits verwendete Verfahren zur Hydrierung von Pflanzenölen, kombiniert mit Verfahren zur Entschwefelung in der Petrochemie, werden Hydrierungen in einem Hochdruckreaktor durchgeführt. Dabei wird ein Katalysator-Screening durchgeführt, um einen Katalysator zu finden, der zugleich die Säuregruppen und den Schwefel entfernt. Anschließend wird die Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf Reaktionstemperatur, Wasserstoff-Ladedruck und Reaktionszeit durchgeführt. Außerdem wird getestet, ob Katalysatoren wiederverwendet werden können. Die am besten geeigneten Katalysatoren sind Palladium auf Aktivkohle, Raney-Nickel und Nickel-Molybdän, jedoch bleibt nur letzterer bei hohem Schwefelgehalt aktiv bzw. wird durch Sulfidisierung erst aktiviert. Die optimale Reaktion wird ohne Lösungsmittel 2-stufig bei 400°C , 100 bar Wasserstoff-Ladedruck und je 4 h Reaktionszeit durchgeführt. Das Produkt ist flüssig, farblos und klar, mit einem Schwefelgehalt von 3 mg/kg, einem Wassergehalt von 90 mg/kg und einer Neutralisationszahl von 1,7 mg KOH/g. Das Produkt besteht ausschließlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer Ausbeute von 67 %. Eine anschließende Isomerisierung des Produktes (Katalysator Pt/ZY, 300°C ; 0,5 h; 100 bar H_2) wandelt einen Großteil der n-Alkane in i-Alkane um und senkt den Schwefelgehalt auf < 1 mg/kg und die Neutralisationszahl auf $< 0,5$ mg KOH/g.

Tall oil is a by-product of pulp production, which contains free fatty acids and rosin acids. These acids are suitable starting materials for green synthesis, but they also have a good calorific value, which would make tall oil a good raw material for fuel production. A disadvantage of tall oil is its relatively high sulfur content. The aim of this thesis is the development of an efficient way to convert crude tall oil into diesel fuel with a sulfur content < 10 mg/kg. Based on established methods for hydrogenation of plant oils and hydrodesulfurization in petrochemistry, hydrogenation of tall oil is performed in a high-pressure-reactor. In the first step a screening of catalysts is performed to find a catalyst, which is capable of removing acidic groups as well as sulfur. Afterwards, the process is optimized with regard to reaction temperature, hydrogen pressure and reaction time. Additionally, the re-usability of the catalyst is tested. The most suitable catalysts are Palladium on porous carbon, Raney-Nickel and nickel-molybdenum. The best choice is Nickel-Molybdenum because this catalyst shows its highest activity in sulfurized state. The reaction shows best performance when carried out without solvent in a two stage reaction at 400°C , 100 bar hydrogen pressure and 4 h reaction time each. The obtained product is liquid, colorless, clear and contains just 3 mg/kg of sulfur, 90 mg/kg of water and an acid number of 1,7 mg KOH/g can be determined. The product consists of saturated hydrocarbons and the yield is 67 % after two reaction stages. Additional isomerization of the product (catalyst Pt/ZY, 300°C ; 0,5 h; 100 bar H_2) results in a mixture enriched in i-alkanes instead of n-alkanes and the final sulfur content is < 1 mg/kg and the acid number is $< 0,5$ mg KOH/g.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	2
3. Theoretischer Teil.....	3
3.1. Zellstoffproduktion mittels Kraft-Prozess.....	3
3.2. Zusatzprozess zur Tallöl-Produktion.....	5
3.3. Tallöl.....	6
3.3.1. Zusammensetzung von Tallöl.....	6
3.3.2. Ausbeute und produzierte Mengen an Tallöl	9
3.3.3. Reinigung und Fraktionierung von Tallöl	10
3.3.4. Verwendung von Tallöl	11
3.4. Stand der Technik.....	13
3.4.1. Decarboxylierung und Hydrierung von Pflanzenölen und Modellverbindungen	13
3.4.2. Hydrierung von Tallöl	15
3.4.3. Industrielle Anlagen zur Tallölhydrierung.....	16
3.5. Anforderungen an das Produkt.....	17
3.6. Reaktionen und Katalysatoren.....	18
3.6.1. Hydrierung von ungesättigten Verbindungen.....	18
3.6.2. Hydrodesoxygenierung, Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrifizierung.....	19
3.6.3. Decarbonylierung.....	19
3.6.4. Decarboxylierung.....	20
3.6.5. Cracking	20
3.6.6. Isomerisierung von Alkanen.....	20
3.6.7. Reaktionen im Vergleich.....	21
4. Experimenteller Teil	23
4.1. Materialien.....	23
4.1.1. Chemikalien.....	23
4.1.2. Geräte.....	24
4.2. Analytische Methoden.....	24
4.2.1. DGF-Einheitsmethoden	24
4.2.2. Bestimmung von FFA, Mono-, Di- und Triglyceriden mittels GPC.....	25
4.2.3. Bestimmung von FFA, Mono-, Di- und Triglyceriden mittels HT-GC-MS	25
4.2.4. Bestimmung der Inhaltsstoffe mittels GC-MS nach Derivatisierung mit MSTFA...	25
4.2.5. Identifikation von Substanzen mittels Massenspektren.....	26
4.2.6. Siedepunktsverlauf (SIMDIS)	27

4.2.7. Schwefelgehalt.....	27
4.3. Hydrierungsversuche	27
4.4. Katalysatorherstellung.....	29
4.4.1. Pd/C.....	29
4.4.2. NiMo	29
4.4.3. Pt.....	29
4.4.4. Raney-Ni	30
4.4.5. Hydrotalcit (Mg/Al-Mischoxid).....	30
4.5. Katalysator-Screening.....	30
4.6. Optimierungen	31
4.6.1. Variation der Reaktionstemperatur	31
4.6.2. Optimierung der Reaktionszeit	32
4.6.3. Optimierung des Wasserstoff-Ladedrucks	32
4.6.4. Verwendung von 2-stufigen Hydrierungen	32
4.6.5. Hydrierungen mit und ohne Lösungsmittel	33
4.6.6. Entschwefelung mit Eisen	33
4.6.7. Rohprodukt-Destillation	34
4.6.8. Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren.....	34
4.6.9. Isomerisierung.....	35
5. Ergebnisse und Diskussion	36
5.1. Analysenergebnisse des Rohstoffes.....	36
5.2. Ergebnisse der Hydrierungsversuche.....	39
5.2.1. Katalysatorscreening.....	39
5.2.2. Optimierung der Hydrierungs-Reaktion.....	40
5.2.3. 2-stufige Hydrierungen	43
5.2.4. Lösungsmittel	44
5.2.5. Produkt-Destillation	45
5.2.6. Entschwefelung mit Eisen	46
5.2.7. Wiederverwendbarkeit des Katalysators.....	47
5.2.8. Isomerisierung.....	49
5.2.9. Idealer Gesamtprozess.....	50
6. Zusammenfassung.....	55
7. Ausblick.....	55
8. Literatur.....	56

1. Einleitung

Das drohende Ende von fossilen Energieträgern, die den enormen technologischen Fortschritt im letzten Jahrhundert ermöglicht haben, macht die Suche nach alternativen Treibstoffen der Zukunft nötig. Aus derzeitiger Sicht reichen Kohlevorkommen noch rund 170 Jahre, Erdöl sowie Erdgas jedoch nur noch rund 40 bzw. 60 Jahre – jedoch unter der Annahme der Energieverbrauch würde nicht weiter steigen (International Energy Agency, 2010). Andererseits entwickelt sich aber die Fördertechnologie ständig weiter, was es ermöglicht, weitere Reserven wirtschaftlich zu erschließen. Ein Problem aller fossilen Energieträger ist, dass bei deren Verbrennung CO_2 frei wird, das den Treibhauseffekt der Erdatmosphäre verstärkt und so zur globalen Erwärmung führt. Nach aktuellen Berechnungen sollten mindestens 30 % der Erdölreserven, 50 % der Erdgasreserven sowie 80 % der Kohlereserven nicht verbraucht werden, um eine durchschnittliche Erwärmung von 2°C bis 2050 nicht zu überschreiten. ^[1]

Daher sollen in Zukunft vermehrt alternative Energieträger genutzt werden, deren Stoffflüsse (natürliche) Kreisläufe bilden. Ein Ansatz ist die Herstellung von Wasserstoff durch die elektrolytische Spaltung von Wasser. Der relativ hohe Aufwand an elektrischer Energie für diesen Prozess sollte dabei durch Photovoltaik-, Wind- oder Wasserkraftanlagen gedeckt werden. Ein weiterer Ansatz benutzt kohlenstoffhaltige Materialien aus der Natur als Energieträger. Die einfachste Form dabei ist die Verbrennung von Holz zur Energiegewinnung. Andere bereits verwendete Formen sind die Umwandlung nachwachsender Rohstoffe wie Fette und Öle zu Biodiesel, die Fermentation von Zuckern zu Ethanol oder die Fermentation von verschiedenen pflanzlichen und tierischen Materialien zu Biogas. Dabei sind flüssige und gasförmige Energieträger für alle Arten von motorisierten Fortbewegungsmitteln aus technologischen Gründen zu bevorzugen. Standortfeste Anlagen können jedoch auch mit Feststoffen betrieben werden. Allen diesen Materialien gemeinsam ist, dass sie ähnliche Verbrennungscharakteristika aufweisen wie fossile Energieträger, was bereits vorhandene Technologien zu deren Nutzung ermöglicht. Bei der Verbrennung von nachwachsenden Rohstoffen entstehendes CO_2 wurde dabei während der Vegetationszeit von Pflanzen aufgenommen und wird so theoretisch in einem Kreislauf geführt. Wird auch hier die elektrische Energie zur Umsetzung und Erzeugung dieser Energieträger aus erneuerbaren Quellen verwendet, sind diese Treibstoffe echte Alternativen zu fossilen Ressourcen.

Aber es ergeben sich durch die Produktion von erneuerbaren Energieträgern neue Probleme. So werden zum Teil fruchtbare Ackerflächen zur Produktion von Energieträgern anstatt von Nahrungsmitteln verwendet. Um dies zu vermeiden werden bereits jetzt Abfälle (zum Beispiel Altspeiseöl oder Schlachtabfälle) zur Produktion von Treibstoffen eingesetzt bzw. wird daran geforscht. Ein weiteres Problem sind so vom Menschen angelegte Monokulturen, die das Produzieren von Pflanzen zwar ökonomisch rentabler machen, aber bestehende Ökosysteme zurückdrängen bzw. zerstören. Besonders Ölpalmen-Plantagen stehen im Verruf auf abgeholztem Regenwald-Boden angebaut zu werden. ^[2]

Ein bisher wenig genutztes Abfallprodukt aus der Papierindustrie ist Tallöl. Durch enthaltene Fettsäuren und Harzsäuren hat es einen relativ hohen Energiegehalt und könnte mit bereits bekannten Technologien in flüssige Treibstoffe umgewandelt werden. Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Prozesses, der die Gewinnung von Biotreibstoffen aus Tallöl ermöglicht, um dieses Nebenprodukt noch besser zu nutzen. Zusätzlich ist man zurzeit auf der Suche nach „Biodiesel“, der nicht auf Fettsäuremethylestern basiert, da Motorenhersteller einen maximalen Anteil von 7 % (V/V) davon im Treibstoff erlauben. Durch die EU-Richtlinie RL 2009/28/EG soll aber der „Bioanteil“ im Verkehrssektor auf 10 % der eingesetzten Energie gesteigert werden. Besonders umweltfreundliche Alternativen, wie Biotreibstoffe aus Abfällen, die nicht als Nahrungsmittel geeignet sind, werden dabei doppelt gewichtet. ^[3] Ein Beitrag dazu könnte die Produktion von Alkanen und Aromaten aus Tallöl sein, die den fossilen Treibstoffen sehr ähnlich sind und im Hinblick auf die Motorentchnik zu fossilem Treibstoff bedenkenlos beigemischt werden könnten.

2. Zielsetzung

- Vollständige Analyse des zur Verfügung stehenden Roh-Tallöls (Tallöl der Zellstoff Pöls AG).
- Screening von Hydrierungskatalysatoren und Optimierung der Reaktionsparameter zur Herstellung von Treibstoff aus Rohtallöl, unter Berücksichtigung des relativ hohen Schwefelgehaltes des Rohstoffes.
- Erarbeiten eines Prozesses zur Herstellung von Treibstoff aus Tallöl unter Berücksichtigung von Produktzusammensetzung, Schwefelgehalt im Produkt < 10 mg/kg, Wiederverwendbarkeit des Katalysators und Energieeffizienz.

3. Theoretischer Teil

3.1. Zellstoffproduktion mittels Kraft-Prozess

Durch den Kraft-Prozess (Sulfat-Verfahren) werden weltweit rund 90 % des gesamten Zellstoffs produziert. Der Name kommt vom besonders reißfesten, also „kräftigen“ Papier, dass aus dem so gewonnenen Zellstoff hergestellt werden kann. Rohstoff für dieses Verfahren sind harzreiche Hölzer, aber auch einjährige Pflanzen wie Schilfgras. ^[4]

In den Abbildungen 1 und 2 wird die Zellstoffproduktion nach dem Kraft-Prozess am Beispiel des Werkes „Zellstoff Pöls AG“ gezeigt. In Österreich und auch in Pöls wird zur Zellstoffproduktion vor allem das Holz von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*) verwendet ^[5], wobei hier vor allem auf das relativ billige, sogenannte „Schleifholz“ zurückgegriffen wird. Das sind Baumwipfel, dünne Stämme, die bei Durchforstungsarbeiten anfallen, sowie Sägerestholz. Starke und qualitativ hochwertige Stämme werden eher in der Sägeindustrie verwendet. ^[6] Die Hauptkomponenten von Holz sind 45-50 % Cellulose, 15-20 % Hemicellulose und 25-30 % Lignin. ^[4]

Vor dem Sulfat-Aufschluss werden angelieferte Stämme in mehreren Schritten zerkleinert – zuerst werden die Stämme durch eine Säge abgelängt, danach in einer Entrindungsmaschine entrindet und schließlich in einer Mühle zerrieben bzw. gemahlen. Die eingestellte Feinheit hängt dabei von den gewünschten Produkteigenschaften ab. Bis zur Verwendung kann das zerriebene Holz zwischengelagert werden.

HOLZAUFBEREITUNG

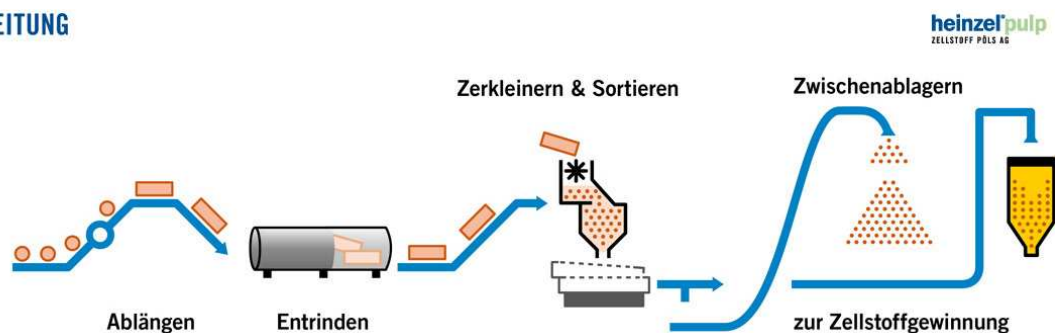


Abbildung 1: Holzaufbereitung vor der Verwendung im Kraft-Prozess. ^[5]

ZELLSTOFFERZEUGUNG

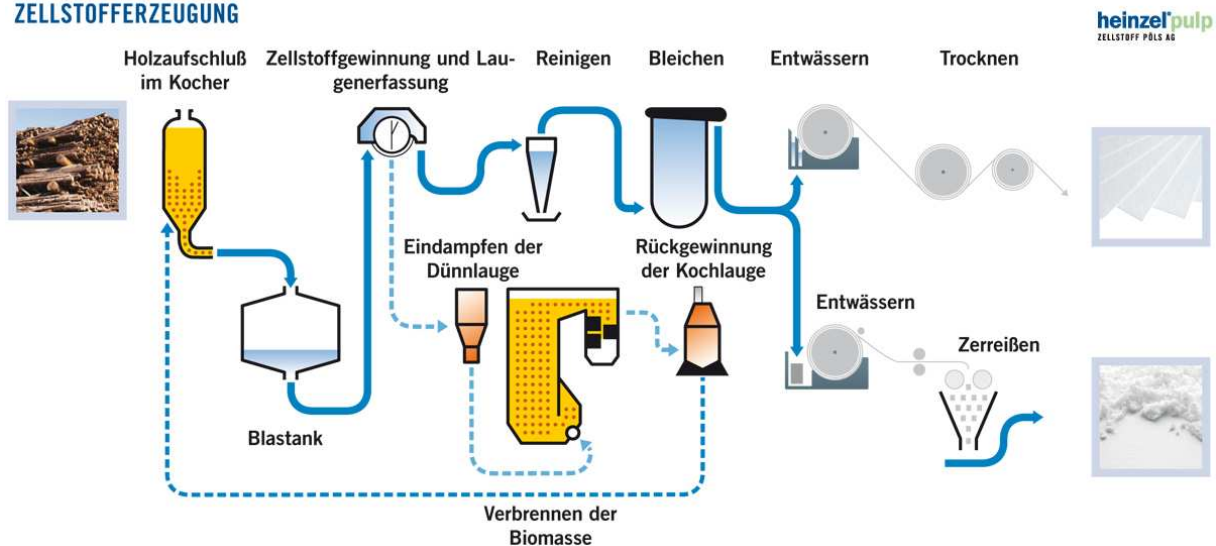


Abbildung 2: Kraft-Prozess am Beispiel des Werkes „Zellstoff Pöls AG“. [5]

Der Kraft-Prozess beginnt mit dem Imprägnieren des zerriebenen Holzes mit Natronlauge. Anschließend wird das Holz mit Weißlauge (8-9 % NaOH, 2 % Na₂S, 1 % Na₂SO₄, 1 % Na₂CO₃) [7] versetzt und bei 160°C und bei 8-9 bar für einige Stunden aufgeschossen. Bei diesen sehr alkalischen Bedingungen lösen sich Lignin, Fett- und Harzsäuren aus dem Holz. Die Cellulose-Fasern sind unlöslich und werden durch Filtration von der Lösung, die nach ihrer Farbe „Schwarzlauge“ genannt wird, abgetrennt. Die Ausbeute an Zellstoff beträgt etwa 50 %. Der Zellstoff wird dann in den Blastank überführt, wo er mit Sauerstoff weiter delignifiziert wird. Dabei wird bereits ein Großteil der unerwünschten Braunfärbung entfernt, wodurch beim Bleichen Chemikalien gespart werden können. Der Bleichvorgang wird mit Wasserstoffperoxid und Chlordioxid durchgeführt. Nach jedem dieser Schritte wird der Zellstoff intensiv gewaschen. Zuletzt wird der Zellstoff mechanisch entwässert, thermisch getrocknet und für die Lagerung bzw. den Versand zu Platten gepresst. [8]

Die gewonnene Schwarzlauge enthält etwa 15 % gelöste Feststoffe (Dünnlauge) und wird durch Eindampfen auf 75 % Trockensubstanz aufkonzentriert und einem speziellen Ofen zugeführt und verbrannt. Vor der Verbrennung wird noch Na₂SO₄ zum Ausgleich der Alkaliverluste zugesetzt. Die bei der Verbrennung generierte Energie reicht meistens aus, um ein Zellstoffwerk selbst mit Elektrizität und Wärme zu versorgen, indem die Schwarzlaugenverbrennung zur Wasserdampfproduktion genutzt wird. Der Hochdruck-Wasserdampf dient zuerst dem Antrieb einer Dampfturbine und Mittel- bzw. Niederdruck-Wasserdampf dienen als Wärmeträgermedium. [8]

Diese Laugenverbrennung erfüllt aber noch den wichtigen Zweck der Chemikalien-Rückgewinnung (siehe Verfahrensschema in Abbildung 3). In der unteren Ofenzone herrscht ein reduzierendes Milieu, sodass elementares Natrium verdampft, aufsteigt und in der oberen Ofenzone Schwefelverbindungen reduziert und sich als Na₂S niederschlägt. Dadurch enthält das Rauchgas auch keine erhöhten Mengen an SO₂. Somit kann am Boden des Ofens eine Schmelze aus Na₂CO₃ und Na₂S abgezogen werden, die nach Aufnahme in Wasser „Grünlauge“ ergibt. Enthaltene Asche setzt sich als Schlamm ab und wird entsorgt.

Die Grünlaugung wird anschließend mit CaO versetzt. Dadurch steigt der pH-Wert und aus Na_2CO_3 wird wieder NaOH gebildet (Kaustifizierung) und CaCO_3 (Kalkschlamm) kann als Feststoff abgetrennt werden. Diese Lösung wird nach Bedarf mit frischen NaOH ergänzt und kann wieder als Weißlaugung im Aufschluss zugeführt werden. Das entstandene CaCO_3 kann durch Brennen bei hoher Temperatur wieder in $\text{CaO} + \text{CO}_2$ überführt werden. Somit können in der Praxis ~ 99 % der eingesetzten Chemikalien recycelt werden. ^[8]

3.2. Zusatzprozess zur Tallöl-Produktion

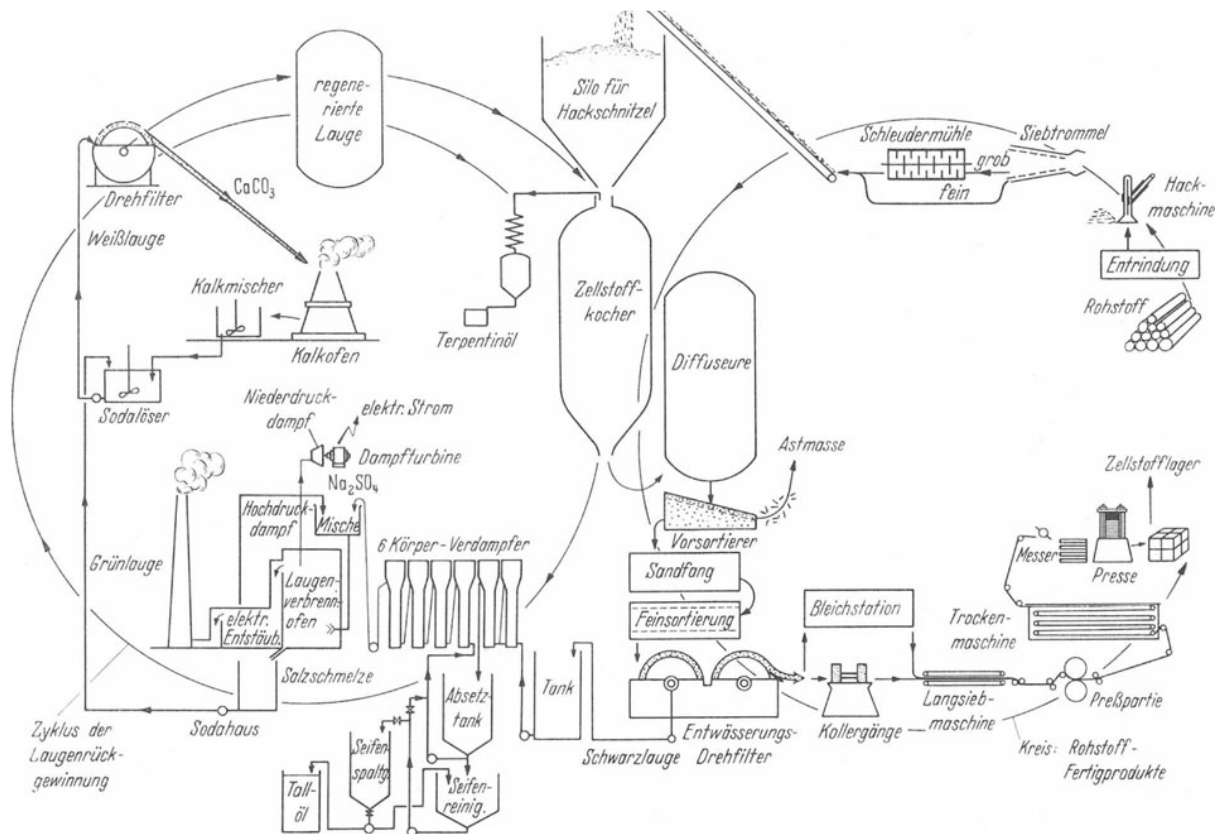


Abbildung 3: Verfahrensschema des Kraft-Prozesses mit Chemikalienrückgewinnung und Nebenanlage zur Tallölproduktion. ^[7]

Viele Zellstoffwerke, die nach dem Kraft-Prozess arbeiten, haben auch Zusatzanlagen, um Tallöl zu produzieren. Dazu wird die Schwarzlauge im Aufkonzentrierungs-Schritt aus dem klassischen Kraft-Prozess ausgeschleust. Die Eindampfung der Schwarzlauge erfolgt in mehrstufigen Verdampfern von 15 auf etwa 75 % Trockensubstanz. Nach der zweiten Stufe werden etwa 25 % Trockensubstanz erreicht und die Schwarzlauge in einen Tank geleitet. Dadurch scheiden sich Sulfatseifen als schaumige, dunkle, aufschwimmende Schicht ab. Diese Sulfatseifen werden abgetrennt und mit einer Na_2SO_4 -Lösung von Lignin-Resten und anderen Verunreinigungen gereinigt. Die restliche Schwarzlauge und die Na_2SO_4 -Lösung werden wieder dem Verdampfer und somit wieder dem klassischen Kraft-Prozess zugeführt. Zur Überführung in Roh-Tallöl werden die Sulfatseifen mit Wasser vermengt in Schwefelsäure (20-50 %) eingeleitet (pH-Wert < 6) und 1 h gekocht. Nach 4-5 h trennt sich die organische Phase mit dem Roh-Tallöl vollständig von der sauren Wasserphase und kann abgezogen werden. Anschließend wird das Roh-Tallöl noch mit Wasser neutral gewaschen.

Die Ausbeute an Roh-Tallöl beträgt rund 50 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Sulfatseife. ^[7]

Der Heizwert der Schwarzlauge wird durch die Tallöl-Abscheidung theoretisch um etwa 5 % verringert. Somit entscheiden die aktuellen Preise für Energie und Tallöl bzw. dessen weiterverarbeitete Produkte, ob dieser Zusatzschritt zur Tallöl-Produktion wirtschaftlich rentabel ist.

3.3. Tallöl

3.3.1. Zusammensetzung von Tallöl

Das bei Raumtemperatur zähflüssige, dunkelbraune Roh-Tallöl enthält 42-55 % Fettsäuren, 33-47 % Harzsäuren, der Rest besteht aus unverseifbaren Anteilen wie Terpenen und Sterolen (siehe Abbildung 4). ^[4]

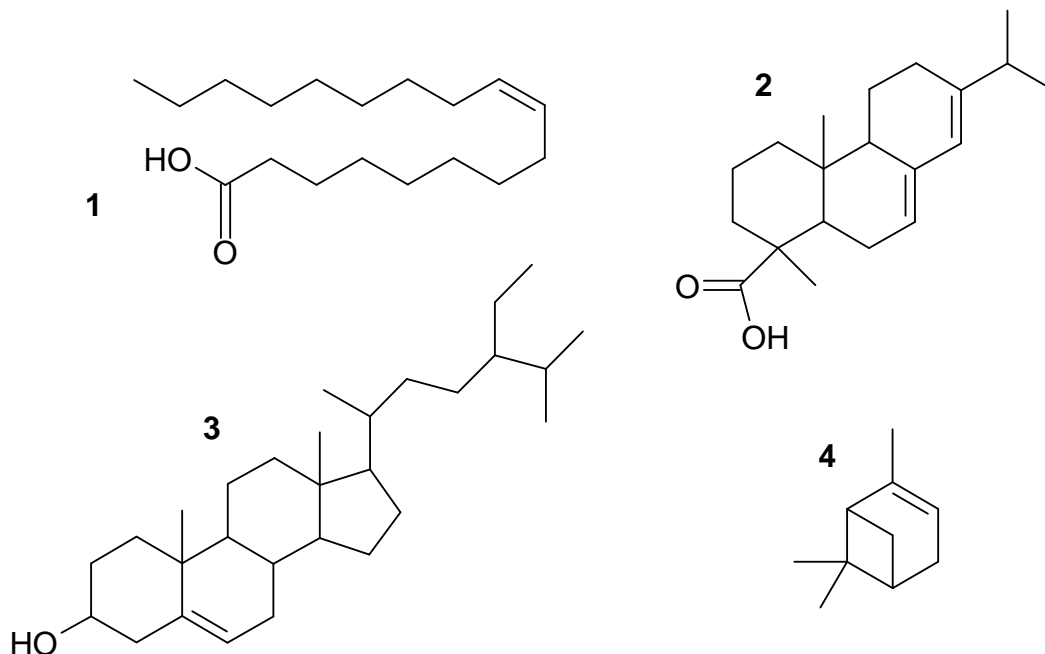


Abbildung 4: Typische Inhaltsstoffe von Tallöl. 1: Ölsäure, die häufigste Fettsäure, 2: Abietinsäure, die häufigste Harzsäure, 3: Sitosterol, ein Phytosterol; 4: Pinen, ein relativ leichtflüchtiges Terpen, eines der Terpene, das frisch geschnittenem Holz den typischen Geruch verleiht.

Bei den Fettsäuren herrschen jene mit einer Länge von 18 Kohlenstoffatomen vor. Am häufigsten vertreten ist die Ölsäure (C18:1), gefolgt von Linolsäure (C18:2), Linolensäure (C18:3) und Stearinsäure (C18:0). Tallöl hat demnach eine relativ hohe Iodzahl (Maß für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen). ^[9]

Die enthaltenen Harzsäuren (Abbildung 5) haben ein ähnliches Grundgerüst aus 20 Kohlenstoffatomen (Perhydrophenanthren) und haben zwischen 1 und 3 Doppelbindungen im Molekül. Die häufigsten Harzsäuren sind Abietinsäure, Dehydroabietinsäure und Pimarsäure. ^[8]

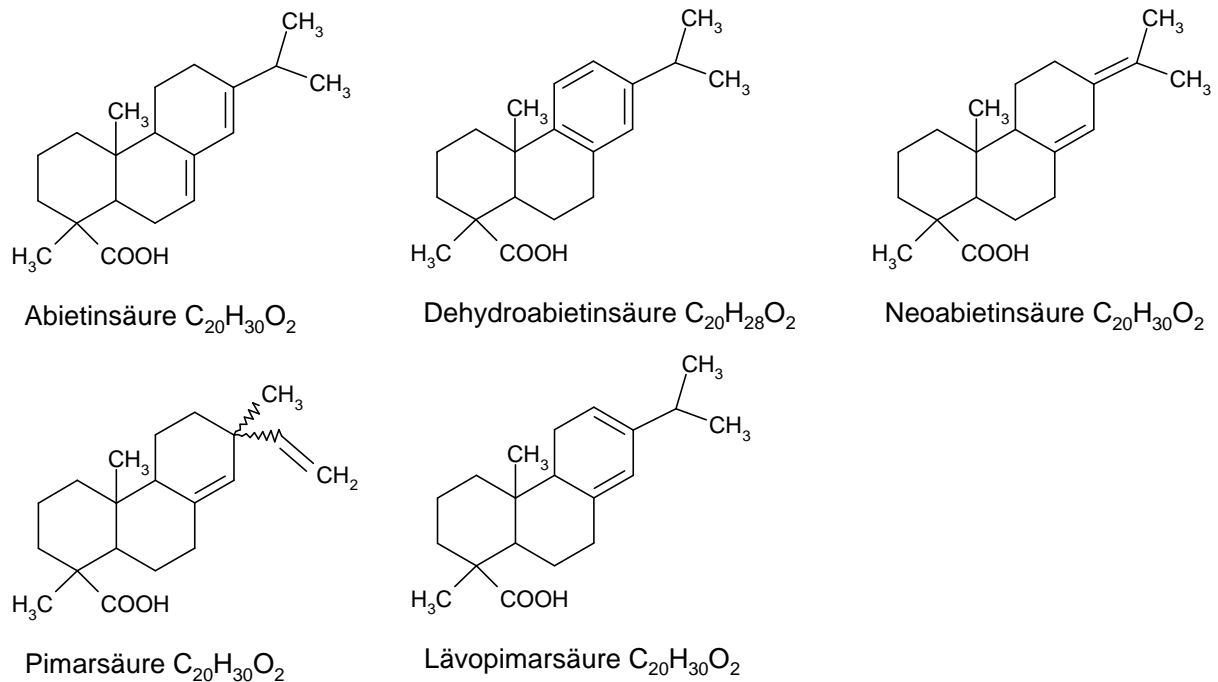


Abbildung 5: Die häufigsten in Roh-Tallöl enthaltene Harzsäuren. ^[8]

Die Zusammensetzung des Roh-Tallöls variiert je nach Rohstoff. In Mitteleuropa werden hauptsächlich die Koniferen Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*) verarbeitet, wobei die Ausbeute und die Zusammensetzung des Roh-Tallöls von der jeweiligen Spezies, vom Alter der Bäume und von geografischen/klimatischen Gegebenheiten abhängen. ^[10] Ebenso spielen Lagerbedingungen und Vorbehandlung des Holzes eine Rolle. ^[9] Außerdem sind auch bestimmte Laubbäume als Beimischung zur Zellstoffproduktion geeignet, so zum Beispiel die Weißbirke (*Betula alba*), die jedoch keine Harzsäuren, dafür aber größere Mengen an Fettsäuren enthält, was sich auch auf die Zusammensetzung des erhaltenen Tallöls auswirkt. ^[11] Auch innerhalb eines Baumes sind die Komponenten nicht gleichmäßig verteilt – so wurden in Kiefer 66 % Harzsäuren im Tallöl aus Kernholz und nur 33 % Harzsäuren im Tallöl aus Splintholz gefunden. ^[7] Das hat Einfluss auf die Tallöl-Ausbeute, wenn Sägereistholz, das vor allem von den Seitenteilen der Stämme (Splintholz) stammt, zur Zellstoffproduktion verwendet wird (siehe Tabelle 3).

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen verschiedener Roh-Tallöle angeführt. Sowohl in Europa als auch in Amerika ist eine Zunahme des Harzsäureanteils bei gleichzeitiger Abnahme des Fettsäureanteils abhängig vom Wachstumsgebiet von Nord nach Süd erkennbar. Ausreißer aus diesem Trend sind die selbst bestimmten Parameter für österreichisches Roh-Tallöl, was aber durch die klimatischen Bedingungen für die Bäume in den relativ hoch gelegenen Wäldern innerhalb der Alpen erklärt werden kann. Eine Abhängigkeit von der geografischen Lage konnte auch für das Fettsäuremuster gezeigt werden. Je weiter südlich ein Baum wächst, desto geringer wird der Anteil ungesättigter Fettsäuren. ^[7]

Tabelle 1: Neutralisationszahl und Zusammensetzung von Roh-Tallöl in Abhängigkeit der geografischen Herkunft.

Tallöl, Herkunft	Neutralisationszahl [mg KOH/g]	Harzsäuren [%]	Fettsäuren [%]	Unverseifbare Bestandteile [%]
Europa				
Nordschweden ^[7]	143	34,5	54,7	4,6
Mittelschweden ^[7]	144	40,5	47,5	6,3
Südschweden ^[7]	133	46,9	31,6	13,0
Deutschland ^[7]	146	50,5	36,7	8,6
Österreich	167	45,2	42,7	17,6
Türkei ^[12]	158	59,8	30,9	4,1
Nordamerika, Ostküste				
Virginia ^[7]	170	38,8	55,0	4,9
Nord-Carolina ^[7]	169	40,3	53,0	5,3
Süd-Carolina ^[7]	169	45,5	47,0	6,2
Georgia ^[7]	169	47,0	42,0	6,3

In Tabelle 2 sind ausgewählte Eigenschaften von Tallöl aufgelistet. Durch den hohen Gehalt an freien Säuren ist die Neutralisationszahl relativ hoch und liegt üblicherweise im Bereich von 130-175 mg KOH/g. ^[7] Tallöl ist bei Raumtemperatur eher zähflüssig. Daher sollte es vor Verarbeitungsschritten auf über 50°C erwärmt werden, um es überhaupt in großtechnische Anlagen pumpen zu können. Im Vergleich dazu beträgt die kinematische Viskosität bei 70°C von Diesel 1,6; von Biodiesel 2,5 und von Rapsöl 14,5 mm²/s. ^[13] Der Pour Point, also der Punkt, an dem eine Flüssigkeit beim Abkühlen gerade noch fließt, ist stark abhängig von der Zusammensetzung des Tallöls, besonders aber vom Gehalt an Harzsäuren. Je mehr Harzsäuren enthalten sind, desto dickflüssiger und zäher wird das Tallöl. ^[7] Der Flammpunkt des Tallöls liegt aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit relativ hoch. Im Vergleich dazu müssen die Flammpunkte von fossilem Diesel laut EN 590 < 50°C ^[14] und der von Biodiesel laut EN14214 < 101°C sein. ^[15]

Tabelle 2: Ausgewählte Eigenschaften von Tallöl aus einem Zellstoffwerk in Taşucu, Türkei. ^[12]

<u>Eigenschaften „Taşucu crude tall oil“</u>	Wert	Einheit
Neutralisationszahl	157,7	mg KOH/g
Viskosität bei 70°C	55	mm ² /s
Pour point	67	°C
Brennwert	39,7	MJ/kg
Flammpunkt	207	°C

3.3.2. Ausbeute und produzierte Mengen an Tallöl

In Tabelle 3 sind typische Ausbeuten an Roh-Tallöl in Abhängigkeit vom verwendeten Rohstoff, von der Baumart und von der geografischen Lage angeführt. So liefert Kiefernholz die höchste Ausbeute an Tallöl und auch im Kernholz werden höhere Ausbeuten erzielt als in den äußeren Holzschichten der Baumstämme. Auch bei der Ausbeute ist eine Abnahme in Abhängigkeit des Wuchsgebietes von Nord nach Süd erkennbar. Außerdem ist die Ausbeute abhängig von der Jahreszeit der Fällung von Bäumen. In der ersten Jahreshälfte (Jänner-Juni) ist der Anteil an mit Diethylether extrahierbaren Stoffen um bis zu 5 % höher als im zweiten Halbjahr (Juli-Dezember), die Zusammensetzung des gewonnenen Tallöls verändert sich aber nicht mit den Jahreszeiten. Die aus Holz mit Diethylether extrahierbaren Stoffe entsprechen in etwa den Stoffen, die nach dem Sulfatverfahren im Tallöl zu finden sind. ^[7]

Tabelle 3: Erreichte Ausbeute an Roh-Tallöl in Abhängigkeit von Baumart, geografischer Lage und verwendetem Holz. ^[7]

Baumart	Ausbeute Roh-tallöl [kg/t Zellstoff]			
	Kiefer		Fichte	
Holzsorte	Rundholz	Sägeabfall	Rundholz	Sägeabfall
Herkunft				
Nord-Finnland	70	45	23	15
Ost-Finnland	58	38	19	13
Südfinnland	45	30	15	10

Pro produzierter Tonne Zellstoff können bei typischen Mischungen von Baumarten im Rohstoff etwa 30-40 kg ^[4] bzw. 40-75 kg ^[9] Roh-Tallöl gewonnen werden. Das ergibt weltweit eine Kapazität von etwa 4,5 Millionen Tonnen Tallöl jährlich bei derzeitiger Produktion von 130 Millionen Tonnen Kraft-Zellstoff (Annahme: 35 kg Tallöl/t Zellstoff). Eine Steigerung der Produktion auf 170 Millionen Tonnen Zellstoff (entspricht 6 Millionen Tonnen Tallöl) wird bis 2025 prognostiziert. ^[16] Im Vergleich dazu betrug der Dieserverbrauch in Österreich 2011 7,9 Millionen Tonnen. ^[17]

Derzeit gibt es damit weltweit eine Produktionskapazität für Roh-Tallöl von insgesamt 4,5 Millionen Tonnen pro Jahr. Setzt man das in Relation zur Produktion von 58 Millionen Tonnen Palmöl im Jahr 2013 ^[18], das zum Teil für Biotreibstoffe produziert wird und einer der Hauptgründe für die Rodung von Regenwald in Indonesien ist ^[19], könnte man bei Verwendung des gesamten Tallöls zur Treibstoff-Herstellung rund 8 % der Anbauflächen mit Ölpalmen-Monokulturen einsparen (Annahme: 100 % Ausbeute und gleicher Brennwert).

Ein Problem bei der Verarbeitung von Tallöl ist dessen relativ hoher Schwefelgehalt von 0,06-0,21 % bzw. 600-2100 mg/kg. ^[7] Etwa die Hälfte dieser Schwefelverbindungen ist flüchtig, wie CH₃SH, SO₂ oder H₂S, die andere Hälfte des Schwefels ist jedoch in schwerflüchtigen Mercaptanen (Thiolen) sowie sulfonierten Fettsäuren gebunden. ^[10] Der Großteil dieser Verbindungen entsteht während des Kraft-Prozesses bzw. auch beim letzten Schritt der Roh-Tallöl-Gewinnung (Abscheidung durch Zugabe von Schwefelsäure). ^[7]

3.3.3. Reinigung und Fraktionierung von Tallöl

Um Roh-Tallöl weiterzuverarbeiten, muss es weiter gereinigt und fraktioniert werden. In der Vergangenheit wurden dazu einige Methoden wie fraktionierte Fällung, fraktionierte Seifenbildung oder Ausfrieren verwendet. Heute wird vor allem die Rektifikation unter Vakuum zur Trennung der einzelnen Bestandteile verwendet (siehe Abbildung 6). Die Rektifikation sollte möglichst schnell durchgeführt werden, da das Roh-Tallöl durch die vielen ungesättigten Verbindungen bei hohen Temperaturen zur Polymerisation neigt. Durch die Destillation bei vermindertem Druck sinkt auch der Dampfdruck der Komponenten, wodurch bei tieferen Temperaturen destilliert werden kann. In Tabelle 4 sind die Fraktionen und deren Siedebereich bei unterschiedlichem Vakuum aufgelistet. Am schwierigsten ist dabei die Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren, da sie relativ ähnliche Siedepunkte aufweisen. Um aus einer Mischung von je 50 % Fett- und Harzsäuren durch Rektifikation ein Produkt mit 95 % Fettsäuren und 5 % Harzsäuren zu erhalten, sind mindestens 6 theoretische Böden in der Trennkolonne nötig. Je mehr theoretische Böden die Kolonne aufweist, desto reiner kann die erhaltene Fettsäurefraktion sein. Mindestens 40 Böden sind für eine vollständige Trennung von Fett- und Harzsäure nötig. Um keine Zersetzung oder Polymerisation des Roh-Tallöls zu verursachen, soll die Destillationstemperatur unter 260°C bleiben, was bei einem Vakuum von 20 mbar erreicht werden kann. [7]

Um die Trennung zu verbessern bzw. zu erleichtern kommt auch die partielle Veresterung des Roh-Tallöls zum Einsatz. Dabei werden die enthaltenen Fettsäuren mit kurzkettigen Alkoholen (meist Methanol) unter saurer Katalyse (meist Schwefelsäure) bei moderaten Reaktionstemperaturen zu Fettsäuremethylestern verestert. Die Harzsäuren reagieren unter diesen Bedingungen nicht und verbleiben unverändert im Gemisch. Die Fettsäuremethylester haben niedrigere Siedepunkte als die freien Fettsäuren und lassen sich durch die so vergrößerte Differenz der Siedepunkte zu den Harzsäuren in einer folgenden Destillation leichter abtrennen (Siedepunkte: Ölsäure ~ 360°C, Ölsäuremethylester ~ 210°C, Harzsäuren ~ 415°C). Nach diesem Verfahren können die Fettsäuremethylester als solche weiterverwendet werden oder durch saure Hydrolyse in freie Fettsäuren zurückgeführt werden. [7]

Tabelle 4: Fraktionen und deren Siedebereiche bei der Rektifikation von Roh-Tallöl abhängig vom Druck. [7]

Fraktion	Hauptbestandteile	Siedebereich bei 20 mbar [20]	Siedebereich bei 1 mbar [20]
I	Terpene	< 50°C	< 5°C
II	Fettsäuren	85-170°C	38-115°C
III	Harzsäuren	170-250°C	115°C-180°C
Rückstand	Phytosterole, anorganische Komponenten	> 250°C	> 180°C

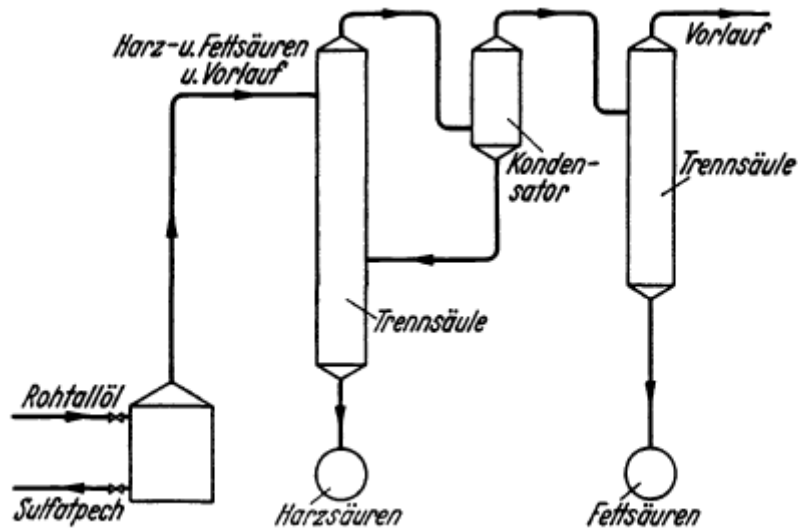


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Anlage zur Rektifikation von Tallöl. ^[7]

3.3.4. Verwendung von Tallöl

Aus der Rektifikation von Roh-Tallöl erhält man den Vorlauf (Terpene), die Fettsäuren, die Tallsäuren sowie den Rückstand (Sulfatpech). Je nach aktuellem Preis für Energie bzw. die Produkte kann es wirtschaftlich sinnvoll sein, bestimmte Fraktionen energetisch zur Produktion von Wärme bzw. Strom zu verwenden.

Der Vorlauf (~ 5 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-Tallöl), besteht vor allem aus Terpenen, aber auch niedermolekularen Abbauprodukten durch die Destillation (Phenolketone, Alkohole) sowie kurzkettigen Fettsäuren (C10:0-C14:0). ^[7] Meist wird diese Fraktion zur Energiegewinnung verbrannt, da eine weitere Aufreinigung zu aufwändig wäre. Theoretisch könnten aber diese relativ leichtflüchtigen Stoffe in einer klassischen Raffinerie zur Produktion von Ottokraftstoff zugegeben werden. Auf jeden Fall nötig wäre dafür aber der Schritt der Hydrodesulfurierung, um die Grenzwerte für Schwefel im Produkt einhalten zu können.

Die Fettsäurefraktion (30-40 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-Tallöl) kann wie Fettsäuren aus beliebigen anderen Quellen weiterverarbeitet werden. Beispiele dafür sind die Produktion von Seifen, Herstellung von Lacken und Farben sowie Polymeren und Schmierstoffen. Außerdem können Fettsäuren mit Methanol unter saurer Katalyse zu Biodiesel umgewandelt werden. Ebenso können die Fettsäuren mit Wasserstoff an Edelmetallkatalysatoren analog zu Pflanzenöl zu gesättigten Kohlenwasserstoffen hydriert werden, um sie als biologische Dieselkomponente zu verwenden. Bei den Anwendungen als Treibstoff ist aber immer darauf zu achten, dass der Schwefelgehalt im Endprodukt unter 10 mg/kg liegt. Da die Fettsäurefraktion aus vielen verschiedenen Fettsäuren verschiedener Kettenlängen und unterschiedlicher Sättigungsgrade besteht, könnten einzelne Fettsäuren aus dem Gemisch isoliert werden. Daher könnten daraus besonders die Hauptbestandteile Öl- oder Linolsäure rein gewonnen werden. ^[7]

Die Harzsäurefraktion (30-40 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-Tallöl) wird in der Produktion von Lacken und Farben vor allem als Emulgator zwischen organischen und wässrigen Phasen verwendet. Besonders bei der Herstellung von Straßenbelag können Harzsäuren als Emulgatoren zwischen Bitumen und Kies eingesetzt werden, um die Benetzung der Kieskörner auch dann zu gewährleisten, wenn diese feucht verarbeitet werden. ^[7] Die Harzsäuren können auch verseift werden, um als Betonzusatz verwendet zu werden. Die Harzseifen schäumen beim Mischvorgang und bringen so stabile Luftbläschen in den Beton ein, die ihn dadurch unempfindlicher gegen Frostaufbrüche machen. Ein Beispiel ist das Produkt „CX ISOSPHERE 930®“ der Firma CEMEX®. ^[21]

Der Destillationsrückstand (auch Sulfatpech genannt; ~ 20 % bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-Tallöl) enthält verschiedenste Oxidationsprodukte und Polymere, die aus dem Holz stammen können, oder während der Aufarbeitung und Reinigung des Tallöls entstehen. Als Beispiele werden in der Literatur verschiedene Alkohole (Sterole, Phenole, Fett- und Harzalkohole), Fett-, Harz- und Oxysäuren und vor allem Ester aus der Reaktion dieser beiden Stoffgruppen angegeben. Ebenso sind Polymere von ungesättigten Fettsäuren zu finden. Der Schwefelgehalt des Sulfatpechs ist durch das zu ~ 12 % enthaltene Schwefellignin relativ hoch. Dieser Rückstand wird meist verbrannt, jedoch können relativ leicht Phytosterole (vor allem β -Sitosterol und Dihydroxitosterol) durch Flüssig-Flüssig-Extraktion isoliert werden. So können aus 100 kg Sulfatpech ~ 1,5-2,5 kg Phytosterol gewonnen werden. Tallöl ist allgemein das phytosterolreichste Öl pflanzlichen Ursprungs mit einem Gehalt von 1,5-3 % Phytosterolen im Roh-Tallöl. ^[7]

Ohne vorherige Reinigung kann das abgetrennte Tallöl zur Energiegewinnung verwendet werden. Die Zellstoff Pöls AG der Heinzl Group betreibt zum Beispiel mit dem anfallenden Tallöl eine Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage (KWK-Anlage), um den Energiebedarf des Werkes zu decken. Dabei entsteht sogar ein Überschuss, sodass elektrische Energie in das öffentliche Netz eingespeist werden kann, und auch die Wärme wird in den umliegenden Gemeinden über ein eigens errichtetes Fernwärmenetz an etwa 15.000 Haushalte abgegeben. Im Jahr 2002 hat die Zellstoff Pöls AG 1,6 Millionen Festmeter Holz zu Zellstoff verarbeitet und dabei 244 GWh an elektrischer Energie und 1.611 GWh an Wärme produziert. Der Großteil dieser Energie wird im Werk selbst verbraucht, der Rest wird an öffentliche Netze abgegeben. ^[5]

Tallöl hat einen Brennwert von 39,7 MJ/kg. ^[12] Im Vergleich dazu liegen die Brennwerte von Pflanzenölen bei ~ 37 MJ/kg ^[22] und bei Heizöl extra leicht bei mindestens 45,4 MJ/kg. ^[23] Somit kann Tallöl mit Hilfe der Technologien verbrannt werden, die bereits bei der Verbrennung von Heizöl zur Anwendung kommen. Beachtet werden müssen aber die höhere Viskosität von Tallöl sowie der relativ hohe Schwefelgehalt. Bei der Verbrennung von schwefelhaltigem Material entsteht SO_2 , das in der Atmosphäre in Anwesenheit von Wasser über mehrere Schritte zu Schwefelsäure (H_2SO_4) reagiert. Dadurch sinkt der pH-Wert von Niederschlagswasser (saurer Regen), was weitreichende Folgen haben kann, wie zum Beispiel höhere Löslichkeit bestimmter Metalle aus Mineralen und Gesteinen. Meist wird daher in Anlagen zur Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen eine

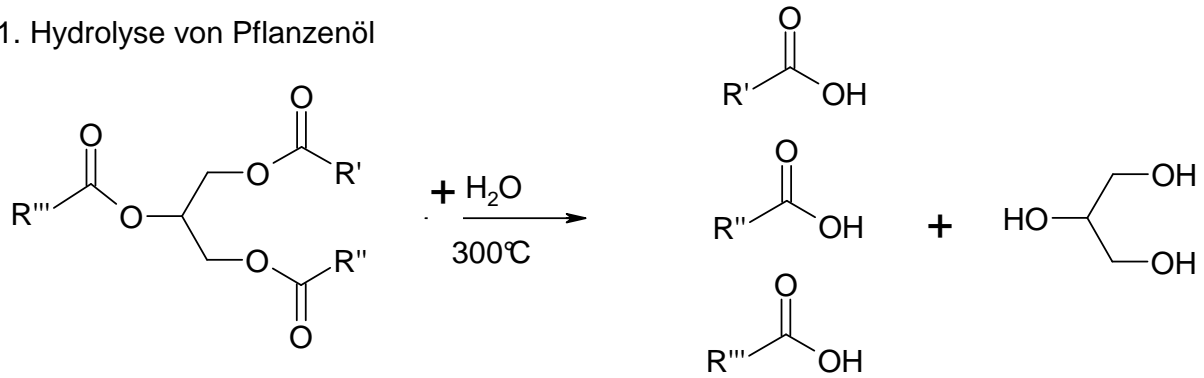
Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) nachgeschaltet. Dafür am häufigsten eingesetzt wird ein Verfahren, wo das Rauchgas durch einen Wäscher geleitet und dort mit fein verteilter Kalk-Suspension in Kontakt gebracht wird. SO_2 reagiert dabei in diesem basischen Milieu zu Gips (CaSO_4), der zur Zementproduktion weiterverwendet werden kann. ^[23]

3.4. Stand der Technik

3.4.1. Decarboxylierung und Hydrierung von Pflanzenölen und Modellverbindungen

Die Hydrierung von Pflanzenölen zu Treibstoffen ist mittlerweile sehr gut erforscht. Dabei werden sowohl Batch- als auch kontinuierliche Reaktoren verwendet. Ein Beispiel ist die Batch-Hydrierung von Roh-Palmöl mit Raney-Nickel unter Wasserstoffatmosphäre (90 bar) bei 360°C , die die Triglyceride im Palmöl innerhalb von 5 h vollständig in Alkane überführt. Die Ausbeute beträgt durch auftretende Cracking-Reaktionen und dem Verlust des Glycerin-Grundgerüsts der Triglyceride jedoch nur maximal 60 %. ^[24] In dieser Reaktion wird das Glycerin in flüchtige C_3 -Verbindungen überführt. Eine Vorgehensweise, die Glycerin vor der Reaktion kontrolliert entfernt (und es so anderweitig verwertet werden kann), ist die Hydrolyse der Triglyceride vor der Hydrierung. So wird Raps-Öl in einem kontinuierlichen Reaktor bei 300°C mit H_2O hydrolysiert, die wässrige Phase abgetrennt und nur die Fettsäuren in einem kontinuierlichen Reaktor am Katalysator Pd/C bei 300°C in 5 h zu Alkanen bzw. Alkenen decarboxyliert (siehe Abbildung 7). Die Umsatzrate beträgt 90 %. Wahlweise kann im Reaktor statt Inert-Gas auch Wasserstoff zudosiert werden, um zusätzlich die Doppelbindungen zu hydrieren und den Katalysator vor Verkokung zu schützen. ^[25] Dieses Verfahren ist relativ preiswert durchzuführen, da nur H_2O als Reagenz benötigt wird, jedoch geht durch Decarboxylierung pro Molekül ein C-Atom der Fettsäure verloren.

1. Hydrolyse von Pflanzenöl



2. Decarboxylierung der Fettsäuren unter Inert-Gas

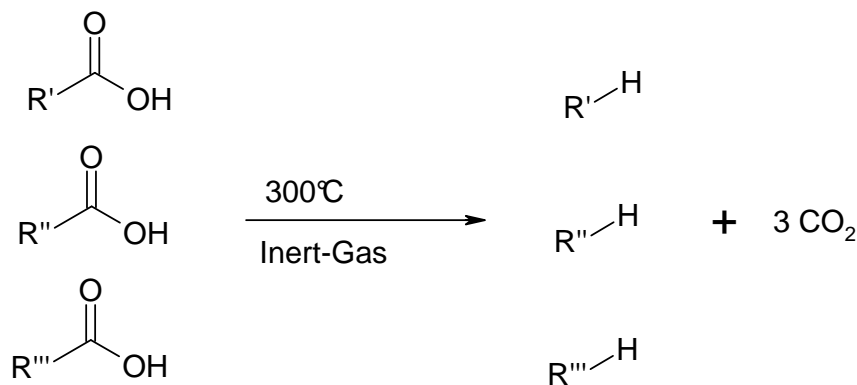


Abbildung 7: Hydrolyse von Pflanzenöl (1.) mit anschließender Decarboxylierung zur Herstellung von Alkanen/Alkenen (2.). R', R'' und R''' sind üblicherweise Fettsäurereste mit einer Länge von hauptsächlich 16, 18 oder 20 Kohlenstoff-Atomen und 0-3 Doppelbindungen. Die Doppelbindungen bleiben bei diesen Reaktionen erhalten. ^[25]

Die relativ günstige Variante der Decarboxylierung wird auch mit Hydrotalcit (Mg/Al-Oxid) als Katalysator auf die Modellverbindung Ölsäure angewandt. Die Umsatzrate beträgt 80 % bei einer Reaktionstemperatur von 400°C für 3 h. Ebenso wird Jatropha Öl durch einen Cer-dotierten NiMo Katalysator mit einer Umsatzrate von 89 % und einer Ausbeute von 80 % in Alkane überführt. Die verwendeten Reaktionsparameter sind 35 bar H₂, 370°C und eine Raumgeschwindigkeit von 0,9 h⁻¹ in einem kontinuierlichen Reaktor. ^[26]

Eine umfangreiche Arbeit untersucht die Umwandlung von Tristearin und Stearinsäure mittels Ni/C und Pd/C als Katalysator in unterschiedlichen Atmosphären und bei unterschiedlichen Temperaturen und findet, dass bereits rein thermisch 5 % Umsatz bei 40 bar H₂, 6 h und 360°C stattfindet. Stearinsäure wird zu > 99 % mit Pd/C in einer 10 % H₂/90 % N₂-Atmosphäre zu Alkanen umgesetzt und ebenso kann für Tristearin ein Umsatz > 99 % erzielt werden, jedoch mit Ni/C in reiner H₂-Atmosphäre (40 bar, 6 h, 360°C). ^[27]

3.4.2. Hydrierung von Tallöl

Zur Umwandlung von Tallöl in Grundchemikalien oder Treibstoffe sind einige Versuche beschrieben, die jedoch meist zuvor eine relativ energieaufwändige Fraktionierung durch Vakuumdestillation zu Fettsäuren und Harzsäuren nötig machen.

Die Untersuchung der Desoxygenierung der Tallöl-Fettsäuren (enthalten noch 3 % Harzsäuren und Sterole), gelöst in Dodecan, mit Pd/C 1 % in einer Atmosphäre von 17 bar H₂ bei 350°C lieferte das beste Ergebnis mit 59 % Umsatz zu Alkanen. Der Schwefelgehalt der Fettsäurefraktion wird nur als „sehr gering“ beschrieben. ^[28]

Ein anderer Ansatz wird durch Hydrierung und Veresterung in Methanol mit einem Cu-Katalysator versucht. Die Reaktionsbedingungen sind 180°C für 2 h bei einem H₂-Ladedruck von 20 bar (30-32 bar bei 180°C). So wird ein Umsatz von 90 % zu Fettsäuremethylestern und einer Abnahme der Iodzahl um ~ 70 % (zeigt eine Hydrierung von ~ 70 % der Doppelbindungen) in einer einstufigen und 95 % Umsatz und ~ 85 % Iodzahl-Reduktion beim 2-stufigen Versuch. ^[29] Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Anwendung sehr moderater Reaktionsbedingungen und damit niedrigerer Energieeinsatz. Jedoch wären vollständig hydrierte Alkane als Treibstoff vorzuziehen (bessere Lagerungsstabilität, bessere Kälteeigenschaften, höhere Energiedichte). Eine ähnliche Druckveresterung, jedoch ohne Katalysator, Wasserstoff und damit ohne Hydrierung ergibt maximal 85 % Fettsäuremethylester bei 340°C. ^[30]

Ebenso wurden bereits Versuche mit der Harzsäurefraktion von Tallöl durchgeführt, um Treibstoffe zu erzeugen. Diese Fraktion enthält etwa 85 % Harzsäuren, 3 % Fettsäuren und 5 % unverseifbare Anteile. Mittels NiMo und CoMo (jeweils in sulfidierter Form) als Katalysator konnten bei 150 bar H₂-Ladedruck, 350°C und 4 h der höchste Hydrierungsgrad festgestellt werden. Jedoch werden die Produkte nur auf ihre Siedepunktverläufe analysiert. Der Schwefelgehalt wird mit < 500 mg/kg im Produkt nicht ausreichend genau bestimmt, um eine Aussage zur Eignung als Treibstoff-Beimischung zu treffen. ^[31]

Weitere Experimente nutzen Abietinsäure, als Modellverbindung für Harzsäuren allgemein, als Edukt zur Umwandlung in gesättigte Kohlenwasserstoffe und ergeben hauptsächlich Dehydroabietinsäure (Harzsäure mit aromatischem Ring), sowie Tetrahydroabietinsäure (eine gesättigte Harzsäure), wenn die Reaktion mit Pd/C in Toluol, bei 30 bar und 200°C durchgeführt wird. Verwendet man Ru/C in einer Argon-Atmosphäre mit 2 bar bei 300°C findet katalytische Decarboxylierung mit 100 % Umsatz nach 22 h Reaktion statt, wobei die Säuregruppe der Harzsäure als CO₂ abgespalten wird und ungesättigte Ringsysteme mit dem Grundgerüst der Harzsäure übrig bleiben. Innerhalb dieser Versuche wurde auch eine Mischung aus Ölsäure und Abietinsäure zur Hydrierung verwendet. Ölsäure wird dabei hydriert, Abietinsäure aber nicht (Pd/C 5 %, 24 h, 250°C, 40 bar H₂). Schlussendlich kann aber gezeigt werden, dass auch Decarboxylierung und Hydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre zugleich ablaufen können, wenn die Temperatur hoch genug ist (300°C, 20 bar H₂, 24 h), um gesättigte Kohlenwasserstoff-Ringsysteme aus Abietinsäure (vor allem Norabietan) zu erhalten. ^[32]

Auch Versuche zum Einsatz von Roh-Tallöl direkt wurden bereits durchgeführt. Eine Möglichkeit ist dabei das Vermischen des Roh-Tallöls mit „Straight-run atmospheric gas oil“, also einem Zwischenprodukt aus der Rohöl-Destillation. Dieses „Straight-run atmospheric gas oil“ enthält selbst noch etwa 9500 mg/kg Schwefel, wird mit 20 Vol% Roh-Tallöl (1600 mg/kg Schwefel) versetzt und anschließend in einem kontinuierlichen Reaktor bei 380°C, 55 bar H₂, mit den Katalysatoren NiMo und NiW zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute an flüssiger Fraktion ist ~ 95 %, aber es konnte kein Schwefelgehalt < 10 mg/kg im Produkt erreicht werden (bester Katalysator mit 40 mg/kg). Dieses Verfahren zielt darauf ab, dass keine zusätzliche Infrastruktur zur Verarbeitung von Roh-Tallöl nötig ist, sondern stattdessen bereits vorhandene Anlagen zur Verarbeitung von Erdöl verwendet werden.^[33]

In einer Pilotanlage wurden Tallöl-Fettsäuren und auch destilliertes Tallöl (73 % Fettsäuren, 23 % Harzsäuren) unter Verwendung von NiMo (in sulfidierter Form), bei 50,5 bar H₂ und 360°C hydrodesoxygeniert. Das Produktgemisch besteht bei Verwendung der Fettsäuren hauptsächlich aus Octadecan und Heptadecan, beim destillierten Tallöl als Rohstoff sind außerdem tricyclische Kohlenwasserstoffe enthalten. Weiters wurden diese Produkte Steam-Cracking bei 820-850°C unterzogen, um Alkene im Bereich C₂-C₄ (Ausbeute ~50 %) zu produzieren, die als „grüne Rohstoffe“ für die chemische Industrie dienen können.^[34]

3.4.3. Industrielle Anlagen zur Tallölhydrierung

Die erste Anlage, die Treibstoff aus Tallöl herstellt, die SunPine AB in Haraholmen, Schweden, ist seit 2010 in Betrieb.^[35] Im verwendeten Prozess wird das Roh-Tallöl zuerst im Vakuum destilliert, um die Fettsäuren von den Harzsäuren zu trennen. Die Harzsäurefraktion wird thermisch verwertet, oder Harzsäuren und enthaltenes β -Sitosterol stofflich verwertet. Die Fettsäurefraktion wird mit Methanol und Schwefelsäure als Katalysator verestert und die produzierten Fettsäuremethylester durch Vakuumdestillation gereinigt. Diese Fettsäuremethylester werden in die Erdölraffinerie Göteborg transferiert. Dort wird der sogenannte „Taldiesel“ zusammen mit fossilen Rohstoffen weiter zu einem Treibstoff verarbeitet, der „ACP Evolution Diesel“ genannt wird. Im Zuge der Behandlung im letzten Schritt wird auch die Entschwefelung sowie die Desoxygenierung und Hydrierung zu Alkanen durchgeführt. Dadurch werden die Kälteeigenschaften des Treibstoffes stark verbessert.^[11]

Die theoretische Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-Tallöl für diesen Prozess liegt hierbei nur bei maximal 55 %, da nur die Fettsäurefraktion des Tallöls genutzt wird. Dieser Prozess scheint außerdem energetisch sehr ineffizient zu sein, da das Tallöl destilliert, dann verestert und wieder destilliert wird und anschließend den Verarbeitungsprozess des fossilen Diesels mitdurchläuft. Außerdem muss das Tallöl zuerst nach Haraholmen und danach der Roh-Taldiesel nach Göteborg (> 1200 km!) transportiert werden.

Eine weitere Anlage zur Produktion von Treibstoff aus Tallöl wurde von UPM in Lappeenranta, Finnland, gebaut und ging im Jänner 2015 in Betrieb. Pro Jahr sollen dort 100.000 t Treibstoff aus Roh-Tallöl erzeugt werden. Im ersten Prozessschritt wird das Roh-Tallöl aufbereitet und Wasser und Salze entfernt. Anschließend folgen ein

Hydrierungsreaktor, wo das Tallöl hydriert wird und eine Destillation zum Abtrennen einer definierten Diesel Fraktion. Nebenprodukte sind angeblich nur H₂S und Wasser. Der produzierte Treibstoff wird „UPM BioVerno“ genannt. ^[36] Aus der entsprechenden Patentschrift ist zu entnehmen, dass zur Hydrierung NiMo und CoMo-Katalysatoren sowie Mischungen davon in einem kontinuierlichen Mehrbettreaktor verwendet werden. Außerdem muss abgeschiedenes H₂S rückgeführt werden, damit im Reaktionsgemisch mindestens 100-200 mg/kg Schwefel vorliegen. Das ist nötig, damit NiMo/CoMo-Katalysatoren sulfidisiert und damit in aktiver Form vorliegen. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 330-430°C. Anschließend folgt noch ein Reaktor mit dem Katalysator NiW, der alle restlichen Heteroatome (O, N, S) aus dem Treibstoff entfernt, sowie die n-Alkane zu verzweigten Alkanen isomerisiert. ^[37]

Einen sehr ähnlichen Prozess hat das Unternehmen UOP LLC, USA, einem Hersteller für Katalysatoren, patentiert. In diesem Prozess werden Ni oder NiMo als Katalysatoren in einem kontinuierlichen Reaktor bei Temperaturen von 200-400°C für die Hydrierung und in einem folgenden Katalysatorbett Ni oder NiMo für die Decarbonylierung/Decarboxylierung/Hydrodeoxygenierung bei 288-345°C vorgeschlagen. Auch hier folgt eine Isomerisierung mit Pt oder Pd-Katalysatoren. In diesem Prozess wird außerdem auch ein Teil der Produkte in den Reaktor rückgeführt, um die Katalysatorbetten zu kühlen, da alle Reaktionen exotherm sind und die Katalysatoren sich sonst zu hoch erhitzen. ^[38]

3.5. Anforderungen an das Produkt

Das hergestellte Produktgemisch sollte möglichst der Norm EN 590 für Dieselkraftstoffe entsprechen. Besonders beachtet werden sollte dabei der Schwefelgehalt, dessen Grenzwert seit 2009 mit maximal 10 mg/kg festgelegt ist. Das Hydrierungsprodukt sollte möglichst nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, womit eine sehr hohe Energiedichte erreicht wird, sowie jedes Mischungsverhältnis mit fossilem Diesel in den Verkauf gebracht werden darf (im Gegensatz zu beigemischten Fettsäuremethylestern (Biodiesel), deren Gehalt laut EN 590 bei maximal 7 % (V/V) liegen darf). Ebenso sollte der Wassergehalt unter 200 mg/kg liegen. ^[14]

Es sollten möglichst alle im Rohstoff enthaltenen Säuregruppen entfernt werden, da diese Metallteile angreifen. Als einfachen Richtwert kann man auch die in der EN 14214, der Norm für Biodiesel, festgelegte maximale „Säurezahl“ von max. 0,5 mg KOH/g Kraftstoff heranziehen. Ebenso sollen die Doppelbindungen des Rohstoffs hydriert werden, da diese die Alterungsstabilität negativ beeinflussen. Eine Maßzahl für die enthaltene Anzahl an ungesättigten Bindungen ist die ebenfalls in der Biodiesel-Norm enthaltene Iodzahl von maximal 120 g Iod/100 g Treibstoff. ^[15]

Ebenso einzuhalten sind die Kälteeigenschaften Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP, Cold Filter Plugging Point) und Cloud Point je nach Jahreszeit und geplantem Einsatzort des Treibstoffs. ^[14] Diese Eigenschaften können zum Teil durch Cracking von zu großen Anteilen hochsiedender Komponenten und/oder durch Isomerisierung von n-Alkanen im Treibstoffgemisch verbessert werden.

3.6. Reaktionen und Katalysatoren

Wird Tallöl zusammen mit Wasserstoff unter hohem Druck und Metallkatalysatoren erhitzt, treten folgende Reaktionen auf:

- Hydrierung von Doppelbindungen und aromatischen Ringen
- Hydrodesoxygenierung
- Hydrodesulfurierung
- Hydrodenitrifizierung
- Decarbonylierung
- Decarboxylierung
- Hydrocracking

Diese Reaktionen treten nebeneinander im selben Temperaturbereich und mit denselben Katalysatoren auf und liefern zum Teil unterschiedliche Produkte. Durch die Wahl der Reaktionsparameter und des Katalysators können jedoch bestimmte Reaktionen bevorzugt ablaufen. ^[39]

3.6.1. Hydrierung von ungesättigten Verbindungen

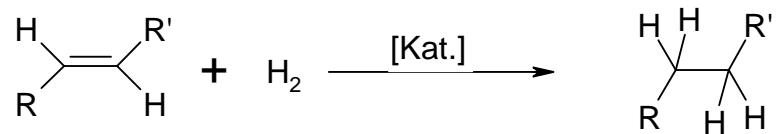


Abbildung 8: Reaktionsgleichung der Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Die Hydrierung von C=C-Bindungen durch Wasserstoff (Abbildung 8) ist eine exotherme Additionsreaktion. Pro Doppelbindung werden dabei je nach deren Substituenten und deren relativer Konfiguration rund -125 kJ/mol an Energie frei. Um die Aktivierungsenergie und damit die nötige Reaktionstemperatur zu senken, werden vor allem Metallkatalysatoren (Pt, Pd, Cu, Fe, Co, Raney-Ni) verwendet. Dadurch werden Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche dieses heterogenen Katalysators aktiviert. ^[40]

Technische Hydrierungen werden mit möglichst billigen Katalysatoren (Fe, Co, Cu) durchgeführt, deren Aktivität aber unter der der Platinmetalle liegt. Daher sind in der Praxis Temperaturen von 200-300°C und sehr hohe Drücke nötig. ^[41]

Die Hydrierung von aromatischen Ringen benötigt durch die Resonanzstabilisierung dieser Gruppen höhere Aktivierungsenergien und Wasserstoff-Drücke, als man von 3 konjugierten Doppelbindungen erwarten würde. Ist aber die erste Doppelbindung eines aromatischen Systems hydriert, reagieren die verbleibenden bei diesen Bedingungen sehr leicht und es können keine Zwischenprodukte isoliert werden. ^[42]

3.6.2. Hydrodesoxygenierung, Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrifizierung

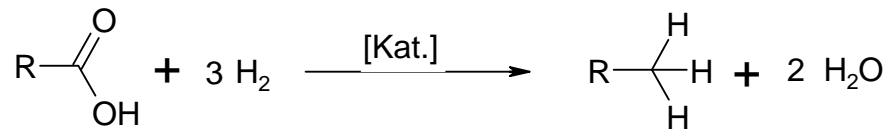


Abbildung 9: Reaktionsgleichung der Hydrodesoxygenierung.

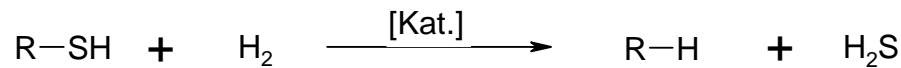


Abbildung 10: Reaktionsgleichung der Hydrodesulfurierung.

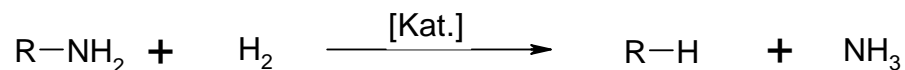


Abbildung 11: Reaktionsgleichung der Hydrodenitrifizierung.

Die Hydrodesoxygenierung (Abbildung 9) ist die favorisierte Reaktion bei der Umwandlung von erneuerbaren Rohstoffen, die oft sehr sauerstoffreich sind. Dadurch ist es möglich aus Fettsäuren Alkane herzustellen, wobei aber im Vergleich zur Decarbonylierung und Decarboxylierung kein Kohlenstoffatom verloren geht, und dadurch eine höhere Ausbeute erzielt werden kann. In gleicher Weise können auch andere Heteroatome wie Schwefel als H_2S (Abbildung 10) und Stickstoff als NH_3 (Abbildung 11) entfernt werden. Sehr geeignete Katalysatoren sind Nickel-Molybdän (NiMo) oder Cobalt-Molybdän (CoMo) auf Al_2O_3 .^[43] Die Reaktion ist exotherm und die frei werdende Energie ist -62 kJ/mol für die Hydrodesoxygenierung von Phenol zu Benzen und Wasser.^[39] NiMo- und CoMo-Katalysatoren werden durch Schwefel nicht vergiftet, sondern benötigen sogar bestimmte Mengen an Schwefel im Rohstoff, um die Aktivität zu bewahren.^[37] In Batch-Experimenten werden diese Katalysatoren vor der Verwendung sulfidisiert.^[33]

3.6.3. Decarbonylierung

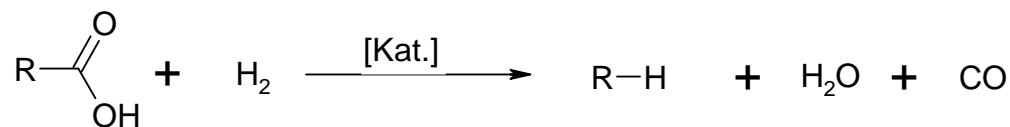


Abbildung 12: Reaktionsgleichung der Decarbonylierung.

Die Decarbonylierung (Abbildung 12) liefert ebenso Alkane aus Fettsäuren, jedoch geht dabei ein Kohlenstoffatom als CO verloren. Stearinsäure als Ausgangssubstanz würde Heptadecan als Reaktionsprodukt liefern. Diese Reaktion ist ebenso exotherm und wird durch dieselben Katalysatoren wie die Hydrodesoxygenierung katalysiert (Pd, Pt, NiMo, CoMo). Die Umsetzung von Heptansäure mit Wasserstoff und Pd/C als Katalysator zeigt, dass bei 300°C die Decarbonylierung die vorherrschende Reaktion gegenüber Hydrodesoxygenierung und Decarboxylierung ist.^[44]

3.6.4. Decarboxylierung

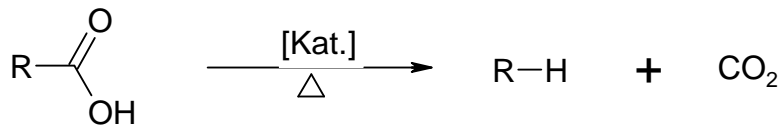


Abbildung 13: Reaktionsgleichung der Decarboxylierung.

Die Decarboxylierung von Fettsäuren (Abbildung 13) ergibt ebenso Alkane, benötigt aber im Gegensatz zu Hydrodesoxygenierung und Decarbonylierung keinen Wasserstoff, was diese Reaktion trotz des Verlustes eines Kohlenstoffatoms aus dem Edukt, zu einer wirtschaftlich interessanten Alternative machen könnte. Die Reaktion erfolgt mit heterogenen Metallkatalysatoren (Pd, Pt, Ni) bei Temperaturen ab 250°C. ^[45]

3.6.5. Cracking

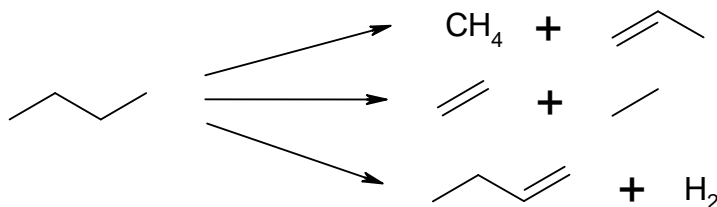


Abbildung 14: Reaktionsgleichung für die Cracking-Reaktion am Beispiel von Butan als Edukt.

Die Cracking-Reaktion (Abbildung 14) überführt große Moleküle in kleinere Bruchstücke und wird in der Petrochemie zur Gewinnung von Benzin aus schwerflüchtigen Fraktionen eingesetzt. Das thermische Cracking passiert bei etwa 400-500°C und verläuft über einen radikalischen Mechanismus, wobei auch Dehydrierung zu ungesättigten Verbindungen auftreten kann. Wird das Cracking in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, spricht man von Hydrocracking. Diese Reaktion liefert durch den Wasserstoffüberschuss gesättigte Kohlenwasserstoffe und entfernt auch Schwefelverbindungen. ^[41] In der vorliegenden Problemstellung ist das Cracking von Hydrierungsprodukten der Harzsäuren zum Teil erwünscht, um den Siedebereich des Produktgemisches zu senken. Hauptsächlich entstehen jedoch gasförmige Crackprodukte, die die Ausbeute bei der Treibstoffproduktion verringern.

3.6.6. Isomerisierung von Alkanen

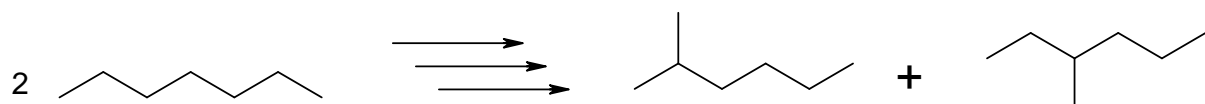


Abbildung 15: Reaktionsgleichung der Isomerisierung von Alkanen. Je nach verwendetem Katalysator entstehen Produkte, die an unterschiedlichen Stellen substituiert sind. ^[46]

Die Isomerisierung von Alkanen (Abbildung 15) wird in der Petrochemie zur Verbesserung von Treibstoffeigenschaften schon lange verwendet. Diese Reaktion wandelt unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren (zumeist Pt auf Zeolith) unverzweigte,

gesättigte Kohlenwasserstoffketten in verzweigte Alkane um. Im Fall von Benzin ist das wünschenswert, da verzweigte Alkane eine höhere Klopfestigkeit aufweisen als geradkettige. Eine Maßzahl dafür ist die Research Oktan-Zahl (ROZ), die für n-Hexan 61,7 und für daraus durch Isomerisierung erzeugtes 2,3-Dimethylbutan 103,6 beträgt. ^[46]

Für Dieselkraftstoff wird die Cetanzahl als Maß für die Zündwilligkeit als Qualitätskriterium herangezogen. Dieselkraftstoffe sollen möglichst zündwillig sein, das heißt, eine hohe Cetanzahl aufweisen. Die Zündwilligkeit ist allgemein bei n-Alkanen höher als bei verzweigten Alkanen. Zum Beispiel ist die Cetanzahl von n-Hexadecan 100 und von daraus durch Isomerisierung herstellbarem Heptamethylnonan nur 15. ^[47] Damit verschlechtert die Isomerisierung die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen, aber dafür werden die Kälteeigenschaften durch höhere Gehalte an verzweigten Alkanen verbessert, da sich Cloud Point und Pour Point erniedrigen. Das ist darauf zurückzuführen, dass unverzweigte Ketten sich relativ gut zu einem Gitter aneinanderlagern können und sich gut Kristalle – und damit Feststoffe bilden. Enthalten die Ketten Verzweigungen wird dieses Verhalten unterdrückt und die Kristallisation erfolgt erst bei tieferen Temperaturen. Daher muss beim Produkt des Isomerisierungsprozesses zur Verwendung als Dieselkraftstoff ein Kompromiss zwischen Cetanzahl und Kälteeigenschaften eingegangen werden.

Die Isomerisierungsreaktion wird bei relativ moderaten Temperaturen von etwa 250°C durchgeführt, um Cracking zu unterbinden. Außerdem wird ein moderater Wasserstoffdruck von ~ 15 bar angelegt, um eine Verkokung des Katalysators zu verhindern. ^[46]

3.6.7. Reaktionen im Vergleich

Beurteilt man die Eigenschaften der möglichen Reaktionen nach dem Le Chatelier-Prinzip, lassen sich davon Reaktionsbedingungen ableiten, die eine möglichst hohe Ausbeute ohne Verlust von C-Atomen aus dem Rohstoff ermöglichen.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionen hängt von der Stoffmenge der Gase links und rechts der Reaktionsgleichung ab. Vereinfacht kann man annehmen, dass bei den herrschenden Temperaturen von ~ 400°C alle Stoffe gasförmig sind bzw. sich im überkritischen Zustand befinden. Ist die Summe der Stoffmengen der gasförmigen Edukte größer als die Summe der Stoffmengen der gasförmigen Produkte, wird die Reaktion durch Anlegen eines hohen Druckes begünstigt. Das ist bei der Hydrierung ($2 \text{ mol Gas} \rightarrow 1 \text{ mol Gas}$) und der Hydrodesoxygenierung ($4 \text{ mol Gas} \rightarrow 3 \text{ mol Gas}$) der Fall. Druckunabhängig sind die Hydrodesulfurierung und die Hydrodenitrifizierung, da die Stoffmengen der gasförmigen Edukte und Produkte gleich sind. Decarbonylierung ($2 \text{ mol Gas} \rightarrow 3 \text{ mol Gas}$) und Decarboxylierung ($1 \text{ mol Gas} \rightarrow 2 \text{ mol Gas}$) hingegen laufen bevorzugt bei geringeren Drücken ab.

Alle angeführten Reaktionen sind exotherm, daher sollte die Reaktionstemperatur nicht höher sein, als zur Aktivierung nötig ist, da sonst Katalysatoren sintern und die Aktivität verlieren. ^[44] Außerdem treten bei höheren Temperaturen vermehrt ausbeutevermindernde Cracking-Reaktionen auf. Daher scheint es auch sinnvoll in kontinuierlichen Reaktoren

Produkt in den Rohstoffstrom rückzuführen, um die entstehende Reaktionswärme abzuführen, wie im Patent von UOP LLC vorgeschlagen. ^[38]

Ein weiterer Faktor, der die Lage des Gleichgewichts von Reaktionen zugunsten der Produktseite verschiebt, ist ein Überschuss an Reagenz, im vorliegenden Fall die Zugabe von Wasserstoff.

Diese theoretischen Überlegungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst und lassen eine Eingrenzung der Reaktionsbedingungen für folgende Experimente zu. Der Ladedruck an Wasserstoff sollte möglichst hoch sein. Einerseits wird dadurch ein Überschuss an Reagenz eingebracht und andererseits werden durch hohe Drücke Hydrierung und Hydrodesoxygenierung bevorzugt. Die Reaktions-Temperatur sollte zwischen 300 und 400°C liegen. Um 300°C werden die gewünschten Reaktionen relativ langsam ablaufen, um 400°C setzt aber verstärkt die Cracking-Reaktion ein, die die Ausbeute verringert.

Tabelle 5: Zusammenfassung der theoretischen Überlegungen zur Umsetzung von Tallöl mit Wasserstoff an Metallkatalysatoren nach dem Le Chatelier-Prinzip. Die aufgelisteten Reaktionstemperaturen sind Mittelwerte aus allen Daten der verwendeten Literatur.

Reaktion	optimale Temperatur	optimaler Druck
Hydrierung	> 150°C	möglichst hoch
Hydrodesoxygenierung	> 300°C	möglichst hoch
Hydrodesulfurierung	> 320°C	unabhängig
Hydrodenitrifizierung	> 370°C	unabhängig
Decarbonylierung	> 300°C	möglichst niedrig
Decarboxylierung	> 250°C	möglichst niedrig
Cracking	> 400°C	möglichst niedrig

4. Experimenteller Teil

4.1. Materialien

4.1.1. Chemikalien

- Aceton (techn.), Brenntag CEE (Germany).
- Bortrifluorid in Methanol (20 % $\text{BF}_3\text{-MeOH}$) (z. S.), Fluka (USA).
- Chloroform (CHCl_3) (99.4 %), VWR(USA).
- Diethylether (techn.), Institut für Chemie, Universität Graz (Austria).
- Ethanol (EtOH) (technical grade; 96 %), Brenntag CEE (Germany).
- Ethanolische Lösung von Kaliumhydroxid (KOH/EtOH) (0,1 M), Institut für Chemie, Universität Graz (Austria).
- Hydranal, Merck (Germany).
- Methanol (MeOH) (HPLC grade), Sigma-Aldrich (USA).
- Methanol (MeOH) (technical grade), VWR (USA).
- Methylheptadecanoat (C17:0 ME) ($\geq 99\%$), Sigma-Aldrich (USA).
- Methylorange, Merck (Germany).
- n-Hexan (technical and HPLC grade), Roth (Germany).
- n-Heptan (HPLC grade), Carl Roth (Germany).
- N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoracetamide (MSTFA) (97 %), Roth (Germany).
- Kaliumhydroxid (KOH, p.a.), Fisher (Switzerland).
- Platin auf Aktivkohle (Pd/C 5w%, unreduziert), Acros Organics (USA).
- Petrolether, Brenntag CEE (Germany).
- Pyridin ($> 99\%$), VWR (USA).
- Phenolphthalein, Sigma-Aldrich (USA).
- Raney-Nickel (slurry in H_2O), Aldrich Chemistry (USA).
- Schwefelsäure (H_2SO_4) (konz.), Carl Roth (Germany).
- Natriumsulfat (Na_2SO_4), Roth (Germany).
- Natriumchlorid (NaCl), Institut für Chemie, Universität Graz (Austria).
- Tetrahydrofuran (THF) (HPLC grade), VWR (USA).
- FeSO_4 Monohydrat (p.A.), Merck (Germany).
- Fe Pulver ($> 99\%$), Aldrich Chemistry (USA).
- FeCl_3 Hexahydrat (p.A.), Merck (Germany).
- NiMo „C8“, hergestellt durch Alexander Studentschnig laut Kapitel 4.4.2.
- NiMo „C9“, hergestellt durch Alexander Studentschnig laut Kapitel 4.4.2.

4.1.2. Geräte

- GC-MS: HP 6890 Series GC System mit DB-5ms Säule (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Agilent 7683 Series Autosampler, HP 7689 Series Injector und HP 5973 MSD. Datenverarbeitung mit MSD ChemStation E.0200.493.
- GC-FID: Agilent Technologies 7890 GC System mit Flammenionisationsdetektor (FID), CTC Analytics Autosampler, Split-Injektor, J&W Scientific DB-WAX PEG Säule (20-260°C, 30 m x 0,25 mm x 0,15 µm). Datenverarbeitung mit ChemStation.
- HT-GC-MS: HP 6890 GC System mit HP 7693 Series Autosampler, Cool-on-column Injektor, Agilent Technologies DB-5HT Säule (60-400°C, 15 m x 0,32 mm x 0,1 µm) und HP 5974 MSD. Datenverarbeitung mit MSD ChemStation E.0200.493.
- HPLC: HP 1100 Series (Autosampler, Quaternary Pump, Column Thermostat); 3x 25 cm-Säulen: 1. PLgel 10µm 100 Å, 2. Phenogel 5 µm 500 Å, 3. PLgel 5 µm 100 Å, HP Interface 35900; Brechungsindex-Detektor K-2301 Knauer; Datenverarbeitung mit ChemStation.
- Magnet-Heizrührplatte Heidolph MR3001 K.
- Waagen: Sartorius 1219 MP, 1203 MP und BP3005.
- Vacuubrand Drehschieberölpumpe RZ2 mit Manometer VAP5.
- Büchi Rotavapor R-114 mit Wasserbad B-480 und Vacuubrand Membran-Vakuumpumpe CVC2.
- Mitsubishi Chemical Corporation TS-100 Total Schwefel/Stickstoff Analysator mit Schwefel-Detektor SD-100 und Stickstoff-Detektor ND-100, Automatic Boat Controller ABC-100, Vacuubrand Membran-Vakuumpumpe.
- Parr Instruments Company Series 4570 Hochdruck-/Hochtemperatur Reaktor (max. 350 bar bei 500°C) mit 500 mL Reaktionsgefäß und 4848B Reaktor-Controller.

4.2. Analytische Methoden

4.2.1. DGF-Einheitsmethoden

Zur Analyse wichtiger Parameter des Rohstoffs sowie der erhaltenen Reaktions-Produkte wurden hauptsächlich Norm-Methoden der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF) verwendet (Tabelle 6). Für manche Bestimmungen mussten bestehende Methoden adaptiert bzw. neu entwickelt werden.

Tabelle 6: Auflistung der verwendeten DGF-Einheitsmethoden.

Parameter	DGF-Einheitsmethode
Neutralisationszahl (NZ)	C-V 2 (06)
Wassergehalt	C-III 13a (97)
Unverseifbare Anteile	C-III 1a (77)
Aschegehalt (Oxidasche)	C-III 10 (97)
Mineralsäuregehalt	C-III 14 (97)

4.2.2. Bestimmung von FFA, Mono-, Di- und Triglyceriden mittels GPC

Um nachzuweisen, ob die Fettsäuren im Tallöl als freie Fettsäuren (FFA) oder als Acylglyceride vorliegen, wurde die folgende GPC-Methode (Gelpermeationschromatographie) verwendet. Zur Ermittlung der Retentionszeiten der einzelnen Substanzklassen wurden Standards laut Tabelle 7 vermessen.

Probenvorbereitung: 1 Tropfen Probe wird in 2 mL THF p.A. gelöst und mit einer Spatelspitze Natriumsulfat getrocknet. Nach etwa 30 min wird die Lösung in ein Vial filtriert.

Vorbereitung der Standards: ~ 15 mg der Reinsubstanz wird in ein Vial eingewogen und in 2 mL THF p.A. gelöst.

GPC-Methode: Fluss: 1 mL/min 100% THF, Injektionsvolumen: 50 µL, Säulentemperatur: 40°C; Säulen: 1.: PLgel 10 µm 100 Å, 2.: Phenogel 5 µm 500 Å, 3.: PLgel 5 µm 100 Å; Laufzeit = 30 min, Brechungsindex-Detektor (Knaur).

Tabelle 7: Verwendete Standards und deren Retentionszeiten in der Gelpermeationschromatographie.

Substanzklasse	Verwendeter Standard	Retentionszeit [min]
Triglyceride	Rapsöl	20,52
Diglyceride	1,3-Distearin	21,02
Monoglyceride	1-Monoolein	22,61
Freie Fettsäuren	Ölsäure	23,28
Fettsäuremethylester	Ölsäuremethylester	23,78
Harzsäuren	Abietinsäure	24,59

4.2.3. Bestimmung von FFA, Mono-, Di- und Triglyceriden mittels HT-GC-MS

Zusätzlich zur GPC-Analyse wird eine Hochtemperatur-GC-MS-Analyse (HT-GC-MS) mit Cool-on-Column-Injektion (COC) durchgeführt, um die höhere Trennleistung einer GC-Säule zu nutzen, um Sterole und Terpene besser abzutrennen.

Probenvorbereitung: 0,3 mg an Probe bzw. Standard werden in ein Vial eingewogen und mit 1 mL Hexan p.A. gelöst.

COC-HT-GC-MS-Methode: DB-5HT Säule (60-400°C, 15 m x 0,32 mm x 0,1 µm), Injektor: COC, Injektortemperatur = Ofentemperatur, Heliumfluss: 1 mL/min, Ofentemperaturprogramm: Start bei 50°C, ohne Haltezeit, auf 380°C mit 10°C/min, Transferlinientemperatur: 380°C.

4.2.4. Bestimmung der Inhaltsstoffe mittels GC-MS nach Derivatisierung mit MSTFA

Für die Analyse der Zusammensetzung des Rohstoffs und aller Reaktionsprodukte wird folgende GC-Methode verwendet. Die Trennleistung einer Standard-GC-Säule ist im Vergleich zur Hochtemperatur-Säule besser. Außerdem ist das Säulenbluten sehr viel geringer, was die Auswertung erleichtert. Dafür können aber durch die Temperaturlimits der

Säule hochsiedende Verbindungen (große, relativ polare Moleküle) nicht direkt analysiert werden. Daher wird zur Probenvorbereitung eine Silylierungsreaktion mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoacetamid (MSTFA) durchgeführt. Mit dieser Reaktion werden alle aciden Wasserstoffe in Molekülen zu Trimethylsilylethern bzw. Trimethylsilylethern substituiert (Abbildung 16). Diese Derivate sind in der Regel leichter flüchtig. Die Reaktion verläuft quantitativ bei Raumtemperatur und das Reaktionsgemisch kann direkt eingespritzt werden.

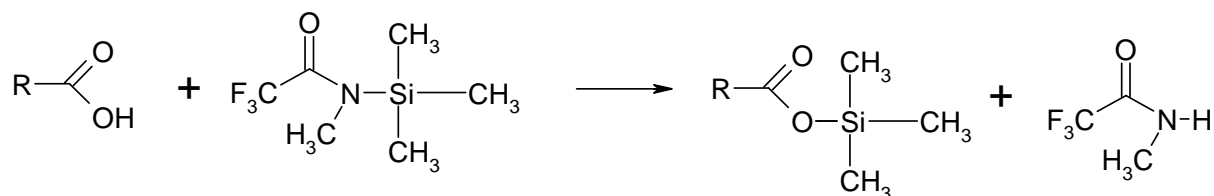


Abbildung 16: Reaktionsgleichung der Silylierung einer Carbonsäure.

Silylierung: Einwaage von 10-15 mg Probe in ein Vial. Lösen durch Zugabe von 0,8 mL Pyridin p.A. und 30 µL MSTFA. Das Gemisch wird homogenisiert und vor der gaschromatographischen Analyse für 1 h bei Raumtemperatur für die vollständige Reaktion stehen gelassen.

GC-MS-Methode: DB-5ms Säule (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), Injektortemperatur: 300°C; Solvent Delay: 4 min; Split 1:50; Heliumfluss: 1 mL/min; Ofentemperatur: 50°C für 1 min, mit 8°C/min auf 320°C, bei 320°C für 3 min in halten; Transferlinientemperatur: 300°C; MS im Scan-Modus m/z 33-500.

Der Solvent Delay kann für sehr leichtflüchtige Fraktionen oder Proben, die keine schwerflüchtigen Substanzen mehr enthalten und damit keine Silylierung mehr nötig ist auf 2 min reduziert werden (Lösungsmittel: Hexan). Dann sind enthaltene Alkane ab n-Heptan im Chromatogramm sichtbar. Ansonsten müssen 4 min verwendet werden, da der Überschuss am Silylierungsreagenz im MS ausgeblendet werden muss.

4.2.5. Identifikation von Substanzen mittels Massenspektren

Eine eindeutige Identifikation von Substanzen mittels GC-MS ist nur dann möglich, wenn nicht zwei oder mehrere Substanzen coeluierten, und damit zum Messzeitpunkt kein Reinstoff im MS vorliegt. Bei Überlagerung von 2 Substanzen kann man durch Kenntnis der beiden Retentionszeiten sowie der beiden Massenspektren aus anderen Messungen trotzdem Ergebnisse erhalten. Zur Auswertung werden die Massenspektrenbibliotheken WILEY 275 und NIST 08 verwendet, wodurch bereits sehr viele Verbindungen eindeutig identifiziert werden können.

Ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich, werden Fragmentierungsmuster und der Molekülpeak analysiert, der meist dem Molekulargewicht der analysierten Verbindung entspricht. Abietinsäure zeigt einen Molekülpeak bei m/z = 374 (inklusive Trimethylsilylgruppe). Wird diese Verbindung hydriert, steigt ihr Molekulargewicht und damit der sichtbare Molekülpeak. Dihydroabietinsäure (m/z = 376), sowie Tetrahydroabietinsäure (m/z = 378) können dadurch eindeutig zugeordnet werden, auch wenn diese in der Spektrenbibliothek

als Trimethylsilylester-Derivate nicht enthalten sind. Die Fragmentierungsmuster bzw. einzelne Fragmente sind außerdem charakteristisch für bestimmte Stoffgruppen.

Außerdem können alle Substanzen mit aciden H-Atomen leicht identifiziert werden, da diese bei der Derivatisierung reagieren und die Trimethylsilylether- bzw. Trimethylsilylestergruppe enthalten. Diese zeigt ein eindeutiges Fragment bei $m/z = 73$. Ebenso ist die Substanzklasse der Aromaten relativ leicht zu identifizieren, da diese immer Fragmente mit m/z 77 und 91 im Massenspektrum aufweisen. ^[48]

4.2.6. Siedepunktverlauf (SIMDIS)

Die Analyse des Siedeverlaufs der Hydrierungsprodukte erfolgt mit GC-FID laut EN 15199-1:2007-01.

Säule DB-HAT-SIMDIS, 5 m, 0,53 mm Innendurchmesser, 0,15 μm Schichtdicke, Methylsilicon, Firma Agilent Technologies. Ofenprogramm: 35°C für 5 min, mit 10°C/min auf 430°C. Injektortemperatur = Ofentemperatur. Injektionsvolumen = 1 μL , Cool-on-Column, Splitless. Trägergas: He, 19 mL/min, konstanter Fluss.

Proben-/Standardvorbereitung: Lösung von ~ 20 mg/mL in CS_2 ; 20 mg der Probe werden in ein 2 mL Vial eingewogen und mit 1 mL CS_2 gelöst.

Standards: n-Alkane von C_7 bis C_{40}

4.2.7. Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt der Rohstoffe und Proben wird laut EN ISO 20846 durchgeführt.

4.3. Hydrierungsversuche

Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Vorgehensweise zur Hydrierung von Roh-Tallöl (43% Fettsäuren, 45% Harzsäuren, 948 mg/kg Schwefel) wird wie im Folgenden beschrieben und bei allen Experimenten gleich durchgeführt.

- a) Mit Lösungsmittel: 20 g Roh-Tallöl werden mittels Becherglas direkt in das Stahl-Reaktionsgefäß des Hochdruckreaktors überführt. Die genaue Masse an Tallöl wird durch Differenzwägung des Becherglases ermittelt. Mittels Messzylinder werden 100 mL des gewählten Lösungsmittels zugegeben ($c_{\text{Tallöl}} = 200 \text{ g/L}$).
- b) Ohne Lösungsmittel: 50 g Roh-Tallöl werden direkt in den Glaseinsatz für das Stahlgefäß des Hochdruckreaktors eingewogen. Anschließend wird der Glaseinsatz in das Stahlgefäß eingesetzt.

Die Menge an Katalysator (immer 2,5 w% der Masse an Tallöl) wird mittels Wägeschiffchen in das Reaktionsgefäß überführt.

Die Dichtflächen des Stahl-Reaktionsgefäßes des Parr 4570 Reaktors werden dünn mit Siliconöl bestrichen, um die Verwendungsdauer der Graphitdichtungen zu verlängern, und

am Parr-Hochdruckreaktor laut den Herstellervorgaben montiert. Dazu werden die Verschlusschrauben kreuzweise mittels Drehmomentschlüssel angezogen. Um die Dichtung am gesamten Umfang gleichmäßig zu belasten, wird das Anzugsdrehmoment langsam in Schritten erhöht. Dazu werden alle Schrauben zuerst per Hand und anschließend mit einem Drehmoment von 2,1 kg·m angezogen. Danach wird das Drehmoment auf 3,5; 4,9 und schlussendlich auf 5,5 kg·m erhöht.

Um Sauerstoff und Wasserdampf aus dem Reaktor zu entfernen, wird je 3 Mal ein H₂-Druck von etwa 10 bar angelegt und bis fast auf Umgebungsdruck belüftet. Danach wird der gewünschte Wasserstoffladedruck bei Umgebungstemperatur (16-25°C) und aktivierter Rührung (immer 300 rpm) angelegt. Theoretisch ergibt sich dadurch ein Restsauerstoffgehalt von 2,1 mg/kg bei einem Ladedruck von 100 bar für die Reaktion (Verdünnung von 21 % Sauerstoff in der Luft um den Faktor 1:100.000). Anschließend wird die Heizung aktiviert (Proportional-Integral-Differential (PID) -Modus in der Reaktorsteuerung). Die Reaktionszeit läuft ab dem Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur (Abbildung 17). Nach Ablauf der Reaktionszeit wird mittels aktiver Wasserkühlung auf ~ 50°C gekühlt (On/Off-Modus in der Reaktorsteuerung für maximale Kühlleistung) und der Reaktor langsam belüftet und geöffnet. Dabei ist besonders auf in der Reaktion gebildetes H₂S zu achten, dass mittels Schlauch in das Freie bzw. in einen Abzug abzuleiten ist.

- Mit Lösungsmittel: Das Produktgemisch wird mittels Faltenfilter filtriert, um den Katalysator abzutrennen, und der Reaktionsbehälter und der Filter werden mit ~ 20 mL Lösungsmittel nachgespült, um möglichst wenig Produkt im Filter zu verlieren.
- Ohne Lösungsmittel: Das Produktgemisch wird mit Hexan techn. verdünnt und anschließend mittels Faltenfilter filtriert. Die Gefäße, sowie der Faltenfilter werden mit Hexan techn. nachgespült, um möglichst wenig Produkt zu verlieren.

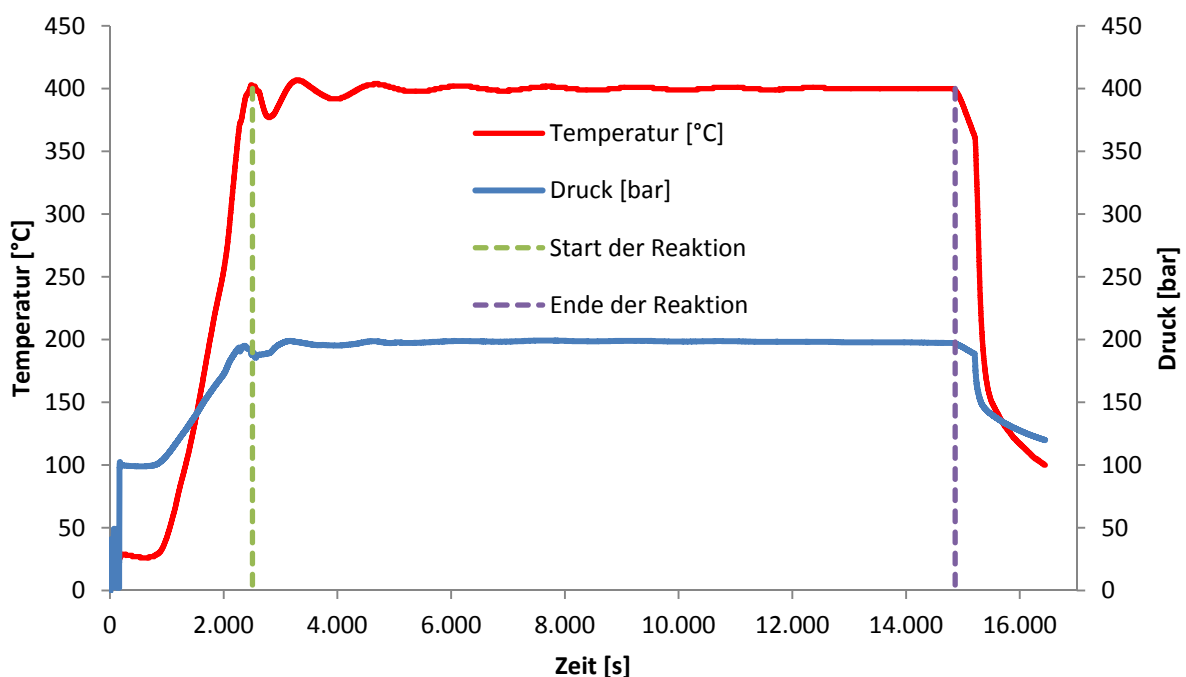


Abbildung 17: Typischer Verlauf von Temperatur und Druck während eines Hydrierungs-Experiments.

Der abfiltrierte Katalysator wird sortenrein getrennt und pyrophore Katalysatoren werden in einem Sammelgefäß unter Wasser gelagert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei max. 50°C und ~ 200 mbar abgezogen, um das Rohprodukt zu gewinnen.

Von jedem Rohprodukt werden die Zusammensetzung (mittels GC-MS nach Silylierung), der Wassergehalt, die Neutralisationszahl, der Schwefelgehalt sowie die Ausbeute bestimmt.

4.4. Katalysatorherstellung

4.4.1. Pd/C

Es wird ein gebrauchsfertiger, unreduzierter Palladiumkatalysator auf Aktivkohle von Acros Organics verwendet, wobei die Palladiumbeladung bei 5 w% liegt.

4.4.2. NiMo

Die verwendeten Nickel-Molybdän-Katalysatoren werden hergestellt, indem wässrige Lösungen von Nickelnitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) vermischt und nach Zugabe von Zeolith 1 h bei 90-100°C gerührt und anschließend eingedampft werden. Der Feststoff wird weitere 2 h im Trockenschrank bei 90°C getrocknet und anschließend für 6 h bei 400°C im Muffelofen calciniert. Die Mengen an Nickelnitrat und Ammoniumheptamolybdat sind so gewählt, dass 100 g gebrauchsfertiger Katalysator die gewünschten Metallgehalte vorliegen (siehe Tabelle 8). Die Katalysatoren werden vor der Verwendung nicht sulfidiert. Die beiden verwendeten NiMo-Katalysatoren wurden von Herrn Alexander Studentschnig zur Verfügung gestellt.

Tabelle 8: Verwendete NiMo-Katalysatoren und deren Metallgehalte sowie Mengen zur Herstellung von 100 g gebrauchsfertigem Katalysator nach der Calcinierung (hergestellt von Alexander Studentschnig).

interne Bezeichnung	Ni-Gehalt	Mo-Gehalt	m [g] $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	m [g] $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	m [g] Zeolith
NiMo „C8“	10 %	12 %	49,6	154,6	69,3
NiMo „C9“	10 %	14 %	49,6	180,3	66,3

4.4.3. Pt

Es werden 3 verschiedene Platin-Katalysatoren verwendet, die sich jeweils nur durch den verwendeten Zeolith unterscheiden. Es werden Hexachloroplatinsäure Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, als Lösung 8 w% in Wasser) und Zeolith in Wasser vermischt und unter Rührung eingedampft. Es folgen eine Trocknung für 2 h bei 90°C im Trockenschrank und die Calciniierung für 6 h bei 400°C im Muffelofen. Die Mengen an Hexachloroplatinsäure bzw. Zeolith werden so gewählt, dass eine Platin-Beladung laut Tabelle 9 entsteht. Die Pt-Katalysatoren wurden von Herrn Alexander Studentschnig zur Verfügung gestellt.

Tabelle 9: Zusammensetzung der verwendeten Platinkatalysatoren und Mengen zur Herstellung von 100 g gebrauchsfertigem Katalysator nach der Calcinierung (hergestellt von Alexander Studentschnig).

Bezeichnung	Verwendeter Zeolith	Pt-Beladung	m [g] H ₂ PtCl ₆ * 6 H ₂ O	m [g] Zeolith
Pt/ZY	Zeolith „Y“	2 %	5,3	98,0
Pt/SM-5	Zeolith „SM-5“	0,5 %	1,3	99,5
Pt/H-ZSM-5	Zeolith „NH ₄ -ZSM-5“*	0,5 %	1,3	99,5

* Zeolith „NH₄-ZSM-5“ wird vor Verwendung calciniert und wird so in die Form „H-ZSM-5“ überführt.

4.4.4. Raney-Ni

Verwendet wird eine gebrauchsfertige, aktivierte Suspension eines Raney-Nickel-Schwammes in Wasser (Aldrich Chemistry). Zur Dosierung wird die Suspension sedimentiert und das überstehende Wasser abgeschüttet. Stattdessen gibt man zum Spülen Aceton (techn.) hinzu, sedimentiert wieder und entfernt abermals die Flüssigkeit. Die zu verwendende Menge an Katalysator wird in ein Becherglas gegeben und gewogen, wobei das restliche Aceton relativ schnell verdampft. Dabei ist darauf zu achten, dass Raney-Nickel nicht völlig trocken wird, da die Gefahr von Selbstentzündung an Luft besteht. Deshalb wird der Katalysator möglichst rasch wieder mit dem in der Reaktion verwendeten Lösungsmittel (Hexan) resuspendiert und zur Reaktionsmischung gegeben. Für Hydrierungen ohne Lösungsmittel wird möglichst wenig Hexan zum Überführen verwendet.

4.4.5. Hydrotalcit (Mg/Al-Mischoxid)

Hydrotalcit ist ein Mineral mit der Zusammensetzung Mg₆Al₂[(OH)₁₆CO₃] * 4 H₂O, das nach Calcinierung bei 550°C als Katalysator für diverse Reaktionen dienen kann. Durch den Calcinierungsprozess geht das Mg/Al-Carbonat unter CO₂-Abspaltung in ein Mischoxid über, wobei das Material dabei sehr porös wird und damit eine große spezifische Oberfläche bekommt. Für den Hydrierungsversuch werden Al(OH)₃/MgCO₃ Copräzipitat und Mg(OH)₂-Pulver miteinander verrieben, um eine Zusammensetzung wie im natürlichen Mineral zu erreichen. Anschließend wird für 3,5 h bei 550°C an Luft calciniert. ^[49]

4.5. Katalysator-Screening

Die erste Serie an Experimenten soll in der Literatur für ähnliche Zwecke verwendete Katalysatoren auf ihre Eignung der Tallöl-Hydrierung testen. Die in Tabelle 10 angeführten Parameter werden immer konstant gehalten, um die Katalysatoren unter denselben Bedingungen vergleichen zu können. Die Produkte werden mittels GC-MS nach Silylierung auf deren Hydrierungsgrad untersucht und der erreichte Schwefelgehalt bestimmt.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen des Katalysatorscreenings.

C _{Roh-Tallöl} in Hexan	200 g/L
Menge an Katalysator	2,5 w% (bezogen auf Masse Tallöl)
H ₂ -Ladedruck bei Raumtemperatur	80 bar
Reaktionstemperatur	350°C
Reaktionsdruck bei 350°C	165 bar
Rührergeschwindigkeit	300 rpm
Reaktionszeit	4 h

Getestet werden dabei folgende Katalysatoren:

- NiMo „C9“
- Pd/C 5%
- Pt/ZY
- Pt/SM-5
- Pt/H-ZSM-5
- Raney-Ni
- Hydrotalcit
- Ohne Katalysator

Die Vorgehensweise zum Screening der Katalysatoren auf ihre Eignung zur Hydrierung von Roh-Tallöl (43% Fettsäuren, 45% Harzsäuren, 948 mg/kg Schwefel) wird, wie im Kapitel 4.3. beschrieben, durchgeführt.

4.6. Optimierungen

4.6.1. Variation der Reaktionstemperatur

Für die Katalysatoren Pd/C 5%, Pt-ZY, Raney-Ni und NiMo „C9“ werden Hydrierungen bei 350°C und bei 400°C durchgeführt und die erhaltene Produktzusammensetzung sowie der Schwefelgehalt im Produkt verglichen. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 11 aufgelistet. Höhere bzw. tiefere Temperaturen werden nicht getestet, da diese in der Literatur für ähnliche Zwecke nicht zum Ziel führten und außerdem in den theoretischen Betrachtungen der beteiligten (Neben-)Reaktionen im Kapitel 3.6.7. höhere bzw. tiefere Reaktionstemperaturen nicht sinnvoll erscheinen.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von Roh-Tallöl mit Wasserstoff.

$c_{\text{Roh-Tallöl}}$ in Hexan	200 g/L
Menge an Katalysator	2,5 w% (bezogen auf Masse Tallöl)
H ₂ -Ladedruck bei Raumtemperatur	70 bar
Reaktionstemperatur	350°C bzw. 400°C
Reaktionsdruck bei 350°C	165 bar
Reaktionsdruck bei 400°C	175 bar
Rührergeschwindigkeit	300 rpm
Reaktionszeit	4 h

4.6.2. Optimierung der Reaktionszeit

Mit den Katalysatoren Pd/C 5 % wird die Hydrierung bei 400°C für 4 und 7 h durchgeführt und beim Katalysator Pt-ZY bei 350°C für 0,5 und 4 Stunden, um eine ideale Reaktionszeit zu ermitteln. Die weiteren Reaktionsbedingungen werden konstant gehalten, um Vergleiche zu ermöglichen (Wasserstoff-Ladedruck: 80 bar, Rührer: 300 rpm, 2,5 w% Katalysator, 200 g Roh-Tallöl/L in Hexan).

4.6.3. Optimierung des Wasserstoff-Ladedrucks

Mit dem Katalysator Pd/C 5 % wird die Hydrierung bei 350°C und Wasserstoff-Ladedrücken (H₂-Ladedrücken) von 1, 30 und 80 bar – gemessen bei Raumtemperatur – durchgeführt. Ebenso wird bei 400°C mit 70 und 100 bar Ladedruck hydriert. Die weiteren Reaktionsbedingungen werden konstant gehalten, um Vergleiche zu ermöglichen (Rührer: 300 rpm, 2,5 w% Katalysator, 200 g Roh-Tallöl/L in Hexan).

4.6.4. Verwendung von 2-stufigen Hydrierungen

Um den Umsatz der Edukte zu erhöhen und den Schwefelgehalt im Produkt weiter zu senken, werden 2-stufige Hydrierungen mit frischen Katalysatoren durchgeführt. Der erste Schritt wird wie in der Standardvorgehensweise zur Hydrierung in Kapitel 4.3. beschrieben, mit den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 12 durchgeführt. Vom Produkt werden etwa 2 mL an Probe entnommen und der Rest wird wieder in den Glaseinsatz des Reaktors eingewogen und mit frischem Katalysator versetzt. Anschließend wird wieder die Standardvorgehensweise zur Hydrierung durchgeführt (Tabelle 12).

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen der 2-stufigen Hydrierungen.

	Stufe 1	Stufe 2
$c_{\text{Roh-Tallöl}}$ in Hexan	200 g/L bzw. ohne Hexan	200 g/L bzw. ohne Hexan
Menge an Katalysator	2,5 w% (bezogen auf Masse Tallöl)	2,5 w% (bezogen auf Masse Tallöl)
H ₂ -Ladedruck bei Raumtemperatur	100 bar	100 bar
Reaktionstemperatur	400°C	400°C
Reaktionsdruck bei 400°C	227 bar / 170 bar ohne LM	227 bar / 170 bar ohne LM
Rührergeschwindigkeit	300 rpm	300 rpm
Reaktionszeit	4 h	4 h

4.6.5. Hydrierungen mit und ohne Lösungsmittel

Um den Prozess effizienter zu gestalten, soll auf verwendete Lösungsmittel zur Verdünnung des Tallöls verzichtet werden. Das spart Energie im Aufheizprozess des Gemisches, Pumpleistung in großen Anlagen und außerdem die Energie zur Rückgewinnung des Lösungsmittels durch Destillation. Die Arbeitsvorschrift ist in der Standardvorgehensweise zur Hydrierung beschrieben und kann unverändert übernommen werden. Nur die eingesetzte Menge an Tallöl wird auf 50 g erhöht, damit der Rührer ausreichend in das Reaktionsgemisch eintaucht.

Zusätzlich wird einmal die Verwendung von Methanol anstelle von Hexan als Lösungsmittel erprobt. Alle Reaktionen ohne Lösungsmittel und mit Methanol erfolgen bei 400°C, für 4 h, mit einem H₂-Ladedruck von 100 bar und einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm.

4.6.6. Entschwefelung mit Eisen

Eines der Hauptprobleme der Hydrierung von Roh-Tallöl ist der hohe Schwefelgehalt, der die meisten Katalysatoren vergiftet. Da Eisen eine relativ hohe Affinität zu Schwefel zeigt und Eisensalze in Biogasanlagen zur Bindung/Verminderung von H₂S eingesetzt werden ^[50], werden verschiedene Eisenverbindungen verwendet, um den Schwefel aus dem Tallöl zu binden. Diese Vorbehandlung liefert Eisensulfid (FeS/FeS₂), das durch Rösten an Luft in Eisenoxid (Fe₂O₃) überführt werden und im Hochofenprozess zur Eisenproduktion eingesetzt werden könnte. ^[23]

Daher werden Tallöl-Hydrierungen durchgeführt, wobei der Katalysator einmal durch Eisenpulver (31 w% bezogen auf Tallöl) und einmal durch Edelstahlwolle (Edelstahl Topfreiniger, Multy GmbH; 12 w% bezogen auf Tallöl) ersetzt wird. Die weiteren Bedingungen dieses Versuchs waren 400°C Reaktionstemperatur, 100 bar H₂-Ladedruck, Rührung bei 300 rpm bzw. ohne Rührung bei der Verwendung der Stahlwolle und 4 h Reaktionszeit.

Zusätzlich wird versucht, den Schwefel durch leicht saure, wässrige Eisensalzlösungen zu extrahieren. Dazu wird das Eisensalz in einem 500 mL-Zweihals-Rundkolben in 50 mL H₂O gelöst, mit 0,5 mL Eisessig angesäuert und mit 50 g Tallöl vermengt. Die Menge an Salz wird so gewählt, dass 3 % Eisen, bezogen auf die Masse an Tallöl, vorliegen. Die Mischung wird unter kräftigem Rühren unter Rückfluss in einem Ölbad bei 110°C für eine Stunde erhitzt (Flüssigkeitstemperatur im Kolben ~ 100°C). Anschließend wird das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt und 2 Mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden anschließend 1 Mal mit 20 mL H₂O gereinigt. Der Ether wird am Rotavapor abgezogen und der Schwefelgehalt des behandelten Tallöls wird bestimmt.

Die im Folgenden angeführten Eisensalze werden zur Entschwefelung verwendet. Zur quantitativen Bindung von 1000 mg/kg Schwefel in 40 g Tallöl wären theoretisch 70 mg Eisen nötig (0,2 %). Eisen liegt also im ~ 15-fachen Überschuss vor.

- Fe(III)Cl₃ * 6 H₂O
- Fe(II)SO₄ * H₂O
- „Blank“ → nur H₂O

4.6.7. Rohprodukt-Destillation

Ein nur teilweise umgesetztes Produktgemisch (Versuch Nr. 15: Katalysator 2,5 w% Pd/C bezogen auf die Menge an Tallöl, 7 h bei 400°C) wird einer Vakuumdestillation (bei 1,5 mbar) unterzogen, um die gebildeten Alkane von nicht umgesetzten Fett-/Harzsäuren abzutrennen. Während der Destillation sind keine Fraktionen erkennbar, da sich die Siedepunkte langkettiger Alkane mit denen von kurzkettigen Fettsäuren überlappen. Daher werden die Fraktionen entsprechend der Siedepunkte der gewünschten Alkane (n-Dodecan bis n-Octadecan) entnommen. Die Ergebnisse werden durch weitere Destillationen ähnlicher Hydrierungs-Produkte abgesichert, doch der höchste Grad an Trennung zwischen Alkanen und Säuren wird mit der Destillation laut Tabelle 27 erreicht. Durch weitere Optimierungen der Hydrierungsreaktion und der Erhöhung des Umsatzes entfällt die Notwendigkeit zur Destillation der Produkte, da keine zu schwerflüchtigen Moleküle mehr enthalten sind.

4.6.8. Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren

Um den Katalysator zu finden, der am ehesten wiederverwendet werden kann, der also nicht durch den Schwefel und die hohen Temperaturen deaktiviert wird, werden Hydrierungen nach der Standardvorgehensweise bei 400°C für 4 h und einem H₂-Ladedruck von 100 bar mit im Folgenden angeführten Katalysatoren durchgeführt.

Nach der Filtration des Produktgemisches wird der Faltenfilter getrocknet, der gebrauchte Katalysator mittels Spatel abgekratzt und 5 Mal mit Hexan extrahiert. Anschließend wird der Katalysator am Rotavapor bei 50°C und 14 mbar für 30 min getrocknet. Nur Raney-Nickel wird nach der letzten Extraktion bis zur Verwendung unter Hexan gelagert.

Derselbe Versuch wird dann mit diesem gebrauchten Katalysator wiederholt, nur die Menge an Tallöl wird an die noch vorhandene Katalysatormenge angepasst (2,5 w%).

- NiMo „C8“
- Pd/C 5%
- Raney-Ni

4.6.9. Isomerisierung

Um die Kälteeigenschaften von Treibstoffen zu verbessern werden diese isomerisiert. Dabei werden n-Alkane in verzweigte Alkane umgewandelt. Die Vorgehensweise ist gleich wie bei Hydrierungen (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 13), der verwendete Isomerisierungskatalysator ist Pt/ZY, der für diese Anwendung sehr gut geeignet ist, da der Schwefel im Edukt bereits durch die vorhergehenden Hydrierungsschritte entfernt ist.

Tabelle 13: Reaktionsbedingungen der Isomerisierung von Hydrierungsprodukten zur Verbesserung der Kälteeigenschaften des gewonnenen Treibstoffs.

Menge an Pt/ZY	2,5 w% der Masse an Hydrierungsprodukt
H ₂ -Ladedruck bei Raumtemperatur	100 bar
Rührergeschwindigkeit	300 rpm
Reaktionstemperatur	300°C
Reaktionszeit	0,5 h

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Analyseergebnisse des Rohstoffes

Das untersuchte Roh-Tallöl stammt von der Zellstoff Pöls AG und ist das Nebenprodukt der Zellstoffproduktion aus deren üblicher Holzmischung von ~ 70 % Fichte (*Picea abies*) und ~ 30 % Kiefer (= Föhre, *Pinus sylvestris*). Beimengungen von geringen Mengen anderer Holzsorten sind möglich.

Tabelle 14: Analyseergebnisse der nasschemischen und anorganischen Analytik für Roh-Tallöl der Zellstoff Pöls AG.

Neutralisationszahl (NZ)	167 mg KOH/g
Mineralsäuregehalt	nicht nachweisbar
Wassergehalt	0,31 %
Unverseifbare Anteile	17,6 %
Oxidasche	0,024 %
Schwefelgehalt	948 mg/kg
Stickstoffgehalt	340 mg/kg
Phosphorgehalt	22 mg/kg

Die Neutralisationszahl ist durch den hohen Anteil an freien Fettsäuren und Harzsäuren relativ hoch, wobei Mineralsäuren nicht nachweisbar sind. Mineralsäuren könnten aus unvollständiger Abtrennung noch enthalten sein, da Roh-Tallöl durch Ansäuern mit Schwefelsäure aus der Schwarzlaugung abgeschieden wird.

Wassergehalt und Oxidasche sind für die geplanten Umsetzungen nicht problematisch (Tabelle 14).

Zusammensetzung Tallöl, Pöls (relativ, über GC-MS-Peakflächen)

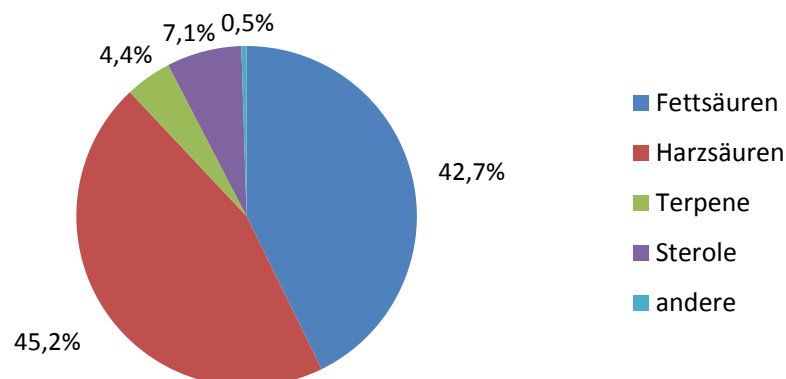


Abbildung 18: Ergebnis der GC-MS Analyse des Roh-Tallöls nach Silylierung mit MSTFA.

Wie eine Analyse mittels GC-MS (nach Silylierung) zeigt, besteht der unverseifbare Anteil vor allem aus Terpenen, die in Dieseltreibstoffen keine Probleme verursachen sollten, sowie

aus Sterolen. Die Sterole, wie zum Beispiel β -Sitosterol, werden durch die Hydrierung zuerst zu Steranen, deren Siedepunkte relativ hoch liegen. Diese relativ hochsiedenden Verbindungen werden bei ausreichender Reaktionszeit und –temperatur in kleinere Moleküle gecrackt. Das Hauptproblem des Rohstoffes ist jedoch der hohe Schwefelgehalt von ~ 1000 mg/kg bzw. 0,1 w%.

Wie in den Abbildungen 18 und 19 ersichtlich, besteht Roh-Tallöl hauptsächlich aus Fettsäuren (43 w%) und Harzsäuren (45 w%), sowie aus Terpenen (4,4 w%) und Sterolen (7 w%). Der Großteil der Fettsäuren besteht aus Linolsäure (C18:2) und Ölsäure (C18:1) mit je 12 w% des Tallöls. Die kürzeste nachgewiesene Fettsäure ist C15:0, die längste C24:0 (Fettsäuremuster in Tabelle 15). Die Hauptvertreter der Harzsäuren sind Abietinsäure, Dehydroabietinsäure und Isopimarsäure mit 11 w%, 7 w% bzw. 3 w% des Tallöls. Besonders von den vorkommenden Harzsäuren existieren sehr viele Isomere, die sich nicht eindeutig identifizieren lassen (Harzsäuremuster in Tabelle 16). Jedoch kann man über die Massenspektren eindeutig ihre Stoffklasse sowie Molekülmasse bestimmen und im Vergleich zu den bekannten Harzsäuren auch den Sättigungsgrad über die Molekülmasse/den Molekülpeak abschätzen.

Tabelle 15: Fettsäuremuster des verwendeten Roh-Tallöls.

Fettsäure	Anteil an der Gesamtheit der Fettsäuren
Pentadecansäure (C15:0)	0,3 %
Palmitinsäure (C16:0)	3,8 %
Palmitoleinsäure (C16:1)	0,3 %
Hexadecadiensäure (C16:2)	0,5 %
Methyl-Palmitinsäure (verzweigte C16:0)	2,3 %
Stearinsäure (C18:0)	5,1 %
Ölsäure (C18:1)	31,1 %
Linolsäure (C18:2)	30,9 %
Linolensäure (C18:3)	11,7 %
Stearidonsäure (C18:4)	0,3 %
Methyl-Stearinsäure (verzweigte C18:0)	3,6 %
Arachinsäure (C20:0)	1,0 %
Eicosensäure (C20:1)	1,0 %
Eicosadiensäure (C20:2)	1,5 %
Methyl-Arachinsäure (verzweigte C20:0)	3,1 %
Behensäure (C22:0)	1,5 %
Methyl-Behensäure (verzweigte C22:0)	1,0 %
Lignocerinsäure (C24:0)	1,0 %

Tabelle 16: Harzsäuremuster des verwendeten Tallöls. Nicht alle Harzsäuren konnten identifiziert werden, aber die Substanzklasse konnte zugeordnet werden.

Harzsäure	Anteil an der Gesamtheit der Harzsäuren
Pimarsäure	7,3 %
Isopimarsäure	7,8 %
Tetrahydroabietinsäure	0,4 %
Dehydroabietinsäure	14,7 %
Abietinsäure	24,9 %
andere Harzsäuren	44,9 %

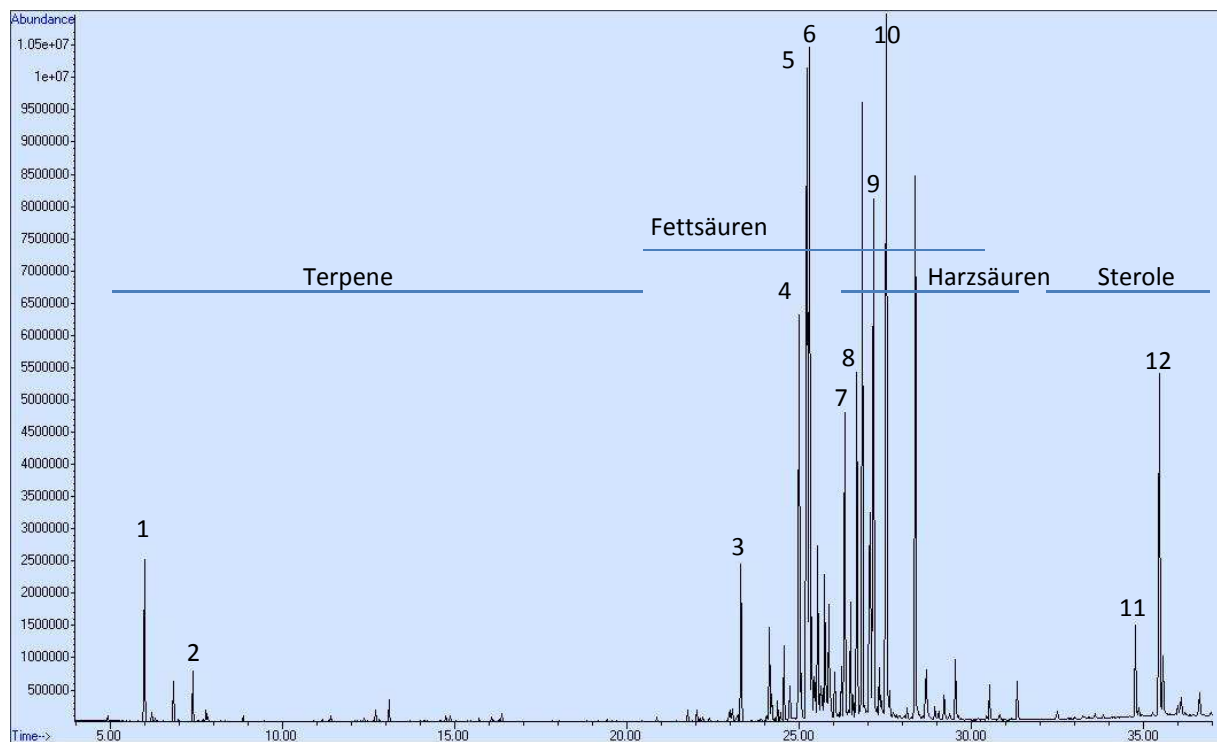


Abbildung 19: GC-MS des silylierten Roh-Tallöls. Alle Substanzen mit aciden H-Atomen liegen als Trimethylsilyl-Derivate vor. Identifikation in Tabelle 17.

Tabelle 17: Identifikation der Peaks aus dem Chromatogramm in Abbildung 19.

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
1	Pinen	7	Pimarsäure
2	Caren	8	Isopimarsäure
3	Palmitinsäure	9	Dehydroabietinsäure
4	Linolensäure	10	Abietinsäure
5	Linolsäure	11	Campesterol
6	Ölsäure	12	Sitosterol

Die Hochtemperatur-GC-MS-Analyse mit Cool-on-Column-Injektion und auch die Gelpermeationschromatographie bestätigten, dass die Fettsäuren als freie Fettsäuren vorliegen, und dass keine Mono-, Di- oder Triglyceride enthalten sind. Diese werden, sofern sie im Holz enthalten waren, wahrscheinlich während des Kraft-Prozesses und der Tallöl-Abscheidung zu freien Säuren hydrolysiert.

5.2. Ergebnisse der Hydrierungsversuche

5.2.1. Katalysatorscreening

Die Screening-Reaktionen wurden bei 80 bar H₂-Ladedruck und 350°C und 400°C für 4 h im Lösungsmittel Hexan durchgeführt. Zur Bewertung der Katalysatoren für ihre Eignung zur Hydrierung von Roh-Tallöl wurden die Parameter „Produktgemisch“ (Entfernung von Säuregruppen) und Schwefelgehalt herangezogen. Die Beurteilung des Produktgemisches erfolgte mittels GC-MS nach Silylierung und der Bestimmung der Neutralisationszahl. Das ideale Hydrierungs-Verfahren sollte alle Doppelbindungen hydrieren und alle Säuregruppen sowie den gesamten enthaltenen Schwefel entfernen. Enthalten sein sollten nach der Reaktion nur Alkane und Aromaten in einem Siedebereich ähnlich jenem von fossilem Diesel.

Es konnte gezeigt werden, dass das Aufheizen von Tallöl in Wasserstoffatmosphäre ohne Katalysator, den Schwefelgehalt bereits um 65 % (von 1000 auf 350 mg/kg) senkt, aber kaum Hydrierungsaktivität nachzuweisen ist (siehe Tabelle 18, Versuch 12).

Als besonders geeignet zeigten sich die Katalysatoren Pd/C 5 %, NiMo „C9“ und Raney-Ni, die den Schwefelgehalt auch weiter senken konnten, als der Versuch ohne Katalysator (< 350 mg/kg). Ebenso hydrierten diese Katalysatoren die ungesättigten Fettsäuren fast vollständig, und zeigten zumindest erkennbare Aktivität im Hinblick auf Entfernung von Säuregruppen. In den folgenden Optimierungen wird vor allem Pd/C 5 % verwendet, da damit der niedrigste Schwefelgehalt bei zugleich höchstem Desoxygenierungsgrad erreicht wird (Tabellen 18 und 19).

Als völlig ungeeignet erweisen sich die Platin-Katalysatoren (Vergiftung durch Schwefel) und Hydrotalcit. Hydrotalcit entfernt keinen Schwefel und bildet durch den basischen Charakter Seifen aus den im Roh-Tallöl enthaltenen Säuren.

Tabelle 18: Ergebnisse der Screeningsversuche bei 2 Reaktionstemperaturen. Alle anderen Reaktionsbedingungen waren konstant (80 bar Wasserstoffladedruck, 300 rpm Rührung, 4 h Reaktionszeit, 2,5 w% Katalysator bezogen auf Tallöl).

Versuchsnummer	Katalysator	Reaktionstemperatur [°C]	Schwefelgehalt [mg/kg]	H ₂ O-Gehalt [mg/kg]	NZ [mg KOH/g]
Versuch 3	NiMo C9	350	177	-	-
Versuch 4	Pd/C 5 w%	350	57	-	-
Versuch 5	Pt/ZY	350	221	375	81,6
Versuch 7	Pt/SM-5	350	228	292	127,5
Versuch 8	Pt/H-ZSM-5	350	273	357	116,5
Versuch 10	Raney-Ni	350	67	641	99,3
Versuch 9	Mg/Al-Oxid	400	310	4800	18,2
Versuch 12	OHNE Kat.	400	350	411	104,2
Versuch 14	Pd/C 5 w%	400	4	181	33,0
Versuch 16	Raney-Ni	400	20	429	41,3
Versuch 17	Pt/ZY	400	22	208	10,2

Tabelle 19: Zusammensetzung der Hydrierungsprodukte nach dem Katalysatorscreening bei 400°C.

Versuchsnummer	Katalysator	Reaktionstemperatur [°C]	Schwefelgehalt [mg/kg]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]
Versuch 14	Pd/C 5 w%	400	4	34	19	2	7
Versuch 16	Raney-Ni	400	20	20	25	8	17
Versuch 17	Pt/ZY	400	22	29	35	0	33

5.2.2. Optimierung der Hydrierungs-Reaktion

In den durchgeführten Optimierungsreaktionen wurde vor allem Pd/C 5 % als Katalysator verwendet und H₂-Ladedruck (1-100 bar), Reaktionszeit (0,5-7 h) und Reaktionstemperatur (350-400°C) unter Rücksicht auf die Auslegungsgrenzen des Reaktors variiert. Es zeigt sich, dass im Hinblick auf den Schwefelgehalt ein maximaler Wasserstoffladedruck (100 bar) ideal ist. Der erreichte Schwefelgehalt sinkt zunächst sehr stark bei Erhöhung des Wasserstoffdrucks, die Kurve wird aber schnell flacher. Für weitere Versuche wird ein Druck von 100 bar angewendet (siehe Abbildung 20, Tabelle 20). Außerdem scheint die Reaktionstemperatur von 400°C optimal zu sein, da hier im Gegensatz zu 350°C Reaktionstemperatur die Säuregruppen nicht ausreichend hydriert werden. Bei 400°C und darüber treten aber schon Ausbeuteverluste durch Crack-Reaktionen auf. Eine möglichst lange Reaktionszeit ist ideal (7 h oder länger; siehe Abbildung 21, Tabelle 21), jedoch zeigt sich im Hinblick auf Schwefelgehalt und Rest-Säuren, dass es günstiger ist eine 2-stufige Reaktion durchzuführen mit je 4 h Reaktionszeit pro Stufe.

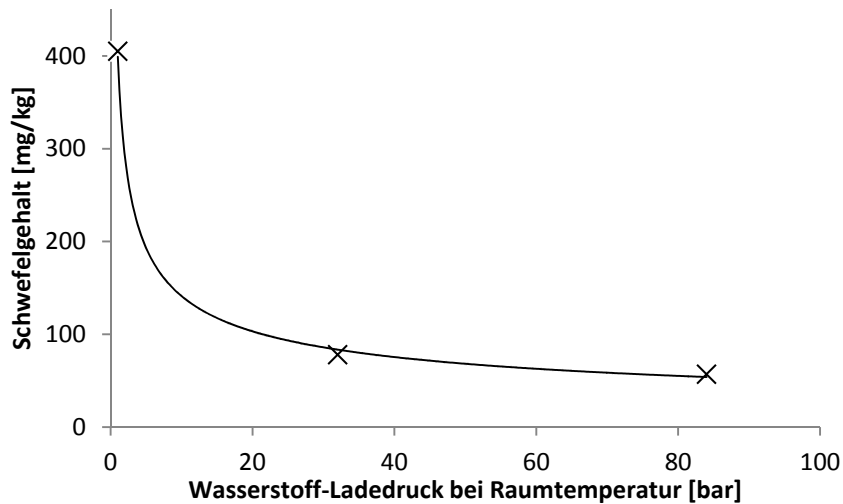


Abbildung 20: Abhängigkeit des Schwefelgehalts nach Hydrierung vom Wasserstoff-Ladedruck. Reaktionsbedingungen: 350°C für 4 Stunden, 300 rpm Rührung. Katalysator: Pd/C 5 w%. 200 g/L Roh-Tallöl in Hexan; 2,5 w% Katalysator.

Tabelle 20: Gegenüberstellung von Versuchen mit unterschiedlichen Wasserstoff-Ladedrücken und dem erreichten Schwefelgehalt im Hydrierungsprodukt (Reaktionsbedingungen: 350°C für 4 Stunden, 300 rpm Rührung. Katalysator: Pd/C 5 w%. 200 g/L Roh-Tallöl in Hexan; 2,5 w% Katalysator).

Versuchsnummer	Katalysator	p(H ₂) bei Raumtemperatur [bar]	Schwefelgehalt [mg/kg]
Roh-Tallöl			948
Versuch 11	Pd/C 5w%	1	405
Versuch 1	Pd/C 5w%	32	78
Versuch 4	Pd/C 5w%	84	57

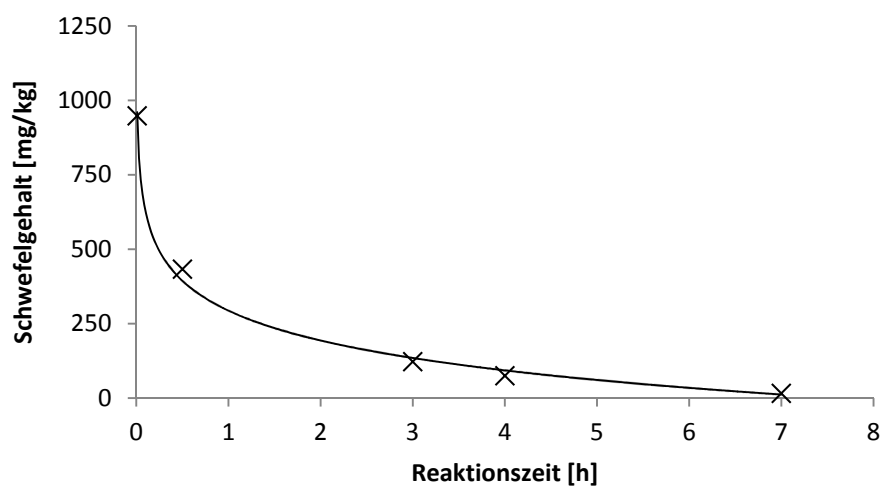


Abbildung 21: Abhängigkeit des Schwefelgehalts nach Hydrierung von der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 400°C, 100 bar H₂, 300 rpm Rührung. Katalysator Pd/C 5 w% bzw. Pt/ZY, Ohne Lösungsmittel; 2,5 w% Katalysator.

Tabelle 21: Gegenüberstellung von Versuchen mit unterschiedlicher Reaktionszeit und den erreichten Schwefelgehalten im Hydrierungsprodukt. Reaktionsbedingungen: 400°C, 100 bar H₂, 300 rpm Rührung. Katalysator Pd/C 5 w% bzw. Pt/ZY, ohne Lösungsmittel; 2,5 w% Katalysator.

Versuchsnummer	Katalysator	Reaktionszeit [h]	Schwefelgehalt [mg/kg]
Roh-Tallöl			948
Versuch 6	Pt/ZY	0,5	433
Versuch 23	Pd/C 5 w%	3	122
Versuch 22	Pd/C 5 w%	4	75
Versuch 15	Pd/C 5 w%	7	16

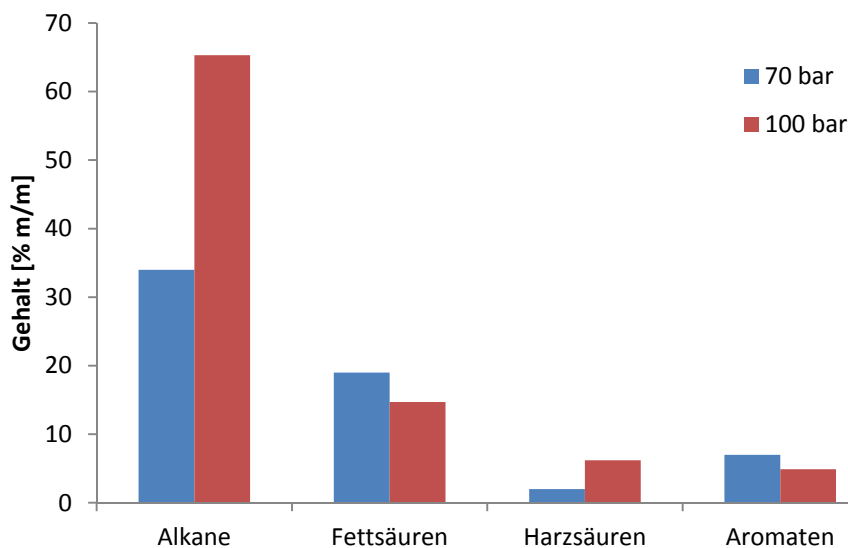


Abbildung 22: Produktzusammensetzung nach Hydrierung in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Ladedruck. Je höher der Druck, desto höher ist der Umsatz der Fett-/Harzsäuren zu Kohlenwasserstoffen. Reaktionsbedingungen: 400°C für 4 h, 300 rpm Rührung. Katalysator: 2,5 w% Pd/C 5 w%.

Tabelle 22: Produktzusammensetzung abhängig vom Wasserstoff-Ladedruck. Weitere Reaktionsbedingungen: 400°C für 4 h, 300 rpm Rührung. Katalysator: 2,5 w% Pd/C 5 w%.

Versuchsnummer	Katalysator	p(H ₂) bei Raumtemp. [bar]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]
Versuch 14	Pd/C 5 w%	70,3	34	19	2	7
Versuch 20.1	Pd/C 5 w%	97,4	65	15	6	5

Betrachtet man das erhaltene Produktgemisch, zeichnen sich sehr ähnliche Trends ab wie für möglichst geringen Schwefelgehalt. Maximaler Wasserstoffladedruck (100 bar; siehe Abbildung 22 und Tabelle 22), maximale Reaktionstemperatur (400°C) sowie maximale

Reaktionsdauer wirken sich positiv auf die Desoxygenierung aus und liefern den höchsten Anteil an Kohlenwasserstoffen (Abbildung 23 und Tabelle 23).

Tabelle 23: Produktzusammensetzung abhängig von der Reaktionszeit. Weitere Reaktionsbedingungen: 400°C, Wasserstoff-Ladedruck 100 bar, 300 rpm Rührung. Katalysator: 2,5 w% Pd/C 5 %.

Versuchsnummer	Katalysator	Reaktionszeit [h]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]
Versuch 14	Pd/C 5 w%	4	34	19	2	7
Versuch 20.1	Pd/C 5 w%	7	65	15	6	5

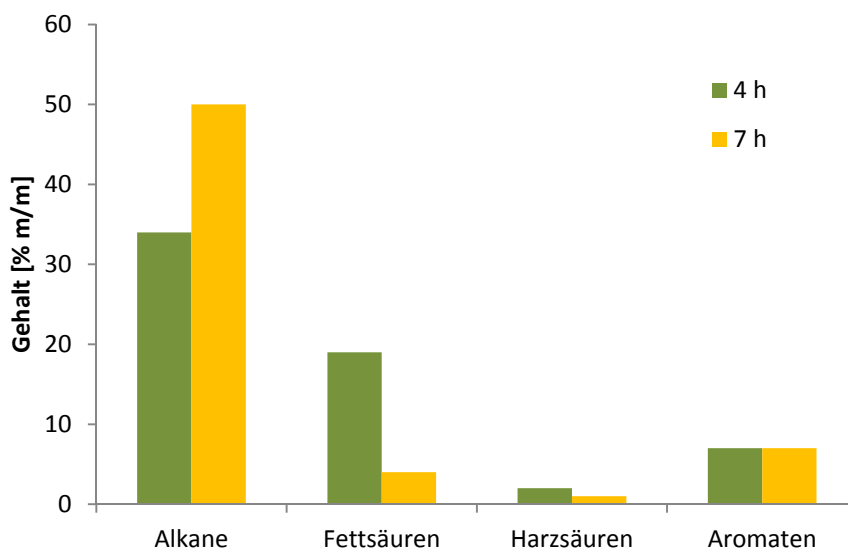


Abbildung 23: Produktzusammensetzung nach Hydrierung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Je länger die Reaktion dauert, desto höher ist der Umsatz der Fett-/Harzsäuren zu Kohlenwasserstoffen. Reaktionsbedingungen: 400°C, Wasserstoff-Ladedruck 100 bar, 300 rpm Rührung. Katalysator: 2,5 w% Pd/C 5 w%.

In den folgenden Versuchen zeigt sich, dass es wirtschaftlich sinnvoller ist, 2-stufige Reaktionen durchzuführen, anstatt die Reaktionsdauer weiter zu erhöhen. Erhöhte Temperatur und Reaktionsdauer erhöhen aber auch die Verluste durch Cracking zu sehr leichtflüchtigen Komponenten, sodass damit auch die Ausbeute reduziert wird.

5.2.3. 2-stufige Hydrierungen

Anstatt die Reaktionszeit weiter zu erhöhen, werden Versuche mit 2-stufigen Hydrierungen durchgeführt. Dabei wird pro Stufe die optimale Zeit zur Entschwefelung (4 h) eingehalten, nach der ersten Stufe aber frischer Katalysator zugegeben sowie der Reaktor mit frischem Wasserstoff beaufschlagt. Dadurch entfernt man bereits entstandenes H₂S, was das Gleichgewicht wieder zugunsten der weiteren Entschwefelung verschiebt, aber leider auch zugunsten der Crack-Produkte, die mitabgezogen werden. Durch eine zweite Stufe kann ein Produktgemisch erreicht werden, das bereits ohne weitere Behandlung, wie einer Destillation, den Treibstoffnormen für Dieselkraftstoff entspricht (Tabelle 24).

Tabelle 24: Vergleich der Produkteigenschaften einer einstufigen Hydrierung (Reaktionsdauer 7 h) mit einer zweistufigen (Reaktionsdauer 2x 4 h). Weitere Reaktionsbedingungen: Wasserstoff-Ladedruck: 100 bar, Reaktionstemperatur 400°C, Katalysator Pd/C 5 w%, Katalysatormenge 2,5 w% bezogen auf Masse an Edukt, Reaktion in Hexan, 200 g Edukt/L Hexan.

Versuchsnummer	t [h]	Schwefelgehalt [mg/kg]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]
Versuch 15 eine Stufe	7	16	50	4	1	7
Versuch 20, Stufe 1	4	65	65	15	6	5
Versuch 20, Stufe 2	4	< 1	99	0	0	0

5.2.4. Lösungsmittel

Die Durchführung der Reaktion in Hexan als Lösungsmittel führt zu den besten Ergebnissen, da die Reaktionsmischung verdünnt vorliegt und dadurch der Katalysator weniger schnell deaktiviert wird. Jedoch ist dieses Vorgehen aus Sicht der Energieeffizienz wenig wirtschaftlich, da das Lösungsmittel mit erwärmt werden und auch wieder durch Destillation entfernt werden muss. Die Produktverteilung zeigt, dass ohne Lösungsmittel verstärkt Decarbonylierung/Decarboxylierung auftritt. Da im Rohstoff hauptsächlich C18-Fettsäuren enthalten sind, entspricht der Peak von n-Heptadecan der Decarboxylierungs-/Decarbonylierungs-Reaktion und der Peak von n-Octadecan der Desoxygenierungs-Reaktion (Abbildung 24 und Tabellen 25 und 26). Somit ist bei Verwendung eines Lösungsmittels eine höhere Kohlenstoffausbeute zu erwarten. Außerdem sieht man, dass bei der Hydrierung ohne Lösungsmittel im Produkt aromatische Verbindungen enthalten sind, wohingegen bei der Reaktion in Hexan keine Aromaten gebildet werden bzw. alle Aromaten hydriert werden.

Tabelle 25: Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Verwendung eines Lösungsmittels.

Versuchsnummer	Lösungsmittel	Schwefelgehalt [mg/kg]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]	Ausbeute gesamt (2 Stufen)
Versuch 20.2	20 g Tallöl/L Hexan	< 1	98,6	0	0	0	81 %
Versuch 22.2	ohne Lösungsmittel	<1	96,5	0	0	3,5	71 %

Tabelle 26: Identifikation der Peaks aus dem Chromatogramm in Abbildung 24.

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
1	Undecan	4	Tetradecan	7	Heptadecan
2	Dodecan	5	Pentadecan	8	Octadecan
3	Tridecan	6	Hexadecan	9	Norabietan

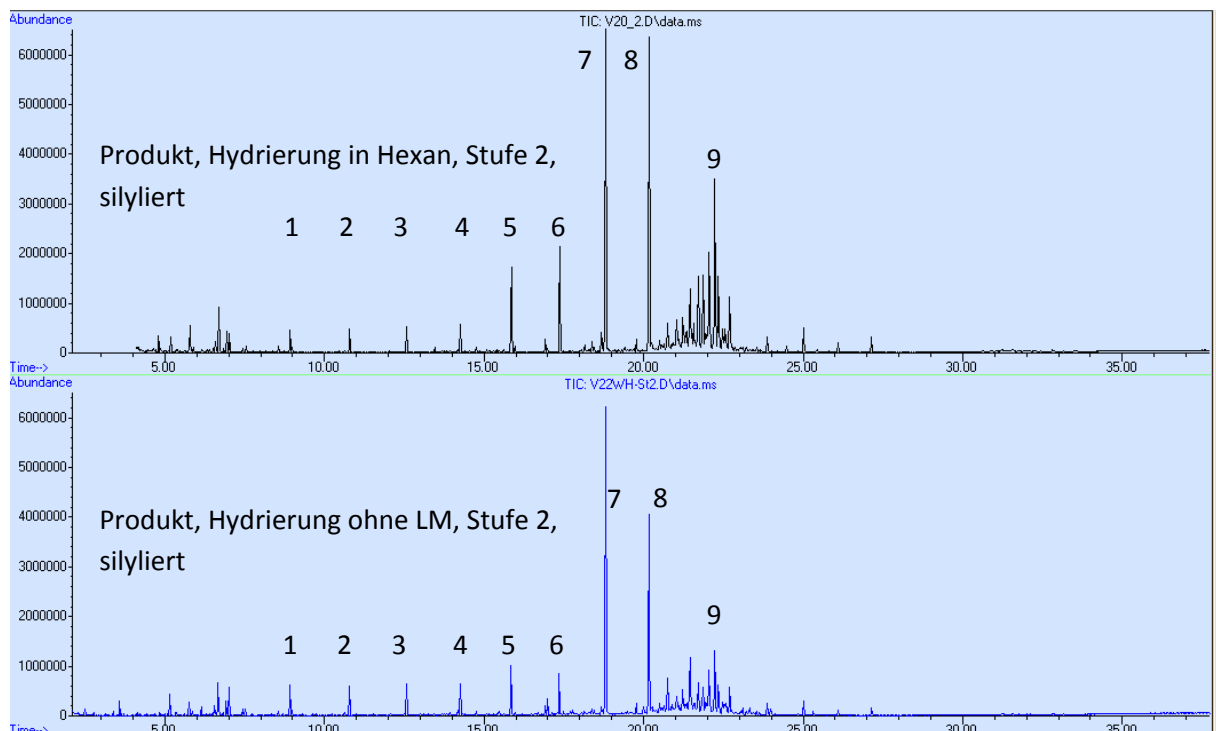


Abbildung 24: Chromatogramme der Hydrierung mit Hexan als Lösungsmittel und ohne Lösungsmittel im Vergleich. Die Peakgruppe zwischen ~ 20-23 min sind vor allem Cycloalkane, die durch Hydrierung und Cracking der Harzsäuren entstanden sind.

Der Versuch durch Verwendung von Methanol als Lösungsmittel, um Druckveresterung und Hydrierung zu kombinieren, ist nicht zu empfehlen. Zwar werden die Fettsäuren quantitativ hydriert und verestert und die Harzsäuren werden zu etwa 30 % verestert, jedoch wird vermutet, dass dabei auch ein großer Teil des Methanols hydriert wird, was sehr viel Wasserstoff verbraucht. Dennoch wäre die Druckveresterung der Fettsäuren ohne Wasserstoff und anschließendes Destillieren zur Trennung von Fettsäuremethylestern und Harzsäuren ein relativ einfach umsetzbares Verfahren. Der Harzsäure-Rückstand könnte stofflich oder energetisch verwendet werden.

5.2.5. Produkt-Destillation

Mit dem nur teilweise umgesetzten Produktgemisch aus Versuch Nr. 15 wurde eine Vakuumdestillation durchgeführt, um zu prüfen, ob ein Destillat erhalten werden kann, das als Treibstoff einsetzbar ist und nur aus Kohlenwasserstoffen besteht. Die Destillation erfolgt bei 1,5 mbar. Die Hauptfraktion beginnt ab einem Siedepunkt von 62°C (entspricht ~ 220°C

bei Normaldruck ^[20] = Siedepunkt von Dodecan ^[51]) und wird bis zu einer Dampftemperatur von 135°C aufgefangen (entspricht 317°C bei Normaldruck ^[20] = Siedepunkt von Octadecan ^[51]; siehe Tabelle 27). Harzsäuren können dadurch vollständig abgetrennt werden, Fettsäuren – besonders kurzkettige – jedoch durch den ähnlichen Siedepunkt zu langkettigen Alkanen jedoch nicht. Die Destillation reduziert den Schwefelgehalt, unabhängig vom Ausgangswert, auf ~ 50% (siehe Tabelle 28).

Tabelle 27: Fraktionen und deren Siedebereiche aus der Destillation des Rohproduktes des Versuches Nr. 15.

Bezeichnung	Masse [g]	Siedebereich bei 1,5 mbar [°C]
Rohprodukt V15	14,38	
Destillat V15	5,25	62-135
Rückstand V15	5,76	>135

Tabelle 28: Analyseergebnisse für das Rohprodukt aus Versuch Nr. 15 und der Fraktionen aus der Destillation.

Bezeichnung	Schwefelgehalt [mg/kg]	NZ [mg KOH/g]	Alkane [%]	Fettsäuren [%]	Harzsäuren [%]	Aromaten [%]
Rohprodukt V15	16	16	50	4	1	7
Destillat	9	5	52	1	0	8
Rückstand	54	31	33	10	3	6

Großtechnisch wäre eine Destillation des Produktes aber sehr zu empfehlen, da verwendete Destillationskolonnen bessere Trennleistungen haben. Der nicht umgesetzte Destillationsrückstand könnte einfach in den Rohstoff-Strom zurückgeführt werden. So könnte man auch mit nicht vollständigem Umsatz in einem Reaktordurchlauf durch die Rückführung sehr hohe Ausbeuten erzielen. Außerdem ist die Destillation zu empfehlen, um eventuell auftretenden feinsten Abrieb aus den Katalysatorbetten abzuscheiden.

In weiteren Hydrierungsversuchen konnten aber sowohl Fett- als auch Harzsäuren vollständig umgesetzt und der Schwefel vollständig entfernt werden, sodass eine Destillation nicht mehr nötig war.

5.2.6. Entschwefelung mit Eisen

Die Entschwefelung mit Eisenpulver oder Edelstahlschwamm im Druckreaktor erzielt keine tieferen Schwefelwerte, als das einfache Erhitzen von Tallöl unter Wasserstoffatmosphäre (Tabelle 29, Versuch 12). Ebenso bringt eine wässrige Extraktion mit Eisensalzlösungen bei ~ 100°C keine Reduktion des Schwefelgehaltes, die über das Ergebnis derselben Extraktion nur mit leicht saurer, wässriger Lösung hinausgeht (siehe Tabelle 29).

Tabelle 29: Auflistung der Entschwefelungsversuche mit verschiedenen Eisenverbindungen.

Versuchsnummer	Reagenz zur Entschwefelung	Reagenz (bezogen auf Masse an Roh-Tallöl)	p(H ₂) bei RT [bar]	T [°C]	t [h]	c(Tallöl) in Wasser [g/L]	Schwefel-gehalt [mg/kg]
Versuch 12	keines		80	400	4	20 in Hexan	350
Versuch 25	Stahlwolle "multy"	12 % Stahl	98,1	395	4	ohne LM	328
Versuch 26	Fe(III) in Wasser + Essigsäure	3 % Fe ³⁺	-	110	1	500	918
Versuch 27	Fe(II) in Wasser + Essigsäure	3 % Fe ²⁺	-	110	1	500	825
Versuch 28	Wasser mit Essigsäure	-	-	110	1	500	971
Versuch 29	Fe-Pulver	31 % Fe	100,1	395	4	ohne LM	350

5.2.7. Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Obwohl Pd/C 5 w% und Raney-Nickel die besten Ergebnisse im Hinblick auf Hydrierung von Roh-Tallöl zu Treibstoff in 2 Stufen, bei gleichzeitigem Entfernen des Schwefels auf unter 10 mg/kg, erzielen, sind diese beiden Katalysatoren nicht ohne Weiteres wiederverwendbar. Dafür sind 2 Dinge verantwortlich: einerseits die Verkokung des Katalysators bei hohen Temperaturen ^[44], was aber durch hohen Wasserstoffdruck möglichst verhindert werden kann, und andererseits die irreversible Bildung von Metallsulfiden. Bereits bei der zweiten Verwendung von Pd/C 5 w% oder Raney-Nickel ist der erzielte Schwefelgehalt in der ersten Hydrierungsstufe, im Vergleich zum frischen Katalysator, etwa doppelt so hoch (180 statt 80 mg/kg bei Pd und 85 statt 45 mg/kg für Raney-Nickel). Da aber der bisher verwendete NiMo-Katalysator „C9“ in Hinblick sowohl auf Hydrierungsgrad als auch auf Entschwefelungsgrad nicht überzeugt hat, wird noch ein weiterer NiMo-Katalysator „C8“ (Tabelle 30) eingesetzt, da NiMo-Katalysatoren in der Petrochemie oft zur Entschwefelung eingesetzt werden. NiMo „C8“ verhält sich dann wie erwartet, da diese Katalysatorart erst in sulfidierter Form aktiv ist. Daher konnten bei Wiederverwendung dieses gebrauchten Katalysators bei der zweiten Hydrierung sogar noch tiefere Schwefelgehalte (12 statt 80 mg/kg, siehe Tabelle 31) und eine höhere Hydrierungs- und Crackrate erzielt werden. Das wird anhand der Chromatogramme in Abbildung 25 deutlich. Bereits einmal gebrauchter Katalysator entfernt hochsiedende Komponenten noch besser als frischer Katalysator. Diese Eigenschaft macht diesen Katalysator zur idealen Wahl für Rohstoffe mit hohen Schwefelgehalten. Bei Verwendung der NiMo-Katalysatoren ist das Produktgemisch anders als bei Verwendung von Pd/C oder Raney-Ni. Die Fettsäuren werden nach wie vor zu gesättigten Alkanen hydriert, die Harzsäuren jedoch reagieren in Anwesenheit von NiMo bevorzugt zu Phenanthren-Derivaten. Phenanthren ist ein Vertreter der polycyclischen aromatischen

Kohlenwasserstoffe, die aber laut EN 590 im Dieselmotortreibstoff nur zu maximal 8 % enthalten sein dürfen. Jedoch werden diese Aromaten in den folgenden Schritten – der 2. Hydrierungsstufe sowie dem Isomerisierungsschritt - hydriert/gecrackt sodass diese polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nur im Zwischenprodukt auftreten.

Tabelle 30: Verwendete NiMo-Katalysatoren und deren Metallgehalte (hergestellt von Alexander Studentschnig).

interne Bezeichnung	Ni-Gehalt	Mo-Gehalt
NiMo „C8“	10 %	12 %
NiMo „C9“	10 %	14 %

Tabelle 31: Schwefelgehalt und Neutralisationszahl (als Maßzahl für die Entfernung von Säuregruppen) der ersten Hydrierungsstufe mit frischem und gebrauchtem Katalysator im Vergleich. Reaktionsbedingungen: 100 bar Wasserstoff-Ladedruck, 300 rpm Rührung, 400°C Reaktionstemperatur, 4 h Reaktionszeit; 2,5 % Katalysator bezogen auf die Menge an Tallöl.

Fortlaufende Versuchsnummer	Katalysator	NZ [mg KOH/g]	Schwefelgehalt [mg/kg]
Versuch 23	Pd/C 5 w% frisch	27,9	122
Versuch 24	Pd/C 5 w% gebraucht	46,7	187
Versuch 31.1	NiMo C8 frisch	5,1	80
Versuch 34	NiMo C8 gebraucht	1,3	12
Versuch 32.1	Raney-Ni frisch	19,4	49
Versuch 35	Raney-Ni gebraucht	29,9	85

In Abbildung 25 sind überlagerte Ergebnisse der GC-MS-Analyse der Produkte der Hydrierung von Roh-Tallöl – einmal durchgeführt mit frischem Katalysator „NiMo C8“ und einmal mit bereits gebrauchtem, angeführt. Offensichtliche Unterschiede zu vorigen Produkten mit Raney-Ni oder Pd/C sind der hohe Aromatengehalt sowie die Tatsache, dass der gebrauchte Katalysator höhere Aktivität aufweist als der frische. Das ist erkennbar im roten Kasten in Abbildung 25, wo bei Verwendung des gebrauchten Katalysators keine Phytosterole mehr nachweisbar sind, die bei Verwendung des gebrauchten Katalysators hydriert und gecrackt werden.

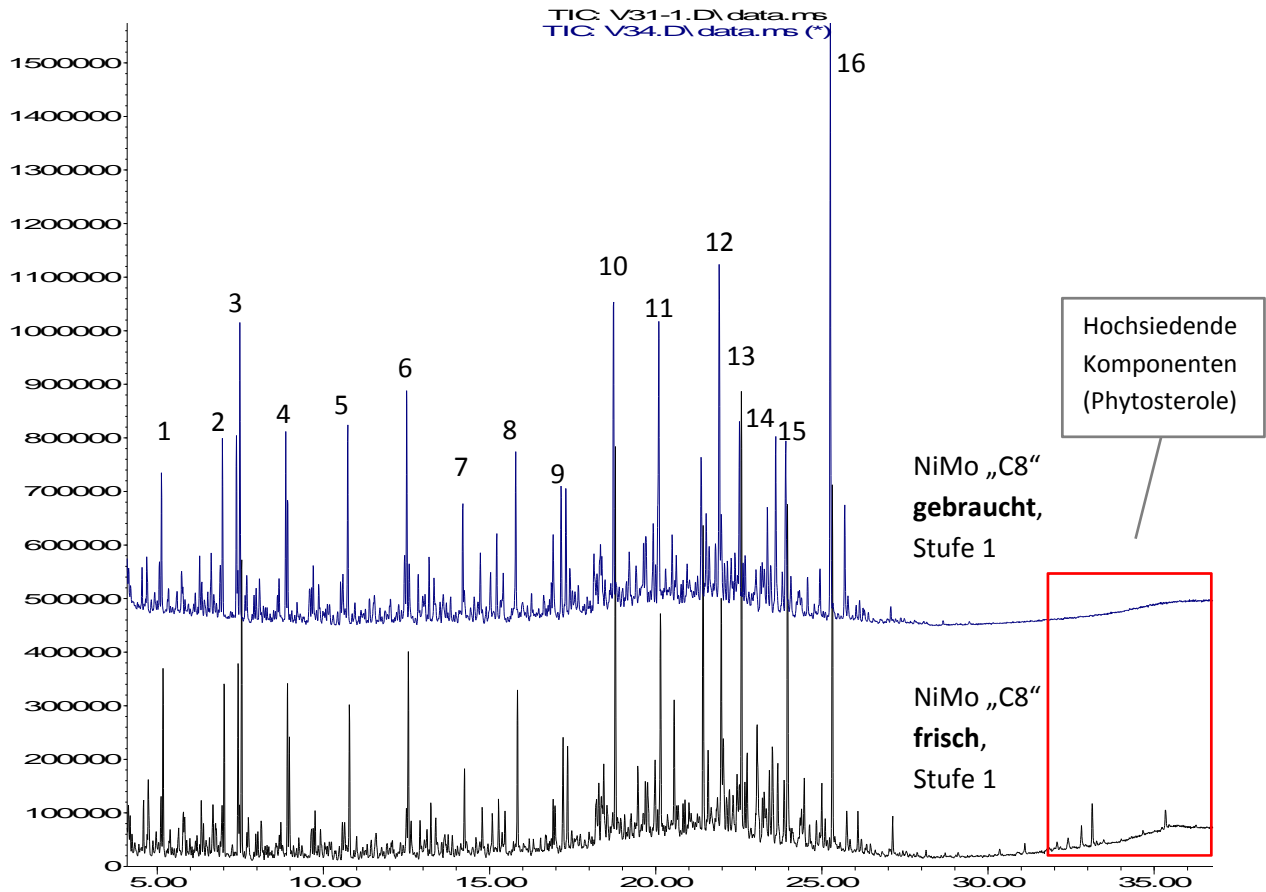


Abbildung 25: Produktgemische der ersten Hydrierungsstufe mit NiMo "C8" mit frischem und bereits einmal gebrauchtem Katalysator.

Tabelle 32: Identifikation der Peaks aus dem Chromatogramm aus Abbildung 25.

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
1	Nonan	9	Hexadecan
2	Decan	10	Heptadecan
3	Isopropylmethylbenzen (Cymen)	11	Octadecan
4	Undecan	12	Methylphenanthren
5	Dodecan	13	Octahydrodimethylisopropylphenanthren
6	Tridecan	14	Ethylmethylantracen
7	Tetradecan	15	Isopropylmethyltetrahydrophenanthren
8	Pentadecan	16	Isopropylmethylphenanthren (Reten)

5.2.8. Isomerisierung

Die Isomerisierung ist für hydrierte Pflanzenöle schon ausreichend erprobt und funktioniert mit einem Produkt nach einer 2-stufigen Reaktion wie erwartet (Abbildung 26, Tabelle 35). In diesem letzten Schritt können Reaktionstemperatur und/oder Reaktionszeit variiert werden, um ein eher Benzin- oder Diesel-ähnliches Produktgemisch zu erhalten. Im Chromatogramm ist die Bildung von verzweigten Alkanen besonders bei den Hauptkomponenten (n-Heptadecan, n-Octadecan) sichtbar. Im Chromatogramm des isomerisierten Produkts sind

Peaks von verschiedenen verzweigten C17 und C18-Alkanen sichtbar (Abbildung 26, markiert durch schwarze Rechtecke).

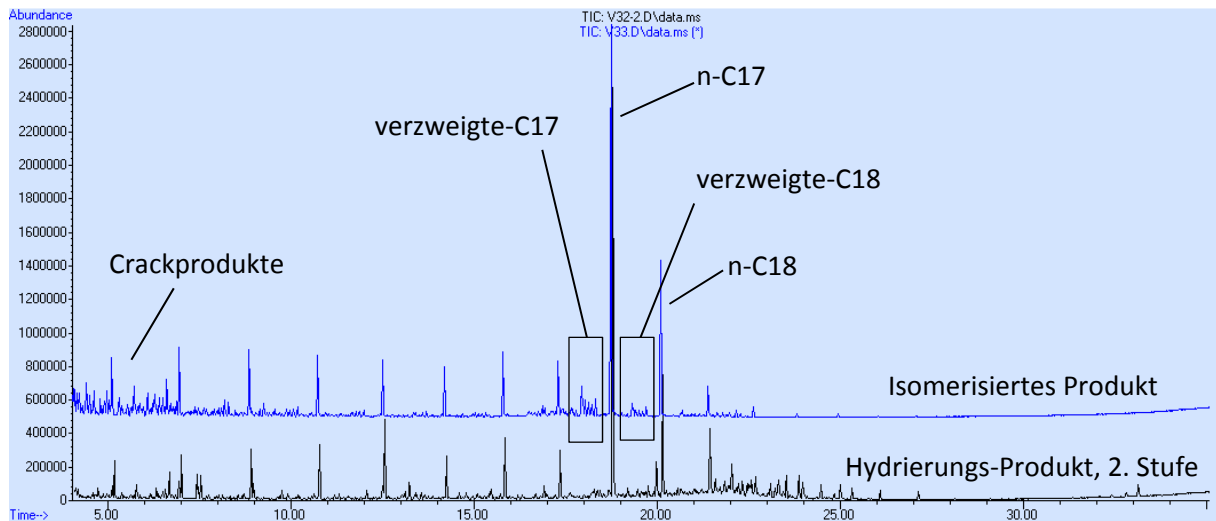


Abbildung 26: Gaschromatogramme des Produktgemisches nach der 2. Hydrierungsstufe (unteres Chromatogramm) und nach Isomerisierung. Die Bildung von verzweigten Alkanen ist besonders für n-Heptadecan und n-Octadecan sichtbar.

5.2.9. Idealer Gesamtprozess

Durch die Zusammenfassung der Erkenntnisse aus allen Hydrierungsversuchen, kann ein Prozess formuliert werden, der sehr gut geeignet ist, Roh-Tallöl mit einem Schwefelgehalt von ~ 1000 mg/kg in einem Batchreaktor in Dieseltreibstoff umzuwandeln (Tabelle 33).

Dieser Prozess (Tabelle 33) kommt ohne Lösungsmittel aus, was Energie spart beim Aufheizen des Reaktionsgemisches sowie bei der Produktdestillation. Die Reaktion erfolgt in 2 Stufen. Stufe 1 und 2 werden mit identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt, jedoch wird frischer Katalysator in Stufe 2 zugegeben, und die Reaktionsatmosphäre nach der 1. Stufe wird durch frischen Wasserstoff ersetzt. Anschließend an die 2-stufige Reaktion folgt eine Isomerisierung, deren Reaktionsbedingungen im Vergleich zur Hydrierung moderater sind, um weitere Crackreaktionen möglichst zu vermeiden und dem Treibstoff die nötigen Kälteeigenschaften zu geben. In diesem Schritt kann der Siedebereich des Produktgemisches durch entsprechende Wahl der Isomerisierungs-Bedingungen eingestellt werden. Abschließend sollte eine Destillation erfolgen, um die entsprechende Treibstofffraktion zu gewinnen und eventuell vorhandene niedrigsiedende, hochsiedende oder anorganische Rückstände abzutrennen.

Tabelle 33: Reaktionsbedingungen des am besten geeigneten Prozesses zur Hydrierung von Roh-Tallöl zu Dieseltreibstoff.

Parameter	Stufe 1	Stufe 2	Isomerisierung
Menge an Pd/C 5 w%	2,5 w% NiMo „C8“	2,5 w% NiMo „C8“	2,5 w% Pt/ZY
H ₂ -Ladedruck bei 20°C	100 bar	100 bar	100 bar
Rührergeschwindigkeit	300 rpm	300 rpm	300 rpm
Reaktionstemperatur	400°C	400°C	300°C
Reaktionszeit	4,0 h	4,0 h	0,5 h

Die in diesem Prozess gewonnenen Produkte erfüllen die gewünschten Anforderungen auch ohne die vorgeschlagene Destillation (Tabelle 34, Chromatogramme in Abbildung 26).

Tabelle 34: In den Zwischenprodukten bzw. im Endprodukt des Hydrierungsprozesses mit NiMo „C8“ erreichte Messwerte für ausgewählte Parameter und Vergleich mit Grenzwerten aus EN 590 und EN 14214.

Parameter [Einheit]	Soll-Wert (Norm)	nach 1. Stufe	nach 2. Stufe	nach Isomerisierung
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	< 0,5 (EN 14214)	5,1	1,7	< 0,5
Wassergehalt [mg/kg]	< 500 (EN 14214)	444	90	172
Schwefelgehalt [mg/kg]	< 10 (EN 590)	80	3	< 1
95 % (V/V) Rückstand [°C]	< 360 (EN 590)	446	429	320
Destillat 250-350°C [%]	65-85 (EN 590)	45	50	35

Die SIMDIS zeigt sehr ähnliche Destillationseigenschaften/Siedeverläufe für die Produkte der beiden Hydrierungsstufen und der Isomerisierungs-Reaktion und ein sehr ähnliches Verhalten im Vergleich zu fossilem Diesel (Abbildung 27).

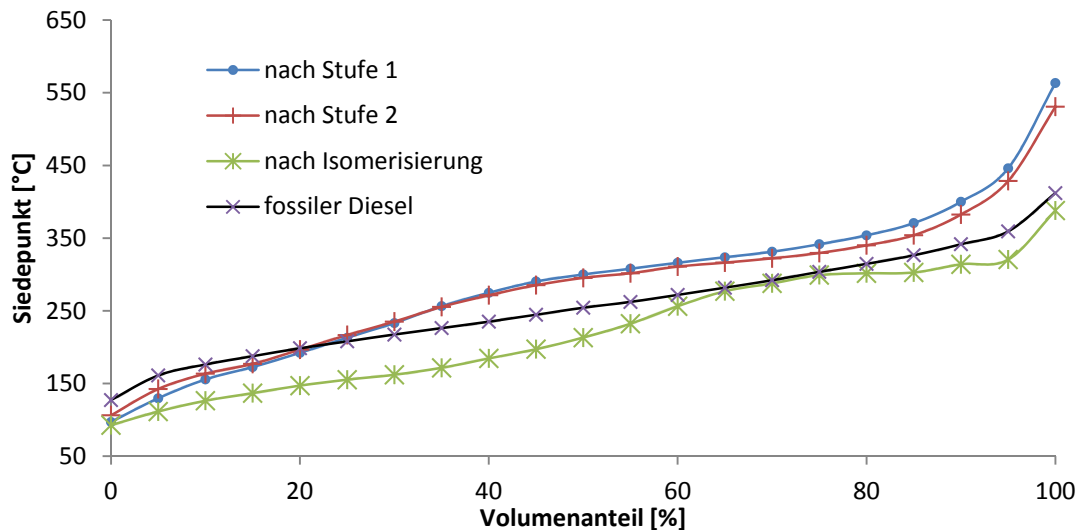


Abbildung 27: Ergebnisse der SIMDIS der Zwischenprodukte und des Endprodukts nach Isomerisierung im Vergleich zu fossilem Diesel.

In Tabelle 35 und Abbildung 29 sind die Zusammensetzungen der Produkte nach den Hydrierungen bzw. der Isomerisierung angegeben. Aus den Fettsäuren entstehen hauptsächlich n-Alkane, aus den Harzsäuren bilden sich im ersten Schritt (Hydro)-Phenanthren-Derivate. Dabei bleibt das Grundgerüst der Harzsäuren bestehen, aber es kommt zur Aromatisierung von mindestens einem der Ringe. Dadurch ähnelt das Produkt Phenanthren mit 0-4 hydrierten Doppelbindungen. In weiteren Schritten passiert teilweise weitere Aromatisierung, sodass Phenanthren (mit Methyl-/Ethylgruppen substituiert) entsteht oder das aromatische System wird zusammen mit Crack-Reaktionen aufgebrochen und dadurch zu gesättigten Cycloalkan-Derivaten verändert. In vielen Fällen werden auch Methyl-Gruppen durch Cracking-Reaktionen abgespalten, was dann aber eine vollständige Aromatisierung des Grundgerüsts ermöglicht (Abbildung 28). Besonders Phenanthren-Derivate müssen beachtet werden, da polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe laut EN 590 zu maximal 8 w% in Dieselkraftstoff enthalten sein dürfen.^[14] Im letzten Schritt – der Isomerisierung – werden jedoch alle Aromaten hydriert/gecrackt, sodass im Endprodukt keine Aromaten mehr nachweisbar sind.

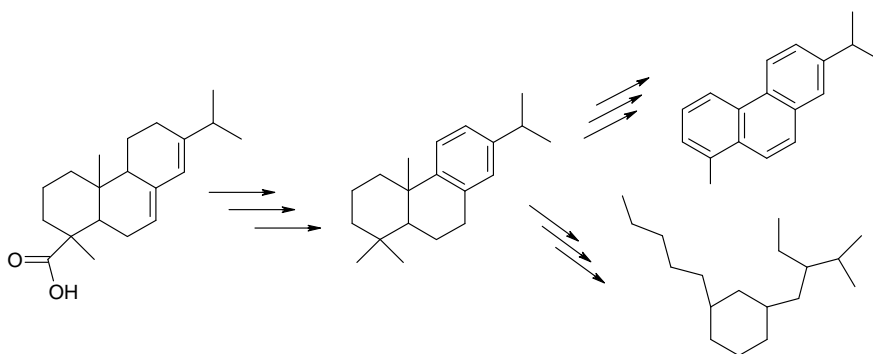


Abbildung 28: Mögliche Reaktionswege für Harzsäuren während der Hydrierung basierend auf gefundenen Substanzen im Produktgemisch.

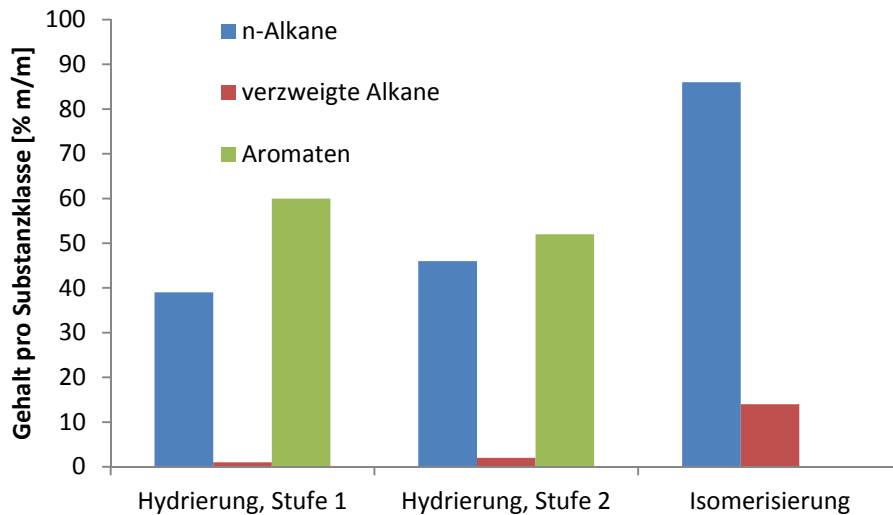


Abbildung 29: Zusammensetzung der Produkte nach Substanzklassen. Durch den verwendeten Isomerisierungskatalysator werden enthaltene Aromaten vollständig hydriert/gecrackt.

Die Ausbeute des Prozesses sinkt mit jedem Schritt. Die größten Verluste entstehen durch Cracking-Reaktionen und dadurch verursachte Abspaltung von gasförmigen Reaktionsprodukten. Die theoretische Ausbeute an Kohlenwasserstoffen bei vollständiger Hydrierung und Abspaltung von allen Heteroatomen beträgt rund 91 %. Die erreichte Ausbeute an flüssigem Produkt beträgt nach dem vorgeschlagenen Prozess (2 Hydrierungsstufen und Isomerisierung) nur 45 % (Tabelle 35).

Zur Vereinfachung der Abschätzung der theoretisch möglichen Ausbeute nimmt man an, man hätte ein Gemisch aus 50 % Ölsäure und 50 % Abietinsäure. Dann ergibt sich folgende Massenbilanz laut Abbildung 30.

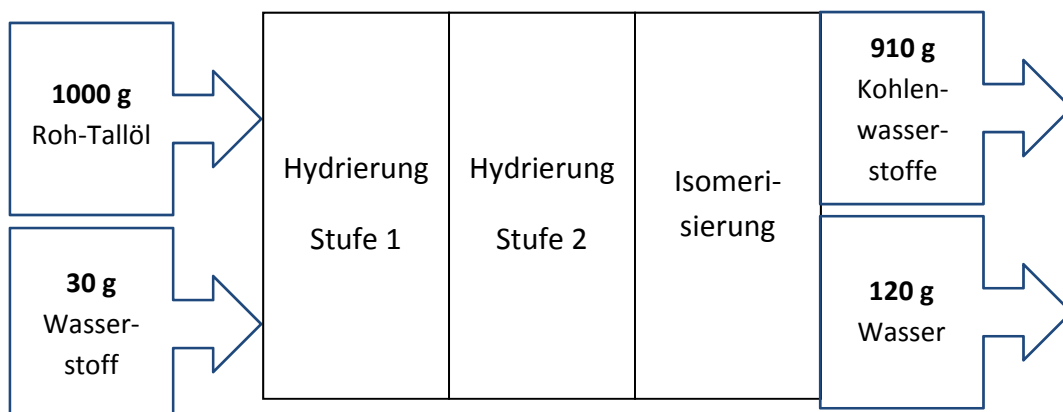


Abbildung 30: Massenbilanz für die theoretische Hydrierung von Tallöl aus 50 % Ölsäure und 50 % Abietinsäure, ohne Verluste durch Nebenreaktionen (Decarbonylierung, Decarboxylierung, Entschwefelung).

Tabelle 35: Zusammensetzung der (Zwischen-)Produkte für den idealen Hydrierungsprozess von Roh-Tallöl. Fett- und Harzsäuren sind bereits nach der ersten Stufe nicht mehr nachweisbar.

Substanzklasse	n-Alkane	verzweigte Alkane	Aromaten	Ausbeute
Hydrierung, Stufe 1	39 %	1 %	60 %	81 %
Hydrierung, Stufe 2	46 %	2 %	52 %	82 %
Isomerisierung	86 %	14 %	0 %	68 %
				Gesamtausbeute 45 %

Nachdem in Raffinerien ausreichend Infrastruktur zur Erzeugung von fossilen Treibstoffen vorhanden ist, sollte das Reaktionsprodukt nach der 2. Hydrierungsstufe in den Verarbeitungsstrom von fossilen Treibstoffen eingebracht werden, da auch diese isomerisiert und anschließend fraktioniert destilliert werden.

In großen Raffinerien wäre es außerdem denkbar, Roh-Tallöl als Teil der Verarbeitung von fossilem Rohöl mitzuverarbeiten. Es wären kaum Änderungen nötig, außerdem fungiert die fossile Komponente als Lösungsmittel, wodurch die Hydrierung und Desulfurierung besser ablaufen.

Die energieeffizienteste Nutzung von Roh-Tallöl ist wahrscheinlich, wie bereits im Zellstoffwerk Pöls praktiziert, die direkte Verbrennung in einer KWK-Anlage zur Produktion von Wärme und Elektrizität, da dadurch die Transportwege entfallen. ^[5] Andererseits wird auch der Bedarf an Energieträgern für Fahrzeuge eher steigen, sodass man eher feste Stoffe in ortsfesten Anlagen verbrennen sollte, und bereits flüssige, relativ leicht umzuwandelnde Gemische wie Tallöl für die Produktion von flüssigen Treibstoffen heranziehen sollte.

6. Zusammenfassung

Tallöl besteht aus rund 45 % Harzsäuren, 43 % freien Fettsäuren, 7 % Sterolen und 4 % Terpenen bei einem Wassergehalt von 0,3 % und einem Schwefelgehalt von 0,1 %.

Es ist möglich, direkt aus dem Roh-Tallöl dieselähnliche Produkte herzustellen, die reich an unverzweigten Alkanen und Aromaten sind und geringe Schwefelgehalte ($< 10 \text{ mg/kg}$) aufweisen. Die Reaktion erfordert dafür einen möglichst hohen Wasserstoffdruck, möglichst lange Reaktionsdauer und möglichst hohe Reaktionstemperaturen. Anstatt einer möglichst langen Reaktionszeit ist jedoch eine zweistufige Reaktion zu bevorzugen. Der geeignetste Katalysator für diese Hydrierung sind NiMo-Katalysatoren, da diese durch den hohen Schwefelgehalt des Tallöls in aktiver, sulfidierter Form bleiben und damit wiederverwendet werden können. Nach der 2-stufigen Hydrierung besteht das Gemisch etwa zur Hälfte aus n-Alkanen und zur anderen Hälfte aus Aromaten mit einem Schwefelgehalt von 3 mg/kg . Um die Treibstoffeigenschaften zu verbessern und den Siedeverlauf des Gemisches an den fossilen Diesel anzunähern, wird eine Isomerisierungsreaktion mit Platin-Zeolith-Katalysatoren durchgeführt, was ein Gemisch zur Folge hat, das zu etwa 86 % aus n-Alkanen und zu 14 % aus verzweigten Alkanen besteht. Schwefel ist in diesem Gemisch nicht mehr nachweisbar ($< 1 \text{ mg/kg}$). Die Gesamtausbeute nach 2 Hydrierungsschritten und Isomerisierung beträgt rund 45 %, wobei die Verluste auf Cracking-Reaktionen (erzeugen gasförmige Kohlenwasserstoffe C_1-C_4) und Decarbonylierung/Decarboxylierung (Verlust von Kohlenstoff als CO bzw. CO_2) zurückzuführen sind.

Das gewonnene Kohlenwasserstoff-Gemisch kann demnach problemlos dem fossilen Diesel, genauso wie hydriertes Pflanzenöl, beigemischt werden.

7. Ausblick

Im nächsten Schritt ist es nötig, das gefundene Batch-Verfahren in ein kontinuierliches Verfahren mit NiMo-Katalysatoren zu überführen, wie sie auch in der Industrie üblich sind. Damit kann die Aktivierung des Katalysators mittels H_2S (Rückführung) überprüft werden. Außerdem sollten mindestens 2 Katalysatorbetten hintereinander geschaltet werden, mit jeweils einer Einspeisemöglichkeit für Wasserstoff direkt vor/in den/die Katalysatorbetten. Eventuell kann sogar der Isomerisierungs-Katalysator direkt nachgeschaltet werden. Um die Energieeffizienz zu erhöhen, sollte spätestens im Pilot-Maßstab das Reaktionsgemisch nie völlig auskühlen, da die größte Energiemenge für das Aufheizen auf 400°C verbraucht wird. Ebenso sollten Wärmetauscher verwendet werden, um kalten Rohstoff durch den nötigen Kühlschritt von Hydrierung (400°C) auf Isomerisierung ($\sim 250^\circ\text{C}$) vorzuwärmen.

Ökonomisch rentabel ist dieses Verfahren höchstwahrscheinlich nur, wenn bestehende Infrastruktur der Petrochemie genutzt werden kann und wenn die Transportwege für das Tallöl möglichst kurz sind. Ansonsten scheint die direkte Verbrennung in KWK-Anlagen zur Erzeugung von Elektrizität und Wärme vor Ort die wirtschaftlichere Lösung zu sein, da der gesamte Transport entfällt und ein Großteil der Energie auch in den zellstofferzeugenden Anlagen direkt verwendet werden kann.

8. Literatur

- [1] McGlade, Ekins. The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2°C. *Nature*, 517 (2015), 187–190.
- [2] Fayle, Turner, Snaddon, Chey, Chung, Eggleton, Foster. Oil palm expansion into rain forest greatly reduces ant biodiversity in canopy, epiphytes and leaf-litter. *Basic and Applied Ecology*, 11, (2010), 337–345.
- [3] Amtsblatt der Europäischen Union vom 05.06.2009. Online am 15.07.2013: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2009:140:FULL&from=DE>
- [4] Zobelein. *Dictionary of Renewable Resources*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997.
- [5] Zellstoff Pöls AG. Online am 12.02.2015: <http://www.zellstoff-poels.at/umwelt/energie/>
- [6] Bundesforschungszentrum für Wald. Holzsortierung. Online am 26.05.2015: http://bfw.ac.at/ort1/Vortraege_als_pdf/Vortraege_Neueinsteiger/Holzsortierung.pdf
- [7] Sandermann. *Naturharze · Terpentinöl · Tallöl - Chemie und Technologie*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1960.
- [8] Monographie M-168. *Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten*. Umweltbundesamt Österreich, 2004. Online am 02.05.2015: <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M168.pdf>
- [9] Kaufmann. *Analyse der Fette und Fettprodukte. Band I – Allgemeiner Teil*. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
- [10] Andrawes, Chang. Analysis of Volatiles in Tall Oil by Gas Chromatography, Flame-Photometric Detection, Flame-Ionization Detection and Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography*, 458 (1989), 145-155.
- [11] SunPine. *SunPine Biorefinery - Second generation Biofuel*. Firmenpräsentation Oktober 2011. Online am 04.07.2014: http://www.ieatask33.org/app/webroot/files/file/minutes_and_presentations/Pitea_Oct2011/Site%20visits/SunPine%20presentation_eng.pdf
- [12] Altiparmak, Keskin, Koca, Gürü. Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends. *Bioresource Technology*, 98 (2007), 241–246.
- [13] Esteban, Riba, Baquero, Rius, Puig: Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, Volume 42, (2012), 164–171.
- [14] EN 590:2014-05. *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren*.

- [15] EN 14214: 2014-06. Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren.
- [16] Andritz AG. Geschäftsbericht 2010. Online am 30.01.2015:
<http://reports.andritz.com/2010/de/index/business-areas/ba-pp/ba-pp-world.htm>
- [17] Standard. Diesel- und Benzinverbrauch zurückgegangen. Artikel vom 31. 01. 2012.
Online am 12.02.2015: <http://derstandard.at/1326504189991/2011-Diesel--und-Benzinverbrauch-zurueckgegangen>
- [18] GIZ (Deutsche Gesellschaft für internationale Zusammenarbeit). Über Palmöl – Die Ölpalme. 2013. Online am 02.02.2014: <http://www.forumpalmoel.org/de/ueber-palmoel.html>
- [19] Senior, Hamer, Bottrell, Edwards, Fayle, Lucey, Mayhew, Newton, Peh, Sheldon, Stewart, Styring, Thom, Woodcock, Hill. Trait-dependent declines of species following conversion of rain forest to oil palm plantations. *Biodiversity and Conservation*, 22 (2013) 253–268.
- [20] Sigma Aldrich. Pressure-Temperature Nomograph. Online am 23.02.2015:
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomo-assets.html>
- [21] CEMEX. Produktdatenblatt Isosphere 930. Online am 29.06.2015:
http://www.cemex.de/Userfiles/1ProdukteServices/1.5%20Bauchemie/4_Luftporenbildner/ISOSPHERE_930/ISOSPHERE_930_REACH_SDB_DE_13.pdf
- [22] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.. Biokraftstoffe Basisdaten Deutschland. Media Cologne Kommunikationsmedien GmbH, Hürth, 2007. Online am 15.01.2015:
http://www.bioenergie-weserbergland-plus.de/bioenergie/files/literatur/pdf_174_basisdaten_biokraftstoff.pdf
- [23] Holleman, Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage. De Gruyter, Berlin, 1995.
- [23] OMV. Spezifikationsblatt von Heizöl extra leicht. Ausgabe September 2011. Online am 12.02.2015:
http://www.omv.de/portal/01/de/omv_de/Produkte/Produktinformationen/Heizoel/Heizoel_extra_leicht
- [24] Studentschnig, Schober, Mittelbach. Conversion of Crude Palm Oil into Hydrocarbons over Commercial Raney Nickel. *Energy and Fuels*, 27 (2013), 7480–7484.
- [25] Wang, Thapaliya, Campos, Stikeleather, Roberts. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. *Fuel*, 95 (2012), 622-629.
- [26] Liu, Fan, Tian, Liu, Rong. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012), 17731-17737.

- [27] Santillan-Jimenez, Morgan, Lacny, Mohapatra, Crocker. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel*, 103 (2013), 1010–1017.
- [28] Mäki-Arvela, Rozmysłowicz, Lestari, Simakova, Eränen, Salmi, Murzin. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon. *Energy and Fuels*, 25 (2011), 2815–2825.
- [29] Zaccheria, Ravasio, Chan-Thaw, Scotti, Bondioli. A Bifunctional Copper Catalyst for the One Pot-One Step Esterification + Hydrogenation of Tall Oil Fatty Acids. *Topics in Catalysis*, 55 (2012), 631–636.
- [30] White, Lorenz, Potts, Penney, Babcock, Hardison, Canuel, Hestekin. Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction. *Fuel*, 90 (2011), 3193–3199.
- [31] Coll, Udas, Jacoby. Conversion of the Rosin Acid Fraction of Crude Tall Oil into Fuels and Chemicals. *Energy and Fuels*, 15 (2001), 1166-1172.
- [32] Bernas, Salmi, Murzin, Mikkola, Rintola. Catalytic Transformation of Abietic Acid to Hydrocarbons. *Topics in Catalysis*, 55 (2012), 673-679.
- [33] Mikulec, Kleinová, Cvengroš, Joríková, Banič. Catalytic Transformation of Tall Oil into Biocomponent of Diesel Fuel. *International Journal of Chemical Engineering*, doi:10.1155/2012/215258 (2012).
- [34] Pyl, Dijkmans, Antonykutty, Reyniers, Harlin, Van Geem, Marin. Wood-derived olefins by steam cracking of hydrodeoxygenated tall oils. *Bioresource Technology* 126 (2012), 48–55.
- [35] Kempemo. Chemrec AB. SunPine – first worldwide with biodiesel from tall oil. Artikel November 2009. Online am 02.01.2014: http://www.chemrec.se/SunPine_producing_tall_oil_diesel.aspx
- [36] UPM, Online am 12.02.2015: <http://www.upmbiofuels.com/biofuel-production/advanced-biofuel-production/Pages/Default.aspx>
- [37] Patent US 2013/0072730 A1. Process and Apparatus for Producing Hydrocarbons from feed-stocks comprising Tall Oil and Terpene-Compounds. UPM-KYMMENE Corporation. Veröffentlicht am 21.03.2013.
- [38] Patent US 2011/0160505 A1. Production of Diesel Fuel from Crude Tall Oil. UOP LLC. Veröffentlicht am 30.06.2011.
- [39] Asphaug. Catalytic Hydrodeoxygenation of Bio-oils with Supported MoP-Catalysts. Project Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 2013. Online am 12.02.2015: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:648665/FULLTEXT01.pdf>

- [40] Breitmaier, Jung. Organische Chemie. 4. überarbeitete Auflage. Thieme Verlag, Stuttgart, 2001.
- [41] Beyer, Walter. Lehrbuch der organischen Chemie. 24. Auflage. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2004.
- [42] Vollhardt, Schore. Organic chemistry: structure and function. 6. Auflage. W. H. Freeman and Company, New York, 2011.
- [43] Choudhary, Phillips. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalysis A: General, 397 (2011), 1–12.
- [44] Lopez-Ruiz, Pham, Datye, Davis. Reactivity and Stability of Supported Pd Nanoparticles during the Liquid-Phase and Gas-Phase Decarbonylation of Heptanoic Acid, Applied Catalysis A, General, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.032>, (2015).
- [45] Yang, Nie, Fu, Hou, Lu. Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil. Bioresource Technology, 146 (2013), 569–573.
- [46] Ono. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. Catalysis Today, 81 (2003), 3–16.
- [47] Heck, Pritchard, Griffiths: Cetane number vs. structure in paraffin hydrocarbons. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94/12 (1998), 1725-1727.
- [48] McLafferty, Tureček. Interpretation von Massenspektren. Springer-Verlag, Berlin, 2013.
- [49] Gao, Teng, Xiao. Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst. Energy and Fuels, 24 (2010), 646–651.
- [50] Cherosky, Li. Hydrogen sulfide removal from biogas by bio-based iron sponge. Biosystems engineering, 114 (2013), 55-59.
- [51] IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung). Online am 14.08.2014: <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>