



Roland Wilhelm, BSc

Kontinuierliche thermische Belastung von Triglyceriden

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr. techn., Nikolaus Schwaiger

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

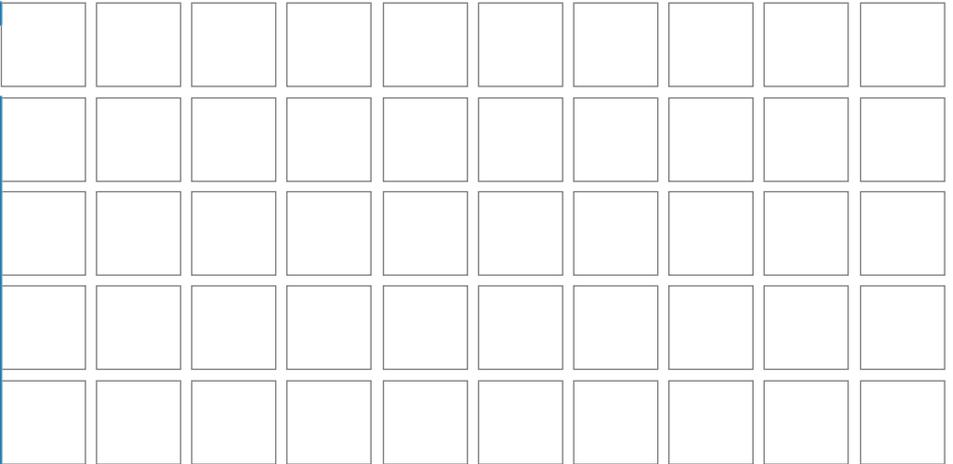
Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument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

23.5.2016

Datum

R. Wilhelm

Unterschrift



Kontinuierliche thermische Belastung von Triglyceriden

Roland Wilhelm



Wien, 2015/16



Roland Wilhelm, BSc

Kontinuierliche thermische Belastung von Triglyceriden

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Betreuer TU Graz: Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Betreuer OMV: Dipl.-Ing. Dipl.-Ing. Wolfgang Hofer

Firma OMV

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Danksagung

Nach Beenden meiner Masterarbeit möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten acht Monate beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Bei Wolfgang (Dipl.-Ing. Dipl.-Ing. Wolfgang Hofer, OMV) und der Firma OMV, die mir diese Masterarbeit ermöglicht haben, möchte ich mich bedanken. Wolfgang gab mir eine sehr gute Einarbeitung in die Thematik und stand mir immer mit Tat und Rat während des Projektes zur Seite. Darüber hinaus ermöglichte er mir einen sehr guten Einblick in die Welt der OMV Raffinerie Schwechat, die zugleich mein Dienstort für sieben Monate war. Ich konnte wirklich viel von seinem großartigen Wissen über Raffinerieprozesse lernen.

Ein großes Dankeschön möchte ich auch an Herrn Prof. Matthäus Siebenhofer aussprechen, der die Zusammenarbeit zwischen der Firma OMV und der TU Graz ermöglichte und mich mit seiner Erfahrung unterstützte.

Auch an Niki (Dr. Nikolaus Schwaiger), der mein Betreuer von universitärer Seite während dieser Masterarbeit war, möchte ich ein ganz großes Dankeschön aussprechen. Er war immer für mich erreichbar und half mir bei Problemstellungen weiter.

Ich möchte mich auch beim Technikums-Team der OMV Raffinerie bedanken. Ein großes Dankeschön an Herrn Karl Hutter und Herrn Gerhard Mende, die mich mit ihren großen Erfahrungswerten im Bereich der Betreuung der Pilotanlagen sehr unterstützten.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Alexandra Rögner, die für die Analytik meiner Proben verantwortlich war, sowie bei Herrn Paul Schöffl für seine großartige Unterstützung.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Freundin und meinen Eltern für Ihre Unterstützung bedanken.

Kurzfassung

Triglyceride eignen sich als Biodiesel und als hydrierte Pflanzenöle sehr gut zur Herstellung von Treibstoffen. Als alternativer Prozess wird die kontinuierliche, thermische Deoxygenierung ohne Katalysator getestet. In einem Rohrreaktor wird Jatrophaöl thermisch belastet. Die Reaktionen werden in einer Wasserstoffatmosphäre in einem Rohrreaktor durchgeführt. Die Verweilzeiten des Öl-/Wasserstoffgemisches im Reaktor betragen 1, 2, 6 und 10 Minuten. Die Reaktionstemperatur des Öl-/Wasserstoffgemisches variiert zwischen 290°C und 450°C. Ab einer Reaktionstemperatur von 390°C zeigen sich im Flüssigprodukt Alkane, freie Fettsäuren, Alkene und Aromaten. Als Ergebnis zeigt sich, dass bei einer Reaktionstemperatur von 450°C und einer Verweilzeit von 6 Minuten, 44 gew% des Sauerstoffes, welcher in der Ölphase des Jatrophaöls enthalten ist, entfernt werden.

Abstract

Triglycerides used as biodiesel and as hydrogenated vegetable oils are well suited for the production of propellants. In the present study continuous thermal deoxygenation without catalyst was tested as conversion process. Jatropha oil is injected into a plug flow reactor with a hydrogen atmosphere. The residence times of the oil/hydrogen mixture in the experiments were 1, 2, 6 to 10 minutes. The reaction temperatures varied from 290°C to 450°C. From a reaction temperature of 390°C and above, alkanes, fatty acids, alkenes and aromatics are found in the liquid product. At a reaction temperature of 450°C, 44 M% of the oxygen in the Jatropha oil were removed.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Pflanzenöle in der Treibstoffherstellung	2
2.1	Geschichte von Pflanzenölen in der Treibstoffherstellung	2
2.2	Charakterisierung von Pflanzenölen	4
3	Verwertung von Triglyceriden.....	13
3.1	Veresterungsprozess	13
3.2	Hydrierung und Deoxygenierung von Triglyceriden	15
3.3	Thermisches Spalten von Triglyceriden	18
3.3.1	Thermisches Spalten von Triglyceriden mit Katalysatoren.....	18
3.3.2	Thermisches Spalten ohne Katalysator.....	19
4	Aufgabenstellung	23
5	Analytik.....	24
5.1	Analysen der flüssigen Einsatzstoffe und der flüssigen Produkte	24
5.2	Analytik der gasförmigen Produkte	26
5.3	Headspace GC-MS Analyse	27
5.4	Thermogravimetrische Analyse	27
6	Experimentelle Durchführung	30
6.1	Versuchsaufbau.....	30
6.1.1	Pilotanlage	30
6.1.2	Reaktor	36
6.2	Versuchsplanungen und theoretische Berechnungen	39
6.2.1	Simulation der Verweilzeit mit der Software Petro-Sim TM	39
6.2.2	Versuchsprogramm.....	50
6.2.3	Test der Korrosionsbeständigkeit des Reaktormaterials	55
6.3	Versuchsdurchführung.....	64
7	Ergebnisse	66
7.1	Light Gas Oil (LGO)	66
7.2	Massenbilanzen und Elementbilanzen der Experimente mit Jatrophaöl.....	69
7.3	Sauerstoffbilanzen und Deoxygenierungsgrade	84
7.4	Fettsäurespektren und physikalische Eigenschaften der Flüssigprodukte..	89
7.5	IR Spektren der Flüssigprodukte	93
7.6	Headspace GC-MS Analysen der Flüssigprodukte.....	98
7.7	Thermogravimetrische (TG) Analysen der Flüssigprodukte.....	105
7.8	Verkokungen des Reaktors und Filtration der Flüssigprodukte.....	106
8	Zusammenfassung.....	109

1 Einleitung

Die Idee aus Pflanzenölen Treibstoffe herzustellen, geht in der Geschichte weit zurück. Rudolf Diesel hat im Jahre 1900 auf der Weltausstellung seinen neu entwickelten Dieselmotor vorgestellt und den Motor bereits damals mit Erdnussöl betrieben. Als fossiles Öl jedoch in hohen Mengen zu vergleichbar niedrigen Preisen verfügbar geworden ist, ist das Thema Pflanzenöle in den Hintergrund gerückt. Erst zu Zeiten des 2. Weltkrieges und der Ölkrise im Jahre 1970 sind die Pflanzenöle für die Treibstoffherstellung wieder interessant geworden. Seit 1980 beschäftigen sich wieder viele Forscherteams weltweit mit dieser Thematik [1].

Die Firma OMV AG ist daran interessiert, den Sauerstoffanteil von Pflanzenölen mit einem kontinuierlichen, thermischen Prozess ohne Einsatz von Katalysatoren zu reduzieren. Die Entfernung des Sauerstoffes aus dem Öl, die als Decarboxylierung bezeichnet wird, erfolgt über die Abspaltung von CO_2 und H_2O von den freien Fettsäuren. Die Abspaltung von Sauerstoff in Form von CO von den freien Fettsäuren wird als Decarbonylierung bezeichnet. Die Entfernung des Sauerstoffes bringt eine verbesserte Lagerbeständigkeit des Treibstoffes mit sich. Auch die europäischen Kraftstoffspezifikationen begrenzen den maximalen Sauerstoffgehalt im Treibstoff. So darf laut Norm EN 228:2012 im Benzin E5(4) maximal 2,7 gew% Sauerstoff enthalten sein.

In dieser Masterarbeit wird zuerst das verwendete Pflanzenöl in chemischer und physikalischer Hinsicht beschrieben. Nach der Erklärung von Raffinerieprozessen für die Verarbeitung von Pflanzenölen, folgt eine Darstellung der analytischen Geräte, die für die Analysen der Versuchsproben verwendet wurden. Darauf folgt die Erläuterung der Pilotanlage und des Versuchsprogrammes. Zum Schluss werden die Ergebnisse der Experimente dargestellt und diskutiert.

2 Pflanzenöle in der Treibstoffherstellung

Als Ergänzung zu fossilen Treibstoffen haben sich Treibstoffe aus Pflanzenölen als einfach herzustellender Ersatz erwiesen. Im folgenden Kapitel soll sowohl ein allgemeiner Überblick über die Verwendung von Pflanzenölen als Ausgangsstoffe für die Treibstoffherzeugung, als auch eine Charakterisierung der Pflanzenöle in chemischer und physikalischer Hinsicht gegeben werden.

2.1 Geschichte von Pflanzenölen in der Treibstoffherstellung

Im Jahre 1980 ist nach einer Pause von fast 40 Jahren die Idee der Herstellung von Biodiesel aus Pflanzenölen im Sinne der Nachhaltigkeit wieder aufgegriffen worden. Das Thema ist auf zahlreichen internationalen Konferenzen diskutiert worden und es sind viele wissenschaftliche Publikationen erschienen. Die ersten Patente für den Gebrauch von Pflanzenölmethylestern als Dieseltreibstoff sind 1980 erteilt worden [1, 2, 3]. Zum gleichen Zeitpunkt sind Rapsölmethylester produziert worden und der Gebrauch dieses Rapsöles als Diesel ist erstmals an der Universität Graz im Jahre 1983 getestet worden [1]. In den Jahren 1981 und 1982 haben auch andere Teams in Südafrika, Deutschland und Neuseeland Forschung in der Produktion von Biodiesel betrieben [1].

Bereits im Jahre 1985 ist eine kleine Pilotanlage für die Produktion von Rapsölmethylester im österreichischen Silberberg in Betrieb genommen worden, die auf einer Niederdruck- und Niedertemperaturtechnologie basiert. Die erste industrielle Anlage für Rapsölmethylester ist im österreichischen Aschach/Donau im Jahre 1991 errichtet worden und im Jahre 1996 sind zwei Großanlagen im französischen Rouen und im deutschen Leer entstanden. Dies hat den Aufschwung der Biodieselherstellung dargestellt. Auch die Forschungsarbeit ist ab diesem Zeitpunkt deutlich intensiviert worden. So sind im Jahre 1998 circa 80 Publikationen veröffentlicht worden und im Jahre 2005 sind es 280 Publikationen gewesen [1].

Auch die weltweite Produktion von Pflanzenölen für die Treibstoffherstellung ist gewachsen. Die Produktion von Pflanzenölen, die als lipidhaltige Ausgangsstoffe für die Biodieselproduktion verwendet werden, hängen stark vom regionalen Klima ab. In Europa und Kanada eignet sich das Klima beispielsweise für die Rapsölproduktion

und in den USA eignet sich das Klima für die Herstellung von Sojabohnenöl. In tropischen Ländern wie Malaysia und Indonesien werden Ölpalmen angebaut. Kokusnussöl wird vor allem in küstennahen Gegenden für die Biodieselproduktion verwendet. Jatrophaöl wird in Indien hergestellt [4]. In Tab. 2-1 sind die weltweite Herstellung von Ölsaaten, der Durchschnittspreis von Ölsaaten und Öl und der Ölgehalt aus dem Jahre 2006/2007 dargestellt. Man sieht, dass Sojabohnenöl die weltweite Produktion dominierte. Der Ölgehalt von Raps beträgt etwa 35% und der Ölgehalt der Sojabohne nur 21%. Der Preis von Palmöl war am niedrigsten [4].

Tab. 2-1: Weltweite Produktion von Ölsaaten, Durchschnittspreis von Öl und Ölgehalt [4]

	Öl- gehalt [gew%]	Ölsaaten Pro- duktion^a [Millionen metrische Tonnen]	Durch- schnitts- ölsaaten- preis^a [U.S.D/ met- rische Tonne]	Durchsch- nitts- ölpreis^a [U.S.D/ metrische Tonne]	Ertrag [kg/ha/Jahr]
Raps	35	47,72	375	852	600-1000
Soja	21	235,77	254	684	300-450
Sonnenblume	44-51	30,15	n/a	n/a	280-700
Palme	40	10,27	n/a	655	2500-2700
Baumwolle	18	46,02	n/a	787	n/a
Erdnuss	36-56	32,36	395	1253	340-440
Kopra	65-68	5,28	537	n/a	n/a
Kokusnuss	63	n/a	n/a	812	600-1500

a Daten von 2006/2007

2.2 Charakterisierung von Pflanzenölen

Zur Naturstoffklasse der Lipide gehören Fette, Öle und Wachse. Lipide können aus biologischem Material mit unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln wie Kohlenwasserstoffen, Diethylethern oder Chloroform herausgelöst werden. Diese Klassifizierung bezieht sich nicht auf die Molekülstruktur, sondern auf die Löslichkeit. Aus diesem Grund werden auch manche Vitamine und Hormone zu den Lipiden gezählt [5]. In dieser Arbeit werden Pflanzenöle als lipidhaltige Stoffe verwendet.

Pflanzenöle bestehen zu einem großen Anteil aus Triglyceriden (TAG). Triglyceride sind dreifache Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin. Die Molekülstruktur von Mono-, Di- und Triglyceriden sind in Abb. 2-1 dargestellt.

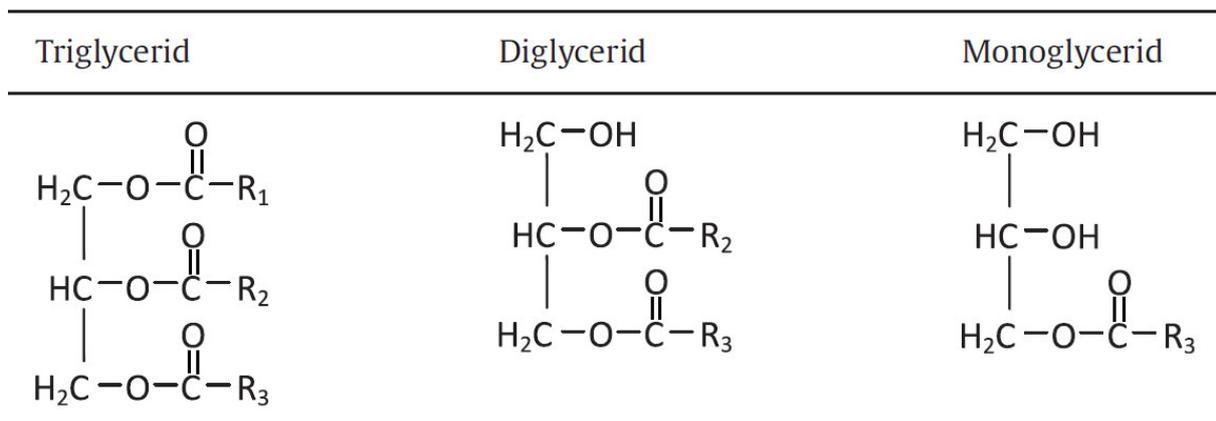


Abb. 2-1: Molekülstruktur von Triglyceriden, Diglyceriden, Monoglyceriden [4]

Die Pflanzenöle unterscheiden sich vor allem in den Fettsäuren, die an das Triglycerid gebunden sind. Es gibt cis- und trans-Fettsäuren. Der Unterschied ist in den Abb. 2-2 und Abb. 2-3 gezeigt. Bei den cis-Fettsäuren befinden sich die Wasserstoffatome bei einer C=C Doppelbindung auf derselben Seite. Bei den trans-Fettsäuren sind die Wasserstoffatome diagonal gegenüber angeordnet, wodurch sich eine andere räumliche Anordnung der Atome ergibt.

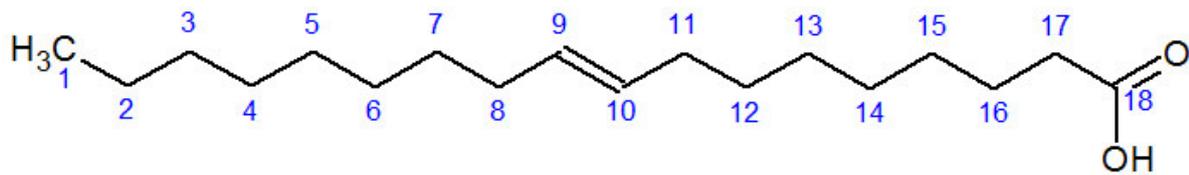


Abb. 2-2: Elaidinsäure ist eine trans-Fettsäure

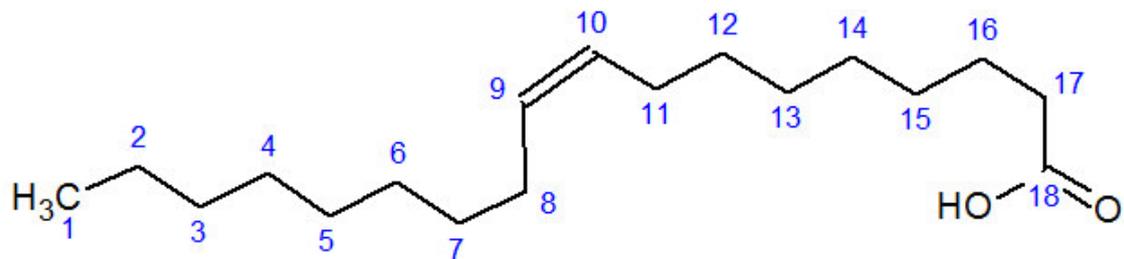


Abb. 2-3: Ölsäure ist eine cis-Fettsäure

Fettsäuremuster von verschiedenen Pflanzenölen sind in Tab. 2-2 dargestellt. Die Fettsäureverteilungen sind von Bedeutung, da sie die Eigenschaften des Biotreibstoffes beeinflussen. Ein hoher Anteil an gesättigten Fettsäuren zeigt gute Oxidationsstabilitäten und gute Verbrennungseigenschaften des Biodiesels, jedoch schlechte Kälteflusseigenschaften. Bei schlechten Kälteflusseigenschaften erhöht sich bei niedrigen Temperaturen die Viskosität. Ein hoher Anteil an ungesättigten Fettsäuren bewirkt gute Kälteflusseigenschaften im Biodiesel. Der Anteil an ungesättigten Fettsäuren kann über die Verseifungszahl und Iodzahl bestimmt werden [4].

In dieser Arbeit wird Jatrophaöl verwendet. Die Pflanze *Jatropha Carcus* ist ein Mitglied der Euphorbiaceae Familie und stammt aus Amerika. Am häufigsten wird sie jedoch in Asien und vor allem in Indien angebaut. Die Pflanze kann sich sehr gut an trockene Bedingungen anpassen und verliert ihre Blätter, um in einem trockenen Klima überleben zu können. Die Pflanze kann auf nicht kultiviertem Land angebaut werden. Die Jatropha Pflanze benötigt wenige zusätzliche Nährstoffe. Für die Kulti-

vierung der Jatropha Pflanze unter sauren Bedingungen braucht man jedoch zusätzliche Nährstoffe wie Kalzium und Magnesium. Das Öl der Pflanze ist ungenießbar, da es die toxische Substanz Curcin beinhaltet. Die Ölanteile betragen 35-40% im Samen. Die Hauptbestandteile im Kern sind 50-60% Ölsäure (C18:1) und Linolsäure (C18:2) [4]. Die Abkürzung C18:1 bedeutet eine Carbonsäure mit einer Alkylkette von 18 Kohlenstoffatomen mit einer Doppelbindung. Dies ist in Abb. 2-4 dargestellt. In Abb. 2-5 ist die Abkürzung C18:2 ersichtlich, die für eine Carbonsäure mit einer Alkylkette von 18 Kohlenstoffatomen mit zwei Doppelbindungen steht.

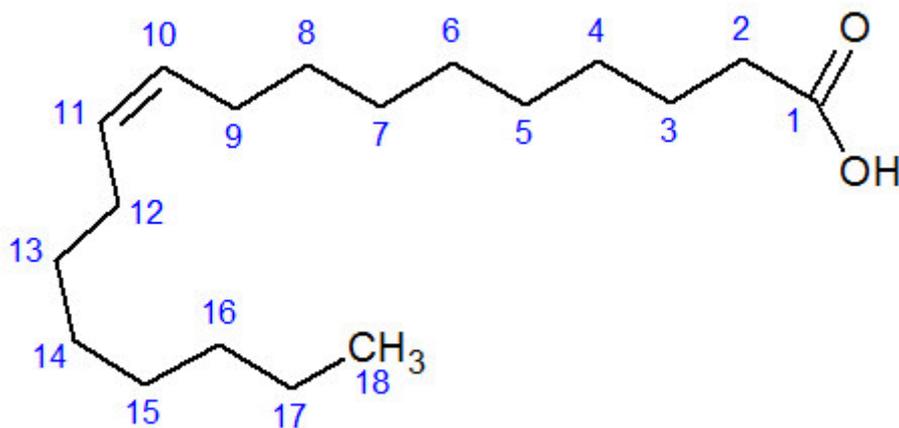


Abb. 2-4: Ölsäure C18:1

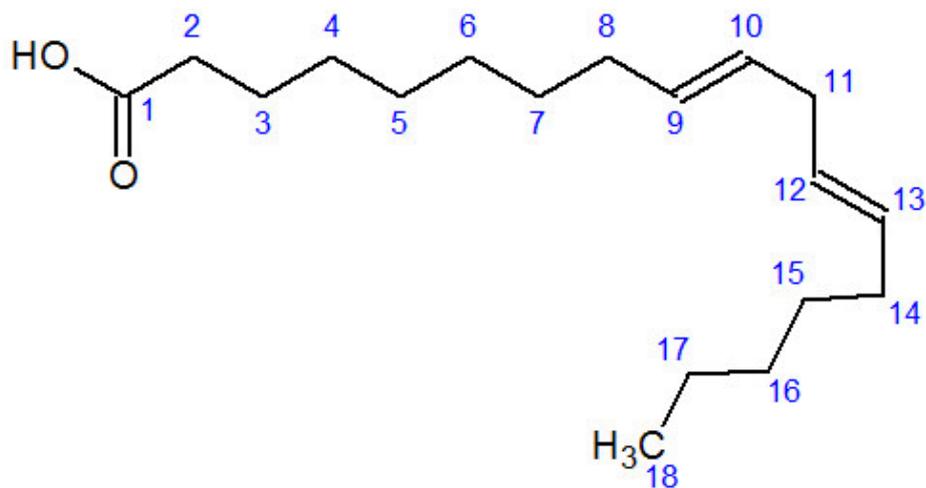


Abb. 2-5: Linolsäure C18:2

Tab. 2-2: Fettsäurezusammensetzung von verschiedenen Pflanzenölen [4]

Pflanzenöle		Fettsäurezusammensetzung [gew%]										
Name	Spezies	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	22:1
Rapsöl	<i>Brassica campestris</i>	-	-	3,1	0,2	1,3	56,6	22,4	14,0	0,4	0,2	0,1
Sesamöl	<i>Sesamum</i>	-	-	9,6	0,2	6,7	41,1	41,2	0,7	-	-	-
Sojabohnenöl	<i>Glycine max</i>	-	-	10,1	-	4,3	22,3	53,7	8,1	-	-	-
Palmöl	<i>Elaeis guineensis</i>	0,3	1,2	44,3	-	4,3	39,3	10,0	-	-	-	-
Sonnenblumenöl	<i>Helianthus annuus</i>	-	-	5,2	0,1	3,7	33,7	56,5	-	-	-	-
Erdnussöl	<i>Arachis hypogea</i>	-	-	11,2	-	3,6	41,1	35,5	0,1	-	-	-
Maisöl	<i>Zea mays</i>	-	-	11,6	-	2,5	38,7	44,7	1,4	-	-	-
Olivenöl	<i>Olea europea</i>	-	-	13,8	1,4	2,8	71,6	9,0	1,0	-	-	-
Baumwollsaamenöl	<i>Gossypium hirsutum</i>	-	-	23,0	-	2,3	15,6	55,6	0,3	-	-	-
Leinöl	<i>Linum usitatissimum</i>	-	-	5,6	-	3,2	17,7	15,7	57,8	-	-	-
Kokosnussöl	<i>Cocos nucifera</i>	50,9	21,1	9,5	-	4,9	8,4	0,6	-	-	-	-
Jatrophaöl	<i>Jatropha curcas</i>	-	-	18,5	-	2,3	49,0	29,7	-	-	-	-

Analysen der Fettsäurezusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften des Jatropaöls, das für die Experimente als Einsatzstoff verwendet worden ist, sind in den nachfolgenden Tab. 2-3 und Tab. 2-4 dargestellt.

Tab. 2-3: Fettsäurespektrum des verwendeten Jatropaöls

Fettsäuren	Wert
Tetradecansäure C14:0 [gew%]	0,1
Hexadecansäure C16:0 [gew%]	14,8
Palmitoleinsäure C16:1 [gew%]	0,8
Octadecansäure C18:0 [gew%]	7,3
Ölsäure C18:1 [gew%]	43,8
C18:1 trans [gew%]	0,2
Linolsäure C18:2 [gew%]	32,3
C18:2 trans [gew%]	0,5
Calendulasäure C18:3 [gew%]	0,2
C18:3 trans [gew%]	0,1
Arachinsäure C20:0 [gew%]	<0,1
Gadoleinsäure C20:1 [gew%]	<0,1
Behensäure C22:0 [gew%]	<0,1
Cetoleinsäure C22:1 [gew%]	<0,1
Tetracosansäure C24:0 [gew%]	<0,1

Tab. 2-4: Chemische Analyse des verwendeten Jatrophaöls

Chemische Analyse	Wert
Dichte bei 25°C [kg/m ³]	919,8
Kohlenstoff [gew%]	76,6
Wasserstoff [gew%]	12,5
Sauerstoff [gew%]	10,5
Stickstoff [mg/kg]	133
Schwefel [mg/kg]	73
Gelöstes Wasser [mg/kg]	1065
Kalzium [mg/kg]	15
Magnesium [mg/kg]	29,5
Natrium [mg/kg]	1,6
Kalium [mg/kg]	175
Natrium+Kalium [mg/kg]	177
Phosphor [mg/kg]	100
Brennwert [MJ/kg]	39,22
Säurezahl [mg KOH/g]	25,7
Iodzahl [g Iod/100g]	96
Asche [gew%]	0,058
Unverseifbares [gew%]	0,53

Chemische Analyse	Wert
Triglyceride [gew%]	77,4
Diglyceride [gew%]	9,5
Monoglyceride [gew%]	1

Die Massenänderung des Jatrophaöls in Abhängigkeit von der Temperatur kann mit einer thermogravimetrischen Analyse untersucht werden.

Abb. 2-6 zeigt thermogravimetrische (TG) Messkurven von Jatrophaöl aus der Literatur. Die Heizraten betragen 5, 10, 15 und 20 K/min und der Stickstofffluss beträgt 100 ml/min. Es wird eine Probenmenge von 10 mg verwendet. 3 charakteristische Stufen sind bei der TG Kurve erkennbar. Stufe 1 reicht bis 493 K (220°C) und zeigt einen leichten Massenabfall, der durch das Verdampfen von Wasser entsteht. Stufe 2 reicht von 503 bis 623 K (230°C – 350°C). In dieser Stufe verdunsten organische Moleküle. Stufe 3 reicht von 623 -753 K (350°C - 480°C). In diesem Temperaturbereich brechen die Triglyceride in kleinere organische Moleküle auf. Das thermische Spalten der Triglyceride wird im DTG Diagramm durch einen Peak bestätigt [6].

In Abb. 2-6 ist ersichtlich, dass die TG Kurven mit den höheren Heizraten etwas nach rechts verschoben sind im Gegensatz zu den TG Kurven mit einer niedrigen Heizrate von 5 K/min. Dieser Effekt ist typisch für nicht isotherme Versuche. Der Hauptgrund für diese Verschiebung der Kurven ist, dass Biomasse ein sehr schlechter Wärmeleiter ist und somit ein Temperaturgradient über den Querschnitt der Probe entsteht. Bei einer geringen Heizrate kann das Temperaturprofil über die Fläche als linear angenommen werden, da der Außen- und Innenbereich der Probe die gleiche Temperatur aufweisen. Bei der niedrigen Heizrate wird der Probe genügend Zeit gegeben, sich aufzuheizen [7].

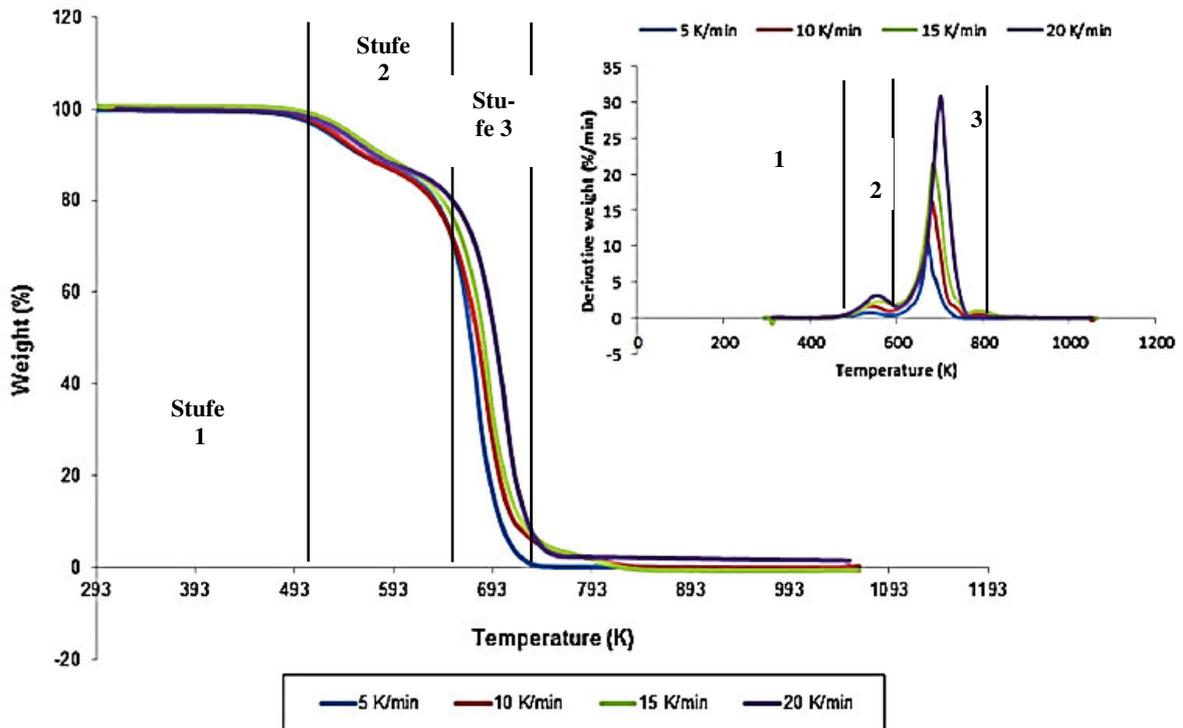


Abb. 2-6: TG Kurven für Jatrophaöl bei verschiedenen Heizraten mit DTG Kurven; Probenmenge von 10 mg; Stickstofffluss = 100 ml/min [6]

In Tab. 2-5 sind charakteristische Punkte der DTG Kurven aus Abb. 2-6 gezeigt. Die Ermittlung dieser Punkte ist im Kapitel 5.4 dargestellt.

Tab. 2-5: Charakteristische Punkte der DTG Kurven aus Abb. 2-7 [6]

Heizrate [K/min]	T_{onset} [°C]	T_{max1} [°C]	T_{max2} [°C]	T_{end} [°C]
5	190	400	270	660
10	200	410	270	580
15	220	410	290	550
20	220	430	280	780

Das Ergebnis der TG Analyse des Jatrophaöls, das für die Experimente verwendet worden ist, ist in Abb. 2-7 dargestellt. In dieser Abbildung sind wie in Abb. 2-6 drei unterschiedliche Stufen erkennbar. Stufe 2 reicht von 210 bis 390°C. In diesem Temperaturbereich verdampfen 18 gew% an leichtflüchtigen Molekülen. Der größte Massenabfall mit 80 gew% wird in einem Temperaturbereich zwischen 390°C und 600°C detektiert, der als Stufe 3 bezeichnet wird. Ab einer Temperatur von 390° brechen die Triglyceride in kleinere organische Moleküle auf. Dies wird von den Ergebnissen der Versuche in Kapitel 7.2 bestätigt.

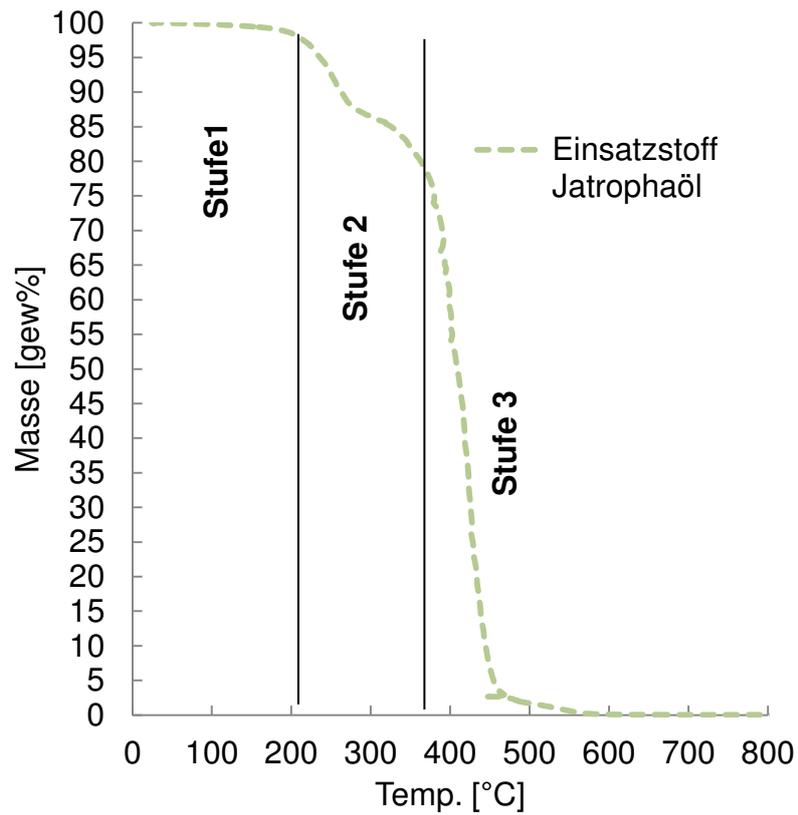


Abb. 2-7: TG Kurve von Jatrophaöl; Heizrate von 15°C/min; Probenmenge von 4,812 mg; Stickstofffluss = 5 ml/min

Schwebstoffe im Jatrophaöl können die Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) Pumpen beschädigen. Deswegen wird das Pflanzenöl vor den Versuchen bei 60°C filtriert. Das filtrierte Jatrophaöl ist in Abb. 2-8 dargestellt.

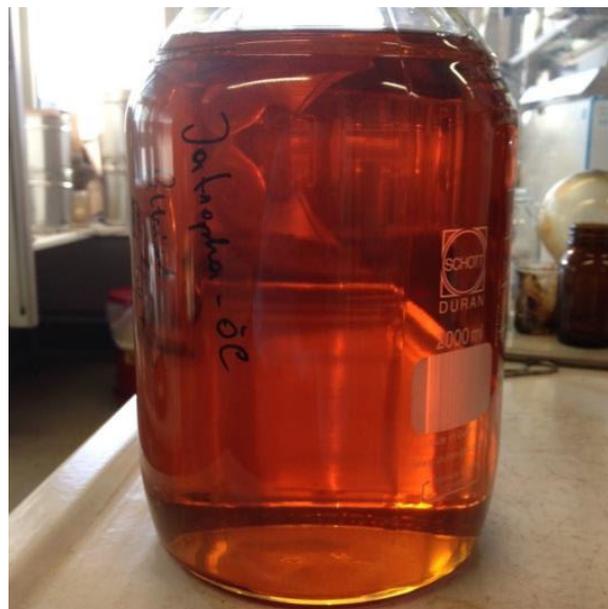


Abb. 2-8: Filtriertes Jatrophaöl als Einsatzstoff für Versuchsreihen

3 Verwertung von Triglyceriden

Bei der direkten Verwertung von Triglyceriden in Verbrennungsmotoren können Probleme aufgrund der hohen Viskosität und dem niedrigen Verdampfungspunkt auftreten. So können zum Beispiel Kohlenstoffablagerungen im Motor oder Probleme bei der Einspritzdüse entstehen [8, 9]. Deswegen müssen die Triglyceride vorbehandelt werden, bevor sie als Biotreibstoff verwendet werden. Eine Möglichkeit stellt die Veresterung der Triglyceride mit Alkohol in Fettsäuremethylester und Glycerin dar, die in Kapitel 3.1 beschrieben wird. In Kapitel 3.2 wird die Hydrodeoxygenierung von Triglyceriden erklärt. Das thermische Spalten mit und ohne Katalysator wird in Kapitel 3.3 erläutert [8].

3.1 Veresterungsprozess

In Europa ist die Menge an Fettsäuremethylestern, die durch Veresterung von Triglyceriden erzeugt worden ist, exponentiell angestiegen. Dies ist in Abb. 3-1 ersichtlich. Die Fettsäuremethylester werden in der Fachliteratur als FAME oder Biodiesel bezeichnet. Im Jahr 2010 hat die Produktionsmenge 9 500 000 Tonnen betragen. Dies hat zu einer Überproduktion des Nebenproduktes Glycerin geführt, das im Jahre 2010 in Europa auf eine Menge von 950 000 Tonnen geschätzt wurde [8].

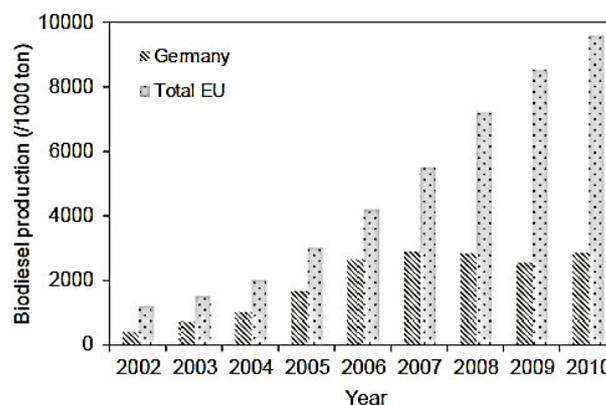


Abb. 3-1: Biodiesel Produktion in der EU 2002-2010 [8]

Der Veresterungsprozess besteht aus drei aufeinanderfolgenden reversiblen Reaktionen. Diese sind in Abb. 3-2 dargestellt. In einem ersten Schritt reagiert das Triglycerid zu einem Diglycerid und einem Fettsäuremethylester. In einem zweiten Schritt reagiert

das Diglycerid zu einem Monoglycerid und einem Fettsäuremethylester. Anschließend reagiert das Monoglycerid zu einem Fettsäuremethylester (FAME) und Glycerin [1].

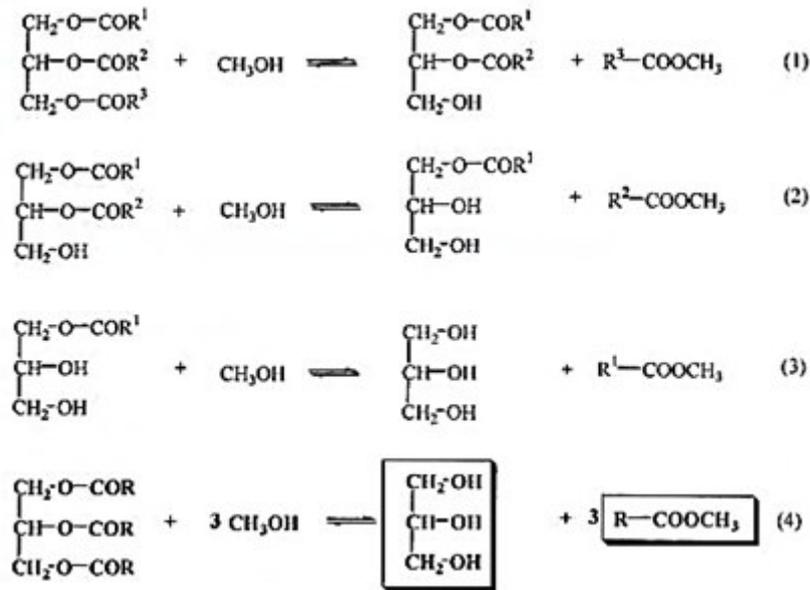


Abb. 3-2: Reaktionsmechanismus für die Veresterung von Triglyceriden mit Methanol [1]

Die Veresterungsreaktion kann durch einen homogenen oder heterogenen Katalysator beschleunigt werden. Die homogenen alkalischen Katalysatoren wie Natrium- oder Kaliumhydroxid werden oft in der Biodieselproduktion benutzt. Durch die Veresterung mit alkalischen Katalysatoren kann bei einer Temperatur von 65°C und einem molaren Verhältnis von Triglyceriden zu Alkoholen mit 1:6 ein Umsatz von 98% Ester erzielt werden [8].

Wenn die Reaktion zu Ende ist, bilden sich zwei Phasen. Die obere Phase beinhaltet die Ester, die untere schwerere Phase das Glycerin. Nach der Phasentrennung wird der überschüssige Alkohol in jeder Phase durch Destillation abgetrennt. Schließlich wird der Ester gereinigt. Dieser wird mit warmen Wasser gewaschen, um die restlichen Salze zu entfernen. Die Base (KOH, NaOH) wird in der Glycerinphase mit Säure neutralisiert und das Glycerin anschließend destilliert [8].

Die homogenen Katalysatoren haben zahlreiche Vorteile wie milde Reaktionsbedingungen, hohe Reaktionsraten und keine Limitierung im Stoffaustausch. Jedoch bereiten diese Katalysatoren auch einige Nachteile wie die Regeneration der Katalysatoren oder die Produkttrennung. Es werden wasserfreie Alkohole benötigt, um Seifenbildung

durch Wasser zu verhindern. Seifen sind Natrium- oder Kaliumsalze von Fettsäuren. Die Triglyceride sollten rein sein. Der Anteil an freien Fettsäuren sollte geringer als 0,5 gew% sein, um eine Verseifung zu vermeiden [8].

Im Gegensatz dazu würde ein effizienter heterogener Katalysator das Problem vermeiden, den Katalysator vom Produkt zu trennen. Diese Katalysatoren können wieder benutzt werden. Heterogene Katalysatoren können gleichzeitig Triglyceride umestern und freie Fettsäuren verestern. Somit können auch Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an freien Fettsäuren verestert werden, ohne dass sie vorbehandelt werden. Diese heterogenen Katalysatoren benötigen jedoch eine höhere Reaktionstemperatur von 120°C bis 250°C, einen höheren Reaktionsdruck und eine größere Verweilzeit [8].

3.2 Hydrierung und Deoxygenierung von Triglyceriden

Die Hydrierung von Triglyceriden kann mit sulfidierten Nickel/Molybdän Katalysatoren und Cobalt/Molybdän Katalysatoren erfolgen. Es entstehen lineare Alkane, die von C₁₂ bis C₁₈ reichen. Die Prozesstemperaturen betragen 350-450°C und die Wasserstoffdrücke betragen 40-150 bar [8, 10]. Diese Technik ist von den Firmen Neste Oil und UOP entwickelt und realisiert worden. Im Vergleich mit dem katalytischen Cracken ist das Hydrieren in Hinsicht auf die Erzeugung von Diesel ein viel selektiverer Prozess. Zum Beispiel führt Hydrieren von reinem Sonnenblumenöl mit sulfidierten Nickel/Molybdän/Al₂O₃ bei 350°C zu einer vollständigen Konversion des Triglycerides mit einer Ausbeute von 71% an geradkettigen C₁₅-C₁₈ Alkanen [8, 10].

Die Konversion von Triglyceriden in einem Hydrierprozess beinhaltet: i) Hydrierung der Doppelbindungen in den Alkylketten der Fettsäuren, ii) Hydrogenolyse von Triglyceriden zu Fettsäuren iii) Hydrodeoxygenierung von Fettsäuren zu Alkanen. Dies ist in Abb. 3-3 dargestellt. Das Glycerin wird in Propan umgewandelt. Der Sauerstoff wird aus den Triglyceriden entweder durch Decarboxylierung, Decarbonylierung in Form von CO oder CO₂ oder über Hydrodeoxygenierung in Form von H₂O entfernt. Diese Nickel/Molybdän Katalysatoren und Cobalt/Molybdän Katalysatoren verunreinigen die Produkte durch Leaching von Schwefel von den Katalysatoren. Diese Katalysatoren werden deaktiviert, da die Schwefelschicht sich von den Katalysatoren löst [8, 11].

Die Menge Wasser, die entsteht, beschleunigt den Leachingprozess und kann die Lebenszeit des Katalysators beeinflussen. Desweiteren bereitet das gebildete Kohlenmonoxid Probleme beim Abtrennen vom Recylegas. Es würde also einen Anreiz geben, die gewöhnlichen Hydrierkatalysatoren durch stabile und nicht sulfidierte Katalysatoren zu ersetzen [8].

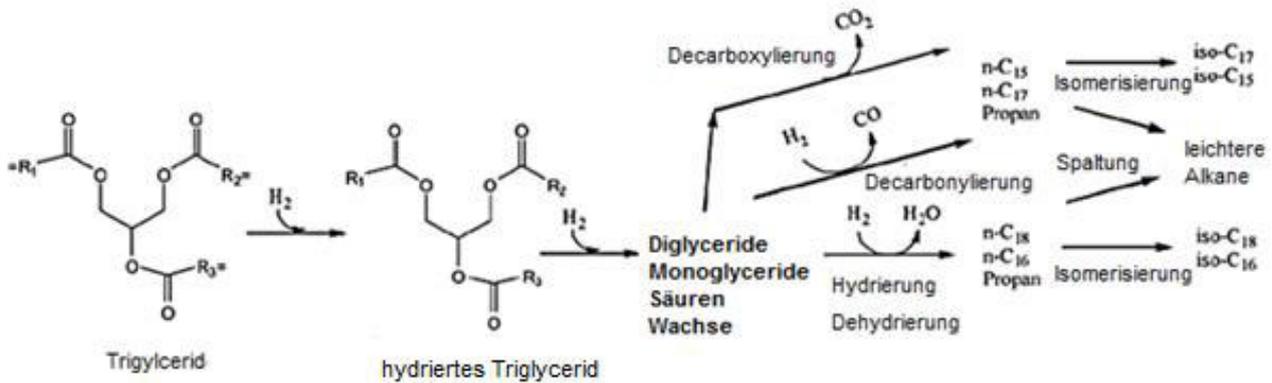


Abb. 3-3: Reaktionswege für die Konversion von Triglyceriden zu Alkanen; Hydrierung von Triglyceriden [8, 10]

Für das katalytische Deoxygenieren von Triglyceriden werden Katalysatoren aus Edelmetallen wie Palladium/Kohlenstoff (Pd/C) und Platin/Kohlenstoff (Pt/C) verwendet. Diese Katalysatoren weisen eine hohe Selektivität in Hinsicht auf lineare Alkane auf und verursachen sehr geringe Wasserstoffkosten. Mit einem Pd/C Katalysator kann Stearinsäure in einem Semibatch Modus bei 300°C unter 17 bar Wasserstoff vollständig in lineare C₁₇ Alkane mit einer Selektivität von 95% umgewandelt werden. Ein Screening der Katalysatoren zeigt, dass die Deoxygenierungsraten in folgender Reihenfolge abnehmen: Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Ru > Os [8, 12].

Die Reaktionswege für die Konversion von Fettsäuren in lineare Alkane mit Katalysatoren aus Edelmetallen sind in Abb. 3-1 dargestellt. Die wichtigsten Reaktionswege sind Decarboxylierung, Decarbonisierung und Hydrodeoxygenierung. Der Wasserstoffbedarf für die Deoxygenierung freier Fettsäuren steigt in folgender Reihenfolge: Decarboxylierung < Decarbonisierung < Hydrodeoxygenierung [8].

In der Dampfphase sind die Methanisierung und die Wasser-Gas Shiftreaktion die Hauptreaktionswege. Diese Edelmetall Katalysatoren zeigen hohe Aktivitäten und Selektivitäten für die Konversion freier Fettsäuren. Bei der Umsetzung von Triglyceriden zeigen die Katalysatoren jedoch niedrigere Aktivitäten und Selektivitäten für die Zielalkane. Desweiteren ist der hohe Preis für Edelmetalle in der großindustriellen Anwendung limitierend [8].

Tab. 3-1: Reaktionswege für die Konversion von Fettsäuren in lineare Alkane; katalytische Deoxygenierung [8]

Name	Reaktion	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
Flüssigphase			
Hydrodeoxygenierung:	$R-COOH + 3 H_2 \rightarrow R-CH_3 + 2 H_2O$	-88,0	112,6
Decarbonylierung:	$R-COOH + H_2 \rightarrow R-H + CO + H_2O$	-59,5	49,7
Decarboxylierung:	$R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$	-78,6	10,1
Gasphase			
Methanisierung:	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-88,4	215,3
Methanisierung:	$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	-69,2	175,7
Wassergas-Shift:	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-19,1	-39,6

3.3 Thermisches Spalten von Triglyceriden

Der größte Anteil der Biotreibstoffe wird durch Veresterungsprozesse hergestellt. Dennoch bringen diese Fettsäuremethylester das Problem mit sich, dass sie einen relativ hohen Sauerstoffgehalt und schlechte Kälteflusseigenschaften haben und somit keine hochwertigen Kraftstoffe sind [8,13]. Das thermische Spalten mit und ohne Katalysator stellt eine alternative Methode dar, um aus Triglyceriden Treibstoffe zu produzieren. Im Unterkapitel 3.3.2 wird das thermische Spalten ohne Katalysator erläutert. Der darin beschriebene kontinuierliche, thermische Prozess dient als Grundlage für die Planung der Prozessparameter für die Versuche in dieser Masterarbeit.

3.3.1 Thermisches Spalten von Triglyceriden mit Katalysatoren

Das katalytische Spalten von Triglyceriden aus Biomasse wie zum Beispiel Algen ist in der Literatur bereits ausführlich behandelt worden. Dabei sind Zeolith Katalysatoren mit den Namen HZSM-5, HBeta und USY verwendet worden, um das thermische Spalten von Palmöl in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 350-450°C unter Atmosphärendruck zu untersuchen. Diese drei Zeolith Katalysatoren haben zu einer Konversion von 99 gew%, 82 gew% und 53 gew% mit einer Selektivität zu Benzin von 28 gew%, 22 gew% und 7 gew% geführt [8, 14]. Wenn mesoporöse Katalysatoren wie MCM-41 verwendet werden, steigt die Selektivität zu Benzin aufgrund der verminderten Gasbildung auf 40% [8, 15].

Die Hauptprodukte, die man mit Zeolith gewonnen hat, sind lineare und cyclische Paraffine, Olefine und sauerstoffhaltige Komponenten wie Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Viele Reaktionen wie das Cracken, die Hydrolyse, die Isomerisierung, die Dehydrierung, die Aromatisierung (Diels-Alder Reaktion) und die Verkokung treten während dieses Prozesses auf. Abb. 3-4 zeigt einen Reaktionsmechanismus für die Konversion von Sojaöl [8, 16].

Das katalytische Spalten von Triglyceriden bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Die große Menge von sauerstoffhaltigen Komponenten in den Produkten kann die Anwendung als Treibstoff behindern. Desweiteren können sich Probleme bei der Lagerung und der Verbrennung im Motor ergeben. Durch die nicht selektive Spaltung werden

Aromate gebildet und es tritt wie bei allen thermischen Spaltprozessen die unerwünschte Verkokung auf. [8].

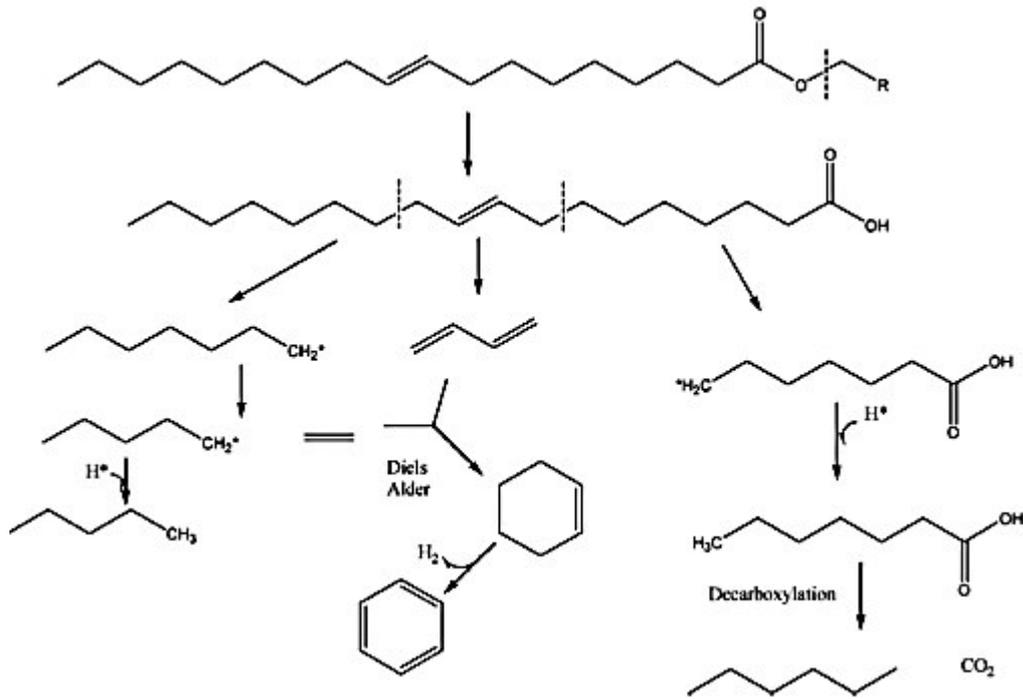


Abb. 3-4: Reaktionsmechanismus für das katalytische Cracken von Triglyceriden [8, 16]

3.3.2 Thermisches Spalten ohne Katalysator

Das thermische Spalten von Triglyceriden ohne Katalysator kann diskontinuierlich in einem Rührkessel oder kontinuierlich in einem Rohrreaktor erfolgen. Rührkessel müssen nach jedem Betriebslauf gereinigt werden und der Betrieb muss somit immer wieder unterbrochen werden. In der Literatur wird das thermische Spalten von Rapsöl in einem kontinuierlichen Rohrreaktor untersucht [17].

Die chemische Zusammensetzung des verwendeten Rapsöls ist in Tab. 3-2 dargestellt [17].

Tab. 3-2: Chemische Zusammensetzung von Rapsöl [17]

Fettsäure	Wert
Ölsäure C18:1 [gew%]	60
Linolsäure C18:2 [gew%]	20
Linolensäure C18:3 [gew%]	10
Stearinsäure C18:0 [gew%]	2
Palmitinsäure C16:0 [gew%]	4

Der kontinuierliche Reaktor ist in Abb. 3-5 gezeigt. Es wird ein Rohrreaktor mit nachfolgender Kühlung und einem Gas/Flüssig Separator verwendet [17].

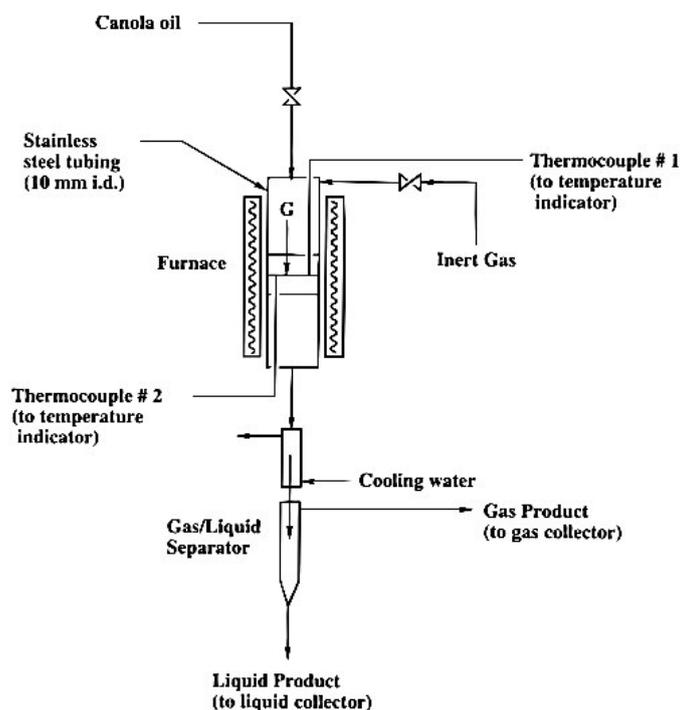


Abb. 3-5: Kontinuierlicher Rohrreaktor für das thermische Spalten von Rapsöl [17]

Die Abmessungen des Rohrreaktors sind in Tab. 3-3 aufgelistet [17].

Tab. 3-3: Beschreibung Reaktor für das thermische Spalten von Rapsöl [17]

Eigenschaften Reaktor	Wert
Material Reaktor	Stainless Steel SS-316
Durchmesser Reaktor [mm]	10
Länge Reaktor [mm]	508
Inertmaterialien	Keramikkugeln, Quarzkugeln, Glaswolle
Durchmesser Kugeln Intermaterial [mm]	1 (Ausnahme: Glaswolle)

Die in den Versuchen verwendeten Prozessparameter sind in folgender Tab. 3-4 dargestellt.

Tab. 3-4: Prozessparameter für das thermische Spalten von Rapsöl [17]

Prozessparameter	Wert
Druck	Atmosphärendruck
Temperaturbereich [°C]	300 - 500
GHSV bei Standardbedingungen [h ⁻¹]	3,3 – 15,4
Massenfluss [g/h]	5,11 (entspricht 3,3 h ⁻¹ GHSV)

Ein Teil der Ergebnisse der durchgeführten Experimente ist in Tab. 3-5 dargestellt. Diese Ergebnisse beziehen sich auf Versuche, in denen der Reaktor nicht mit Inertmaterial gefüllt worden ist. Tab. 3-5 zeigt die Umsätze und die Gesamtbilanzen der Versuche. Im Gas sind CO, CO₂, und die meisten C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethylen, Propan, Propylen, Isobutan, Isobutylen und 1-Buten nachgewiesen worden. Weiters sind Diene, Pentane, Cyclopentane, 2-Penten, 2-Methyl-1-buten identifiziert worden [17].

Die Produkte in der organischen Flüssigphase sind Benzene, 1-Pentyl-2-propylcyclopropan, 3-Methylbutanol, Naphtalin, 2,4-Octadien, 1-Dodecen, 1-Hepten und Inden. Im Rückstand sind Palmitinsäure, Fluoranthene, Ethylester und höherwertige Verbindungen nachgewiesen worden [17].

Tab. 3-5: Massenbilanzen und Konversion von Produkten als Funktion der Temperatur bei thermischen Spaltversuchen; GHSV=3,3 h⁻¹; P=Atmosphärendruck [17]

Produkt	500 [°C]	300 [°C]
Gas [gew%]	75,0	15,0
Flüssiges Produkt [gew%]	14,8	38,1
Koks [gew%]	3,9	0
Rückstand [gew%]	0	41,9
Konversion Rapsöl [gew%]	100	58,1

Die Ergebnisse der Experimente mit hoher und niedriger Verweilzeit sind bei Temperaturen von 400°C und 500°C verglichen worden. Die Konversion nimmt bei den Versuchen mit niedriger Verweilzeit zu. Bei der organischen Phase sind die Konzentrationen der Aromaten (Benzole, Toluole, Xylole) und der höheren Aromaten im flüssigen Produkt mit der geringeren Verweilzeit angestiegen. Die C₆ und höher kettigen Aliphaten sind bei hoher Verweilzeit verringert worden [17].

Es sind Experimente mit und ohne Inertfüllung im Reaktor durchgeführt worden. Die Gasausbeuten und die verschiedenen Produkte in der Gasphase haben den Versuchsergebnissen bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen ohne Inertfüllung entsprochen. Die Ausbeuten der Produkte waren identisch zu denen ohne Reaktorfüllung. Somit kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Inertmaterialien im Reaktor keinen Einfluss auf die Konversion oder die Produktverteilung beim thermischen Spalten haben [17].

4 Aufgabenstellung

Die Aufgabe dieser Masterarbeit besteht darin, den im Pflanzenöl enthaltenen Sauerstoffgehalt zu reduzieren. Als Prozess soll die kontinuierliche thermische Deoxygenierung ohne Katalysator angewandt werden. Dabei werden die Versuche in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Die für die thermische Deoxygenierung erforderlichen Prozessparameter werden in einem Versuchsprogramm dargestellt.

Die Ermittlung der Verweilzeit des Öl/Wasserstoffgemisches im Reaktor soll mit der Software KBC Petro-SimTM erfolgen. Die Verweilzeiten eines Light Gas Oil/Wasserstoff Gemisches bei verschiedenen Prozessparametern werden im Reaktor simuliert und sind die Grundlage für die Planung der Experimente.

Eine mögliche Schädigung des Stahls der Pilotanlage durch die hohe Säurezahl des Jatropaöls wird mit einem Korrosionstest überprüft.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften aller Produkte sollen bestimmt werden.

Der Verlust von Kohlenwasserstoffen in die Gasphase soll so niedrig wie möglich gehalten werden.

5 Analytik

Im folgenden Kapitel werden die Normen und die für die Analysen verwendeten Geräte dargestellt. Für die Durchführung aller Analysen beauftragt die Firma OMV das Institut für Mineralölprodukte und Umweltanalytik (I.M.U). Bei einigen Analysen ist die Analysenvorschrift „OMV Methode“ eingetragen. Diese Vorschrift ist von der Firma OMV entwickelt worden und wird aus Geheimhaltungsgründen in dieser Arbeit nicht erläutert. Die Headspace GC-MS Analysen der Flüssigprodukte führt die Firma „JKU Chem Serv GmbH“ durch.

5.1 Analysen der flüssigen Einsatzstoffe und der flüssigen Produkte

Für die Analysen des Einsatzstoffes und der flüssigen Produkte sind verschiedene Geräte und Normen verwendet worden. Die Normen und Geräte für die Analyse des Einsatzstoffes Jatropaöl und der flüssigen Produkte sind in Tab. 5-1 dargestellt.

Tab. 5-1: Normen und Gerätenamen für die Analysen des Einsatzstoffes und der flüssigen Produkte

Analyse	Norm	Methode	Gerätename
Dichte bei 15°C	EN ISO 12185	Biegeschwinger	Anton Paar DMA 4500
Kalzium und Magnesium Natrium und Kalium	ON EN 14538	ICP - OES (Induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissionsspektroskopie)	Perkin Elmer ICP-AES
Sauerstoff	OMV Methode	Verbrennung	Elementaranalysator
Stickstoff	EN ISO 20846	UV-Fluoreszenz	Antek Analysator

Analyse	Norm	Methode	Gerätename
Schwefel	EN ISO 20846	UV-Fluoreszenz	Antek Analysator
Phosphor	EN 14107	ICP - OES	Perkin Elmer ICP-AES
Kohlenstoff, Wasserstoff	ASTM D 5291 (Method D)	Elementaranalyse	Elementaranalysator „Cube“ von der Firma Elementar
Alle Metalle	ASTM D5185	ICP - OES	Perkin Elmer ICP-AES
Gelöstes Wasser, freies Wasser	ON EN ISO 12937	Karl-Fischer Titration	Metrohm – KF Coulometer 831
Asche	ON EN ISO 6245	Verbrennung	Bei 750°C geglüht in Muffelofen
Säurezahl	ÖN EN 14104	Titration	Metrohm – DMS Titrino 794
Iodzahl	ÖNORM EN 14111	Titration	Metrohm – DMS Titrino 794
Fettsäurespektrum	DGF Einheitsverfahren C-IV-10a	GC	Perkin Elmer GC Autosystem XL
TG Analysen	OMV Methode	Thermogravimetrie	Perkin Elmer Pyris 1 Thermal Gravimetric Analyser

Analyse	Norm	Methode	Gerätename
Mono-, Di-, Triglyceride Oligomere und Polymere	EN ISO 16931	HPLC	Agilent HPLC
Simdist für Light Gas Oil (LGO)	ASTM D2887	GC	Agil.IP: SD/GC-6890 XTQ 1509
IR-Spektren	DIN 51451	Infrarotspektroskopie	Perkin Elmer 1000

5.2 Analytik der gasförmigen Produkte

Um die Komponenten im Prozessgas zu messen, wird der Gaschromatograph (GC) „Agilent Technologies 7890A“ verwendet. Dieser wird in Abb. 5-1 gezeigt.

Das GC Gerät wird mit einem Prüfgas kalibriert. Das Prüfgas besteht aus CO, CO₂ und Methan. Das Gerät ist auf 0,2 bis 0,5 gew% CO und CO₂ in der Gasphase kalibriert.



Abb. 5-1: GC Messgerät für die Analysen der Gaskomponenten im Prozessgas

5.3 Headspace GC-MS Analyse

Beim thermischen Deoxygenieren kann Glycerin unter Abspaltung von Wasser zu Acrolein reagieren. Dieses Nebenprodukt ist aufgrund seiner Toxizität unerwünscht.

Die flüssigen Produkte der Experimente werden mit einer Headspace GC-MS Analyse auf Acrolein untersucht. Diese Analysen führt die Firma „JKU Chem Serv GmbH“ durch.

Für die Analysen wird eine Probenmenge von 500 μL entnommen und in einem 200 mL Vial eingewogen. Der Acrolein-Standard wird mit einer N-Methyl-2-pyrrolidion (DMP) gemacht. 841 mg Acrolein werden in 10 mL DMP gelöst. Für die Erstellung einer Standardadditionsreihe sind 5 μL bzw. 10 μL des Standards zu den Proben hinzugefügt worden. Die Acrolein Gehalte werden mit einer Headspace GC-MS ermittelt. Die Proben sind für 15 Minuten im Inkubationsofen auf 80°C aufgeheizt worden.

5.4 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrie ist eine Analysemethode, bei der der Massenverlust einer Probe in Abhängigkeit der Zeit und/oder der Temperatur gemessen wird. Die Analysemethode ist in der Norm DIN EN ISO 11358 und DIN 51006 geregelt. Die Massenänderungen der aufgegeben Proben können mit Verdampfung, Zersetzung, chemischen Reaktionen und magnetischen oder elektrischen Umwandlungen erklärt werden [18].

Das Messprinzip ist in folgender Abb. 5-2 dargestellt. Die Probe wird in einen Tiegel gegeben und mit einem Ofen erhitzt. Danach wird die Massenänderung der Probe über eine Thermowaage gemessen [18].

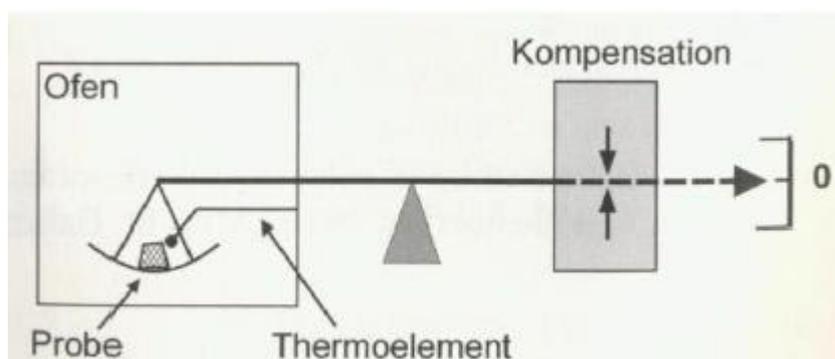


Abb. 5-2: Schema einer horizontalen Thermowaage [18]

Bei der Thermogravimetrie werden folgende Schritte durchgeführt. Zuerst wird die Probe vorbereitet. Anschließend erfolgt das Einstellen des Spülgasstromes und das Trieren der Waage. Die Probeneingabe und die Wahl eines geeigneten Messprogramms stellen die letzten Schritte dar [18]. Verschiedene Faktoren wie Probenvorbehandlung, Einwaage, Tiegel und Heizrate können das Messergebnis beeinflussen [18]. Um einen Vergleich zwischen verschiedenen Messkurven herstellen zu können, sollten immer der gleiche Probentiegel, die gleiche Probenmenge und die gleiche Heizrate verwendet werden [18].

Das Ergebnis einer thermogravimetrischen Analyse ist eine Messkurve, welche die Massenabnahme bei steigender Temperatur darstellt. Dies ist in Abb. 5-3 gezeigt. Folgende charakteristische Punkte können in dieser Messkurve, die eine zweistufige Massenabnahme aufweist, ausgewertet werden. Die Auswertung dieser Punkte ist auch in der Norm DIN EN ISO 11358 beschrieben. Zuerst werden die Punkte mit den maximalen Gradienten ermittelt, die in Abb. 5-3 mit C_1 und C_2 bezeichnet werden. In diesen Punkten C_1 und C_2 werden Tangenten an die Messkurve gelegt. Punkt A_1 ist der Schnittpunkt aus der Extrapolationsgeraden für die Anfangsmasse m_s mit der Tangente im Punkt C_1 . Der Punkt B_1 ist der Schnittpunkt aus der Extrapolationsgeraden für die Masse m_i mit der Tangente im Punkt C_1 . Die Masse m_i bedeutet die Masse zwischen den zwei Massenverlusten m_s und m_f . Punkt A_2 ist der Schnittpunkt aus der Tangente im Punkt C_2 und der Extrapolationsgeraden für die Masse m_i und Punkt B_2 als Schnittpunkt zwischen der Extrapolationsgeraden für die Masse m_f [18]. Punkt A_1 wird als Onset-Punkt bezeichnet. Punkt B_2 wird Offset-Punkt genannt.

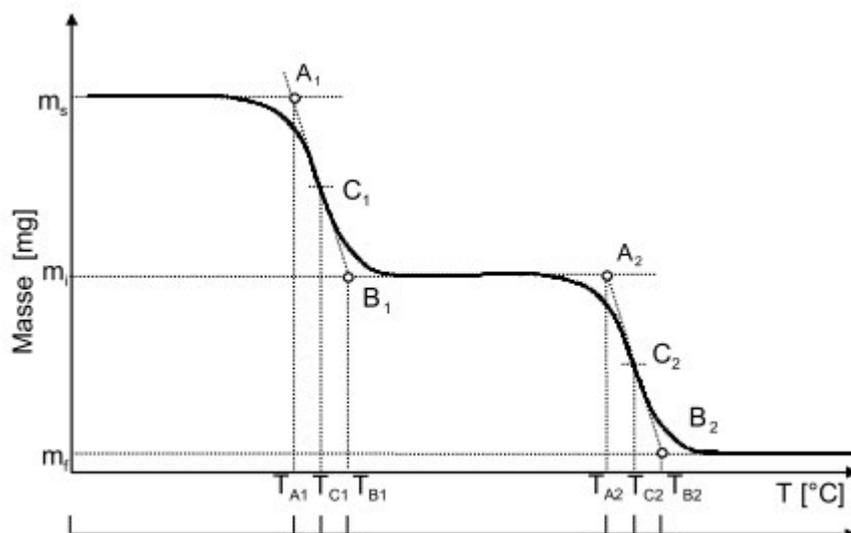


Abb. 5-3: Auswertung einer TG Messkurve nach DIN EN ISO 11358 [18]

Für die Analysen zur Vermessung des Jatropaöls und der Jatropaölprodukte wird das Gerät „Perkin Elmer Pyris 1 Thermal Gravimetric Analyser“ verwendet. Der Probentiegel besteht aus einem Platintiegel, der sich in einem Aluminiumpfännchen mit einem gelochten Deckel befindet. Es wird bei allen TG Analysen eine Heizrate von 15°C/min verwendet. Als inertes Medium wird ein Stickstofffluss von 5 ml/min gewählt. Die Probenmengen sind in Tab. 5-2 dargestellt.

Tab. 5-2: Probenmengen der TG Analysen

Experiment	Probenmenge [mg]
Einsatzstoff Jatropaöl	4,812
HL 4.1	5,852
HL 4.2	6,354
HL 4.3	2,448
HL 4.4	3,375
HL 4.5	1,779
HL 4.6	2,448
HL 4.7	4,261
HL 4.8	4,746

6 Experimentelle Durchführung

Das Jatropaöl soll durch thermische Deoxygenierung in Treibstoffe umgewandelt werden. In Kapitel 6.1 wird die für die Versuche verwendete Pilotanlage mit einer Detailbeschreibung des Reaktors dargestellt. In Kapitel 6.2 wird die Berechnung der Verweilzeit des Einsatzstoffes im Reaktor und die Erstellung des Versuchsprogrammes erläutert. Die Durchführung eines Korrosionsversuches wird in Kapitel 6.2.3 gezeigt, um die Beanspruchung des Materials der Pilotanlage bei hohen Säurezahlen zu testen. In Kapitel 6.3 wird die Durchführung der Experimente erklärt.

6.1 Versuchsaufbau

In diesem Unterkapitel werden die Pilotanlage und der Reaktor der Pilotanlage im Detail beschrieben.

6.1.1 Pilotanlage

In Abb. 6-1 ist das Prozessfließbild zu sehen, wie es im Prozessleitsystem (PLS) während des Light Gas Oil (LGO) Versuches angezeigt wird. Das LGO ist ein Mitteldestillat aus der Rohölkolonne der OMV Raffinerie Schwechat. Es ist ersichtlich, welche Temperaturen und Drücke der Anlage regelbar sind. Der Vorheizer, die Heizhaube und die vier Heizblöcke des Reaktors können auf bestimmte Temperaturen geregelt werden. Zudem ist der Anlagendruck regelbar. Der Aufbau der Pilotanlage entspricht dem experimentellen Aufbau in Kapitel 3.3.2, in dem ein Reaktor mit nachfolgendem Kühler und Hochdruckabscheider dargestellt ist.

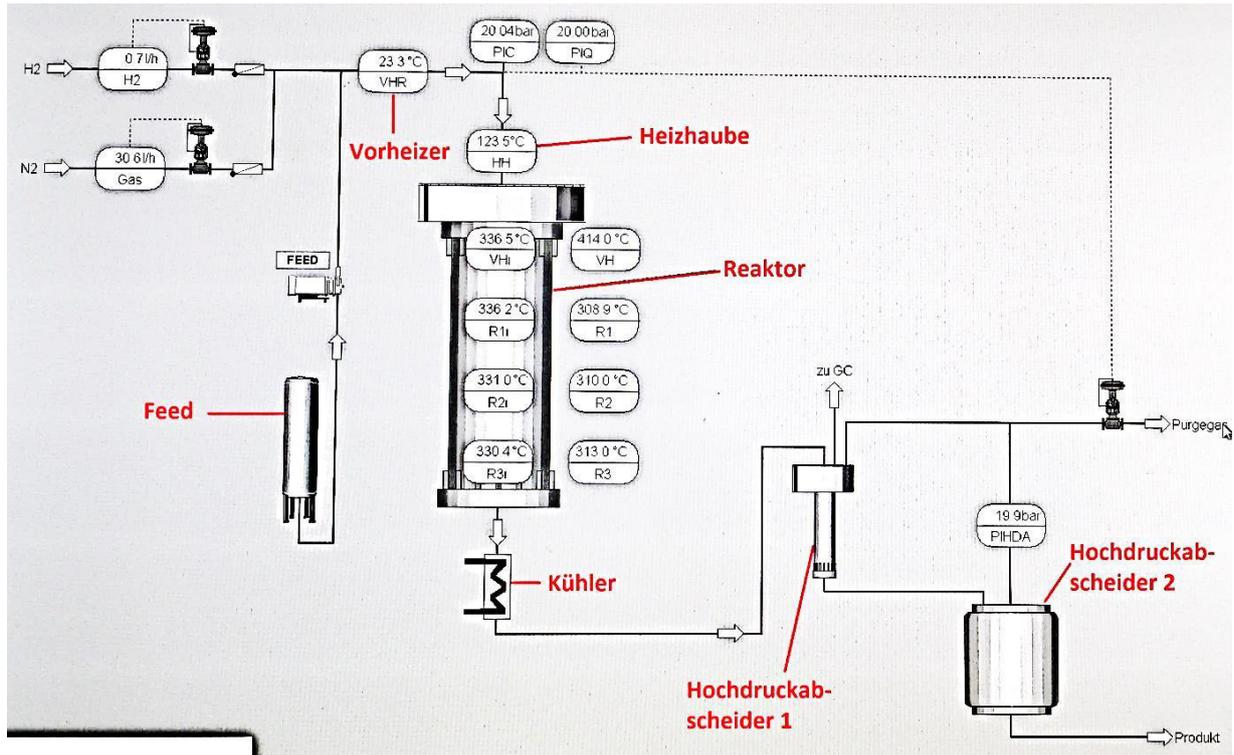


Abb. 6-1: Bildschirmoberfläche des Operators der Pilotanlage bei Durchführung der Versuche für LGO

In Abb. 6-2 ist die Pilotanlage dargestellt. Über die Feedleitung werden das Jatropaöl und der Wasserstoff in den Reaktor gespeist. Über dem Reaktor ist eine Heizhaube angebracht, die auf eine Temperatur von 200°C geregelt wird. Nach Durchlaufen des Reaktors gelangt das Wasserstoff/Öl Gemisch in einen Kühler. Das Flüssigprodukt wird im Hochdruckabscheider 2 gesammelt.

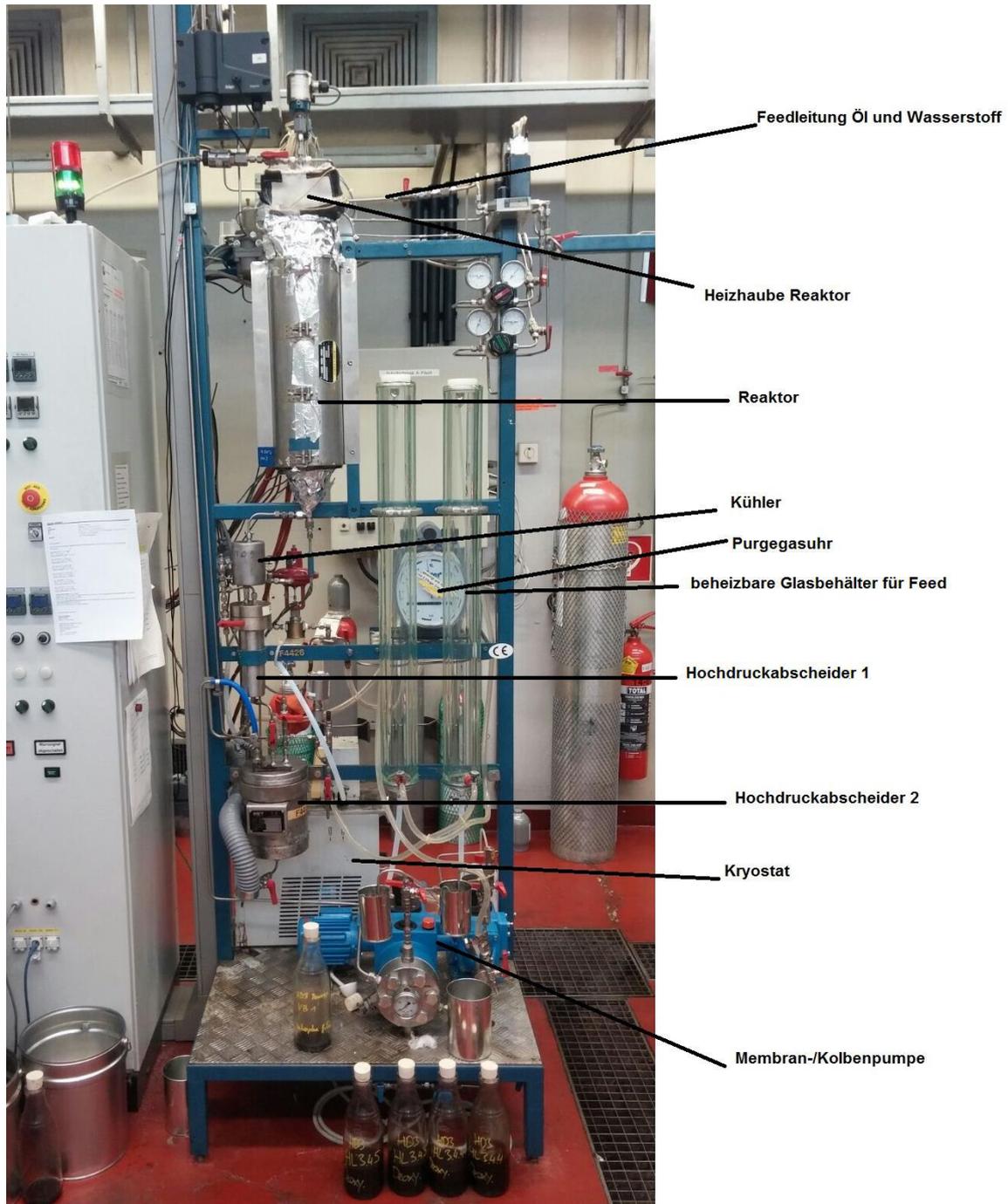


Abb. 6-2: Pilotanlage

Ein Prozessfließbild ist in Abb. 6-4 dargestellt. In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass der Feed entweder aus einem gläsernen und beheizten Messzylinder gepumpt werden kann oder aus einem Behälter, der auf einer Waage steht. An den gläsernen Messzylindern ist eine Kolben- und Membranpumpe angebracht. Für schwerere Öle wird die Kolbenpumpe verwendet und für leichtere Öle die Membranpumpe. Der Vorteil den Einsatzstoff aus den gläsernen Messzylindern zu pumpen, besteht darin, dass die Messzylinder beheizbar sind und somit Öle, die bei Raumtemperatur viskos oder fest sind, durch das Aufheizen weniger viskos werden. Der Volumenstrom des Einsatzstoffes kann über die Messskala am Glaszylinder abgelesen werden.

Der Einsatzstoff kann alternativ aus einem Behälter, der auf einer Waage steht, gepumpt werden. Über den Gewichtsverlust, den die Waage anzeigt, kann der Massenstrom des Feeds berechnet werden. Der Feed wird mit einer HPLC Pumpe gefördert. Diese ist in Abb. 6-3 dargestellt. In den Experimenten wird ausschließlich die HPLC Pumpe verwendet.

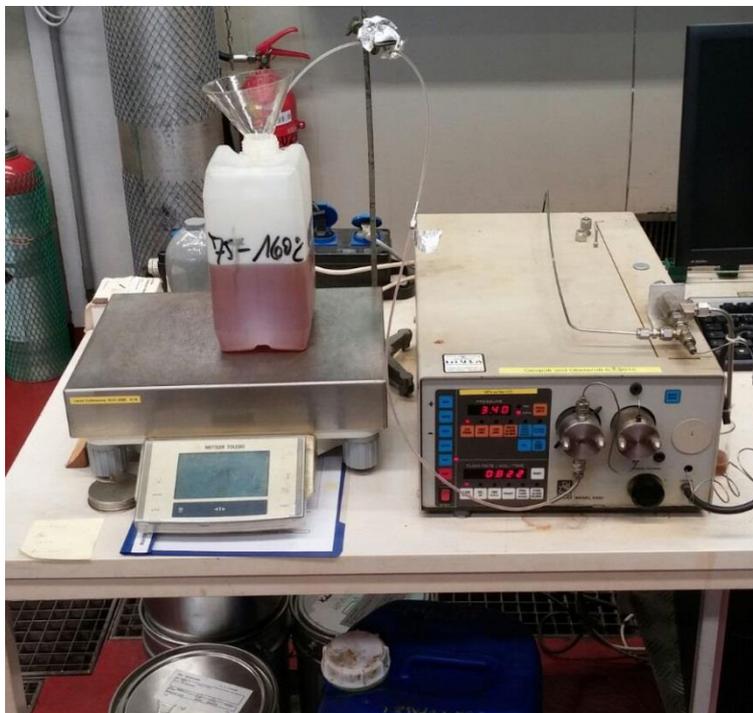


Abb. 6-3: HPLC Pumpe der Pilotanlage

Wie in Abb. 6-4 ersichtlich ist, kann dem Reaktor sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff zugeführt werden. Diese beiden Gase werden aus einer Ringleitung mit 100 bar entnommen. Mit einem Ventil können die beiden Gasströme auf einen bestimmten Druck reduziert werden, bevor das Gas in einen Durchflusszähler der Firma *Brooks Instrument B.V. VEENENDAL HOLLAND* kommt. Dieser Durchflusszähler ist mit einer elektronischen Regelung ausgestattet und regelt den eingestellten Gasstrom. Der Gasstrom wird in NI/h eingestellt.

Direkt nach dem Durchflusszähler herrscht der eingestellte Anlagendruck. Ein Druckmessgerät misst den Druck im Reaktor und regelt ein Ventil, das soviel Prozessgas ablässt, dass der gewünschte Anlagendruck gehalten werden kann. Das Öl/Gas Gemisch wird danach in den Reaktor gepumpt.

Der Reaktor ist im Detail nochmals im nachfolgenden Unterkapitel 6.1.2 erklärt. Nachdem das Öl/Gas Gemisch den Reaktor durchströmt hat, durchläuft es einen Kühler. Im Inneren des Kühlers befindet sich eine Spirale, die von einem Glycol/Wasser Gemisch umströmt wird und das in der Spirale befindliche Öl/Gas Gemisch kühlt. Das Wasser/Glycol Gemisch wird mit einem Kryostat *LAUDA E100* auf 25°C gekühlt, welches in Abb. 6-2 ersichtlich ist. Nach dem Kühler strömt das Öl/Gas Gemisch in den Hochdruckabscheider 1, der als Ersatzbehälter dient, wenn der Produktbehälter entleert wird. Wenn der Hochdruckabscheider 2 entleert wird, fließt das Produkt in den Hochdruckabscheider 1. Das Gemisch, das aus zwei Phasen besteht, durchläuft diesen Ersatzbehälter und fließt dann in den Produktbehälter. Im Hochdruckabscheider 2 wird die Gasphase abgezogen und der Gasvolumenstrom über eine Gasuhr *RITTER TG05/5* gemessen, die in Abb. 6-2 gezeigt wird.

Der Hochdruckabscheider 2 wird mit einem Kühlfinger gekühlt. Der Kühlfinger wird mit dem Kryostat auf 25°C gekühlt. Das Prozessgas wird in einem Ballon gesammelt und dann mittels Gaschromatographie analysiert. Die Flüssigphase wird aus dem Produktbehälter entleert und analysiert.

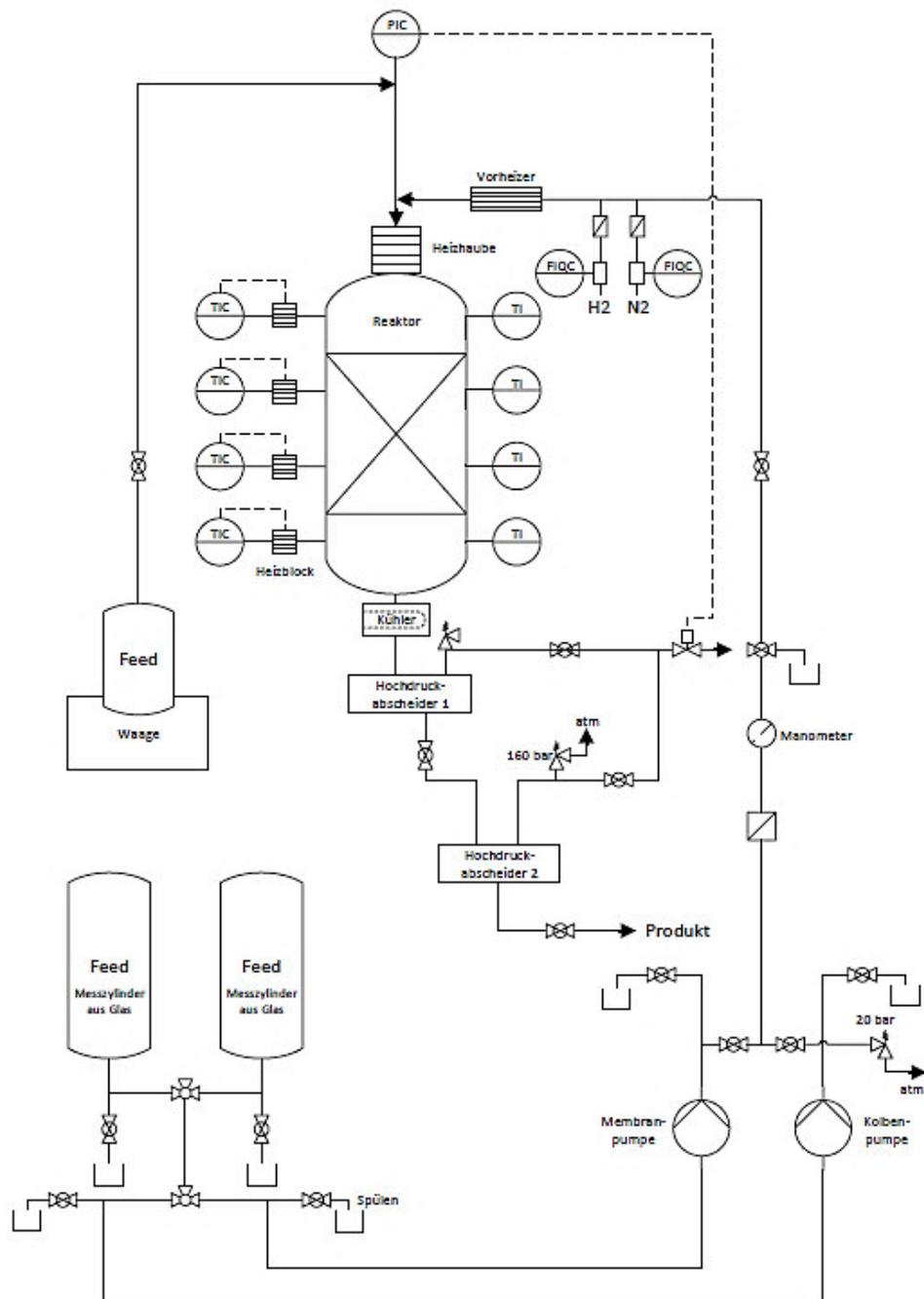


Abb. 6-4: Prozessfließbild der Pilotanlage

6.1.2 Reaktor

In Abb. 6-5 ist der Reaktor der Pilotanlage dargestellt. In diesem Bild ist die Isolierung des Reaktors mit den 4 Heizelementen sichtbar. Eine Beheizung erfolgt über die gesamte Länge des Reaktors. Es sind insgesamt 4 Heizblöcke angebracht. In der Mitte des Reaktorrohres befinden sich vier Temperaturfühler (VH, R1i, R2i, R3i). Mit diesen Temperaturfühlern wird die Leistung der Heizblöcke geregelt, die in Abb. 6-6 ersichtlich sind.

Das Schema in Abb. 6-6 zeigt, mit welchen Mengen an Duranitkugeln das Reaktorrohr befüllt worden ist. Der Reaktor ist in drei Zonen unterteilt. Die oberste Zone ist mit Duranitkugeln, die einen Durchmesser von 6-7 mm haben, gefüllt. Diese haben ein Schüttvolumen von 35 cm³ und eine Masse von 51 g. In der mittleren Zone befinden sich Duranitkugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm. Die Masse dieser Kugeln in der mittleren Zone beträgt 115,2 g und hat ein Schüttvolumen von 78 cm³. Zwischen diesen Duranitkugeln verbleibt ein Hohlraum. Dieser Hohlraum wird freies Reaktorvolumen genannt. Um das freie Reaktorvolumen zu bestimmen, ist die gleiche Masse an Duranitkugeln in einen Messzylinder mit Wasser gegeben worden. Die Differenz des Wasserpegels vor und nach dem Einfüllen der Duranitkugeln entspricht dem freien Reaktorvolumen. Es beträgt 48 ml.

Nach der mittleren Zone folgt eine 1 cm lange Schicht Glaswolle. Die unterste Schicht des Reaktors ist ebenfalls mit inerten Duranitkugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm gefüllt. Diese haben ein Schüttvolumen von 26 cm³ und eine Masse von 34,8 g.

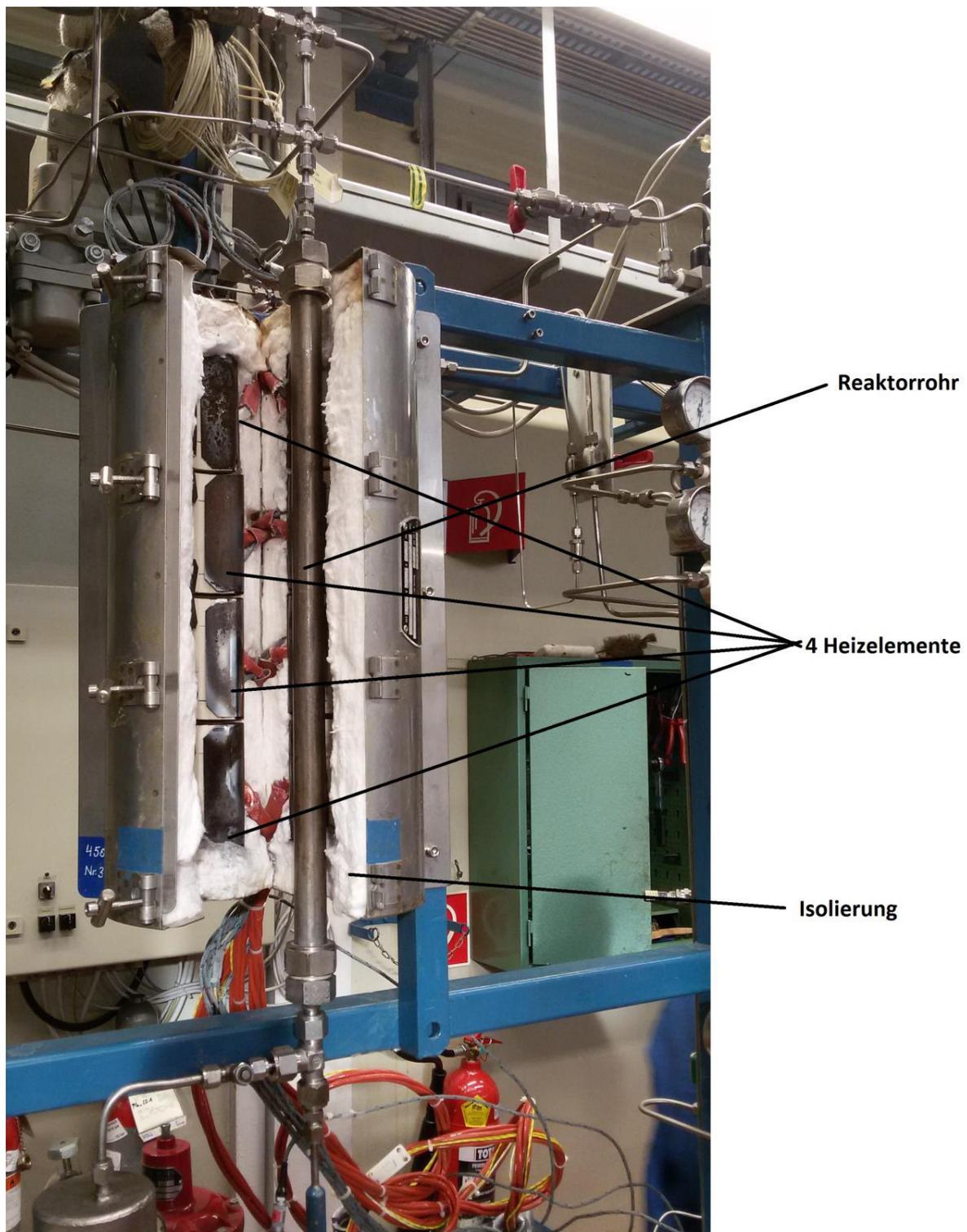


Abb. 6-5: Reaktor der Versuchsanlage mit Isolierung und Heizelementen

HD3 (MINI) Reaktortyp: Rostfrei 1.4571
 Reaktorrohr d. innen = 2,14cm / 57cm lang
 Fühlerrohr d. aussen = 0,6cm / 45cm lang
 1cm Reaktor bis Fühlerrohrende = 3,13cm³
 1cm Reaktor ohne Fühlerrohr = 3,59cm³

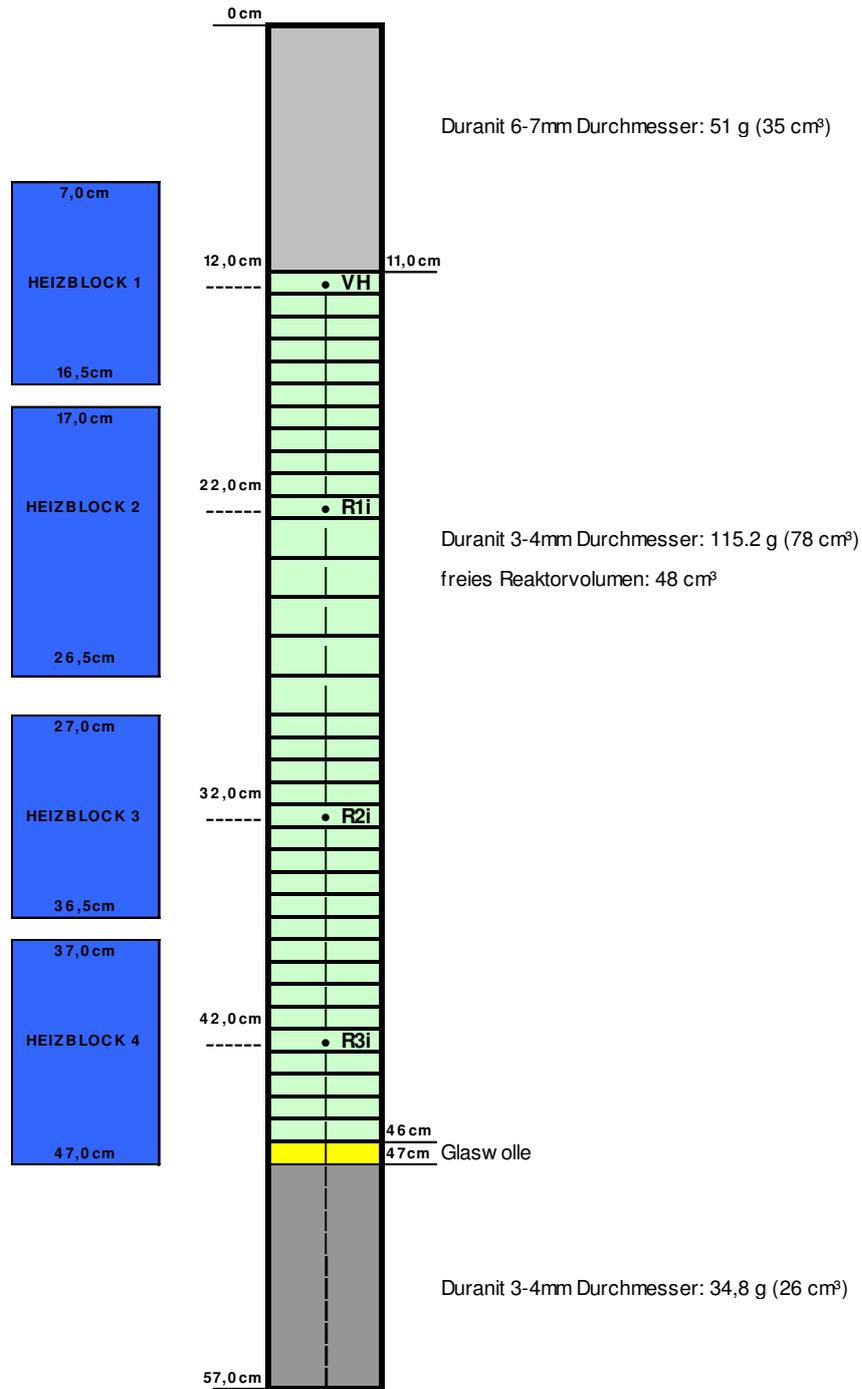


Abb. 6-6: Schema des Reaktors der Pilotanlage; Mengen der Duranitkugeln in den einzelnen Reaktorzonen

6.2 Versuchsplanungen und theoretische Berechnungen

Für die Durchführung der Versuche für das thermische Deoxygenieren von Jatrophaöl muss zunächst eine Versuchsplanung erstellt werden. Bei der Versuchsplanung ist festgelegt worden, mit welchen Prozessparametern der Reaktor betrieben werden soll. Es ist zuerst eine Verweilzeit für die Versuche zu berechnen.

6.2.1 Simulation der Verweilzeit mit der Software Petro-SimTM

Die ersten Versuche werden mit LGO betrieben. Für eine Abschätzung der Verweilzeit wird zuerst eine Berechnung basierend auf der idealen Gasgleichung durchgeführt. In den Reaktor geht einerseits der LGO Strom und andererseits der Wasserstoffstrom. Es werden für verschiedene LGO und Wasserstoff Volumenströme Berechnungen durchgeführt. Die Pilotanlage kann mit einer Liquid Hour Space Velocity (LHSV) von 1 bis maximal 3 betrieben werden. Die LHSV wird auf das Schüttvolumen des Reaktors bezogen. Die Definition ist in folgender Formel 6-1 ersichtlich.

$$LHSV = \frac{\text{Volumenstrom}_{\text{ein}}}{\text{Schüttvolumen}_{\text{Inertkugeln}}} = \frac{\dot{V}_{\text{ein}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right]}{78 \text{ cm}^3} \quad (6-1)$$

Bei diesem Versuch werden Duranitkugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm verwendet. Das Schüttvolumen dieser Inertkugeln beträgt 78 cm³. Dies bedeutet bei einer LHSV von 1, 2 und 3 werden LGO Volumenströme von 78, 156 und 234 cm³/h in die Anlage gepumpt. Die Wasserstoffzufuhr wird in einem Bereich von 1 bis 30 NI/h bei 20 bar angenommen. Mit diesen Informationen wurde nun eine Berechnung mit dem idealen Gasgesetz für die erste Abschätzung der Verweilzeit durchgeführt.

Es wird angenommen, dass der LGO Strom bei Durchlaufen des Reaktors den Zustand von 20 bar und 390°C behält. Eine Umrechnung des LGO Eintrittstromes auf Reaktorbedingungen ist aufgrund fehlender Stoffdaten nicht möglich. Der Wasserstoff wurde mit der idealen Gasgleichung von Normbedingungen auf Reaktionsbedingungen umgerechnet. Für einen LGO Volumenstrom \dot{V}_{ein} von 78 ml/h und einem Wasserstoffstrom von 20 NI/h ist im Folgenden eine Beispielrechnung angeführt.

Die Verweilzeit τ ist in Formel 6-2 definiert [19]. Für die Berechnung der Verweilzeit wird das freie Reaktorvolumen benötigt. Um das freie Reaktorvolumen $\dot{V}_{\text{freies Reaktorvolumen}}$ zu bestimmen, wird Wasser bei Raumtemperatur und Atmosphä-

rendruck in einen Messzylinder gegeben und der Wasserpegel markiert. Anschließend werden 78 cm³ Duranitkugeln aus der mittleren Zone des Reaktors in den Messzylinder gegeben. Die Differenz des gestiegenen Wasserpegels stellt das freie Reaktorvolumen dar. Dies beträgt 48 ml. Der eintretende Wasserstoffstrom und der LGO Strom in den Reaktor werden in Summe mit dem Volumenstrom \dot{V}_{ein} bezeichnet.

$$\tau = \frac{\dot{V}_{\text{freies Reaktorvolumen}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} \quad (6-2)$$

Der Volumenstrom \dot{V}_{H_2} wird von Normbedingungen auf Reaktionsbedingungen (20 bar und 390°C) mit der idealen Gasgleichung in Formel 6-3 umgerechnet. In der Gleichung 6-3 bezeichnen P_{H_2} den Druck des Wasserstoffes und T_{H_2} die Temperatur des Wasserstoffes.

$$\left(\frac{V_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{T_{\text{H}_2}} \right)_{\text{Normbedingung}} = \left(\frac{V_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{T_{\text{H}_2}} \right)_{\text{Reaktionsbedingung}} \quad (6-3)$$

In Gleichung 6-4 wird Gleichung 6-3 nach \dot{V}_{H_2} aufgelöst und die entsprechenden Werte eingesetzt. Als Normbedingungen wurden für P_{H_2} 1,013 bar und für T_{H_2} 273,15 K angenommen.

$$\dot{V}_{\text{Reaktor,H}_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 663}{273 \cdot 20 \cdot 10^5} = 2,46 \cdot 10^{-3} [\text{m}^3 / \text{h}] = 2,46 [\text{l} / \text{h}] \quad (6-4)$$

Der gesamte Volumenstrom \dot{V}_{ein} ist wie in Gleichung 6-5 definiert.

$$\dot{V}_{\text{ein}} = \dot{V}_{\text{LGO}} + \dot{V}_{\text{H}_2} = 80 + 2460 = 2540 [\text{ml} / \text{h}] \quad (6-5)$$

Als Verweilzeit τ ergibt sich in Gleichung 6-6 ein Wert von 68 Sekunden.

$$\tau = \frac{\dot{V}_{\text{freies Reaktorvolumen}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} = \frac{48 [\text{ml}]}{2540 [\text{ml} / \text{h}]} = 68 \text{s} \quad (6-6)$$

Die Ergebnisse der Berechnungen der Verweilzeiten für die verschiedenen LGO und Wasserstoff Volumenströme über die Berechnung des idealen Gasgesetzes sind in Tab. 6-2, Tab. 6-3 und Tab. 6-4 zusammengefasst. Die Tabellen beziehen sich auf unterschiedliche LHSV, Wasserstoff Volumenströme und Temperaturen. Der Druck von 20 bar bleibt bei allen Berechnungen gleich.

Die beschriebene Berechnung geht von der Annahme aus, dass das LGO Flüssigvolumen, das in den Reaktor gegeben wird, seinen Zustand bei Durchlaufen des Reaktorrohres nicht ändert. Da sich jedoch der Phasenzustand des LGO beim Durchlaufen der Reaktorlänge durch die Temperaturerhöhung im Reaktor ändert, wird eine Simulation mit der Simulationssoftware Petro-Sim™ von KBC durchgeführt. In der Simulation wird mit der Zustandsgleichung von Peng-Robinson gerechnet.

Das Prozessfließbild der Simulation wird in Abb. 6-7 gezeigt. Für die Durchführung der Simulation werden verschiedene Annahmen getroffen. Für die Simulation des Reaktors der Pilotanlage, der mit inerten Duranitkugeln gefüllt wird, wird angenommen, dass das Temperaturprofil über die Reaktorlänge konstant ist. Dies bedeutet, dass die Reaktoreintrittstemperatur des LGO/Wasserstoff Gemisch bereits beim Eintritt der eingestellten Reaktionstemperatur entspricht. Da in der Pilotanlage der Wasserstoff vor Eintritt in den Reaktor durch einen Vorheizer und eine Heizhaube läuft, entspricht diese Annahme auch der Realität. Der maximale Durchfluss des LGO's beträgt max. 78 ml/h. Bei einer derartig geringen Menge, kann die Annahme getroffen werden, dass das LGO beim Durchströmen der Heizhaube bereits die Reaktionstemperatur erreicht hat. Durch die Innenmessfühler im Reaktor kann gezeigt werden, dass das LGO/H₂ Gemisch bei den Versuchen immer die gleiche Temperatur über die Reaktorlänge behalten hat.

Da eine Simulation der inerten Kugeln im Reaktor mit Petro-Sim™ nicht möglich ist, wird das freie Reaktorvolumen auf einen Äquivalentdurchmesser umgerechnet. Das freie Reaktorvolumen beträgt 48 ml bei einer Länge von 41 cm. Der Äquivalentdurchmesser wird mit folgender Gleichung 6-7 berechnet.

$$d_i = \sqrt{\frac{V_{\text{freiesReaktorvolumen}}}{L_{\text{Reaktor}}} \cdot \frac{4}{\Pi}} = \sqrt{\frac{48[\text{cm}^3]}{41[\text{cm}]} \cdot \frac{4}{\Pi}} = 1,22\text{cm} \quad (6-7)$$

In der Software Petro-SimTM wird für die Simulation des Reaktors ein Rohr PIPE-100 mit den Abmessungen von $L=41$ cm und $d_i = 1,22$ cm ausgewählt.

Nach dem Treffen dieser Annahmen werden die Stoffströme in der Simulation Abb. 6-7 definiert. Bei der Charakterisierung der Eingangsstoffströme wird die Annahme getroffen, dass diese Ströme in einem Mixer MIX-100 gemischt werden und dann in den Reaktor geleitet werden. Der H_2 Strom wird mit 20 bar und einer Temperatur von 25°C festgelegt. Da am Durchflusszähler der Pilotanlage ein Volumenstrom von 20 NI/h eingestellt wird, wird dies auch in der Simulation so festgelegt. Petro-SimTM rechnet die 20 NI/h dann auf Prozessbedingungen um.

Die Messung des LGO Massenstromes erfolgt in der Pilotanlage so, dass der LGO Behälter auf einer Waage fixiert wird. Über die stündliche Massenabnahme kann der Massenfluss gemessen werden. Dies erfolgte bei 25°C und Atmosphärendruck. Die Charakterisierung des LGO erfolgt über das Element PLANT TO CRUDE-100 in Abb. 6-7. Damit wird das LGO mit einer Siedeanalyse, einer Dichte und einem Schwefelgehalt charakterisiert. Die Messpunkte der Siedelinie sind in Tab. 6-1 gezeigt. Die Dichte und der Schwefelgehalt des LGO betragen 840,1 kg/m³ und 0,4320 gew%. Dies ist auch der Vorteil der Simulationssoftware Petro-SimTM. Ölfractionen, die aus tausenden von Kohlenwasserstoffkomponenten bestehen, können mit einer Siedeanalyse und Dichteangabe ausreichend definiert werden. Nach Verlassen des Einsatzbehälters wird das LGO über eine Pumpe auf einen Anlagendruck von 20 bar gebracht.

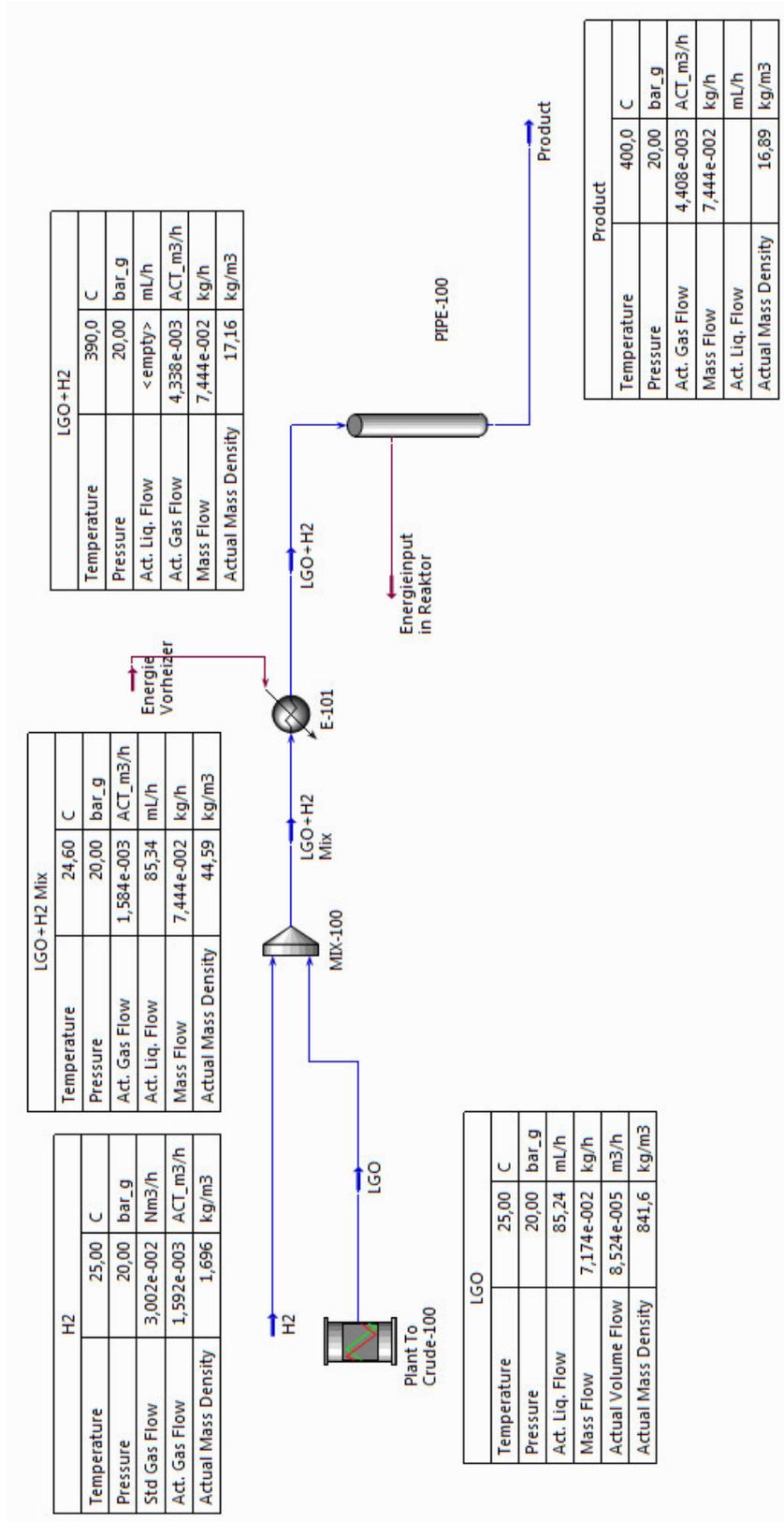


Abb. 6-7: Prozessfließbild mit Simulationssoftware Petro-Sim™ von KBC zur Bestimmung der Verweilzeit

Tab. 6-1: Siedeanalyse nach der True Boling Point Methode* des LGO für die Eingabe in Petro-Sim™

Masse [gew%]	Temperatur [°C]
0	174
5	224,4
10	236,2
15	246,8
20	253
25	256,4
30	263,8
35	268,6
40	272,6
45	278,6
50	285,2
55	289,2
60	296,4
65	303,0
70	306,2
75	314,0
80	319,2
85	328,4

*Die True Boling Point Methode (TBP) ist eine Analysemethode für die Bestimmung des Siedeverlaufs von Rohölen und Treibstoffen

Masse [gew%]	Temperatur [°C]
90	335,8
95	346,6
100	370,2

Der Feed wird aus einem Behälter bei 25°C und 1,013 bar gepumpt. Nach der Pumpe wird der Feed auf 20 bar verdichtet. Um eine Änderung des LGO Volumenstromes durch die Änderung des Drucks zu untersuchen, wird ebenfalls eine Simulation durchgeführt. Die Temperatur der Flüssigkeit bleibt nach der Verdichtung bei 25°C. Ein Kompressor verdichtet das LGO von 1,013 bar auf 20 bar. Dies ist in Abb. 6-8 ersichtlich. Bei der Ausgabe der Ergebnisse in Abb. 6-8 sieht man, dass sich der Volumenstrom durch die Verdichtung auf 20 bar von 78,55 ml/h auf 78,33 ml/h ändert. Diese Volumenänderung kann vernachlässigt werden und in der Simulation wird der LGO Feed mit einem Druck von 20 bar definiert.

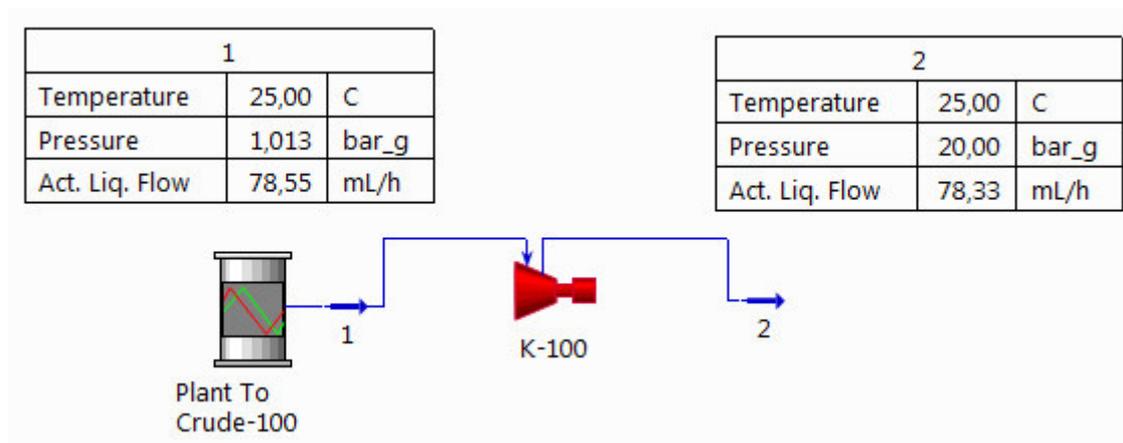


Abb. 6-8: Untersuchung der Volumenstromänderung durch Kompression von 1,013 bar auf 20 bar bei gleichbleibender Temperatur mittels Petro-Sim™

In Abb. 6-7 kann anhand der Simulation die Mischdichte ρ_{Mischung} von Wasserstoff und dem LGO zu jedem Temperaturpunkt berechnet werden. Zudem werden die eintretenden Massenströme m_{ein} über Petro-SimTM ausgegeben. Mit folgender Formel 6-8 können die in den Reaktor eintretenden Volumenströme berechnet werden.

$$V_{\text{ein}} = \frac{m_{\text{ein}}}{\rho_{\text{Mischung}}} \quad (6-8)$$

Da das freie Reaktorvolumen 48 ml beträgt, kann nun mit der Gleichung 6-6 die Verweilzeit berechnet werden. Die Ergebnisse der Berechnung aus dem idealen Gasgesetz und aus der Simulation sind in Tab. 6-2 bis Tab. 6-4 dargestellt.

Tab. 6-2: Gegenüberstellung Verweilzeiten aus idealem Gasgesetz und Simulation bei LHSV = 0,5; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

	H₂=1,5 [NI/h]	H₂=5 [NI/h]	H₂=10 [NI/h]	H₂= [20 NI/h]
	Verweilzeit [min]			
	Simulation mit Petro-Sim			
290 [°C]	14,28	4,98	2,59	1,33
310 [°C]	13,49	4,67	2,43	1,25
330 [°C]	12,63	4,35	2,27	1,18
350 [°C]	11,67	4,01	2,11	1,12
370 [°C]	10,60	3,66	1,95	1,09
390 [°C]	9,41	3,29	1,88	1,05
400 [°C]	8,76	3,13	1,85	1,04
410 [°C]	8,08	3,07	1,82	1,02
420 [°C]	7,37	3,01	1,79	1,01
430 [°C]	6,66	2,95	1,76	0,99
440 [°C]	6,13	2,90	1,73	0,98
	Berechnung mit dem idealen Gasgesetz			
290 [°C]	14,72	5,13	2,66	1,35
310 [°C]	14,31	6,51	2,57	1,31
330 [°C]	13,93	6,43	2,49	1,27
350 [°C]	13,56	6,36	2,41	1,23
370 [°C]	13,22	6,29	2,34	1,19
390 [°C]	12,89	6,22	2,27	1,15
400 [°C]	12,73	6,18	2,24	1,14
410 [°C]	12,58	6,15	2,21	1,12
420 [°C]	12,42	6,11	2,17	1,10
430 [°C]	12,28	6,08	2,14	1,09
440 [°C]	12,13	6,05	2,12	1,07

Tab. 6-3: Gegenüberstellung der Verweilzeiten aus dem idealem Gasgesetz und Simulation

bei LHSV=1

	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]	H ₂ =30 [NI/h]
Verweilzeit [min]					
Simulation mit Petro-Sim					
290 [°C]	11,96	4,65	2,48	1,29	-
310 [°C]	11,40	4,38	2,34	1,22	-
330 [°C]	10,78	4,08	2,18	1,14	0,78
350 [°C]	14,44	3,77	2,01	1,06	0,72
370 [°C]	9,24	3,41	1,83	0,97	0,69
390 [°C]	8,27	3,03	1,64	0,94	0,66
400 [°C]	7,72	2,83	1,56	0,92	-
410 [°C]	7,12	2,63	1,53	0,91	-
420 [°C]	6,45	2,42	1,50	0,89	-
430 [°C]	5,73	2,33	1,48	0,88	-
440 [°C]	5,04	2,27	1,45	0,87	-
Berechnung mit dem idealen Gasgesetz					
290 [°C]	12,27	4,80	2,57	1,33	-
310 [°C]	11,99	5,98	2,48	1,29	-
330 [°C]	11,72	5,92	2,41	1,24	-
350 [°C]	11,46	5,85	2,33	1,21	-
370 [°C]	11,21	5,79	2,27	1,17	-
390 [°C]	10,97	5,73	2,20	1,14	-
400 [°C]	10,86	5,70	2,17	1,12	-
410 [°C]	10,75	5,68	2,14	1,10	-
420 [°C]	10,64	5,65	2,11	1,09	-
430 [°C]	10,53	5,62	2,08	1,07	-
440 [°C]	10,42	5,59	2,06	1,06	-

Tab. 6-4: : Gegenüberstellung der Verweilzeiten aus dem idealem Gasgesetz und Simulation bei

LHSV=3

	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
Verweilzeit [min]				
Simulation mit Petro-Sim				
290 [°C]	7,25	3,71	2,19	1,20
310 [°C]	7,05	3,53	2,06	1,13
330 [°C]	6,82	3,33	1,93	1,05
350 [°C]	6,55	3,10	1,78	0,97
370 [°C]	6,22	2,84	1,62	0,88
390 [°C]	5,78	2,54	1,43	0,78
400 [°C]	5,51	2,37	1,34	0,74
410 [°C]	5,19	2,18	1,23	0,69
420 [°C]	4,73	1,98	1,13	0,66
430 [°C]	4,21	1,77	1,02	0,65
440 [°C]	3,65	1,55	0,96	0,63
Berechnung mit dem idealen Gasgesetz				
290 [°C]	7,37	3,81	2,25	1,24
310 [°C]	7,27	4,52	2,19	1,20
330 [°C]	7,17	4,48	2,13	1,17
350 [°C]	7,07	4,44	2,07	1,13
370 [°C]	6,98	4,41	2,02	1,10
390 [°C]	6,88	4,38	1,97	1,07
400 [°C]	6,84	4,36	1,94	1,05
410 [°C]	6,79	4,34	1,92	1,04
420 [°C]	6,75	4,32	1,90	1,03
430 [°C]	6,70	4,31	1,87	1,01
440 [°C]	6,66	4,29	1,85	1,00

Tab. 6-2, Tab. 6-3 und Tab. 6-4 zeigen, dass die Verweilzeiten aus Berechnungen durch das ideale Gasgesetz und der Simulation bei niedrigen Temperaturen nur gering voneinander abweichen. Bei ansteigenden Temperaturen unterscheiden sich die Verweilzeiten aus dem idealen Gasgesetz und der Simulation immer deutlicher. Als Grund hierfür kann das bei höheren Temperaturen ansteigende Volumen des LGO gesehen werden, das nur bei der Simulation und nicht beim idealen Gasgesetz berücksichtigt wird.

Die Änderung der Dichte von LGO und Wasserstoff mit steigender Temperatur ist in Abb. 6-9 und Abb. 6-10 ersichtlich. Zudem ist bei höheren Volumenströmen des Wasserstoffes der Unterschied der Verweilzeiten aus dem idealen Gasgesetz und der Simulation bei allen Temperaturen geringer als bei niedrigeren Wasserstoffvolumen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Volumenströmen des Wasserstoffes das Wasserstoffvolumen gegenüber dem LGO Volumen deutlich höher ist und sich somit der Volumenanstieg des LGO bei höheren Temperaturen kaum bemerkbar macht.

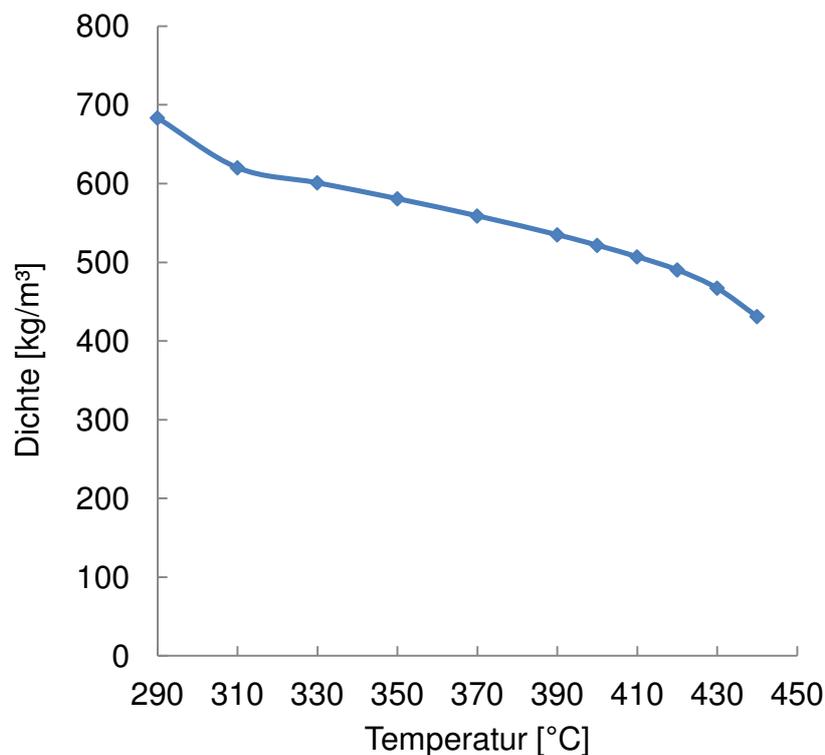


Abb. 6-9: Dichteänderung LGO bei P=20 bar mit KBC Petro-Sim™

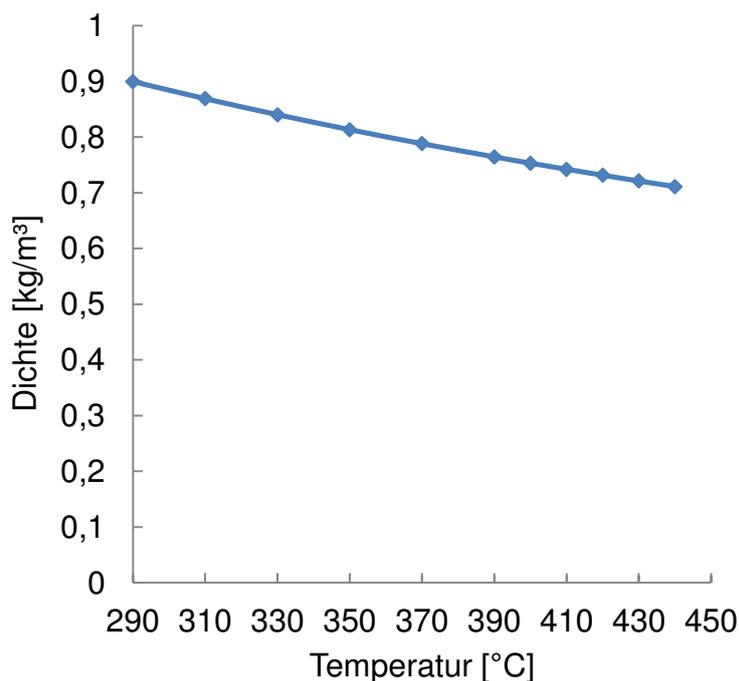


Abb. 6-10: Dichteänderung Wasserstoff bei P=20 bar mit KBC Petro-Sim™

Die Ergebnisse der Verweilzeiten, die in diesem Kapitel berechnet wurden, beziehen sich auf den Einsatzstoff LGO. Im nächsten Kapitel werden neben den Versuchen mit LGO auch Versuche mit Jatropaöl geplant. Da die Simulationssoftware Petro-Sim™ auf Kohlenwasserstoffe ausgelegt ist, kann man den Einsatzstoff Jatropaöl nicht in das Simulationsprogramm implementieren. Aus diesem Grund orientiert man sich bei den Versuchen mit Jatropaöl an den Ergebnissen aus diesem Kapitel. Jedoch dürfen die Verweilzeiten, die für die Versuche mit Jatropaöl verwendet worden sind, nur als sehr grobe Näherung gesehen werden, da sich die Verweilzeiten auf den Einsatzstoff LGO beziehen.

6.2.2 Versuchsprogramm

Basierend auf den berechneten Verweilzeiten aus Kapitel 6.2.1 und Kapitel 3.3.2 wird ein Versuchsprogramm erstellt. Dies ist in Tab. 6-5 bis Tab. 6-9 dargestellt. Zuerst werden Versuche mit einem Light Gas Oil (LGO) als Einsatzstoff geplant. Diese werden durchgeführt, um die Pilotanlage in Betrieb zu nehmen. Eine Veränderung des LGO als Einsatzstoff durch den thermischen Prozess soll untersucht werden. Die Versuche mit dem Einsatzstoff LGO sind in Tab. 6-5 dargestellt und werden mit „HL“ und der entsprechenden Versuchsnummer abgekürzt.

Tab. 6-5: Versuche HL 1.1 bis HL 1.4 für Einsatzstoff LGO mit Prozessparametern

Versuch	HL 1.1	HL 1.2	HL 1.3	HL 1.4
Einsatzstoff	LGO	LGO	LGO	LGO
Dichte Feed 15°C [kg/m ³]	919,8	919,8	919,8	919,8
P _{Reaktor} [bar]	20	20	20	20
Reaktortemp. [°C]	330	350	370	390
LHSV [1/h]	1	1	1	1
Makeup Gas H ₂ [NI/h]	30	30	30	30
Verweilzeit [min]	0,78	0,72	0,69	0,66
V _{ein,Öl} [ml/h]	78	78	78	78
m _{ein,Öl} [g/h]	71,74	71,74	71,74	71,74
Dauer Versuch [h]	24	24	24	24
Gas/Öl Verhältnis	385	385	385	385

Nach den Experimenten mit LGO werden Versuche mit Jatropaöl als Einsatzstoff durchgeführt. Für dieses Pflanzenöl werden Experimente mit unterschiedlichen Verweilzeiten geplant. Die ersten Versuche mit den Pflanzenölen werden bei einer Verweilzeit von circa 1 Minute durchgeführt und sind in Tab. 6-6 dargestellt. Die Verweilzeiten werden auf den Einsatzstoff LGO bezogen. Eine Implementierung von Jatropaöl in die Simulationssoftware KBC Petro-SimTM ist nicht möglich.

Tab. 6-6: Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 für Jatrophaöl mit Prozessparametern

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Einsatzstoff	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl
Dichte Feed 15°C [kg/m ³]	919,8	919,8	919,8	919,8	919,8	919,8
P _{Reaktor} [bar]	20	20	20	20	20	20
Reaktortemp. [°C]	290	310	330	350	370	390
LHSV [1/h]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Makeup Gas H2 [NI/h]	20	20	20	20	20	20
Verweilzeit [min]	1,33	1,25	1,18	1,12	1,09	1,05
V _{ein,Öl} [ml/h]	39	39	39	39	39	39
m _{ein,Öl} [g/h]	35,8	35,8	35,8	35,8	35,8	35,8
Dauer Versuch [h]	12	12	12	12	16	16
Gas/Öl Verhältnis	513	513	513	513	513	513

Als Ausgangspunkt für die Reaktionstemperaturen in Tab. 6-6 dient Kapitel 3.3.2. Aus Kapitel 3.3.2 geht hervor, dass bei einer Reaktionstemperatur von 300°C eine Gasphase von 15 gew% und eine organische Phase von 38,1 gew% entsteht [17]. Das Ziel dieser Experimente ist eine thermische Deoxygenierung mit einem möglichst kleinen Verlust von Kohlenstoff in das Prozessgas, wodurch für diese Versuche eine möglichst niedrige Temperatur gewählt worden ist. Damit soll untersucht werden, ab welcher Reaktionstemperatur ein thermisches Deoxygenieren eintritt.

Tab. 6-7 zeigt die nächsten Versuche. Hier wird die Verweilzeit auf circa 2 Minuten erhöht. Für eine Verweilzeit von 2 Minuten des Öl/Wasserstoffgemisches im Reaktor werden der Wasserstoffstrom auf 10 NI/h und der eingehende Ölstrom auf 35,8 g/h geregelt. Die Versuchsdauer wird auf 16 Stunden festgelegt, um eine ausreichende Probenmenge für die Analysen zu erreichen. Bei einer Reaktionstemperatur von 350°C ist die Anlage aufgrund von Verkokungen abgestellt worden. Die Gasanalysen haben gezeigt, dass bei Reaktionstemperaturen bis 350°C sehr wenig Sauerstoff in Form von CO und CO₂ im Prozessgas enthalten ist. Aus diesem Grund werden die Verweilzeiten erhöht.

Tab. 6-7: Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 für Jatrophaöl mit Prozessparameter

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Einsatzstoff	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl
Dichte Feed 15°C [kg/m ³]	919,8	919,8	919,8
P _{Reaktor} [bar]	20	20	20
Reaktortemp. [°C]	390	370	350
LHSV [1/h]	0,5	0,5	0,5
Makeup Gas H ₂ [NI/h]	10	10	10
Verweilzeit [min]	1,88	1,95	2,11
V _{ein,Öl} [ml/h]	39	39	39
m _{ein,Öl} [g/h]	35,8	35,8	35,8
Dauer Versuch [h]	16	16	16
Gas/Öl Verhältnis	256,4	256,4	256,4

In den Experimenten in Tab. 6-8 und Tab. 6-9 wird die Verweilzeit auf 6 bis 10,6 Minuten erhöht. Um die Verweilzeit drastisch zu erhöhen wird der Wasserstoffstrom soweit wie möglich reduziert. Bei einem Wasserstoffstrom von 1,5 NI/h und einem

Ölstrom von 35,87 g/h liegen die Verweilzeiten in einem Bereich von 6 bis 10,6 Minuten.

Bei der Auswahl der Reaktionstemperaturen in den Versuchen HL 4.1 bis HL 4.8 orientiert man sich an Kapitel 3.3.2. Bei einer Reaktionstemperatur von 370°C steigen die CO und CO₂ Mengen in der Gasphase an [17]. Die höchste zulässige Reaktionstemperatur für die Pilotanlage beträgt 450°C.

Die Konzentrationen von Methan und Ethan steigen im Prozessgas bei höheren Reaktionstemperaturen an und es tritt ein stärkeres thermisches Spalten auf [17]. Auch der Effekt der Erhöhung der Verweilzeit wird im Kapitel 3.3.2 ausführlich behandelt. Die CO und CO₂ Konzentrationen steigen bei niedriger Verweilzeit in der Gasphase an [17].

Tab. 6-8: Versuche HL 4.1 bis HL 4.4 für Jatrophaöl mit Prozessparameter

Versuch	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.4
Einsatzstoff	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl
Dichte Feed 15°C [kg/m ³]	919,8	919,8	919,8	919,8
P _{Reaktor} [bar]	20	20	20	20
Reaktortemp. [°C]	400	410	420	390
LHSV [1/h]	0,5	0,5	0,5	0,5
Makeup Gas H2 [NI/h]	1,5	1,5	1,5	1,5
Verweilzeit [min]	8,76	8,08	7,37	9,41
V _{ein,Öl} [ml/h]	39	39	39	39
m _{ein,Öl} [g/h]	35,87	35,87	35,87	35,87
Dauer Versuch [h]	18	18	18	18
Gas/Öl Verhältnis	38,5	38,5	38,5	38,5

Tab. 6-9: Versuche HL 4.5 bis HL 4.8 für Jatrophaöl mit Prozessparameter

Versuch	HL 4.5	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Einsatzstoff	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl	Jatrophaöl
Dichte Feed 15°C [kg/m ³]	919,8	919,8	919,8	919,8
P _{Reaktor} [bar]	20	20	20	20
Reaktortemp. [°C]	370	430	440	450
LHSV [1/h]	0,5	0,5	0,5	0,5
Makeup Gas H2 [NI/h]	1,5	1,5	1,5	1,5
Verweilzeit [min]	10,6	6,66	6,13	6,0
V _{ein,Öl} [ml/h]	39	39	39	39
m _{ein,Öl} [g/h]	35,87	35,87	35,87	35,87
Dauer Versuch [h]	18	18	18	18
Gas/Öl Verhältnis	38,5	38,5	38,5	38,5

6.2.3 Test der Korrosionsbeständigkeit des Reaktormaterials

Wenn Einsatzstoffe hohe Säurezahlen aufweisen, stellt dies eine Belastung für den Stahl der Pilotanlage dar. Das Jatropaöl weist eine Säurezahl von 25,7 mg KOH/g auf. Zum Vergleich weisen Erdöle, die in Raffinerieprozessen verarbeitet werden, eine maximale Säurezahl von 1 auf.

Um den Effekt von hohen Säurezahlen zu untersuchen, wird ein Experiment zur Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit durchgeführt. Es wird ein Gemisch aus Rapsöl und Ölsäure verwendet, das eine Säurezahl von 65 g KOH/g aufweist. Diese hohe Säurezahl wird bewusst gewählt, um den Korrosionseffekt von biogenen Einsatzstoffen mit hoher Säurezahl in der Raffinerie zu untersuchen.

Eine Analyse der gelieferten Ölsäure von der Firma VWR ist in Tab. 6-10 ersichtlich.

Tab. 6-10: Analyse der Ölsäure von der Firma VWR

Analyse	Ergebnis
Dichte [g/cm ³]	0,8846
Siedepunkt bei 1013 hPa [°C]	286
Schmelzpunkt [°C]	16,7
Flammpunkt [°C]	180
Säurezahl [mg KOH/g]	198 bis 240
Ölsäure (C18:1) [gew%]	mind. 72
Linolsäure (C18:2) [gew%]	mind. 18
Palmitinsäure [gew%]	max. 8
Palmitoleinsäure [gew%]	max. 1
Stearinsäure [gew%]	max. 4

Nachdem die Rapsölmischungen mit obigen Berechnungen hergestellt worden sind, sind die Gemische analysiert worden, um die Säurezahl des Gemisches zu überprüfen. Die Säurezahl des Gemisches beträgt laut Analyseergebnis 65,7 mg KOH/g. Die Analyseergebnisse der Ölsäure, des Rapsöls und der Ölsäure/Rapsöl Gemische sind in Tab. 6-11 dargestellt.

Tab. 6-11: Säurezahlen und Dichten der Gemische vor Beginn der Korrosionsversuche

Analyse	Ölsäure	Rapsöl	Ölsäure/Rapsöl Gemisch niedriglegiert	Ölsäure/Rapsöl Gemisch hochlegiert
Säurezahl [mg KOH/g]	-	0,1	68,2	68,2
Dichte [g/cm ³]	-	0,9198	-	-

Für die Untersuchung werden 3 unterschiedliche Stähle verwendet. Zum einen wird eine Stahlprobe der Pilotanlage verwendet. Dieser Stahl ist hochlegiert und hat die Werkstoffnummer 1.4571.

Desweiteren wird eine Stahlprobe verwendet, die eine Hydrieranlage in der Raffinerie repräsentiert. Die Reaktoren der Hydrieranlage sind platiniiert und sollten für hohe Säurezahlen von biogenen Einsatzstoffen kein Problem sein. Der Einsatzbehälter der Hydrieranlage besteht aus einem niedrig legierten Stahl St41 KW. Auch die Rohrleitungen aus und in den Einsatzbehälter bestehen aus einem niedriglegiertem St.35.8l Stahl. Die Temperatur des Einsatzbehälters beträgt 150°C. Für die Korrosionsversuche im Labor werden ebenfalls niedrig legierte Stähle verwendet, die in etwa dem Stahl der Rohrleitungen und des Einsatzbehälters entsprechen. Es wird ein normaler Baustahl mit der Werkstoffnummer 1.0038 und ein Stahl mit der Werkstoffnummer 1.7380 ausgewählt.

Die chemische Zusammensetzung der 3 Stähle ist in Tab. 6-12 dargestellt.

Tab. 6-12: Chemische Zusammensetzung der Stähle [20]

Werkstoffnummer	Kurzname	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]
1.0038	S235JR	0,17	-	1,4	0,045	0,045	-	-	-
1.4571	X6CrNiMo Ti17-12-2	<0,08	<1	<2	<0,04	<0,015	16,5 - 18,5	2-2,5	10,5- 13,5
1.7380	10CrMo9- 10	0,08 0,14	<0,5	0,3- 0,7	<0,025	<0,02	2- 2,5	0,9- 1,1	-

Die Stahlproben sind vorher geschliffen geworden, um eine homogene Oberfläche zu schaffen. Die Stahlproben sind in Abb. 6-11 dargestellt.

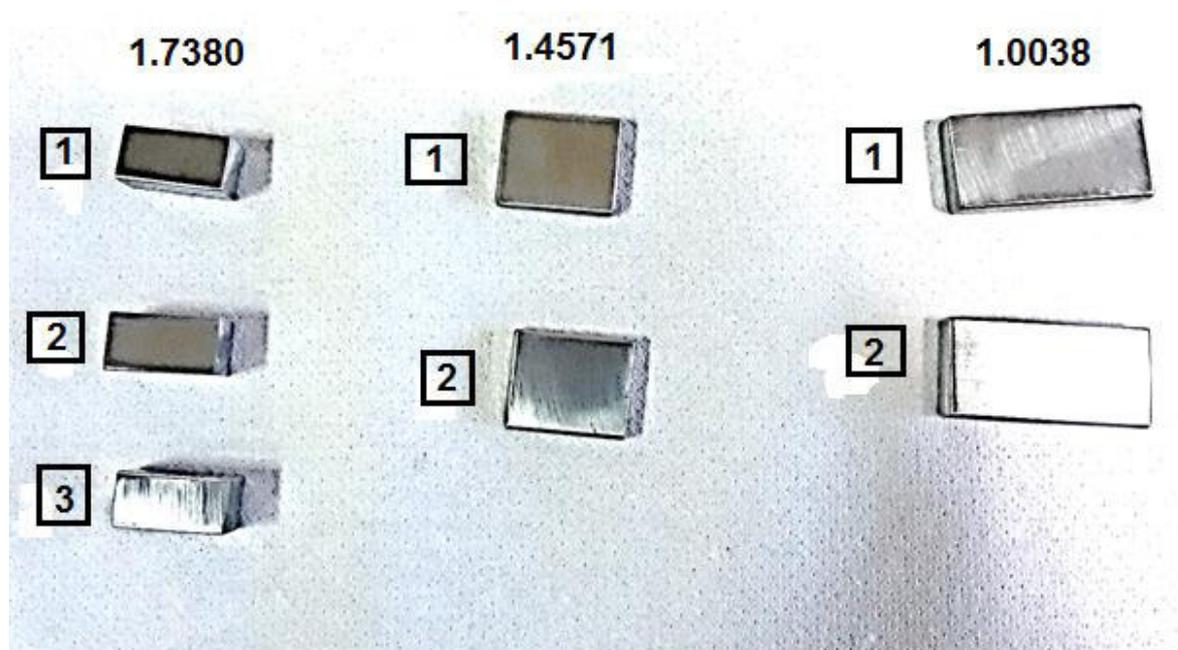


Abb. 6-11: Stahlproben vor dem Korrosionsversuch; links: Stahl 1.7380; Mitte: Stahl 1.4571; Rechts: Baustahl 1.0038

Die geschliffenen Stahlproben werden in die Versuchsaapparaturen für die Korrosionsmessung gegeben, welche in Abb. 6-13 und Abb. 6-12 dargestellt sind. Im linken Bild ist die Versuchsaapparatur für die niedrig legierten Stähle 1.0038 und 1.7380. Im rechten Bild ist die Versuchsaapparatur für den hochlegierten Stahl 1.4571 dargestellt. Das Ölsäure/Rapsöl Gemisch im Inneren des Glasbehälters hat eine Temperatur von 90°C. Über eine Gasflasche wird Argon in den Glaszylinder eingespeist, um eine inerte Atmosphäre über dem Gemisch zu erzeugen.



Abb. 6-12: Versuchsapparatur mit 2 Proben St37 Stahl und 2 Proben mit 1.7380 Stahl bei Versuchsbeginn



Abb. 6-13: Versuchsapparatur mit 2 Proben 1.4571 Stahl bei Versuchsbeginn

Nach etwa 600 Stunden Versuchszeit wird der Versuch beendet. Das Ölsäure-Rapsöl Gemisch hat seine Farbe verändert. Diese Veränderung ist in Abb. 6-14 und Abb. 6-15 dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich das Gemisch in beiden Behältern dunkel verfärbt. Aufgrund dieser Tatsache wurde nochmals eine Analyse der beiden Gemische hinsichtlich Säurezahl, Metallspuren und Wassergehalt durchgeführt. Diese Analyseergebnisse sind in Tab. 6-13 und Tab. 6-14 ersichtlich.



Abb. 6-14: Versuchsapparatur mit 2 Proben St37 Stahl und 2 Proben mit Stahl 1.7380 bei Ende des Versuchs



Abb. 6-15: Versuchsapparatur mit 2 Proben 1.4571 Stahl bei Ende des Versuchs

Tab. 6-13: Säurezahl und Fettsäurespektren des Ölsäure/Rapsölgemisches nach Beenden der Korrosionsversuche

Analysen	Ölsäure/Rapsöl Ge- misch niedriglegiert	Ölsäure/Rapsöl Ge- misch hochlegiert
Säurezahl [mg KOH/g]	64,3	59,9
Gelöstes Wasser [mg/kg]	1600	650
C14:0 [gew%]	0,2	0,2
C16:0 [gew%]	5	4,9
C16:1 [gew%]	0,2	0,2
C18:0 [gew%]	2,5	2,4
C18:1 [gew%]	75,8	75
C18:2 [gew%]	11,8	12,7
C18:3 [gew%]	2,2	2,5
C18:1 trans [gew%]	0	0
C18:2 trans [gew%]	0	0
C18:3 trans [gew%]	0	0
C20:0 [gew%]	0,5	0,5
C20:1 [gew%]	1,1	1,1
C22:0 [gew%]	0,3	0,3
C22:1 [gew%]	0,1	0,1
C24:0 [gew%]	0,1	0,1

Tab. 6-14: Metallanalyse des Ölsäure/Rapsölgemisches nach Beenden der Korrosionsversuche

Analysen	Ölsäure/ Raps- öl Gemisch niedriglegiert	Ölsäure/Rapsöl Gemisch hoch- legiert
Fe [mg/kg]	262,5	<1
Hg [mg/kg]	<0,01	<0,01
K [mg/kg]	4,54	3,15

Beim Vergleich der Tab. 6-10 und Tab. 6-13 ist erkennbar, dass sich die Fettsäurespektren der Ölsäure/Rapsöl Gemische vor und nach den Korrosionsexperimenten kaum verändert haben. Aus Tab. 6-14 ist ersichtlich, dass besonders beim niedriglegierten Ölsäure/Rapsöl Gemisch der Eisengehalt angestiegen ist.

Die Stahlproben nach Beendigung des Versuches werden in Abb. 6-16 gezeigt. Man sieht, dass der Stahl 1.7380 kleine schwarze Punkte auf der Oberfläche aufweist. Nach genauerer Untersuchung unter dem Mikroskop stellte sich jedoch heraus, dass diese kleinen Löcher höchstwahrscheinlich beim Polieren der Proben entstanden sind. Der Baustahl 1.0038 wird mehr beansprucht. Die Linien vom Polieren sind bei diesem Stahl nicht mehr erkennbar. Der hochlegierte Stahl 1.4571, aus dem der Reaktor der Pilotanlage besteht, ist unverändert geblieben.

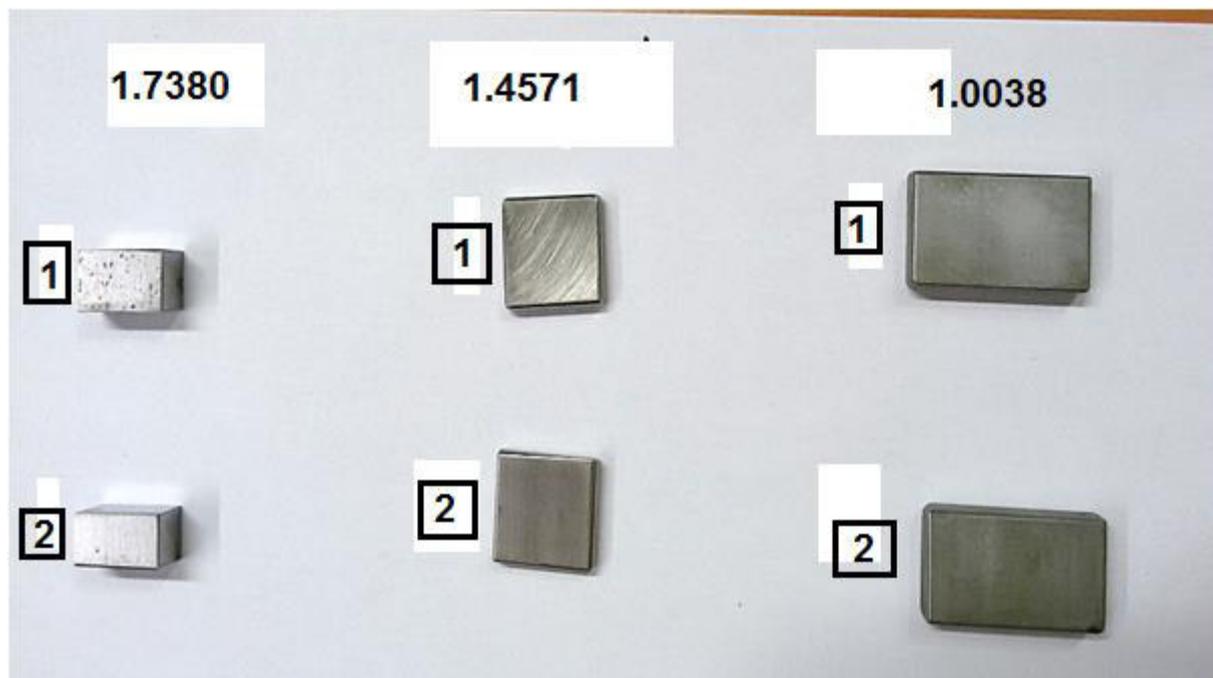


Abb. 6-16: Stahlproben nach Ende des Versuches; links: Stahl 1.7380; Mitte: Stahl 1.4571; Rechts: Stahl 1.0038

Um noch genauere Aussagen über das Korrosionsverhalten treffen zu können, werden die Korrosionsraten berechnet. Die Korrosionsrate r ist in Formel 6-9 dargestellt. Es entspricht Δm dem Massenverlust der einzelnen Proben vor und nach dem Versuch. O bedeutet die gesamte Oberfläche der Stahlproben, ρ_{Stahl} entspricht der Dichte des Stahles. Das Symbol t_{Versuch} beschreibt die Versuchsdauer.

$$r = \frac{\Delta m}{O \cdot \rho_{\text{Stahl}} \cdot t_{\text{Versuch}}} \cdot 8766 \quad (6-9)$$

Die Ergebnisse der Berechnung der Korrosionsraten sind in Tab. 6-15 dargestellt. Die Korrosionsraten sind bei einer Prozesstemperatur von 90°C und einer Säurezahl von 68,2 mg KOH/g des Rapsöl-Ölsäure-Gemisches sehr gering und werden keine Korrosionsschäden verursachen.

Tab. 6-15: Berechnung der Korrosionsraten der einzelnen Stahlproben

Probe	Länge [mm]	Breite [mm]	Höhe [mm]	Oberfläche [mm ²]	Massenverlust Δm [g]	Korrosions- rate r [mm/a]
Werkstoff 1.0038						
Probe 1	39,48	19,15	7,6	2403,26	0,054	0,041
Probe 2	39,79	19,6	7,67	2470,81	0,0504	0,037
Werkstoff 1.7380						
Probe 1	20,94	10,85	9,56	1062,22	0,0008	0,001
Probe 2	20,94	10,81	10,15	1097,25	0,0012	0,002
Werkstoff 1.4671						
Probe 1	23,41	19,46	4,69	1313,24	0,0007	0,001
Probe 2	23,7	16,41	4,66	1151,66	0,0014	0,002

6.3 Versuchsdurchführung

In folgendem Kapitel soll dargestellt werden, nach welchem Prinzip die Versuche durchgeführt werden. Zu Beginn der Versuche wird bei allen Einsatzstoffen eine Druckprobe der Pilotanlage mit 30 bar Wasserstoff durchgeführt. Wenn die Druckprobe positiv gewesen ist, wird der Druck auf 20 bar Wasserstoff abgesenkt. Anschließend werden der Wasserstoffzufluss und die HPLC Pumpe eingestellt. Der Reaktor wird mit einer Heizrate von maximal 20°C/h auf die Reaktionstemperatur gebracht. Sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, werden die Experimente gestartet.

Bei den Versuchen HL 2.1 bis 2.6 bleiben alle Prozessparameter bis auf die Reaktionstemperatur konstant. Nachdem ein Experiment beendet worden ist, wird innerhalb von 12 Stunden die Reaktionstemperatur auf die nächste Temperaturstufe angehoben. Vor Beginn der nächsten Experimente HL 3.1 bis HL 3.3 muss die Wasserstoffzufuhr auf 10 NI/h gesenkt werden. Dieser Vorgang dauert circa 18 Stunden. Die Reaktionstemperatur von Versuch HL 3.1 wird wie bei beim vorherigen Versuch HL 2.6 bei 390°C belassen. Die Reaktionstemperaturen werden bis zum Versuch HL 3.3 auf 350°C abgesenkt. Zwischen den Temperaturänderungen des Reaktors liegt immer eine Zeit von 14 Stunden. Zum Schluss werden die Versuche HL 4.1 bis HL 4.6 mit einem Wasserstoffstrom von 1,5 NI/h durchgeführt. Bei diesen Versuchen wird ein Temperaturprogramm von 370°C bis 450°C durchgeführt. Zwischen den Hauptläufen wird die Temperatur innerhalb von 14 h immer auf die nächste Reaktionstemperatur angehoben oder gesenkt.

Die Entnahme der Gasproben verläuft unterschiedlich. Die Gasmuster werden immer 2 Stunden vor Beenden der Hauptläufe genommen, damit sich ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase im Hochdruckabscheider 2 einstellen kann. Nach Beenden der Experimente 2.1 bis 2.6 und 3.1 bis 3.3 wird das Flüssigprodukt immer aus dem Behälter Hochdruckabscheider 2 entnommen, wodurch ein Druckabfall in der gesamten Anlage bewirkt wird. Um einen Anlagendruck von 20 bar wieder zu erreichen, wird der Hochdruckabscheider 2 über die Wasserstoffleitung solange mit Wasserstoff befüllt, bis der gewünschte Anlagendruck wieder erreicht wird. Jedoch wird der Hochdruckabscheider 2 nun komplett mit Wasserstoff gefüllt. Während der Versuche werden die Gasphase und der in den Reaktor geleitete Wasserstoffstrom in den Hochdruckabscheider 2 geleitet. Die Dauer der Experimente mit maximal 18

Stunden sind zu kurz, damit sich ein Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase in dem Hochdruckabscheider 2 mit einem Volumen von 3 Liter einstellen kann.

Somit ist bei den Hauptläufen HL 4.1 bis HL 4.8 die Gasphase aus dem Behälter Hochdruckabscheider 1 entnommen worden, der in Abb. 6-1 dargestellt ist. Dieser Behälter weist ein Leervolumen von einem Liter auf. Das Ventil zwischen den Behältern Hochdruckabscheider 1 und Hochdruckabscheider 2 wird sechs Stunden vor Beenden der Hauptläufe geschlossen, sodass das Flüssigprodukt vorübergehend im Hochdruckabscheider 1 gesammelt wird. Aufgrund des geringeren Volumens dieses Behälters kann sich schneller ein Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase einstellen. Drei Stunden vor Ende der Hauptläufe wird das Gasmuster aus dem Hochdruckabscheider 1 entnommen. Das Ventil wird zwischen den beiden Behältern wieder geöffnet, sodass das Flüssigprodukt im Behälter Hochdruckabscheider 2 gesammelt wird und nach Beenden des Hauptlaufes entnommen wird.

Durch die Experimente reichert sich Koks im Reaktorrohr an. Der Druck steigt an und der Versuch muss abgebrochen werden. Nachdem das Reaktorrohr vom Koks gereinigt worden ist, wurde der Reaktor wieder mit der gleichen Menge Duranitkugeln befüllt, wie es zuvor im Kapitel 6.1.2 beschrieben worden ist.

7 Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Die Prozessparameter der Experimente werden in Kapitel 6.2.2 dargestellt.

7.1 Light Gas Oil (LGO)

In den Abb. 7-1 bis Abb. 7-4 sind die Ergebnisse der Versuche mit LGO als Einsatzstoff dargestellt. Die Versuche HL 1.1 bis HL 1.4 dienen dazu, um zu testen, ob bei gewissen Reaktionstemperaturen ein thermisches Spalten von LGO festzustellen ist. Die Prozessparameter für die Versuche sind in Kapitel 6.2.2 angegeben. Die Siedelinien werden mit einer Simdist Analyse erstellt. In Abb. 7-1 ist erkennbar, dass die Siedelinien des Einsatzstoffes LGO und des Flüssigproduktes keine große Abweichungen voneinander zeigen. Thermisches Spalten von LGO wurde bei einer Reaktionstemperatur von 330°C und einer Verweilzeit von circa 40 Sekunden nicht beobachtet.

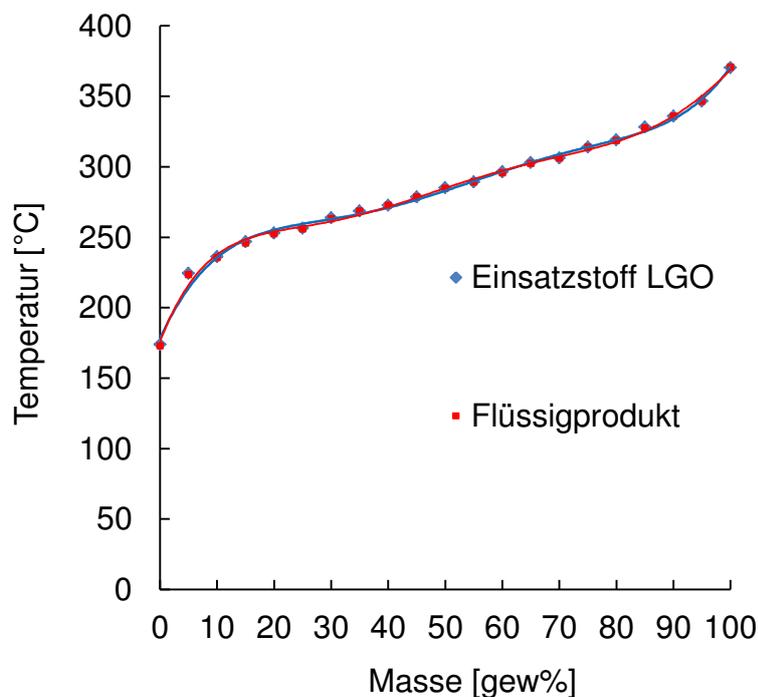


Abb. 7-1: Simdist Analyse des Versuches HL 1.1 bei $T=330^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 30 \text{ NI/h}$;
 $\text{LGO}_{\text{ein}} = 71,74 \text{ g}$

In Abb. 7-2 sind die Siedekurven bei einer Reaktionstemperatur von 350°C gezeigt. Es sind keine Abweichungen zwischen Einsatzstoff und flüssigem Produkt erkennbar. Thermisches Spalten von LGO bei einer Reaktionstemperatur von 350°C wurde nicht beobachtet.

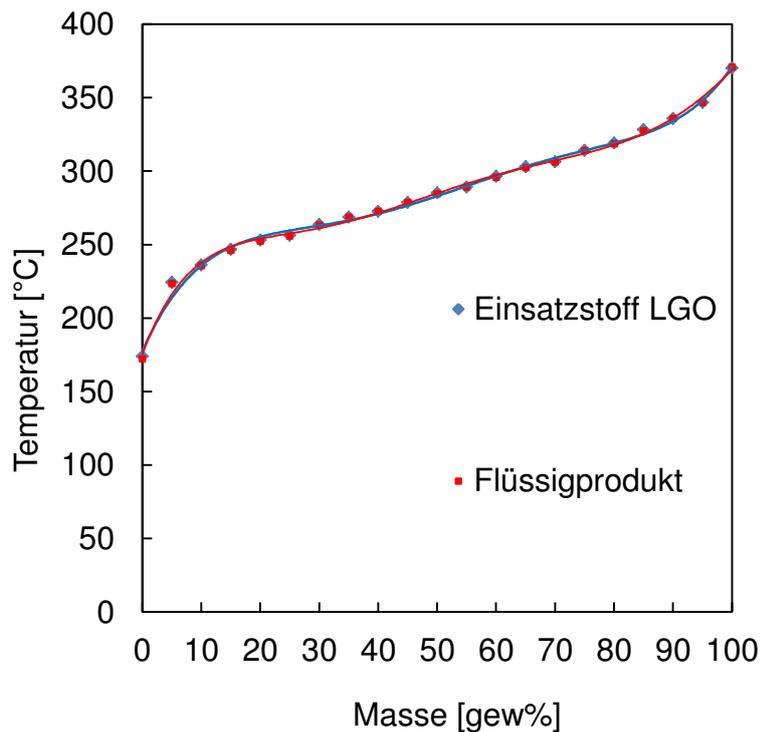


Abb. 7-2: : Simdist Analyse des Versuches HL 1.2 bei $T=350^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 30 \text{ NI/h}$; $\text{LGO}_{\text{ein}} = 71,74 \text{ g}$

Abb. 7-3 und Abb. 7-4 zeigen die Siedekurven bei einer Reaktionstemperatur von 370°C und 390°C. Bei diesen Reaktionstemperaturen sind keine Unterschiede zwischen den Siedelinien des Einsatzstoffes und des Flüssigproduktes erkennbar.

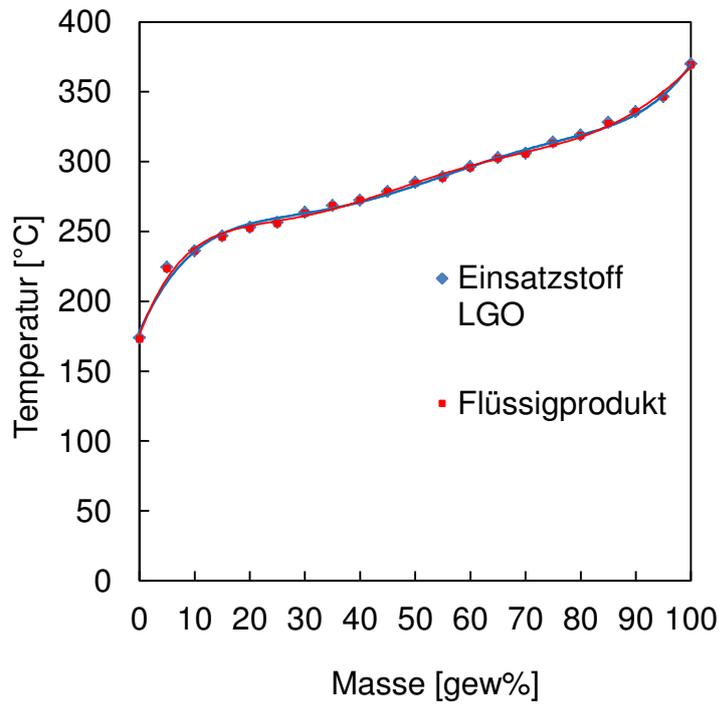


Abb. 7-3: Simdist Analyse des Versuches HL 1.3 bei $T=370^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 30 \text{ NI/h}$; $\text{LGO}_{\text{ein}} = 71,74 \text{ g}$

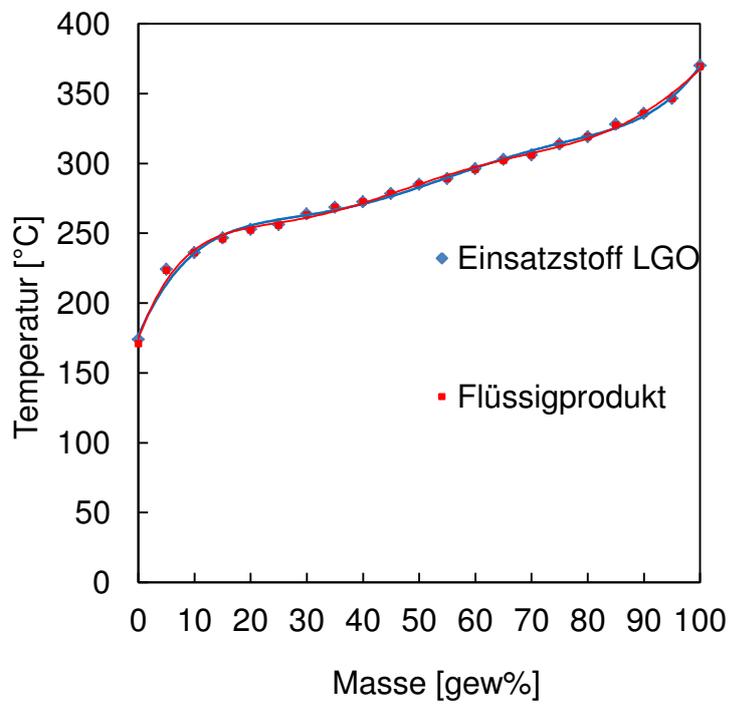


Abb. 7-4: Simdist Analyse des Versuches HL 1.4 bei $T=390^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 30 \text{ NI/h}$; $\text{LGO}_{\text{ein}} = 71,74 \text{ g}$

7.2 Massenbilanzen und Elementbilanzen der Experimente mit Jatropaöl

In folgendem Kapitel werden die Massen- und Elementbilanzen der Experimente mit Jatropaöl dargestellt. Die Versuchsergebnisse werden in der Reihenfolge gezeigt, wie sie im Versuchsprogramm in Kapitel 6.2.2 zu finden sind. In diesem Kapitel sind die Prozessparameter detailliert aufgelistet. Der Reaktordruck beträgt in allen Versuchen 20 bar.

Im Einsatzstoff und in den flüssigen Produkten der Versuche ist Wasser gelöst. Die Elementbilanzen, die in diesem Kapitel dargestellt sind, beziehen sich auf die Ölphasen von Einsatzstoff und Flüssigprodukten. Die Sauerstoff- und Wasserstoffanteile des Wassers werden für die Elementbilanzen der Ölphasen von dem gesamten Sauerstoffanteil des Einsatzstoffes und der flüssigen Produkte subtrahiert. Die Elementbilanzen mit Berücksichtigung der Wasserstoff- und Sauerstoffanteile des Wassers sind in Kapitel 9.4 im Anhang dargestellt.

In Tab. 7-1 sind die Gesamtbilanzen der Experimente HL 2.1 bis HL 2.6 dargestellt. Die Ausbeuten der gebildeten gasförmigen Produkte steigen mit erhöhter Reaktionstemperatur nicht an. Die Massen der flüssigen Produkte bleiben bei allen Reaktionstemperaturen konstant. Die Abweichungen der Gesamtbilanzen liegen in einem Bereich von 1%. Bei den Experimenten HL 2.3 und HL 2.4 sind die Bilanzfehler größer.

Tab. 7-1: Gesamtbilanzen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; H₂= 20 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Experiment	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Prozessparameter						
Reaktionstemperatur [°C]	290	310	330	350	370	390
Verweilzeit [min]	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1
Stoffströme ein						
Einsatz [g/h]	34,50	35,00	35,42	34,92	34,88	34,88
H ₂ ein [g/h]	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Stoffströme aus						
Gasförmiges Produkt [g/h]	1,55	1,53	1,51	1,52	1,44	1,67
Flüssiges Produkt [g/h]	34,33	34,67	32,75	32,83	34,75	34,63
Abweichungen Bilanzen						
Bilanzfehler [gew%]	1,1	1,6	7,9	6,4	1,3	1,0

In Tab. 7-2 sind die Elementbilanzen der Ölphasen der Experimente HL 2.1 bis HL 2.6 dargestellt. Die Mengen des im Einsatzstoff und in den flüssigen Produkten enthaltenen Wassers sind angegeben. Ein Ansteigen des Wasseranteils im flüssigen Produkt ist bei allen Reaktionstemperaturen erkennbar. Durch die hohen Temperaturen spaltet sich Wasser von den freien Fettsäuren ab. Da keine CO-Anteile im Prozessgas zu finden sind, überwiegt die Deoxygenierung durch Wasserbildung. Die Schwefel- und Stickstoffbilanzen in Tab. 7-2 bleiben bei den Eingangs- und Ausgangsströmen unverändert.

Tab. 7-2: Elementbilanzen von flüssigem Einsatzstoff, den Flüssigprodukten und den Gasphasen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Gelöstes Wasser Flüssigprodukt [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Eintretender Wasserstoffstrom						
H [g/h]	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Einsatzstoff Jatropaöl						
C [g/h]	26,4	26,8	27,1	26,7	26,7	26,7
H [g/h]	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,6	3,7	3,6	3,6	3,6
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssiges Produkt						
C [g/h]	26,1	26,3	24,8	24,9	26,6	26,6
H [g/h]	4,6	4,6	4,3	4,4	4,5	4,5
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,7	3,4	3,3	3,0	2,8
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gasförmiges Produkt						
C [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
H [g/h]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,0	0,00	0,01	0,02	0,03	0,10
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Abweichungen Bilanz						
ΔC [gew%]	1,3	2,0	8,6	7,0	0,3	0,0
ΔH [gew%]	0	1,6	6,5	4,8	4,8	3,2
ΔN [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΔO [gew%]	0,5	-0,7	6,5	8,0	15,1	19,8
ΔS [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Die Kohlenstoffanteile der gasförmigen Produkte in Tab. 7-2 sind bei niedrigen Reaktionstemperaturen gering. Bei einer Reaktionstemperatur von 390°C steigt der Kohlenstoffgehalt durch thermisches Spalten im Prozessgas auf 0,1 g/h an und ist im gasförmigen Produkt als CO, CO₂ und Methan enthalten. Die CO und CO₂ Gaskomponenten werden bei 390°C durch Decarbonisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen gebildet.

In Abb. 7-5 ist ersichtlich, dass der Kohlenstoffanteil bei 330°C und 350°C im flüssigen Produkt niedriger ist als im Einsatzstoff. Da keine Kohlenstoffanteile im Prozessgas in Tab. 7-2 zu finden sind, ist dies mit Ungenauigkeiten zu erklären.

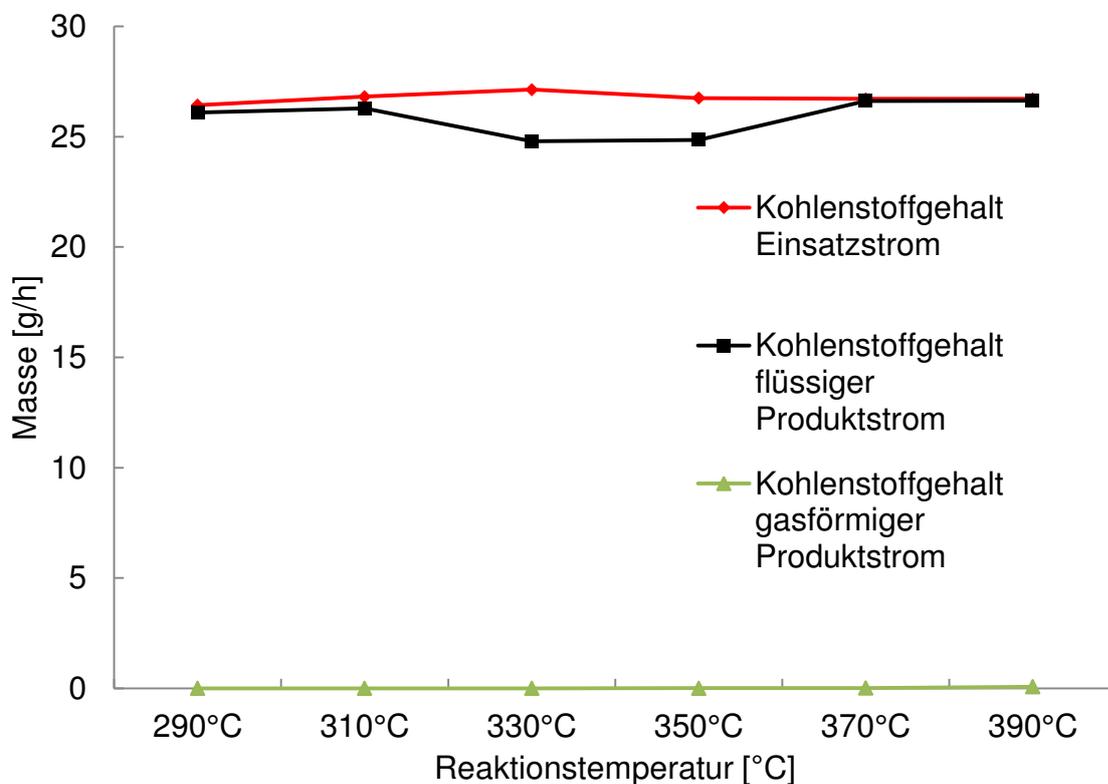


Abb. 7-5: Kohlenstoffbilanzen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{O_1} = 39 \text{ ml/h}$

Bei den Wasserstoffbilanzen in Abb. 7-6 erkennt man, dass die Massenanteile des Wasserstoffs im flüssigen Produkt im Vergleich zum Einsatzstoff zunehmen. Somit findet eine Hydrierung der ungesättigten Fettsäuren statt. Die Zunahme des Anteiles der gesättigten Fettsäuren in den flüssigen Produkten wird in Kapitel 9.4 bestätigt.

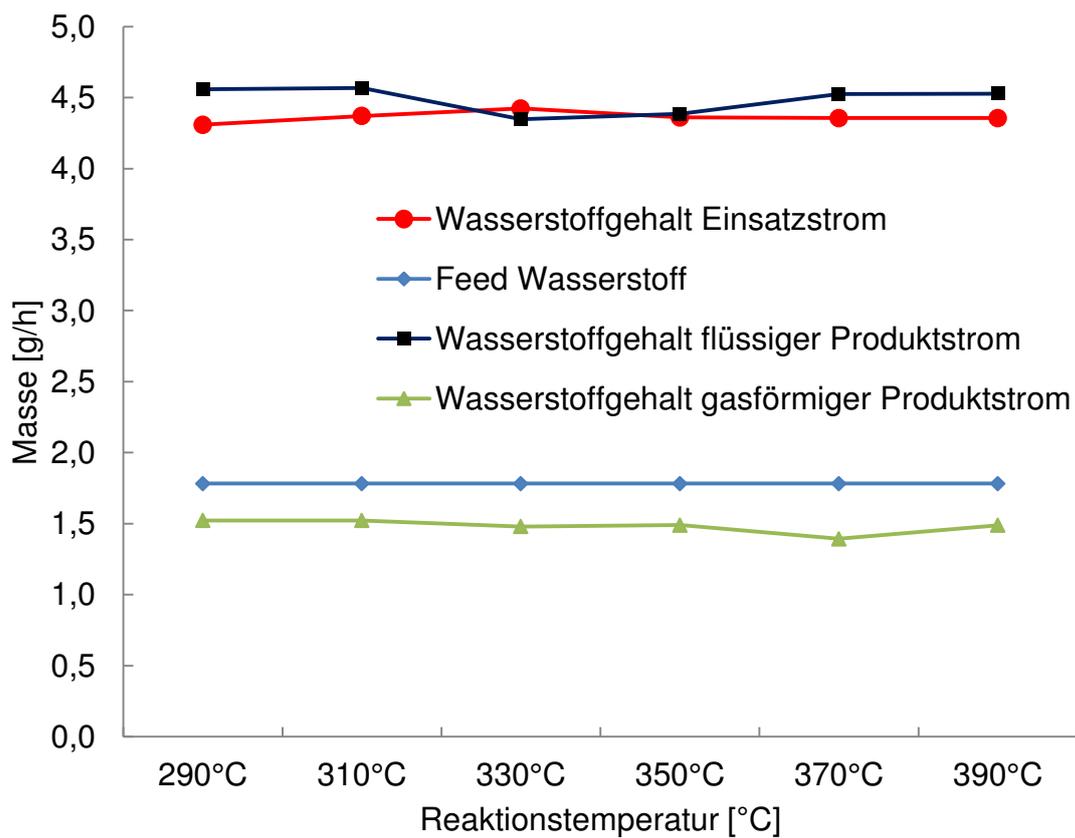


Abb. 7-6: Wasserstoffbilanzen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{O_1} = 39 \text{ ml/h}$

Die Gasanalysen in Tab. 7-3 zeigen, dass kein Methan, Ethan und Propan gebildet wird. Ein thermisches Spalten der Triglyceride liegt bei Reaktionstemperaturen zwischen 290°C und 370°C nicht vor. Bei einer Reaktionstemperatur von 390°C beginnt das thermische Spalten. Es wird Methan, Ethan und Propan im Prozessgas detektiert. Die steigende CO₂ Menge bei einer Reaktionstemperatur von 390°C weist auf eine Decarboxylierungsreaktion hin.

Tab. 7-3: Gasanalysen der Versuche 2.1 bis 2.6; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{O_1} = 39 \text{ ml/h}$

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Reaktionstemperatur [°C]	290	310	330	350	370	390
H ₂ [g/h]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,39	1,48
CO [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
CO ₂ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05	0,14
C ₁ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,01
C ₂ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,01
C ₃ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,01
iC ₄ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,01
nC ₄ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
iC ₅ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
nC ₅ [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,01
C ₅₊ (Hexane) [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
H ₂ S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00
Summe [g/h]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,7

Im nächsten Abschnitt werden die Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 dargestellt. In Tab. 7-4 werden die Gesamtbilanzen dieser Versuche gezeigt. Die Mengen an gasförmigen Produkten unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Reaktionstemperaturen nicht. Die erhöhte Gasmenge beim Versuch HL 3.2 ist auf eine Messungenauigkeit zurückzuführen. Die flüssigen Produktmengen entsprechen den Mengen des Einsatzstoffes. Die Prozessgasmengen sind geringer als bei den Versuchen HL 2.1 bis HL 2.6, da die Wasserstoffzufuhr auf 10 NI/h reduziert wird.

Tab. 7-4: Gesamtbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 10 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{O_1} = 39 \text{ ml/h}$

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Prozessparameter			
Reaktionstemperatur	390	370	350
Verweilzeit [min]	1,88	1,95	2,11
Stoffströme ein			
Einsatz [g/h]	35,25	35,5	35,31
H ₂ ein [g/h]	0,45	0,45	0,45
Stoffströme aus			
Gasförmiges Produkt [g/h]	0,59	0,71	0,58
Flüssiges Produkt [g/h]	35,44	35,13	35,31
Abweichungen Bilanzen			
Bilanz [gew%]	-0,9	0,3	-0,4

In Tab. 7-5 sind die Elementbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 dargestellt. Es wird mehr Wasser mit steigender Reaktionstemperatur gebildet. Da in Tab. 7-6 sehr geringe CO Mengen vorzufinden sind, erfolgt die Abspaltung des Sauerstoffes durch Hydrodeoxygenierung und der damit verbundenen Wasserbildung.

Tab. 7-5: Elementbilanzen von flüssigem Einsatzstoff, den Flüssigprodukten und den Gasphasen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; H₂ = 10 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Reaktionstemperatur [°C]	390	370	350
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,04	0,04	0,04
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [g/h]	0,3	0,2	0,1
Eintretender Wasserstoffstrom			
H [g/h]	0,45	0,45	0,45
Einsatzstoff Jatropaöl			
C [g/h]	27,0	27,2	27,0
H [g/h]	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0
Flüssiges Produkt			
C [g/h]	27,1	26,7	27,0
H [g/h]	4,6	4,6	4,7
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,2	3,4	3,3
S [g/h]	0,0	0,0	0,0
Gasförmiges Produkt			
C [g/h]	0	0,1	0
H [g/h]	0,5	0,6	0,5
N [g/h]	0	0	0
O [g/h]	0,07	0,08	0,03
S [g/h]	0	0	0
Abweichungen Bilanz			
Δ C [gew%]	-0,7	-0,3	-2,4
Δ H [gew%]	-5,2	-7,2	-7,2
Δ N [gew%]	0,0	0,0	0,0
Δ O [gew%]	11,9	6,0	9,9
Δ S [gew%]	0,0	0,0	0,0

In Abb. 7-7 sind die Wasserstoffbilanzen der Experimente HL 3.1 bis HL 3.3 gezeigt. Der Wasserstoffgehalt im flüssigen Produkt ist höher als im Einsatz. Durch die Hydrierung der Doppelbindungen der freien Fettsäuren steigt der Wasserstoffanteil im flüssigen Produkt an. Das bedeutet, es muss trotz fehlender Katalysatoren zu Hydrierungsreaktionen kommen.

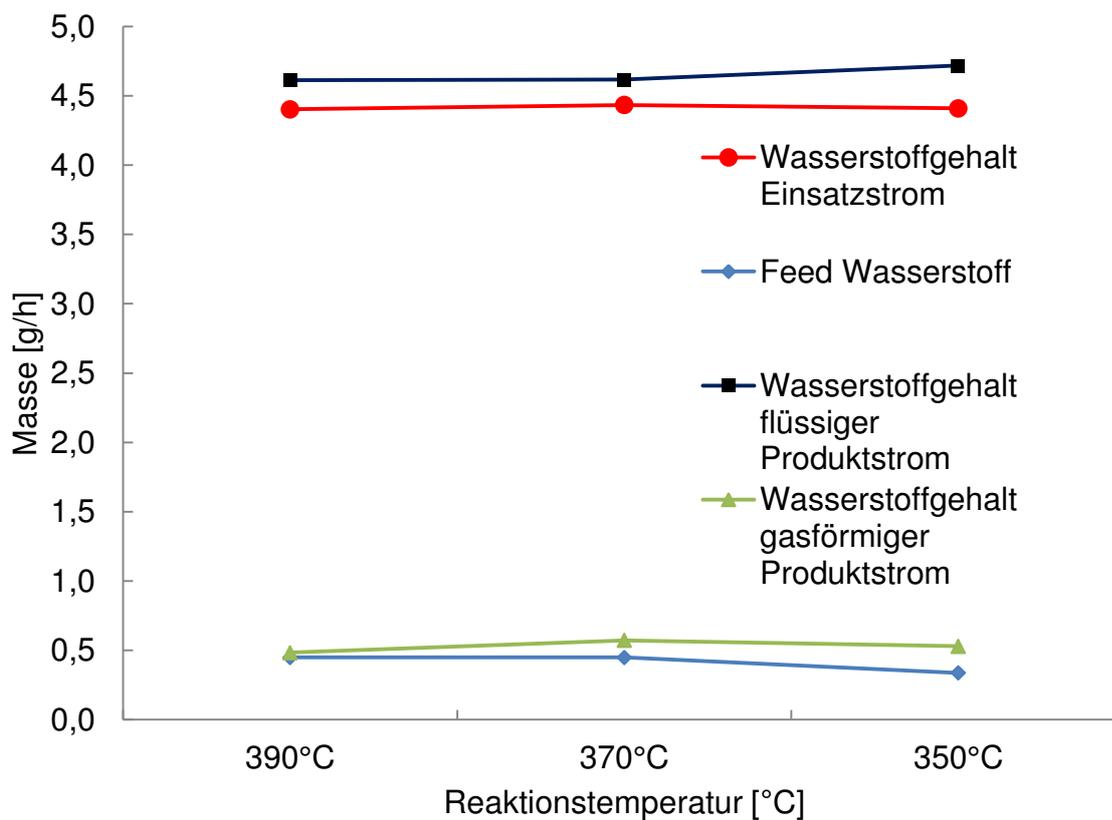


Abb. 7-7: Wasserstoffbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 10 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{O_1} = 39 \text{ ml/h}$

In Abb. 7-9 sind die Kohlenstoffbilanzen dargestellt. Die Kohlenstoffanteile im Prozessgas sind sehr niedrig. Ein Verlust des Kohlenstoffes durch thermisches Spalten aus dem Einsatzstoff in das gasförmige Produkt ist kaum gegeben.

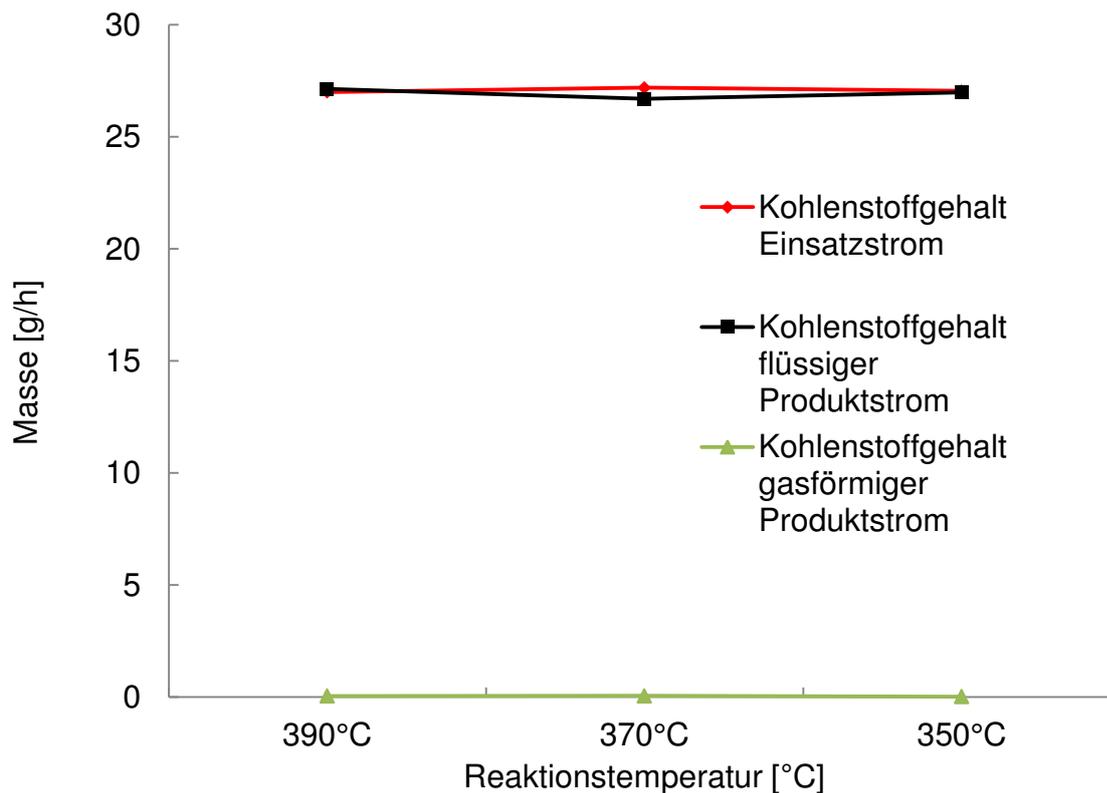


Abb. 7-8: Kohlenstoffbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$; $H_2 = 10 \text{ NI/h}$; $\text{Einsatzstrom}_{\text{O}_1} = 39 \text{ ml/h}$

In Tab. 7-6 sind die Gasanalysen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 aufgelistet. Die CO- und CO₂-Mengen in den Experimenten HL 3.1 bis HL 3.3 entsprechen den Mengen der Versuche mit 1 min Verweilzeit. Die Gaskomponenten Methan und Ethan im Prozessgas sind sehr gering. Ein thermisches Spalten der Triglyceride findet kaum statt. Dies stimmt mit Abb. 7-8 überein, in der ersichtlich ist, dass die Kohlenstoffanteile in den flüssigen Produkten nicht gesunken sind.

Tab. 7-6: Gasanalysen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; H₂ = 10 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
H ₂ [g/h]	0,48	0,57	0,53
CO [g/h]	0,00	0,00	0,00
CO ₂ [g/h]	0,09	0,12	0,04
C ₁ [g/h]	0,00	0,00	0,00
C ₂ [g/h]	0,01	0,01	0,00
C ₃ [g/h]	0,01	0,01	0,00
iC ₄ [g/h]	0,00	0,00	0,00
nC ₄ [g/h]	0,00	0,00	0,00
iC ₅ [g/h]	0,00	0,00	0,00
nC ₅ [g/h]	0,00	0,00	0,00
C ₅₊ (Hexane) [g/h]	0,00	0,00	0,00
H ₂ S [g/h]	0,00	0,00	0,00
Summe [g/h]	0,59	0,71	0,58

In den Versuchen HL 4.1 bis HL 4.8 wird die Verweilzeit erhöht. Der Wasserstoffstrom wird auf 1,5 NI/h reduziert, sodass eine geringere Prozessgasmenge als in den vorangegangenen Versuchen vorhanden ist. Die Gesamtbilanz dieser Experimente ist in Abb. 7-7 dargestellt. Die Mengen der gasförmigen Produkte steigen mit erhöhter Reaktionstemperatur an, wohingegen die Mengen der flüssigen Produkte abnehmen. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Reaktionstemperatur durch das thermische Spalten vermehrt Methan, Ethan und Propan gebildet werden. Diese Verbindungen finden sich im Prozessgas wieder. Die Bilanzfehler sind bei den Experimenten gering.

Tab. 7-7: Elementbilanzen von flüssigem Einsatzstoff, Flüssigprodukten und den Gasphasen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; $H_2 = 1,5 \text{ NI/h}$; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 4.5	HL 4.4	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Prozessparameter								
Reaktions- temperatur	370	390	400	410	420	430	440	450
Verweilzeit [min]	10,6	9,41	8,76	8,08	7,37	6,66	6,13	6,0
Stoffströme ein								
Einsatz [g/h]	35,28	35,33	34,94	35,22	35,22	35,22	35,06	35,39
H_2 ein [g/h]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Stoffströme aus								
Gasförmiges Produkt [g/h]	0,24	0,47	0,71	1,03	1,26	1,79	2,13	3,31
Flüssiges Produkt [g/h]	35,39	34,67	33,39	32,11	33,94	33,56	31,39	30,33
Abweichungen Bilanzen								
Bilanz [gew%]	-0,6	0,9	2,8	6,3	0,4	0,0	4,7	5,3

In Tab. 7-8 sind die Elementbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 dargestellt. Die Wassermengen sind mit erhöhter Reaktionstemperatur durch Reaktionen der Deoxygenierung angestiegen. Beim Vergleich der Wassermengen der flüssigen Produkte aus Tab. 7-8 mit den Versuchen aus Tab. 7-2 und Tab. 7-5 bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C erkennt man, dass der Wassergehalt in den Flüssigprodukten bei den Versuchen mit niedrigerer Verweilzeit höher ist. Im Hinblick auf die Gasanalysen alle Experimente sind die CO und CO₂ Mengen bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C gleich. Ein Verlust von Kohlenstoff durch Decarbonylierung und Decarboxylierung ist somit mit steigender Verweilzeit nicht aufgetreten. Die Wasserstoffzufuhr mit 1,5 NI/h in den Reaktor ist bei den Experimenten HL 4.1 bis HL 4.8 geringer als bei den Versuchen mit 10 und 20 NI/h, sodass weniger Wasser durch Hydrodeoxygenierung entsteht.

Tab. 7-8: Elementbilanzen von flüssigem Einsatzstoff, Flüssigprodukten und den Gasphasen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; H₂ = 1,5 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 4.5	HL 4.4	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Reaktionstemperatur [°C]	370	390	400	410	420	430	440	450
Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Wasser Produkt Flüssigphase [g/h]	0,06	0,09	0,15	0,12	0,21	0,22	0,12	0,13
Eintretender Wasserstoffstrom								
H[g/h]	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
Einsatzstoff Jatropaöl								
C [g/h]	27,0	27,1	26,8	27,0	27,0	27,0	26,9	27,1
H [g/h]	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,6	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssiges Produkt								
C [g/h]	24,4	26,9	25,9	25,0	26,5	26,1	24,5	23,7
H [g/h]	3,9	4,3	4,1	3,9	4,1	4,4	4,2	4,0
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,3	3,2	3,0	2,7	2,8	2,6	2,1	2,1
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gasförmiges Produkt								
C [g/h]	0,0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,5
H [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,06	0,19	0,33	0,49	0,61	0,9	1,0	1,5
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Abweichungen Bilanz								
Δ C [gew%]	9,7	0,1	2,2	5,8	-0,1	0,7	5,3	7,2
Δ H [gew%]	11,7	2,9	7,3	9,5	5,0	-1,5	0,7	2,9
Δ N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Δ O [gew%]	2,9	6,4	9,3	11,6	6,1	6,7	15,3	3,6
Δ S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

In Abb. 7-10 sind die Wasserstoffbilanzen dargestellt. Der Wasserstoff im flüssigen Produkt nimmt im Vergleich zum Einsatzstoff ab. Im gasförmigen Produkt steigen die Wasserstoffgehalte ab einer Reaktionstemperatur von 400°C an. Durch thermisches Spalten wird Wasserstoff in Form von Methan und Ethan gebildet.

Bei den Versuchen mit Verweilzeiten von ein und zwei Minuten und Wasserstoff Volumenströmen von 20 NI/h und 10 NI/h liegt der Wasserstoffgehalt im flüssigen Produkt bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C über dem Wasserstoffgehalt des Einsatzstoffes. Dass in Abb. 7-10 die Wasserstoffmengen der flüssigen Produkte bei 370°C und 390°C geringer sind als Wasserstoffmengen im Einsatzstoff, weist auf eine Ungenauigkeit hin, da laut Tab. 7-9 kein Methan oder Ethan bei diesen Reaktionstemperaturen im Prozessgas vorhanden ist.

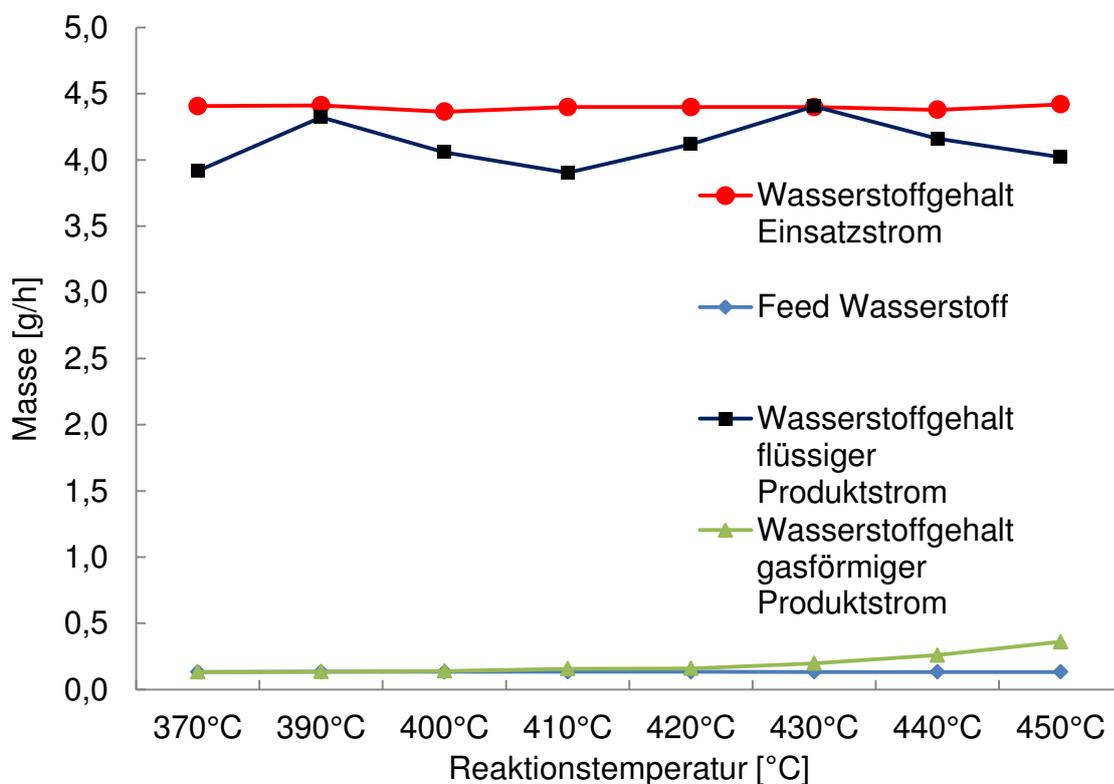


Abb. 7-10: Wasserstoffbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8

In Abb. 7-11 sind die Kohlenstoffbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 gezeigt. Die Kohlenstoffanteile im flüssigen Produkt und im Einsatzstoff sind bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C gleich. Ein Verlust von Kohlenstoff in das Prozessgas ist nicht ersichtlic. Dieser Effekt ist ebenfalls bei den gezeigten Versuchen in Abb. 7-5 und Abb. 7-8 bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C erkennbar.

Ab einer Reaktionstemperatur von 400°C sinkt der Kohlenstoffanteil im flüssigen Produkt und steigt im Prozessgas. Thermisches Spalten tritt auf. Dies ist in den Gasanalysen in Abb. 7-11 ersichtlich, in denen die Gaskomponenten wie Methan, Ethan und Propan ab einer Reaktionstemperatur von 400°C ansteigen.

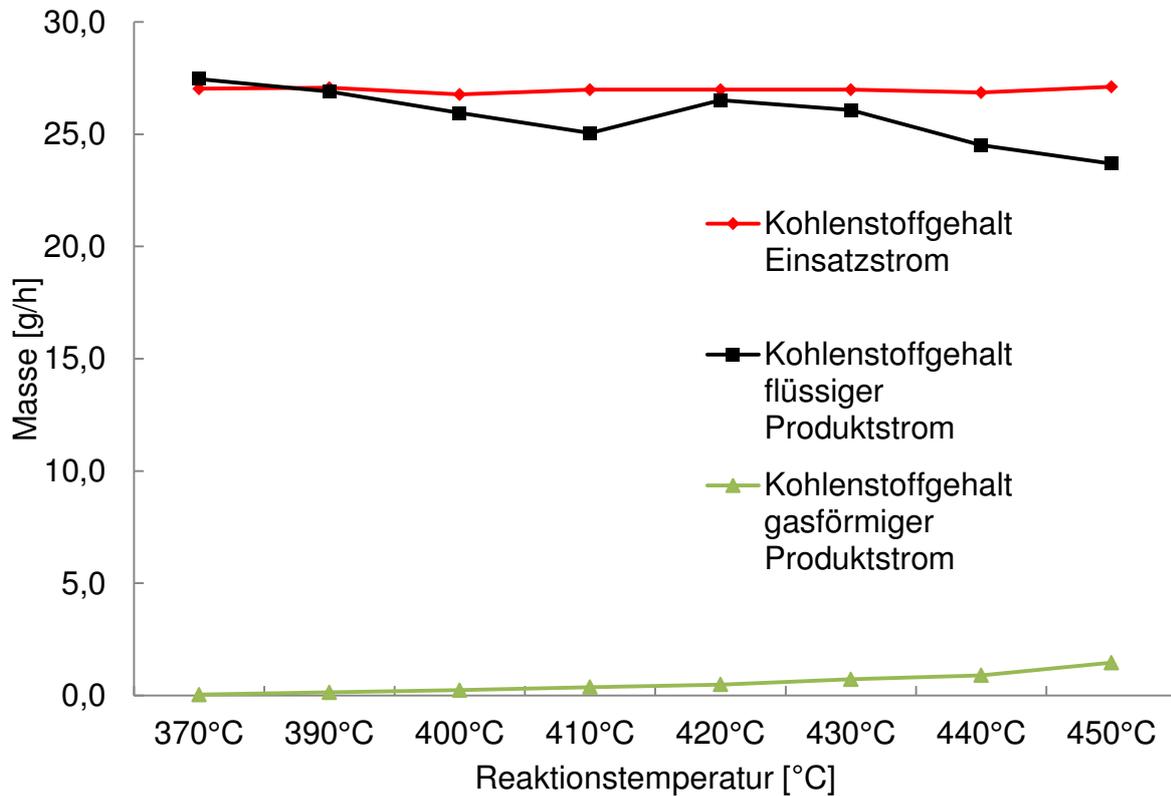


Abb. 7-11: Kohlenstoffbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8

In Tab. 7-9 ist die Gasanalyse der Experimente HL 4.1 bis HL 4.8 gezeigt. Die CO- und CO₂-Anteile im Gas steigen mit zunehmender Reaktionstemperatur durch Decarboxylierungs- und Decarbonisierungsreaktionen an. Wie bereits im obigen Abschnitt beschrieben steigen die Methan-, Ethan- und Propananteile bei erhöhter Reaktionstemperatur deutlich an, was auf verstärktes thermisches Spalten hinweist. Das thermische Spalten ab einer Reaktionstemperatur von 400°C wird in der Literaturquelle in Kapitel 3.3.2 bestätigt [17].

Tab. 7-9: Gasanalysen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; H₂ = 1,5 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 4.5	HL 4.4	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Reaktionstemperatur [°C]	370	390	400	410	420	430	440	450
H ₂ [g/h]	0,10	0,10	0,13	0,14	0,13	0,15	0,18	0,22
CO [g/h]	0,10	0,20	0,40	0,60	0,73	1,01	1,09	1,63
CO ₂ [g/h]	0,00	0,10	0,14	0,21	0,27	0,40	0,48	0,76
C ₁ [g/h]	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,06	0,11	0,21
C ₂ [g/h]	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	0,09	0,15	0,27
C ₃ [g/h]	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,05	0,08	0,14
iC ₄ [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₄ [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05
iC ₅ [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₅ [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
C5+(Hexane) [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ S [g/h]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe [g/h]	0,20	0,50	0,71	1,03	1,26	1,79	2,13	3,31

7.3 Sauerstoffbilanzen und Deoxygenierungsgrade

Ziel ist es den Sauerstoff über einen thermischen, kontinuierlichen Prozess im flüssigen Produkt zu reduzieren. In diesem Kapitel werden die Sauerstoffbilanzen der Experimente dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der Elementbilanzen mit Berücksichtigung der Sauerstoffanteile des Wassers in den Flüssigprodukten und im Einsatzstoff ist im Anhang in Kapitel 9.2 zu finden.

In Abb. 7-12 ist ein Schema gezeigt, wie die Sauerstoffanteile auf Öl- und Wasserphase im Einsatzstoff und im flüssigem Produkt aufgeteilt sind. Die Elementbilanzen in diesem Kapitel beziehen sich auf die Ölphasen. Der im Wasser enthaltene Sauerstoff wird vom gesamten Sauerstoffanteil, der im Einsatzstoff und flüssigem Produkt enthalten ist, subtrahiert.

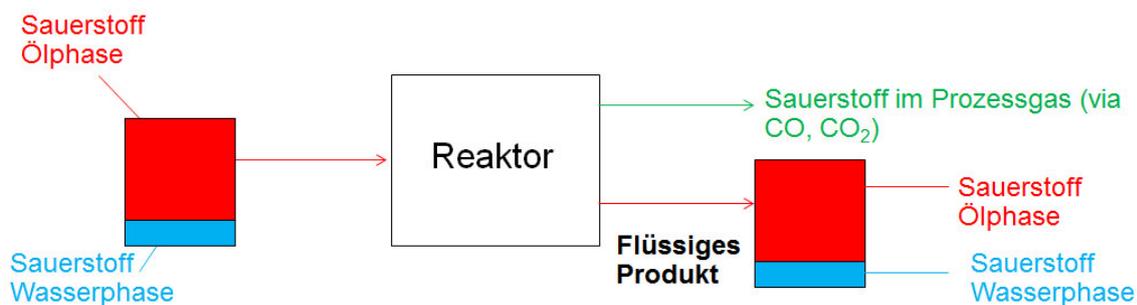


Abb. 7-12: Sauerstoff in Öl- und Flüssigphasen im Einsatz und flüssigen Produkt

Der „Deoxygenierungsgrad_{Gas}“ wird auf die Gasphase bezogen und ist in Formel 7-1 definiert.

$$\text{Deoxygenierungsgrad}_{\text{Gas}} = \frac{\text{Sauerstoff im Prozessgas}}{\text{Sauerstoff Ölphase Einsatz}} \cdot 100 \quad (7-1)$$

Als Bezugspunkt für die Deoxygenierung des Einsatzstoffes kann die Ölphase des Flüssigproduktes gewählt werden. Dieser Deoxygenierungsgrad_{Flüssiges Produkt} wird in Formel 7-2 definiert und wird auf die Ölphase des Flüssigproduktes bezogen. Die Sauerstoffanteile des im Flüssigprodukt vorhandenen Wassers werden abgezogen.

$$\text{Deoxygenierungsgrad}_{\text{Flüssiges Produkt}} = \frac{\text{Sauerstoff in Ölphase Einsatz} - \text{Sauerstoff Ölphase Flüssiges Produkt}}{\text{Sauerstoff in Ölphase Einsatz}} \cdot 100 \quad (7-2)$$

In Abb. 7-13 sind die Sauerstoffbilanzen der Experimente HL 2.1 bis HL 2.6 dargestellt. Ab einer Reaktionstemperatur von 330°C sinkt der Sauerstoffanteil im flüssigen Produkt im Vergleich zum Einsatzstoff. Die Sauerstoffanteile im Prozessgas steigen hingegen mit erhöhter Reaktionstemperatur an. Der Sauerstoff wird bei einer Reaktionstemperatur von 390°C in Form von Wasser im Flüssigprodukt und in Form von CO und CO₂ im Prozessgas detektiert. Dies ist in Tab. 7-3 ersichtlich. Decarboxylierungs- und Decarbonisierungsreaktionen sind für die Bildung von CO und CO₂ im Prozessgas verantwortlich. Bei Reaktionstemperaturen unter 390°C erfolgt die Deoxygenierung nur durch die Bildung von Wasser, das durch Hydrodeoxygenierung in den flüssigen Produkten gebildet wird.

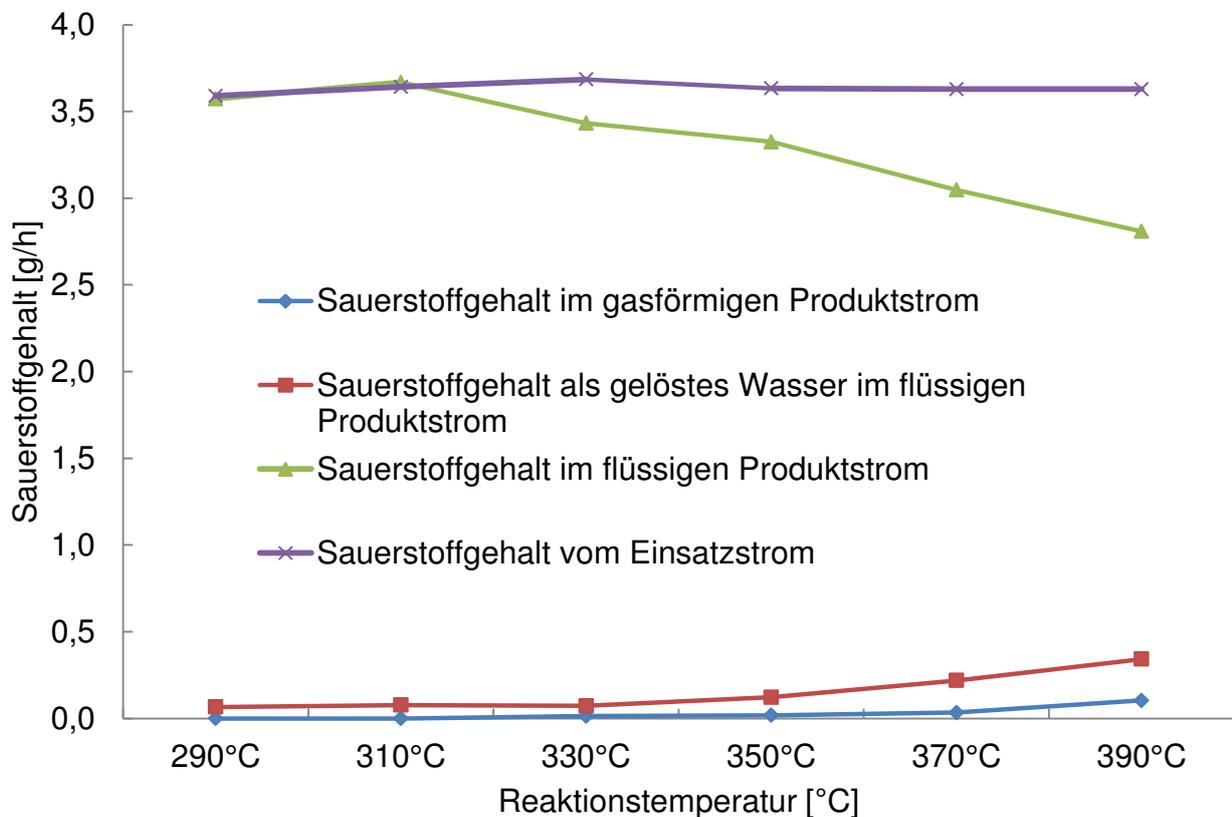


Abb. 7-13: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; H₂ = 20 NI/h; V_{öf}=39 ml/h; P_{Reaktor} = 20 bar

In Abb. 7-14 ist die Sauerstoffbilanz der Experimente HL 3.1 bis HL 3.3 ersichtlich. Bei 390°C ist der Sauerstoffgehalt im flüssigen Produkt am niedrigsten. Die Sauerstoffanteile im Prozessgas steigen mit erhöhter Reaktionstemperatur in Form von CO und CO₂ nur bei einer Reaktionstemperatur von 390°C an. Dies ist auf Decarbonisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen zurückzuführen. Bei Temperaturen von 370°C und 350°C erfolgt die Deoxygenierung durch Hydrodeoxygenierung. Durch diese Reaktion bildet sich Wasser in den flüssigen Produkten.

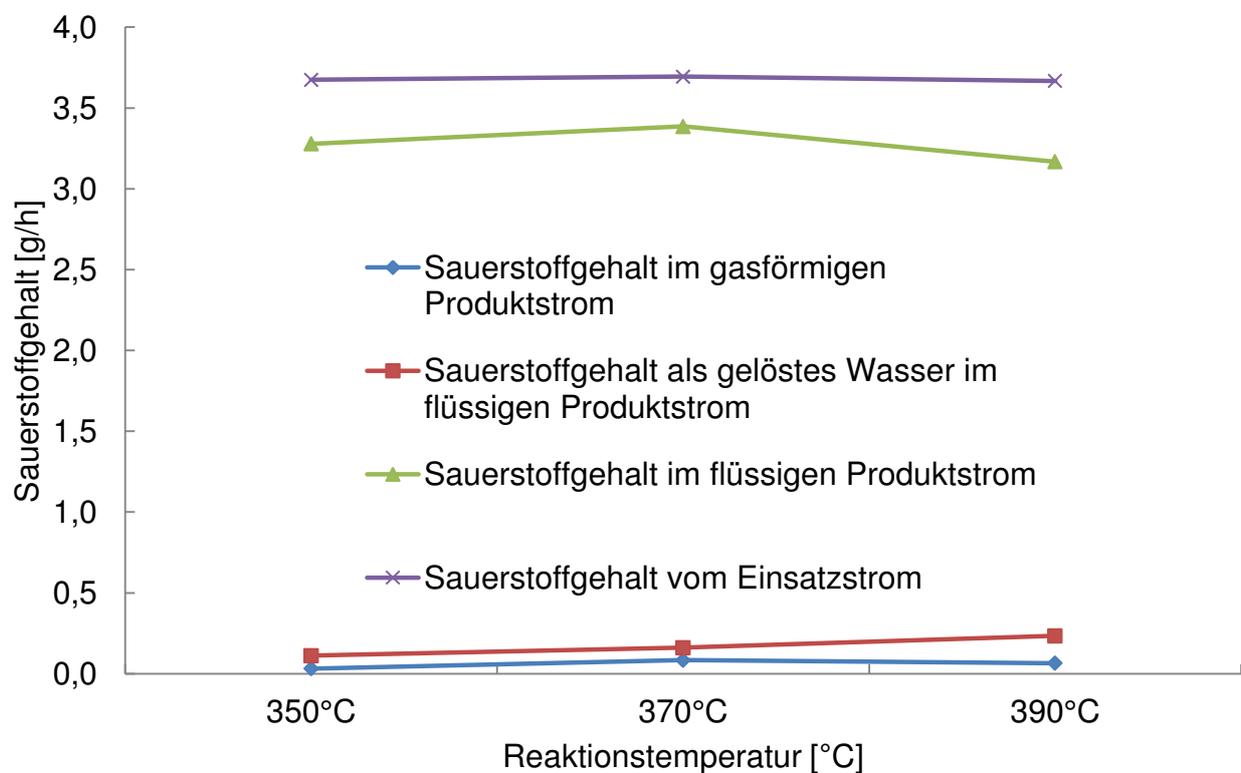


Abb. 7-14: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; H₂ = 10 NI/h; V_{öl}=39 ml/h; P_{Reaktor} = 20 bar

Abb. 7-15 zeigt, dass die Sauerstoffmengen in den flüssigen Produkten ab einer Reaktionstemperatur von 400°C deutlich abnehmen. Die Sauerstoffmengen in Form von CO und CO₂ im Prozessgas nehmen mit steigender Temperatur erst ab einer Reaktionstemperatur von 400°C deutlich zu. Der Effekt der Decarboxylierungs- und Decarbonisierungsreaktionen wird ab einer Reaktionstemperatur von 400°C größer.

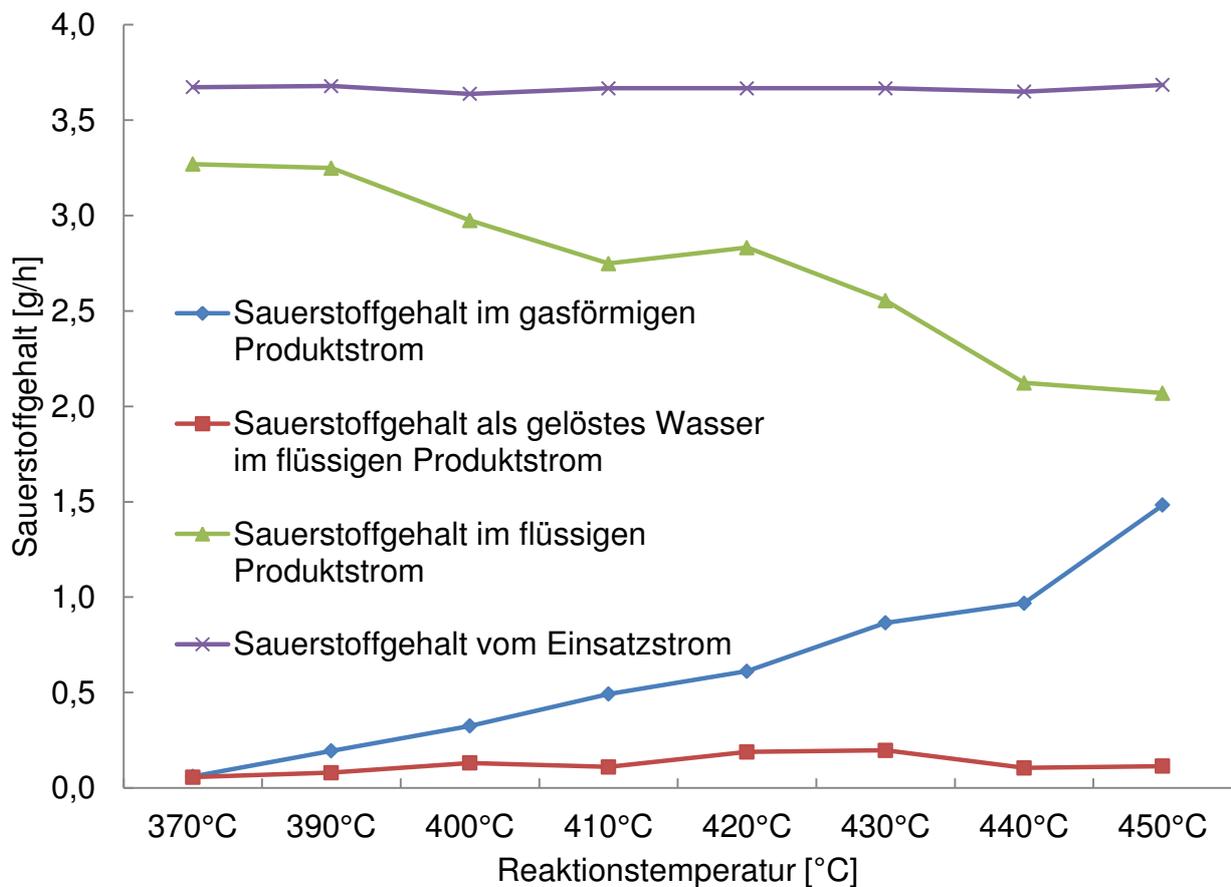


Abb. 7-15: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; H₂ = 1,5 NI/h; V_{öl}=39 ml/h; P_{Reaktor} = 20 bar

In Abb. 7-16 sind die Deoxygenierungsgrade_{Flüssiges Produkt} aller Experimente dargestellt. Bei den Reaktionstemperaturen von 370°C und 390°C sind die Deoxygenierungsgrade_{Flüssiges Produkt} bei drei unterschiedlichen Verweilzeiten dargestellt. Bei der höchsten Verweilzeit sind die Deoxygenierungsgrade_{Flüssiges Produkt} am größten. Die durch Hydrodeoxygenierung gebildeten Wassermengen in den flüssigen Produkten nehmen mit sinkender Verweilzeit zu. Bei niedriger Verweilzeit erfolgt eine größere Wasserstoffzufuhr in den Reaktor. Der Effekt der Hydrodeoxygenierung ist bei einer größeren Menge an Wasserstoff im Reaktor stärker, sodass mehr Wasser in den

flüssigen Produkten gebildet wird. Somit kann bei höheren Verweilzeiten durch die vermehrte Wasserbildung in den Flüssigprodukten mehr Sauerstoff aus dem Einsatzstoff entfernt werden.

Bei einer Verweilzeit von 6 Minuten und einer Reaktionstemperatur von 450°C wird ein Deoxygenierungsgrad von 44 gew% erreicht.

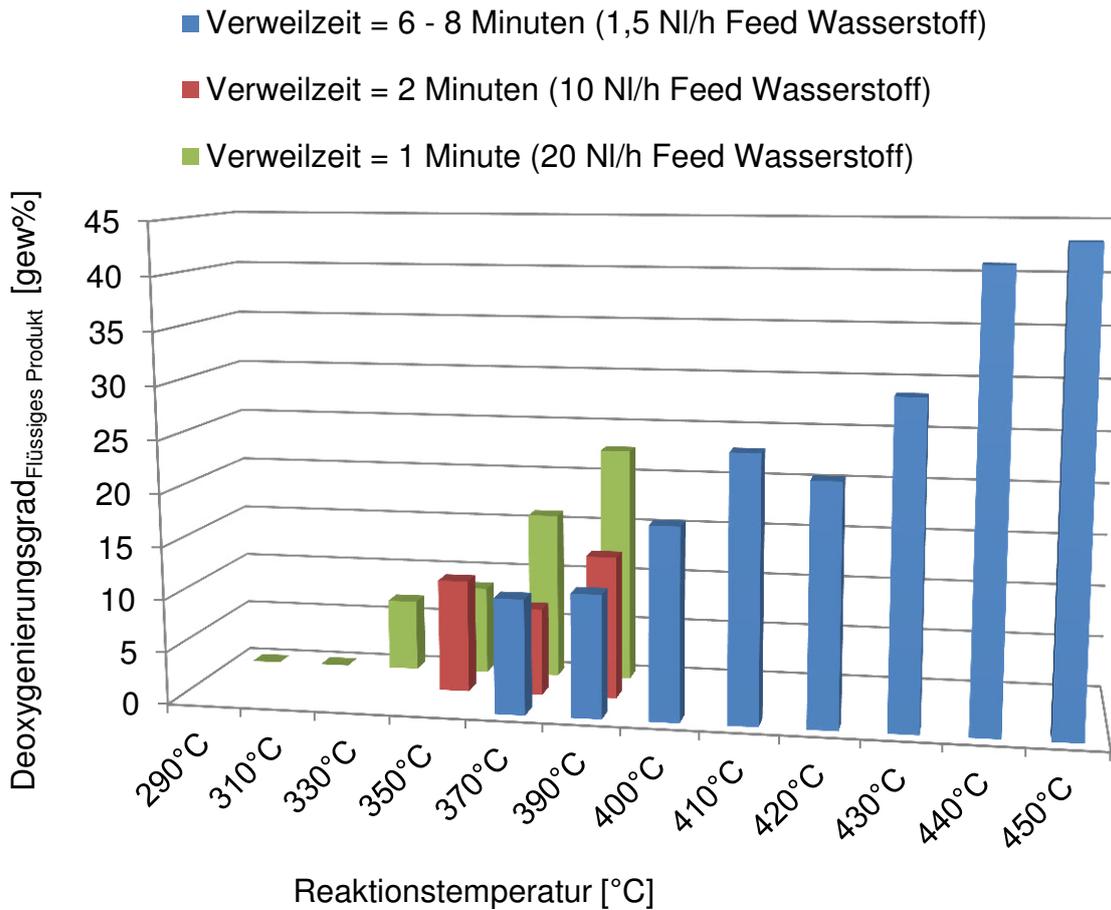


Abb. 7-16: Deoxygenierungsgrade_{Flüssiges Produkt} aller Experimente

7.4 Fettsäurespektren und physikalische Eigenschaften der Flüssigprodukte

In diesem Kapitel sind die Fettsäurespektren der flüssigen Produkte aller Experimente dargestellt.

In Abb. 7-17 sind die Fettsäurespektren der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass der Anteil der gesättigten Fettsäuren im flüssigen Produkt durch den thermischen Prozess steigt. Der gesättigte Anteil der freien Fettsäuren ist von 22,5 gew% im Einsatzstoff auf 40,7 gew% im flüssigen Produkt angestiegen. Der ungesättigte Anteil an Fettsäuren ist von 78,1 gew% im Einsatzstoff auf 57,7 gew% im flüssigen Produkt gesunken.

In Abb. 7-17 sieht man, dass die gesättigten Fettsäureanteile C16:0 und C18:0 mit steigender Reaktionstemperatur ansteigen. Die Anteile der ungesättigten Fettsäure C18:1 und C20:1 steigen mit erhöhter Reaktionstemperatur. Der Fettsäureanteil von C18:2 sinkt mit steigender Reaktionstemperatur. An eine der beiden Doppelbindungen im C18:2 Fettsäuremolekül lagert sich ein Wasserstoffmolekül an, sodass eine C18:1 Fettsäure entsteht.

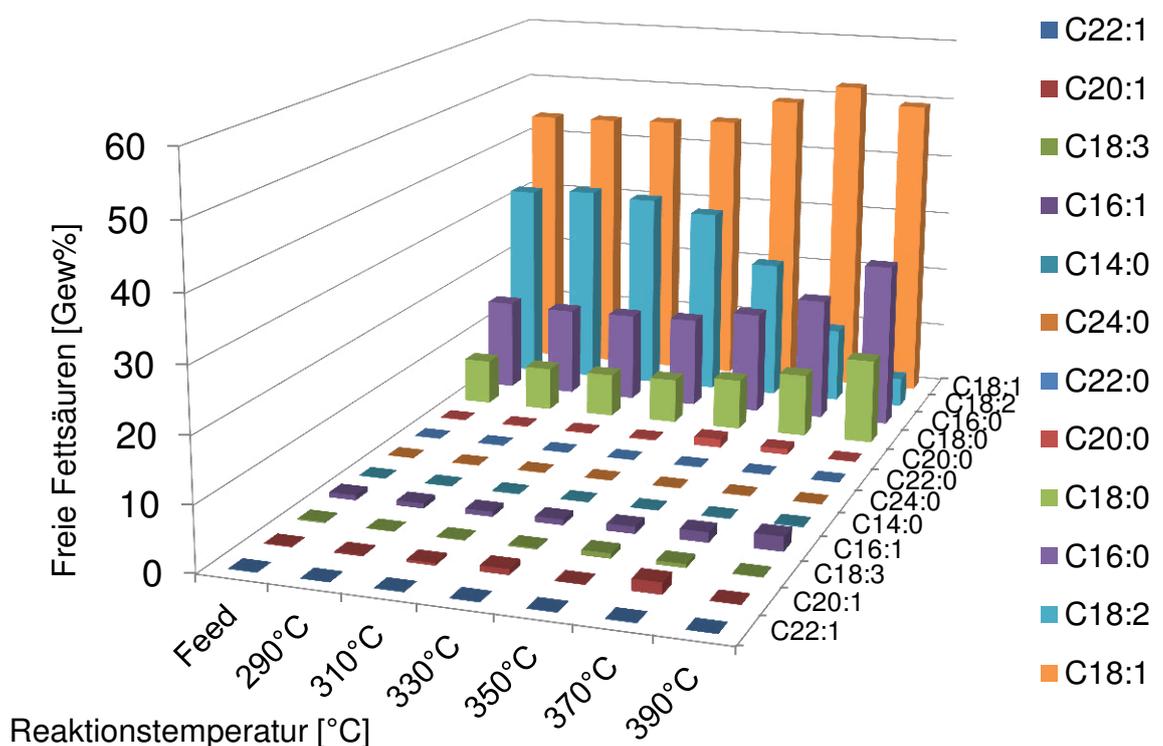


Abb. 7-17: Fettsäuren der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $V_{O_2} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

In Abb. 7-18 sind die Fettsäurespektren der flüssigen Produkte der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 dargestellt. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren nimmt mit steigender Reaktionstemperatur von 22,5 gew% im Einsatzstoff auf 44,5 gew% im flüssigen Produkt zu. Der Anteil an ungesättigten Fettsäuren nimmt von 78,1 gew% im Einsatzstoff auf 59,4 gew% im flüssigen Produkt ab. Die Doppelbindungen werden anscheinend hydriert. Die Duranit Kugeln oder die Reaktorwand dürften leichte katalytische Wirkung haben.

Die Anteile der ungesättigten Fettsäuren C16:0, C18:0 nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu. Die C18:2 Fettsäure nimmt ab.

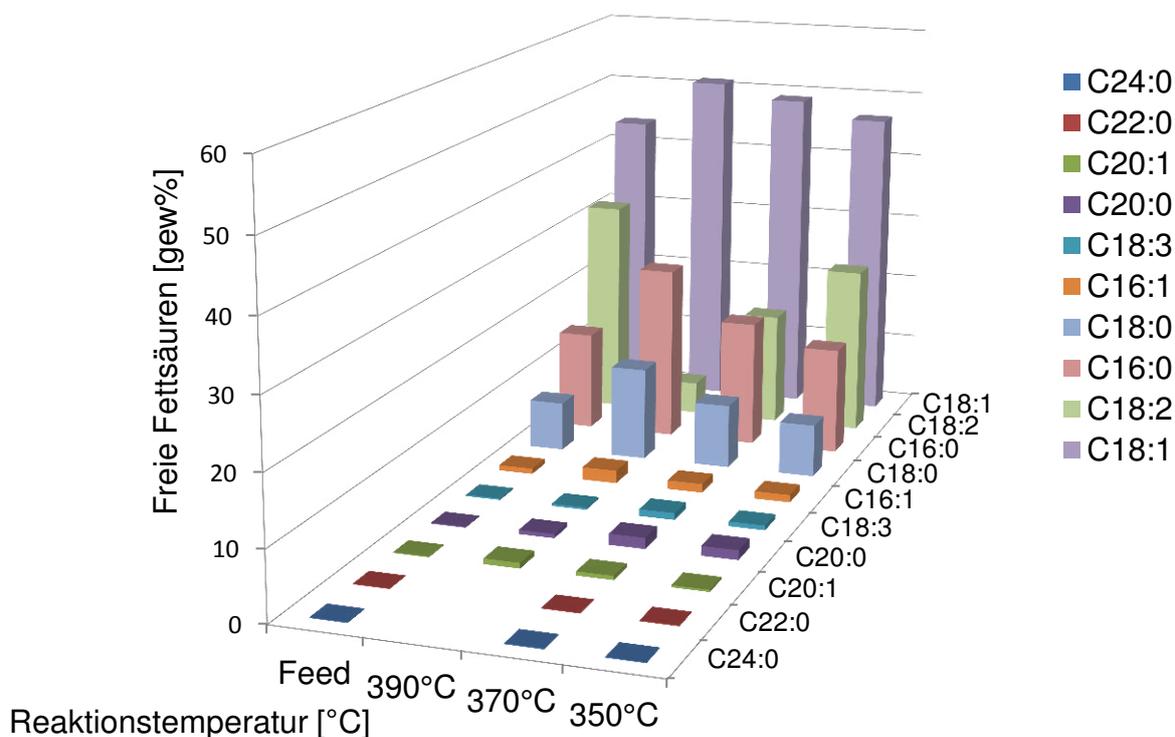


Abb. 7-18: Fettsäuren der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3; $H_{2,\text{ein}}=10$ NI/h; $V_{\text{O}}=39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}}=20$ bar

Abb. 7-19 zeigt die Fettsäurespektren der Experimente HL 4.1 bis HL 4.8. Bei einer Wasserstoffzufuhr von 1,5 NI/h ist der Anteil der gesättigten Fettsäuren von 22,5 gew% im Einsatz auf 54 gew% im flüssigen Produkt angestiegen. Der ungesättigte Anteil an Fettsäuren ist mit steigender Reaktionstemperatur gesunken, da sich an die Doppelbindungen der Fettsäuren Wasserstoffmoleküle anlagern.

Die Anteile der C16:0 und C18:0 Fettsäuren nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu. Die C18:1 und C18:2 Fettsäuren nehmen hingegen ab.

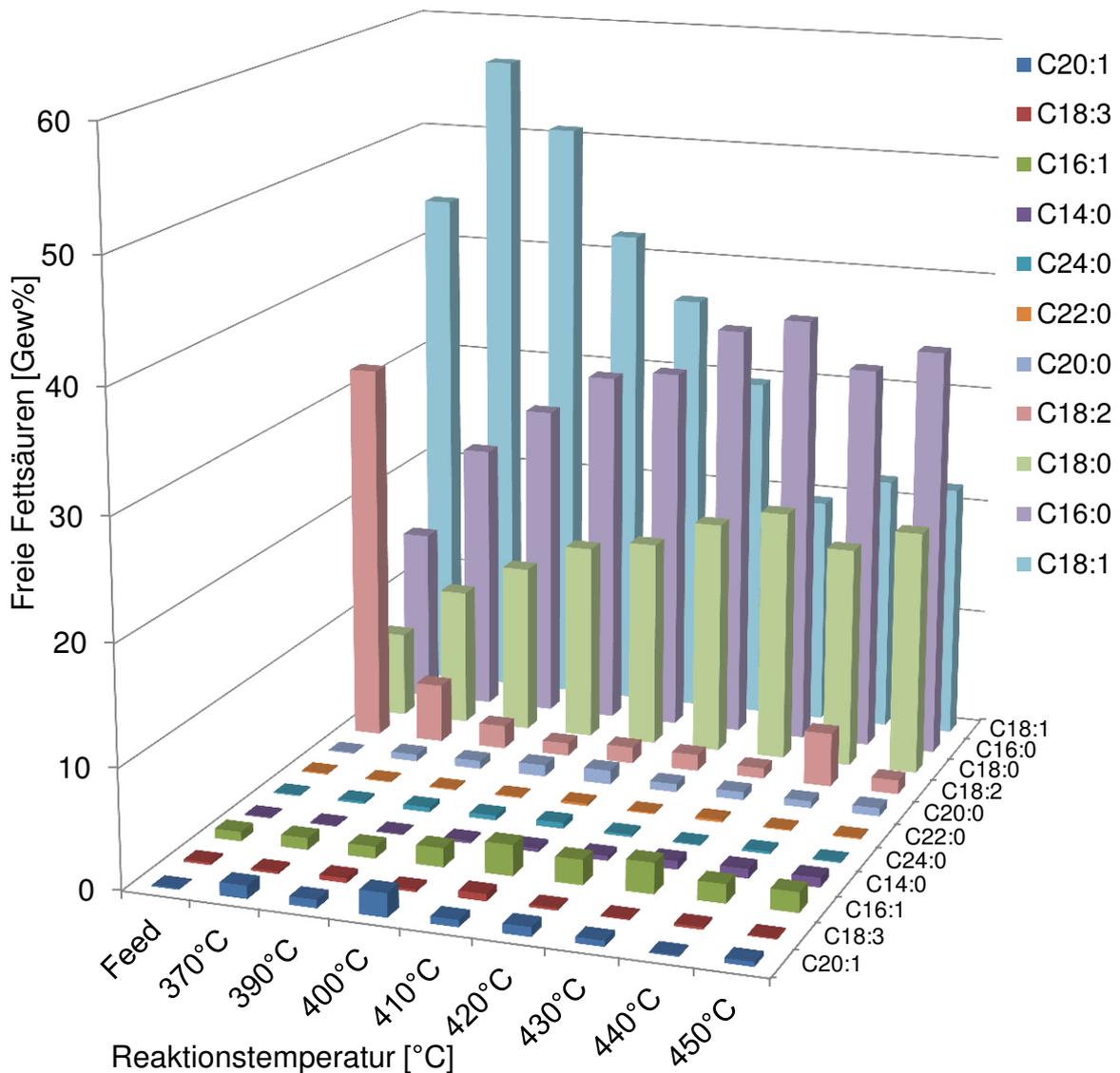


Abb. 7-19: Fettsäurespektren der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $V_{\text{öi}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Abb. 7-20 zeigt, dass die Säurezahlen der flüssigen Produkte mit steigender Reaktionstemperatur ansteigen. Der Anteil an freien Fettsäuren in den flüssigen Produkten nimmt ab einer Reaktionstemperatur von 330°C zu. Bei dieser Temperatur beginnt sich das Triglycerid zu zersetzen, wobei anscheinend die Esterbindung die schwächste Bindung ist. Die Bindungsenthalpien der C-C, C-O, C=O und der C-H Bindungen betragen 347 kJ/mol, 335 kJ/mol, 707 kJ/mol und 414 kJ/mol [5]. Abbauprodukte wie Acrolein und Propionaldehyd können über Headspace GC-MS Analy-

sen im Kapitel 7.6 nachgewiesen werden. In den TG Kurven in Kapitel 7.7 zeigt sich bei 300°C ein Knick, der mit der Zersetzung des Triglycerids in Verbindung steht. Bei Reaktionstemperaturen von 440°C und 450°C sinken die Säurzahlen, da die freien Fettsäuren thermisch zersetzt werden.

Die Iodzahl, die ein Maß für ungesättigte Verbindungen ist, nimmt mit steigender Reaktionstemperatur ab. Dies stimmt mit den vorher gezeigten Fettsäurespektren überein.

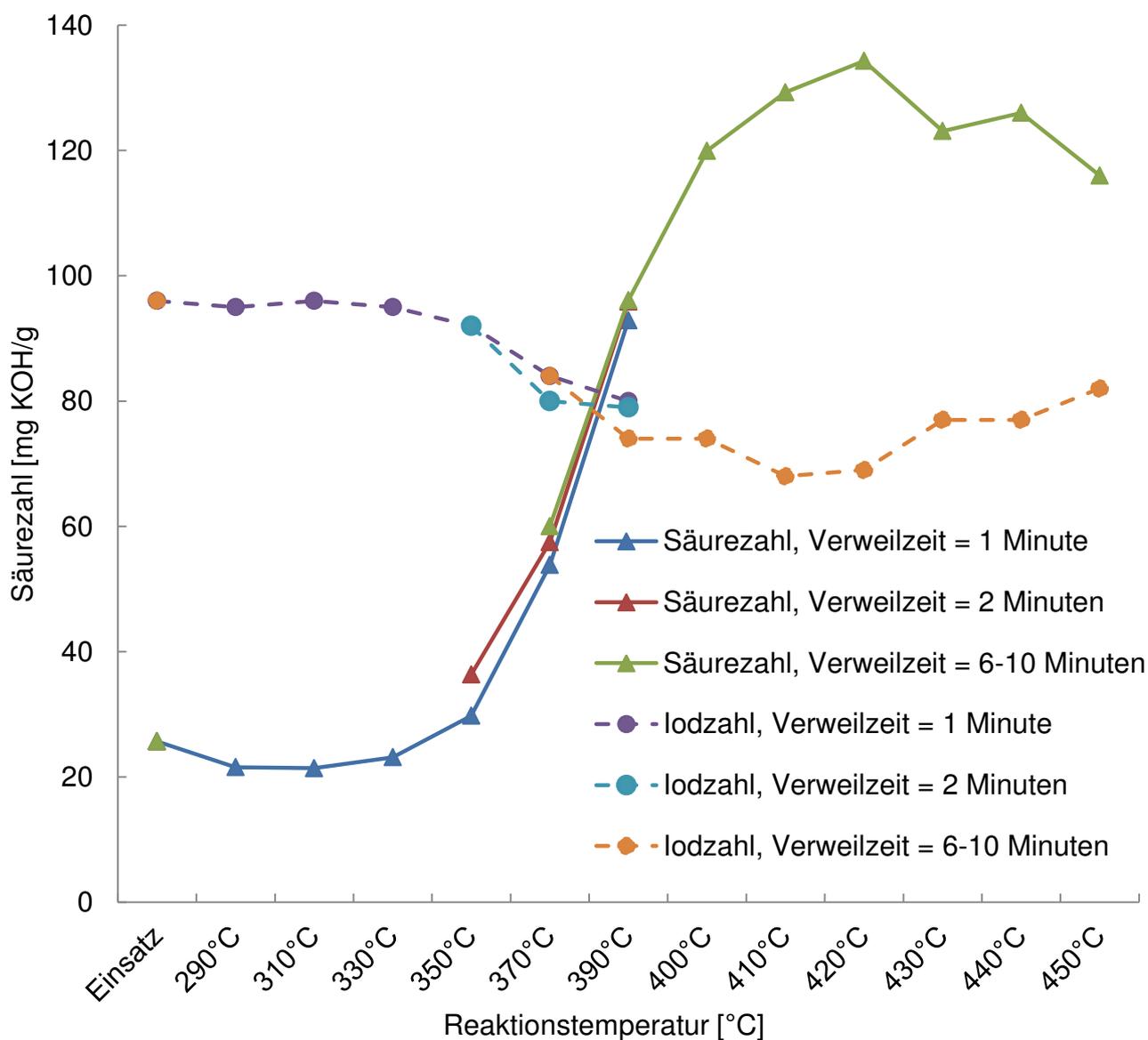


Abb. 7-20: Säurezahlen und Iodzahlen der flüssigen Produkte aller Experimente

7.5 IR Spektren der Flüssigprodukte

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie (IR) gezeigt.

In Abb. 7-21 ist das IR Spektrum des Einsatzstoffes und des Versuches HL 2.2 gezeigt. Im Bereich der Wellenlängen von 3300 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} werden OH-Bindungen detektiert [21]. In Abb. 7-21 nehmen die OH-Gruppen im Flüssigprodukt im Vergleich zum Einsatzstoff ab.

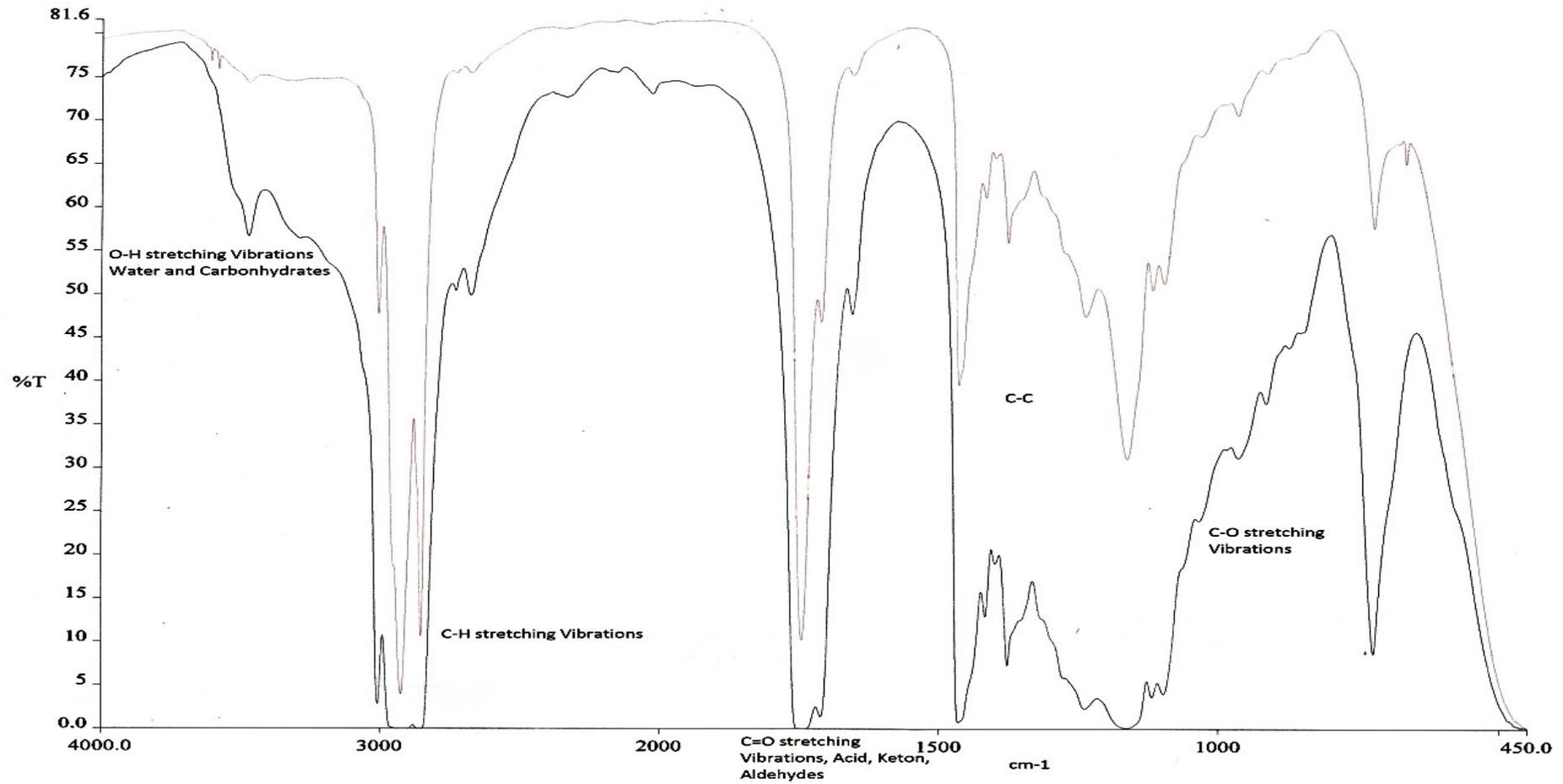


Abb. 7-21: IR Spektren von Einsatzstoff Jatropaöl (schwarze Linie) und Flüssigprodukt (rote Linie) von Versuches HL 2.2 (310°C)

In Abb. 7-22 ist das IR Spektrum des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.6 zu sehen, der bei einer Reaktionstemperatur von 390°C durchgeführt wurde. Es sind kaum OH Bindungen detektiert worden.

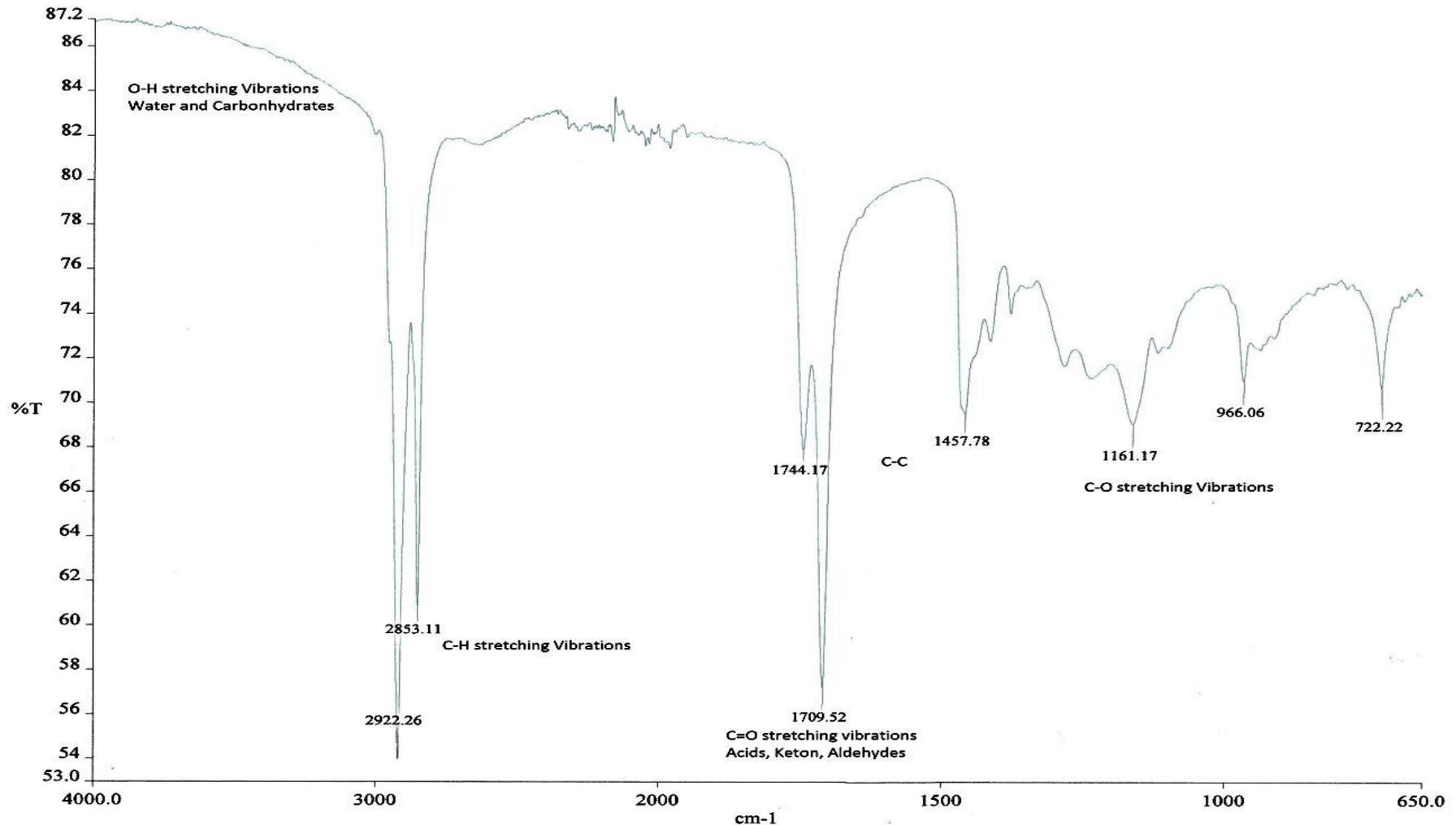


Abb. 7-22: IR Spektrum des Versuches HL 2.6 (390°C)

Abb. 7-23 und Abb. 7-24 zeigen die IR Spektren der Versuche HL 4.3 und HL 4.5 bei Reaktionstemperaturen von 370°C und 410°C. Zwischen den Wellenlängen 3300 cm^{-1} und 3500^{-1} sind kaum OH Gruppen detektiert worden.

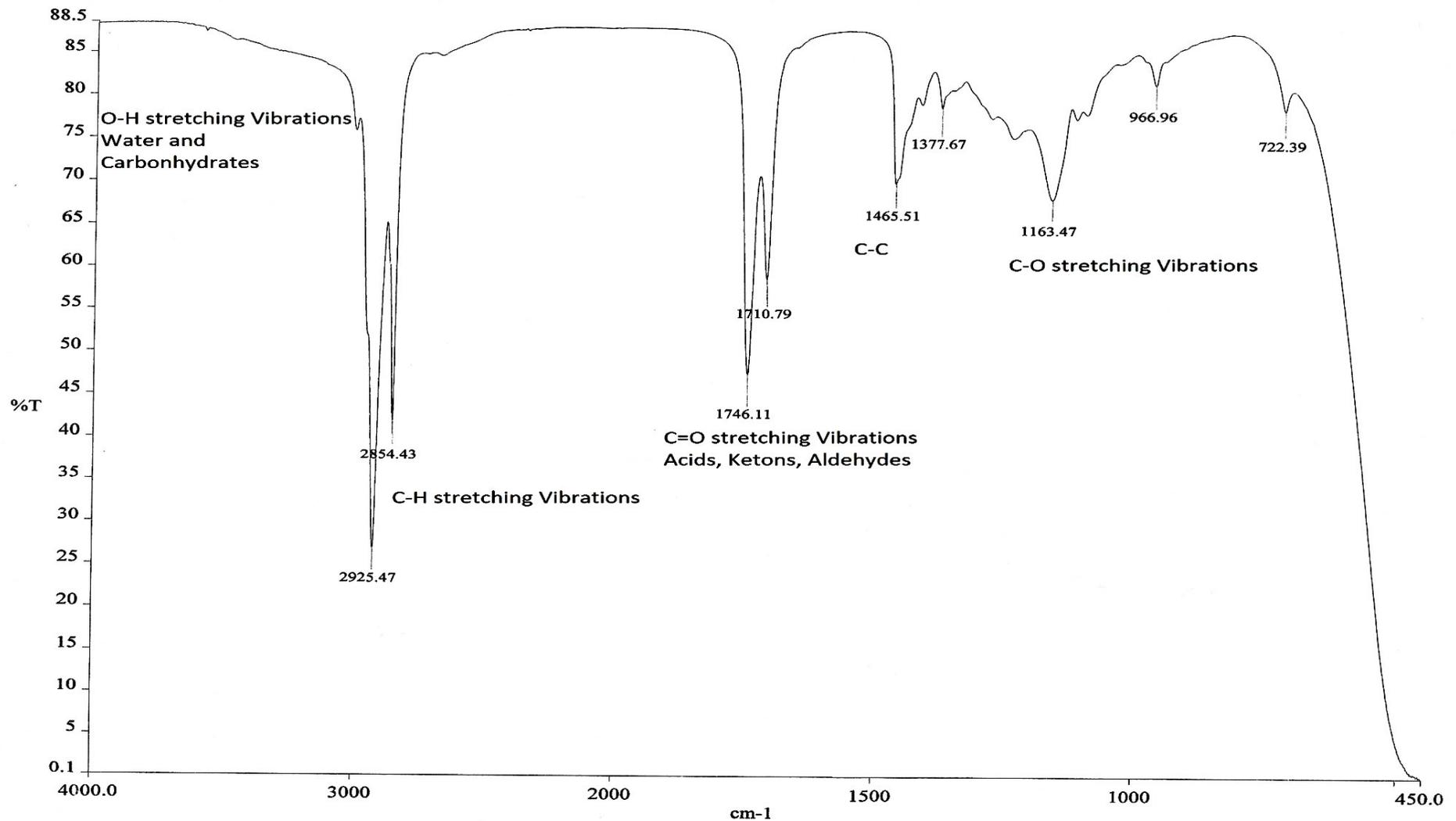


Abb. 7-23: IR Spektren des Versuches HL 4.5 (370°C)

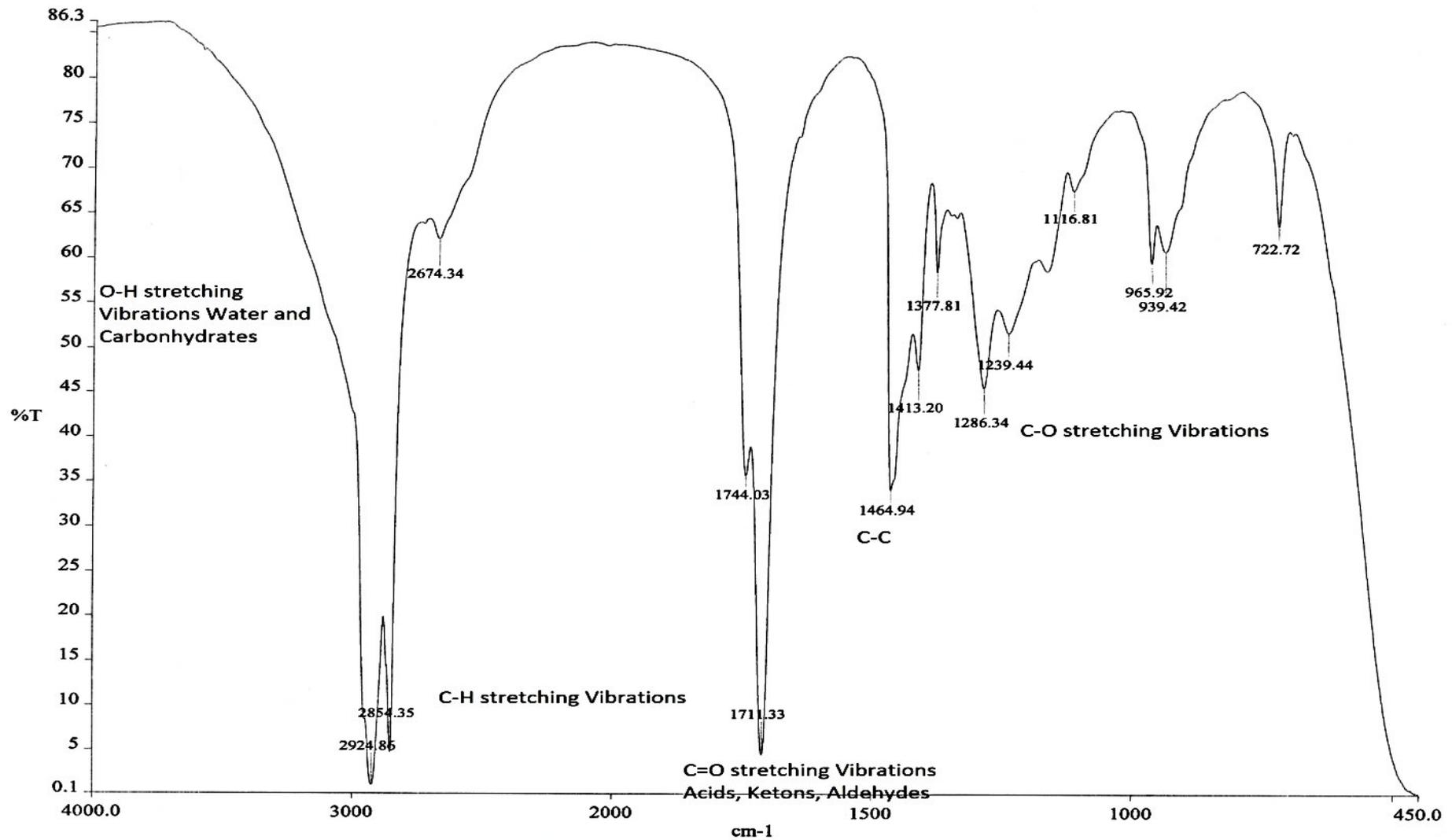


Abb. 7-24: IR Spektrum des Versuches HL 4.3 (410°C)

7.6 Headspace GC-MS Analysen der Flüssigprodukte

Die Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 und die Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 werden mit einer Headspace GC-MS Analyse auf ihren Acroleingehalt untersucht. Die GC-MS Analyse führt das Institut „JKU Chem Serv GmbH“ durch.

Das Chromatogramm vom Einsatzstoff (Jatrophaöl) wird in Abb. 7-25 dargestellt. Es ist anzumerken, dass Retentionszeiten von 1,17 und 1,44 Luft und Hexan zuzuordnen sind. Luft erklärt sich durch die Methode bedingt (Headspace GC-MS). Hexan hingegen deutet auf einen Rückstand aus der ursprünglichen Jatrophaöl Verarbeitung hin. Dieser Initialanteil von Hexan wird in der folgenden Auswertung berücksichtigt und findet mengenmäßig Berücksichtigung in der semiquantitativen Auswertung. Im Kapitel 9.8 sind die Analyten den entsprechenden Retentionszeiten zugeordnet.

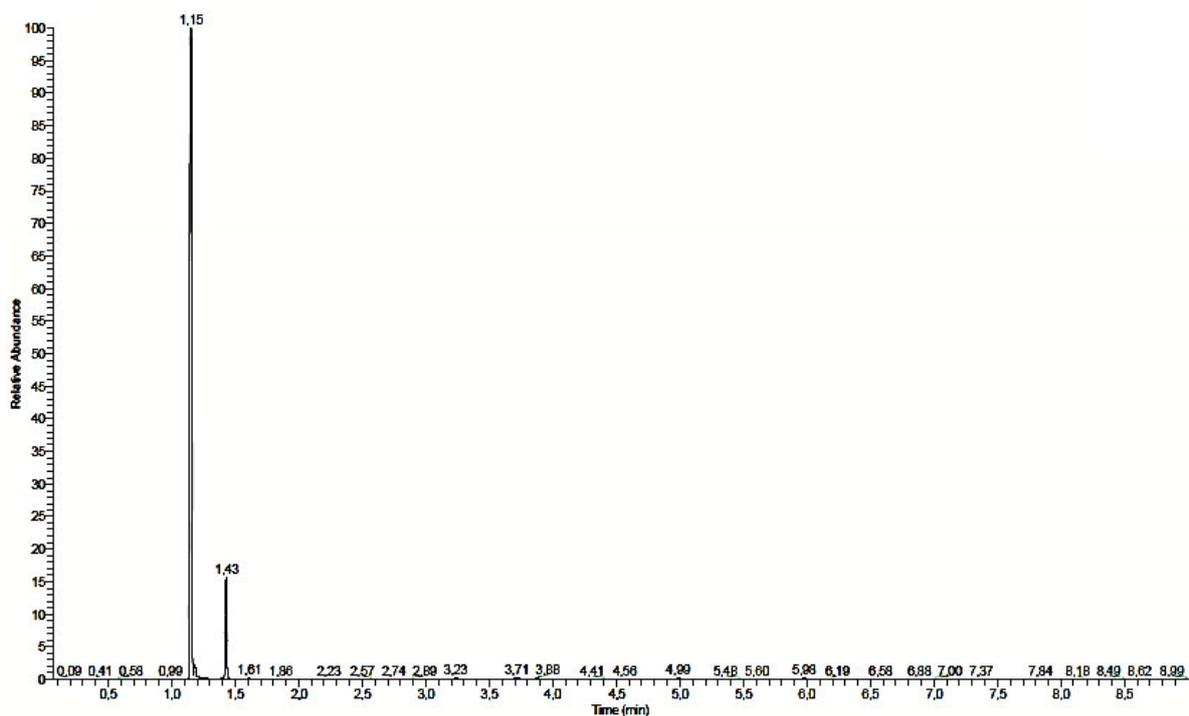


Abb. 7-25: GC-MS Analyse des Einsatzstoffes Jatrophaöl

In den folgenden Abb. 7-26 und Abb. 7-27 sind die Chromatogramme der Flüssigprodukte der Versuche HL 2.1 und HL 2.6 dargestellt. In Abb. 7-26 ist erkennbar, dass dieses Chromatogramm keinen signifikanten Unterschied zu Abb. 7-25 zeigt.

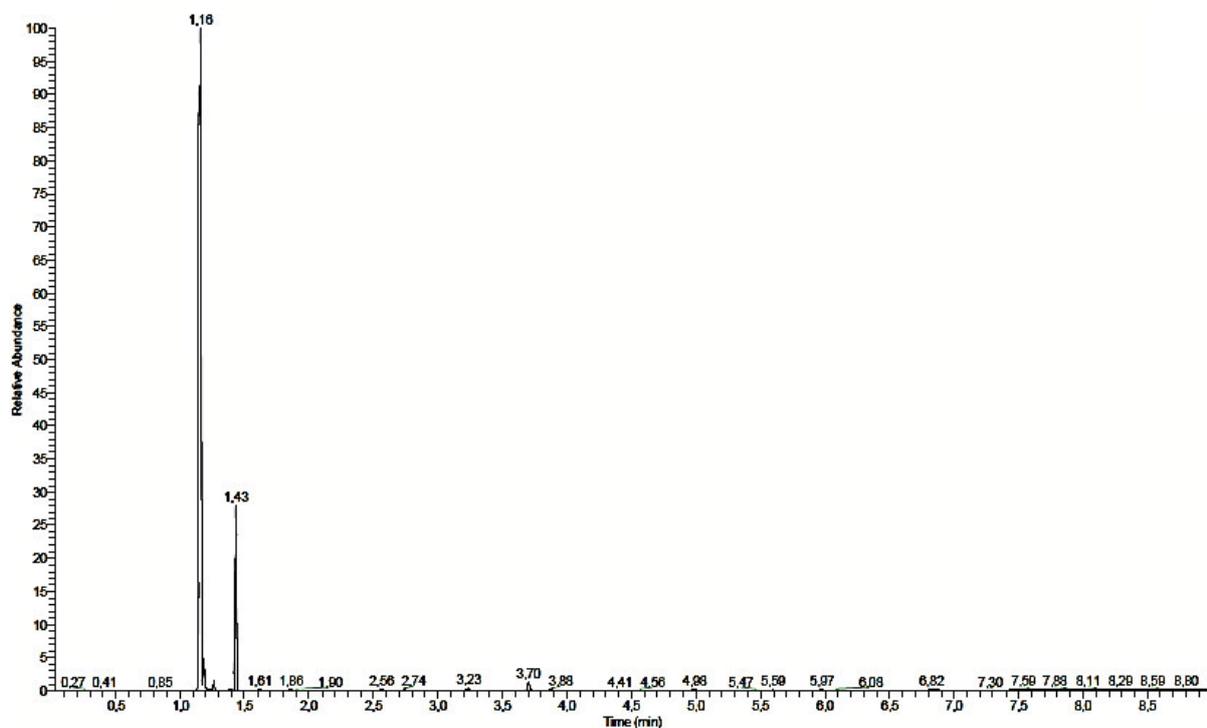


Abb. 7-26: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes von Versuch HL 3.1 (290°C); $H_{2,\text{ein}} = 20 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

In Chromatogramm in Abb. 7-27 ist ersichtlich, dass die Anzahl der Peaks mit ansteigender Retentionszeit zunehmen. Diese Peaks stellen leichter flüchtige Abbauprodukte dar.

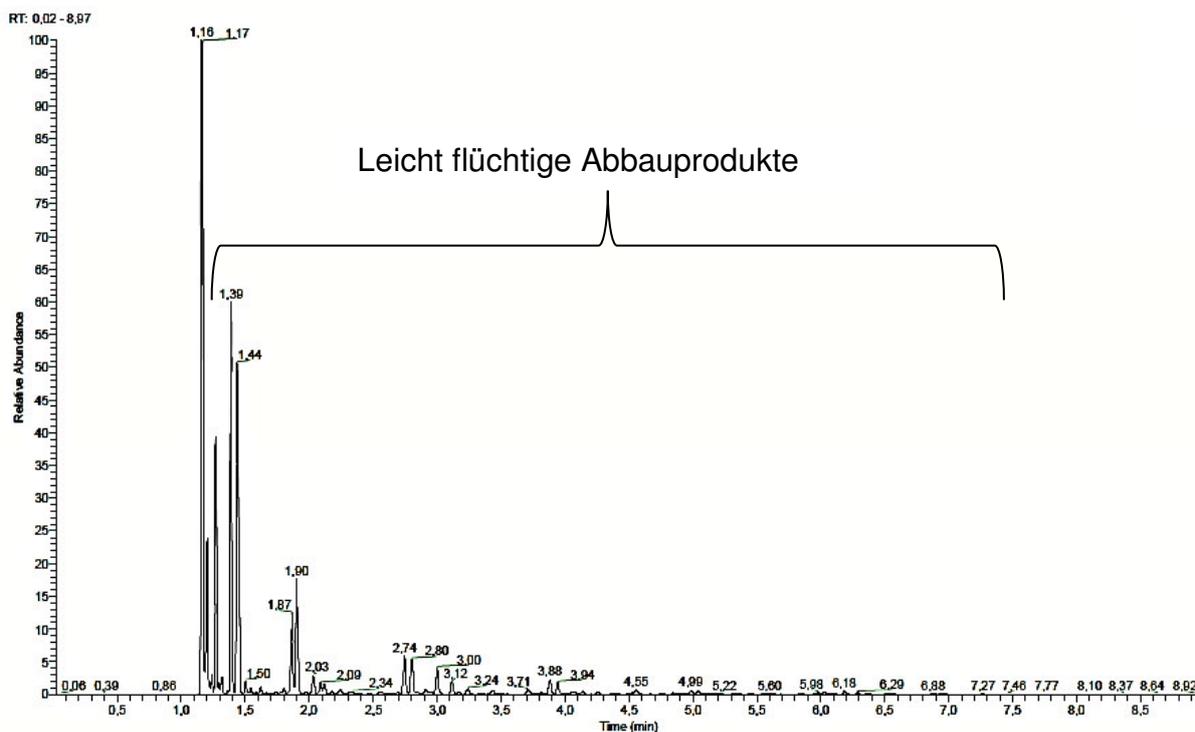


Abb. 7-27: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes von Versuch HL 3.3 (390°C); $H_{2, \text{cin}} = 20 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{cin}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Für die Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 werden ebenfalls GC-MS Analysen gemacht. Bei einem Vergleich der Chromatogramme von Abb. 7-28 und Abb. 7-29 zeigt sich, dass die Peaks der leichter flüchtigen Abbauprodukte mit steigender Reaktionstemperatur mehr werden.

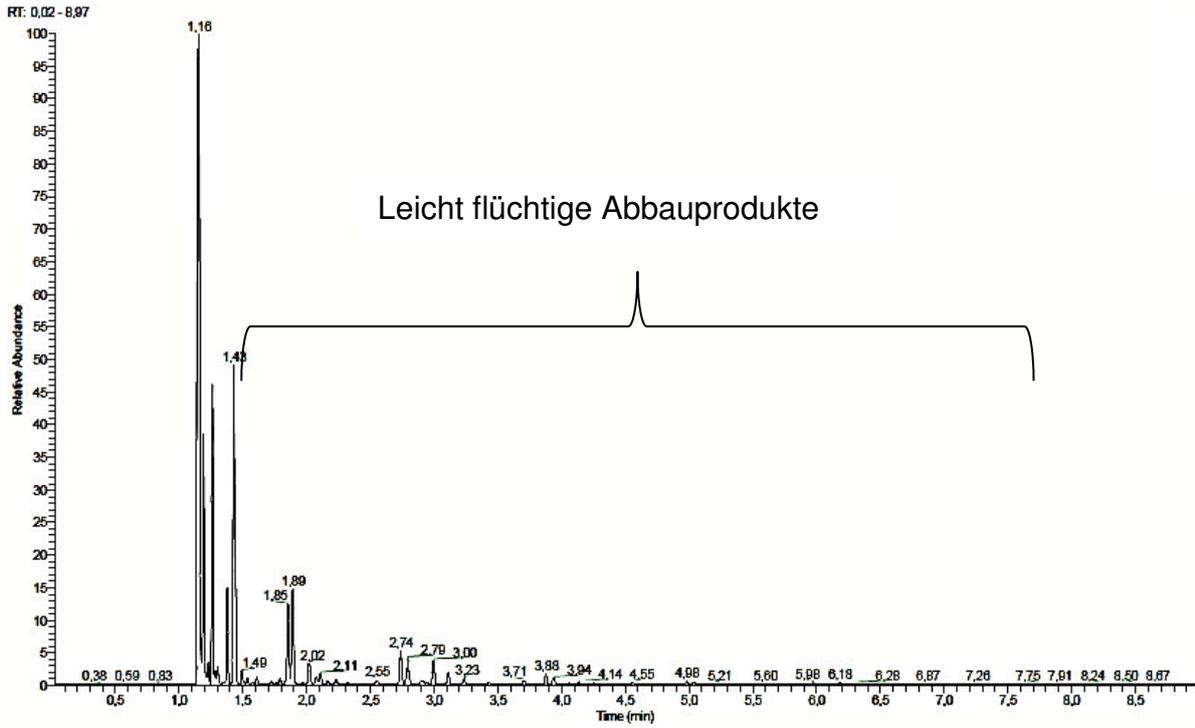


Abb. 7-28: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes von Versuch HL 4.4 (390°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

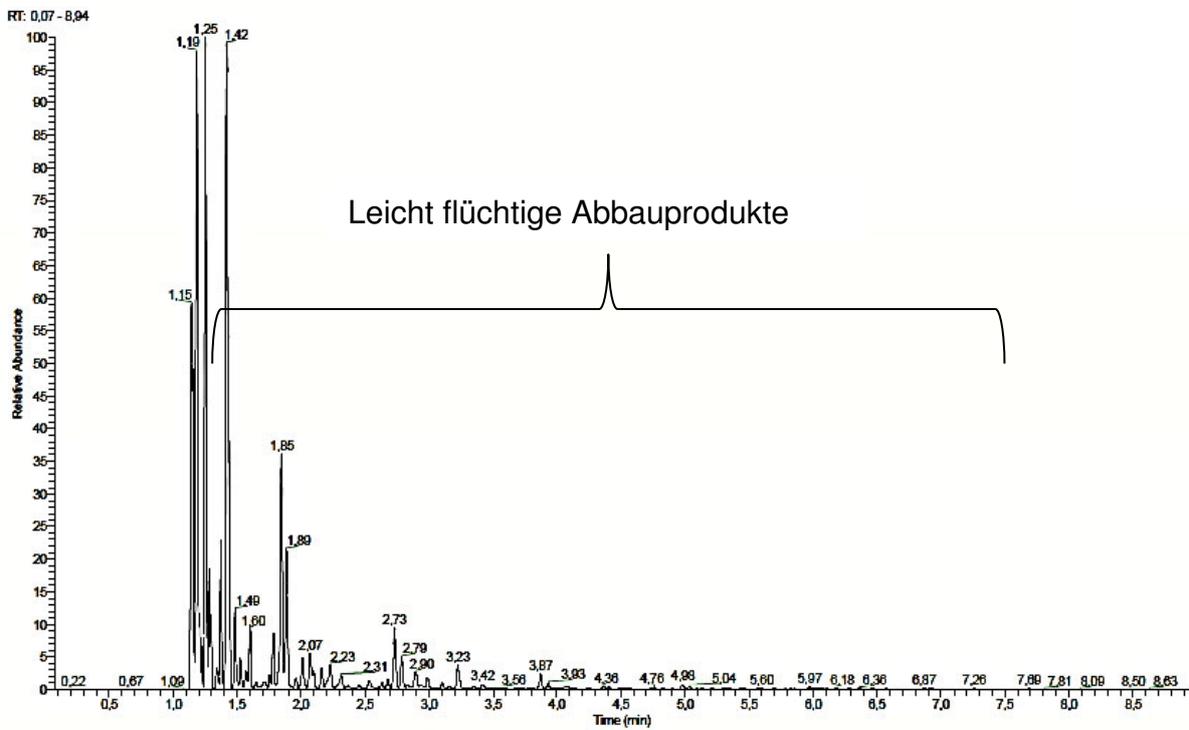


Abb. 7-29: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes von Versuch HL 4.8 (450°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

In Tab. 7-10 sind die im Headspace GC-MS Chromatogramm detektierten flüssigen Produkte des Experiments HL 4.8 aufgelistet. Es wurde eine semi-quantitative Auswertung durchgeführt.

So sind durch das thermische Spalten Alkane wie Pentan, Octan, Hexan und Heptan entstanden. Alkene wie Octen und Hepten werden ebenfalls detektiert. Einhergehend mit der Fachliteratur sind diese Produkte dem Abbau von mehrfach ungesättigten Fettsäuren zuzuordnen [22]. Aromaten sind ebenfalls Reaktionsprodukte. Die Bildung dieser Aromaten wird in der Fachliteratur bestätigt. Alle restlichen Peak Flächenauswertungen der Flüssigproben der Versuche von HL 4.1 bis HL 4.8 sind im Anhang in Kapitel 9.8 zu finden.

Tab. 7-10: Hauptkomponenten, die in der Flüssigprobe des Versuches HL 4.8 enthalten sind

Verbindung	[min]	Fläche%
Luft	1,15	14,32
Wasser	1,19	13,84
Pentan	1,25	16,67
Propanal	1,37	2,78
Hexan	1,42	20,70
Hexen	1,49	1,85
Methylcyclopentan	1,6	1,44
Heptan	1,85	6,61
1-Hepten	1,89	3,74
3-Hepten	2,01	0,98
Benzol	2,16	0,61
Octan	2,73	1,80
1-Octen	2,79	0,94
Toluol	3,23	0,79
Octadien	3,42	0,24
Hexanal	3,69	0,06
Nonan	3,87	0,44
1-Nonen	3,93	0,21
Xylol	4,41	0,07
Heptanal	4,83	0,04
Decan	4,98	0,14
Undecan	5,97	0,08

In Abb. 7-30 sind die Flächenprozent der Hauptkomponenten gezeigt, die in den Flüssigprodukten der Versuch HL 4.1 bis HL 4.8 enthalten waren. Die Flächenprozent wurden über die Integration des Peaks in den Chromatogrammen ermittelt. Umso höher die Reaktionstemperatur war, desto mehr Alkane und Aromaten haben sich in den flüssigen Produkten gebildet.

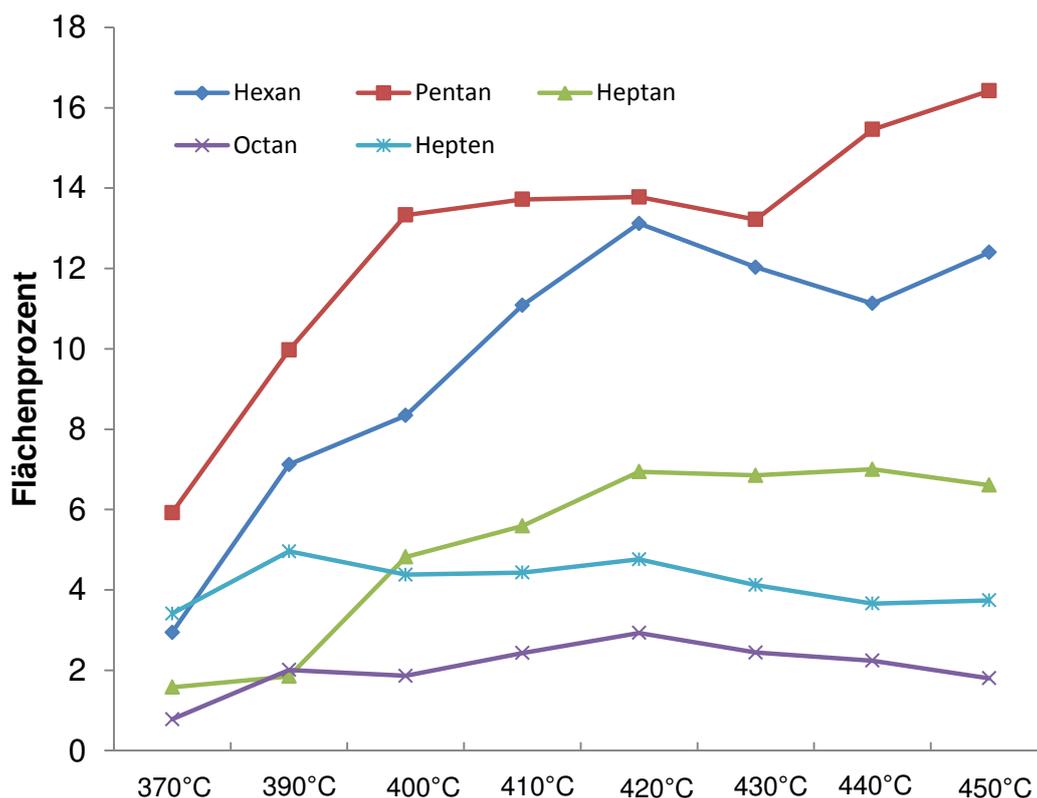


Abb. 7-30: Semi-quantitative Erfassung thermischer Abbauprodukte von Jatrophaöl bezogen auf die Reaktionstemperatur; Versuche HL 4.1 bis HL 4.8

Bei den Versuchen HL 2.1 bis HL 2.6 konnte Acrolein in den Flüssigproben nachgewiesen werden. Die berechneten Acrolein Konzentrationen sind in Tab. 7-11 dargestellt.

In den Flüssigproben der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 konnte Propanal gefunden werden.

Tab. 7-11: Berechnete Acrolein Konzentrationen in Flüssigproben der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6

Experiment	Berechnete Acrolein Konzentration [gew%]
Einsatzstoff Jatrophaöl	0
HL 2.1 (290°C)	0
HL 2.2 (310°C)	*
HL 2.3 (330°C)	0,016
HL 2.4 (350°C)	0,038
HL 2.5 (370°C)	0,052
HL 2.6 (390°C)	0,028

*konnte nicht berechnet werden, da Konzentration des Standards zu hoch war

und sich ein negativer Achsenabschnitt bei Auswertung ergab

7.7 Thermogravimetrische (TG) Analysen der flüssigen Produkte

In diesem Kapitel sind die thermogravimetrischen (TG) Analysen der Experimente HL 4.1 bis HL 4.8 gezeigt.

Abb. 7-31 zeigt, dass sich die TG Kurven mit erhöhter Reaktionstemperatur nach links in niedrigere Temperaturbereiche verschieben. Bei allen TG Kurven ist bei einer Temperatur von 20°C ein Massenverlust von 1 bis 3 Gewichtsprozent erkennbar. Diesen Massenabfall verursachen die leicht flüchtigen Abbauprodukte, die bei 20°C verdampfen. Die GC-MS Analysen aus Kapitel 7.6 haben diese leicht flüchtigen Komponenten in den Flüssigprodukten bestätigt.

In einem Temperaturbereich zwischen 30°C und 240°C sind 93 gew% der gesamten Masse bei Versuch HL 4.8 mit einer Reaktionstemperatur von 450°C flüchtig. Der Massenverlust in diesem Temperaturbereich wird der Verdampfung von Kohlenwasserstoffen zugeordnet, die durch thermisches Spalten aus Triglyceriden gebildet werden. Die Headspace GC-MS Analysen bestätigen Alkane und Aromaten in den Flüssigprodukten.

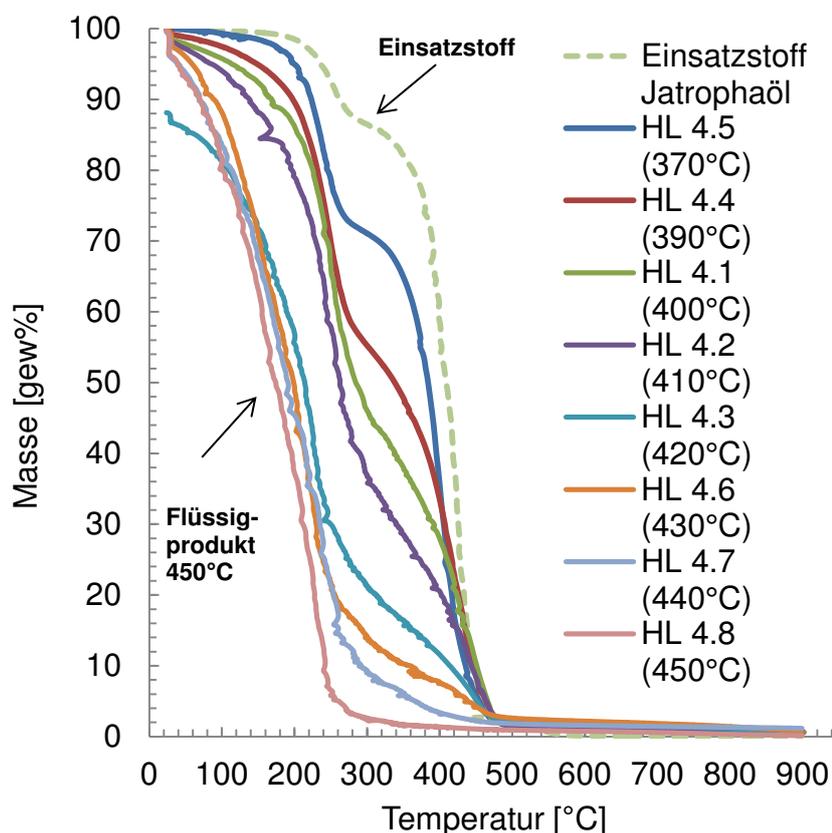


Abb. 7-31: Thermogravimetrische Analysen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8; $H_{2, \text{ein}}=1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}}=39 \text{ ml/h}$;

7.8 Verkokungen des Reaktors und Filtration der Flüssigprodukte

In Tab. 7-12 ist dargestellt, bei welchen Prozessparametern und nach welcher Betriebszeit sich im Inneren des Reaktors Koks bildet und der Druck der Einsatzpumpe von 20 bar auf über 80 bar ansteigt. Die Pilotanlage ist auf einen maximalen Druck der Einsatzpumpe von 80 bar eingestellt. Wenn dieser Druck überschritten wird, kommt es zu einer Sicherheitsabschaltung.

Der erste Druckanstieg der Einsatzpumpe auf über 80 bar ist nach dem Versuch HL 3.3 vorgekommen. Die Anlage wurde abgeschaltet und der Reaktor gereinigt. Die Differenz vom Anfangsgewicht der Duranitkugeln und dem Gewicht der Kugeln nach den Versuchen stellt die Menge an Koks dar, die im Reaktor gebildet wurde. Ein weiterer Anlagenstopp erfolgte nach den Versuchen HL 4.6 und HL 4.8. Die Einsatzmenge Jatropaöl und die daraus gebildete Koksmenge sind in Tab. 7-12 zusammengefasst.

Mit steigender Reaktionstemperatur steigt die Koksmenge. Bei den Versuchen HL 4.7 und HL 4.8, bei denen Reaktionstemperaturen von 440°C und 450°C gefahren wurden, bildete sich auf 1268 Gramm Einsatzmenge eine Koksmenge von 19 Gramm in nur 36 Stunden. Bei den Versuchen HL 2.1 bis HL 3.3 bildet sich in 128 h auf eine Einsatzmenge von 4491 Gramm nur eine Koksmenge von 7 g. Bei diesen Versuchen ist die maximale Reaktionstemperatur niedriger und hat nur 390°C betragen. Bei höheren Reaktionstemperaturen tritt verstärktes thermisches Spalten auf und die Koksbildung wird dadurch erhöht.

Der Koks bildet sich in unterschiedlichen Zonen des Reaktors. Bei den Versuchen HL 2.1 bis HL 3.3 und den Experimenten HL 4.1 bis HL 4.6 verkoken die oberen 13 bzw. 15 cm des Reaktorrohres. Bei den hohen Reaktionstemperaturen von 440°C und 450°C in den Versuchen HL 4.7 und HL 4.8 verkockt das gesamte Reaktorrohr.

Die Duranitkugel ohne und mit Verkokung sind in Abb. 7-33 und Abb. 7-32 dargestellt.

Tab. 7-12: Koksmengen, die bei den Versuchen gebildet wurden

Experimente	HL 2.1 bis HL 3.3	HL 4.1 bis HL 4.6	HL 4.7 und HL 4.8
Koksmenge [g]	7	14	19
Menge Einsatzstoff [g]	4491	3802	1268
Prozent [gew%]	0,16	0,37	1,50
Dauer bis Verkokung eintrat [h]	128	108	36
Verkokungsbereich Reaktor	Duranitkugeln in oberen 13 cm des Reaktorrohres verkokt; restliche Länge frei von Koks	Duranitkugeln in oberen 15 cm des Reaktorrohres verkokt; restliche Länge frei von Koks	Duranitkugeln im gesamten Reaktorrohr verkokt



Abb. 7-33: Duranitkugeln mit Verkokung



Abb. 7-32: Duranitkugeln ohne Verkokung

Eine Ansicht des oberen Teils Reaktors mit den verkokten Duranitkugeln ist in Abb. 7-34 dargestellt.



Abb. 7-34: Reaktorrohr oben mit verkokten Kugeln von Vogelperspektive

8 Zusammenfassung

Thermisches Deoxygenieren von Jatrophaöl beginnt ab einer Reaktionstemperatur von 370°C. Ab dieser Temperatur steigen die Deoxygenierungsgrade_{Flüssigphase} bei allen drei Verweilzeiten an. Die wichtigsten Prozessparameter für das thermische Deoxygenieren sind die Reaktionstemperatur und die Wasserstoffzufuhr in den Reaktor. Bei höherer Wasserstoffzufuhr nimmt der Effekt der Hydrodeoxygenierung zu und Sauerstoff spaltet sich in der Form von Wasser ab. Ab einer Reaktionstemperatur von 390°C wird Sauerstoff auch in Form von CO und CO₂ von den Fettsäuren abgespalten. Dies erfolgt durch Decarbonisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen.

Der Massenanteil an gesättigten freien Fettsäuren in den flüssigen Produkten steigt mit erhöhter Reaktionstemperatur. Eine Hydrierung der ungesättigten freien Fettsäuren findet auch ohne Katalysator statt. Stahl und Duranit Kugeln reichen für eine Katalysatorwirkung aus.

Die Säurezahl und somit die Anteile der freien Fettsäuren nehmen in den flüssigen Produkten mit erhöhter Reaktionstemperatur zu. Das Glycerin reagiert unter anderem zu Acrolein, das in den flüssigen Produkten nachgewiesen werden kann.

Bei einer thermogravimetrischen Analyse der flüssigen Produkte verschieben sich die TG Kurven mit steigender Reaktionstemperatur zunehmend nach links in niedrigere Temperaturbereiche. Als Hauptkomponenten in den flüssigen Produkten zeigen sich Alkane, Alkene und Aromaten.

Verkokungsreaktionen wurden verstärkt bei Reaktionstemperaturen von 440°C und 450°C beobachtet.

9 Anhang

9.1 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
P	Pa	Druck
T	K	absolute Temperatur
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom
L	m	Länge
M	kg	Masse
O	m ²	Oberfläche
t	h	Zeit
d	m	Durchmesser
RT	s	Retentionszeit

Griechische Symbole

ρ	-	Dichte
T	h	Verweilzeit

Tiefgestellte Indizes

i		Innendurchmesser
c		kritischer Punkt
M		Mischung

9.2 Literaturverzeichnis

- [1] M. Mittelbach, C. Remschmidt, 2006: *Biodiesel: the comprehensive handbook*. 3rd edition. Boersdruck Ges.m.b.H., Vienna
- [2] Hartman, L., 1980: *Processo de extracao de oleos vegetais para obtencao de combustiveis*. Brazilian Patent PI 800 3739.
- [3] Tanaka, Y., C. Ichikawa, A. Okabe and S. Ando, 1980: *Verfahren zur Herstellung niederer Fettsäurealkylester*. German Patent DE 30 20 612 A1.
- [4] Titipong Issariyakul, Ajay K. Dalai, 2014: *Biodiesel from vegetable oils*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **31**, 446-471.
- [5] Charles E. Mortimer, U. Müller, 2001: *Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- [6] Shelly Biswas, D.K. Sharma, 2013: *Studies on cracking of Jatrophaoil*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **99**(2013), 122-129
- [7] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, L. Chun, T. Junmao, 2010: *Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tertiolecta using thermogravimetric analyzer*. *Bioresource Technology* **101**, 359-365.
- [8] B. Peng, 2012: *Transformation of triglycerides and fatty acids into biofuels with sulfur-free catalysts*. Dissertation, Technische Universität München
- [9] F. Ma, M. A., Hanna, 1999: *Biodiesel production: a review*. *Bioresour. Technol.* **70**, 1-15
- [10] G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corman, 2007: *Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures*. *Applied Catalysis A: General* **329**, 120-129.
- [11] E. Laurent, B. Delmon, 1994: *Influence of water in the deactivation of a sulfide Ni-Moy-Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation*. *Journal of catalysis* **146**, 281.

-
- [12] M. Snáre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, D. Chichova, K. Eränen, D.Yu. Murzin, 2006: *Heterogenous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel*. Ind. Eng. Chem. Res. **45(16)**, 5708-5715.
- [13] Pavel Šimáček, David Kubička, Gustav Šebor, Milan Pospíšil, 2009: *Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel*. Fuel **88**, 456-460.
- [14] Avelino Corma, George W. Huber, Laurent Sauvanauda, P. O'Connor, 2007: *Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst*. Journal of Catalysis **247**, 307-327.
- [15] Farouq A. Twaiq, Noor Asmawati M. Zabidib, Abdul Rahman Mohamed, Subhash Bhatia, 2003: *Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuel*. Fuel Processing Technology **84**, 105-120.
- [16] A.W. Schwab, G.J. Dykstra, E. Selke, S.C. Sorenson, E.H. Pryde, 1988: *Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil*. Am. Oil Chem. Soc. **65**, 1781
- [17] Raphael O. Idem, Sai P. R. Katikaneni, Narendra N. Bakhshi, 1996: *Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam*. Energy & Fuels **10**, 1150-1162
- [18] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, 2004: *Thermal Analysis of Plastics*. 1st edition, Hanser Gardner Publications, Cincinnati
- [19] Levenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 1999
- [20] Heinzler M., Kilgus R., Näher F., Oesterle S., Paetzold H., Röhrer W., Stephan A., Winkow R., 2002: *Tabellenbuch Metall*. Verlag und Vertriebs Gesellschaft mbH, Wien
- [21] Prof. Dr. Dieter O. Hummel, 1988: *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse, Band 2*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Köln
- [22] Yan Luo a, Irshad Ahmed b, Alena Kubátová c, Jana Šťávovalá c, Ted Aulich d, S.M. Sadrameli e, W.S. Seames, 2010: *The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters*. Fuel Processing Technology **91**, 613 – 617.

9.3 Daten der Simulation mit Petro-Sim™

Tab. 9-1: Verweilzeiten bei einer LHSV=0,5

Wasserstoff Volumenstrom	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
	Dichten [kg/m ³]			
290 [°C]	163,80	57,61	30,35	15,97
310 [°C]	154,80	54,12	28,55	15,08
330 [°C]	144,90	50,42	26,68	14,18
350 [°C]	133,90	46,49	24,76	13,52
370 [°C]	121,60	42,35	22,84	13,08
390 [°C]	107,90	38,07	22,06	12,67
400 [°C]	100,50	36,21	21,69	12,48
410 [°C]	92,69	35,5	21,33	12,29
420 [°C]	84,60	34,82	20,99	12,11
430 [°C]	76,39	34,17	20,66	11,93
440 [°C]	70,37	33,54	20,34	11,76
m _{ein} [kg/h]	0,0330	0,0334	0,0338	0,0347
	V _{ein} [m ³ /h]			
290 [°C]	0,00020	0,00058	0,00111	0,00217
310 [°C]	0,00021	0,00062	0,00118	0,00230
330 [°C]	0,00023	0,00066	0,00127	0,00245
350 [°C]	0,00025	0,00072	0,00137	0,00257
370 [°C]	0,00027	0,00079	0,00148	0,00265
390 [°C]	0,00031	0,00088	0,00153	0,00274
400 [°C]	0,00033	0,00092	0,00156	0,00278
410 [°C]	0,00036	0,00094	0,00158	0,00282
420 [°C]	0,00039	0,00096	0,00161	0,00287
430 [°C]	0,00043	0,00098	0,00164	0,00291
440 [°C]	0,00047	0,00099	0,00166	0,00295
	Verweilzeit [s]			
290 [°C]	857	299	155	80
310 [°C]	810	280	146	75
330 [°C]	758	261	136	71
350 [°C]	700	241	127	67
370 [°C]	636	219	117	65
390 [°C]	564	197	113	63
400 [°C]	526	188	111	62
410 [°C]	485	184	109	61
420 [°C]	442	180	107	60
430 [°C]	400	177	106	59
440 [°C]	368	174	104	59
	Verweilzeit [min]			
290 [°C]	14,3	5,0	2,6	1,3
310 [°C]	13,5	4,7	2,4	1,3
330 [°C]	12,6	4,4	2,3	1,2
350 [°C]	11,7	4,0	2,1	1,1

Wasserstoff Volumenstrom	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
370 [°C]	10,6	3,7	1,9	1,1
390 [°C]	9,4	3,3	1,9	1,1
400 [°C]	8,8	3,1	1,8	1,0
410 [°C]	8,1	3,1	1,8	1,0
420 [°C]	7,4	3,0	1,8	1,0
430 [°C]	6,7	3,0	1,8	1,0
440 [°C]	6,1	2,9	1,7	1,0

Tab. 9-2: : Verweilzeiten bei einer LHSV=1

Wasserstoff Volumenstrom	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
Dichten [kg/m ³]				
290 [°C]	273,3	106,8	57,3	30,31
310 [°C]	260,6	100,5	54,04	28,51
330 [°C]	246,4	93,74	50,35	26,64
350 [°C]	330,1	86,65	46,43	24,73
370 [°C]	211,2	78,29	42,29	22,81
390 [°C]	189	69,56	38,02	22,03
400 [°C]	176,5	64,98	36,17	21,66
410 [°C]	162,8	60,3	35,46	21,31
420 [°C]	147,5	55,59	34,78	20,97
430 [°C]	131	53,56	34,13	20,64
440 [°C]	115,1	52,23	33,51	20,32
m _{ein} [kg/h]	0,06583	0,06615	0,0666	0,0675
V _{ein} [m ³ /h]				
290 [°C]	0,00024	0,00062	0,00116	0,00223
310 [°C]	0,00025	0,00066	0,00123	0,00237
330 [°C]	0,00027	0,00071	0,00132	0,00253
350 [°C]	0,00020	0,00076	0,00143	0,00273
370 [°C]	0,00031	0,00084	0,00157	0,00296
390 [°C]	0,00035	0,00095	0,00175	0,00306
400 [°C]	0,00037	0,00102	0,00184	0,00312
410 [°C]	0,00040	0,00110	0,00188	0,00317
420 [°C]	0,00045	0,00119	0,00191	0,00322
430 [°C]	0,00050	0,00124	0,00195	0,00327
440 [°C]	0,00057	0,00127	0,00199	0,00332
Verweilzeit [s]				
290 [°C]	717	279	149	78
310 [°C]	684	263	140	73
330 [°C]	647	245	131	68
350 [°C]	866	226	120	63

Wasserstoff Volumenstrom	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
370 [°C]	554	205	110	58
390 [°C]	496	182	99	56
400 [°C]	463	170	94	55
410 [°C]	427	158	92	55
420 [°C]	387	145	90	54
430 [°C]	344	140	89	53
440 [°C]	302	136	87	52
	Verweilzeit [min]			
290 [°C]	12,0	4,6	2,5	1,3
310 [°C]	11,4	4,4	2,3	1,2
330 [°C]	10,8	4,1	2,2	1,1
350 [°C]	14,4	3,8	2,0	1,1
370 [°C]	9,2	3,4	1,8	1,0
390 [°C]	8,3	3,0	1,6	0,9
400 [°C]	7,7	2,8	1,6	0,9
410 [°C]	7,1	2,6	1,5	0,9
420 [°C]	6,5	2,4	1,5	0,9
430 [°C]	5,7	2,3	1,5	0,9
440 [°C]	5,0	2,3	1,4	0,9

Tab. 9-3: Verweilzeiten bei einer LHSV=3

Wasserstoff Volumenstrom	H ₂ =1,5 [NI/h]	H ₂ =5 [NI/h]	H ₂ =10 [NI/h]	H ₂ =20 [NI/h]
	Dichten [kg/m ³]			
290 [°C]	496,5	254,2	150,2	82,93
310 [°C]	482,7	242	141,8	77,96
330 [°C]	467	228,4	132,6	72,63
350 [°C]	448,5	212,8	122,4	66,88
370 [°C]	425,6	195	111,1	60,7
390 [°C]	395,9	174,1	98,51	54,13
400 [°C]	377,3	162,4	91,76	50,74
410 [°C]	355,2	149,7	84,74	47,32
420 [°C]	323,6	135,7	77,48	45,68
430 [°C]	288,4	121,1	70,17	44,67
440 [°C]	250	106,3	66,2	43,72
m _{ein} [kg/h]	0,1971	0,1974	0,1979	0,1988
	V _{ein} [m ³ /h]			
290 [°C]	0,00040	0,00078	0,00132	0,00240
310 [°C]	0,00041	0,00082	0,00140	0,00255
330 [°C]	0,00042	0,00086	0,00149	0,00274
350 [°C]	0,00044	0,00093	0,00162	0,00297

Wasserstoff Volumenstrom	H₂=1,5 [NI/h]	H₂=5 [NI/h]	H₂=10 [NI/h]	H₂=20 [NI/h]
370 [°C]	0,00046	0,00101	0,00178	0,00328
390 [°C]	0,00050	0,00113	0,00201	0,00367
400 [°C]	0,00052	0,00122	0,00216	0,00392
410 [°C]	0,00055	0,00132	0,00234	0,00420
420 [°C]	0,00061	0,00145	0,00255	0,00435
430 [°C]	0,00068	0,00163	0,00282	0,00445
440 [°C]	0,00079	0,00186	0,00299	0,00455
	Verweilzeit [s]			
290 [°C]	435	223	131	72
310 [°C]	423	212	124	68
330 [°C]	409	200	116	63
350 [°C]	393	186	107	58
370 [°C]	373	171	97	53
390 [°C]	347	152	86	47
400 [°C]	331	142	80	44
410 [°C]	311	131	74	41
420 [°C]	284	119	68	40
430 [°C]	253	106	61	39
440 [°C]	219	93	58	38
	Verweilzeit [min]			
290 [°C]	7,3	3,7	2,2	1,2
310 [°C]	7,1	3,5	2,1	1,1
330 [°C]	6,8	3,3	1,9	1,1
350 [°C]	6,6	3,1	1,8	1,0
370 [°C]	6,2	2,8	1,6	0,9
390 [°C]	5,8	2,5	1,4	0,8
400 [°C]	5,5	2,4	1,3	0,7
410 [°C]	5,2	2,2	1,2	0,7
420 [°C]	4,7	2,0	1,1	0,7
430 [°C]	4,2	1,8	1,0	0,6
440 [°C]	3,7	1,6	1,0	0,6

9.4 Detaillierte Darstellung der Elementbilanzen mit und ohne Wasserphase

Tab. 9-4: Elementbilanzen des Einsatzstoffes der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Temperaturen [°C]	290	310	330	350	370	390
Bilanzdauer [h]	12,0	12,0	12,0	12,0	16,0	16,0
Verweilzeiten [min]	1,33	1,25	1,18	1,12	1,09	1,05
Feed H ₂ Masse [g/h]	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Feed Masse [g]	414,0	420,0	425,0	419,0	558,0	558,0
Feed Masse [g/h]	34,5	35,0	35,4	34,9	34,9	34,9
Einsatzstoff mit Wasser						
C [gew%]	76,6	76,6	76,6	76,6	76,6	76,6
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6	99,6
Einsatzstoff mit Wasser						
C [g/h]	26,4	26,8	27,1	26,7	26,7	26,7
H [g/h]	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Einsatzstoff ohne Wasser						
C [gew%]	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Einsatzstoff ohne Wasser						
C [g/h]	26,4	26,8	27,1	26,7	26,7	26,7
H [g/h]	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,6	3,7	3,6	3,6	3,6
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-5: Elementbilanzen der Flüssigprodukte der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Temperaturen [°C]	290	310	330	350	370	390
Bilanzlauf Länge [h]	12	12	12	12	16	16
Verweilzeiten [min]	1,33	1,25	1,18	1,12	1,09	1,05
Flüssigphase Masse [g/h]	34,3	34,7	32,8	32,8	34,8	34,6
Flüssige Produkte mit Wasser						
C [gew%]	76	75,8	75,7	75,7	76,6	76,9
H [gew%]	13,3	13,2	13,3	13,4	13,1	13,2
N [gew%]	0	0	0	0	0	0
O [gew%]	10,6	10,8	10,7	10,5	9,4	9,1
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	1,1
Flüssige Produkte mit Wasser						
C [g/h]	26,1	26,3	24,8	24,9	26,6	26,6
H [g/h]	4,6	4,6	4,4	4,4	4,6	4,6
N [g/h]	0	0	0	0	0	0
O [g/h]	3,64	3,74	3,5	3,4	3,3	3,2
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
O in Wasser [g/h]	0,07	0,08	0,1	0,1	0,2	0,3
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte ohne Wasser						
C [gew%]	76,2	76	75,9	76	77,1	77,8
H [gew%]	13,3	13,2	13,3	13,4	13,1	13,2
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,6	10,5	10,2	8,8	8,2
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte ohne Wasser						
C [g/h]	26,1	26,3	24,8	24,9	26,6	26,6
H [g/h]	4,6	4,6	4,3	4,4	4,5	4,5
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,7	3,4	3,3	3	2,8
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-6: Elementbilanzen der gasförmigen Produkte der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Temperaturen [°C]	290	310	330	350	370	390
Bilanzlauf Länge [h]	12,0	12,0	12,0	12,0	16,0	16,0
Verweilzeit [min]	1,33	1,25	1,18	1,12	1,09	1,05
Masse Gas [g]	18,3	18,3	18	18,2	23,08	26,7
Gasanalysen [gew%]						
H ₂ [gew%]	100,0	100,0	98,7	98,3	96,5	88,7
CO [gew%]	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
CO ₂ [gew%]	0,0	0,0	1,1	1,6	3,1	8,5
C ₁ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
C ₂ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6
C ₃ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8
iC ₄ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
nC ₄ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
iC ₅ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
nC ₅ [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
C ₅ +(Hexane) [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe[gew%]	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Elementaranalysen gasförmige Produkte						
C [gew%]	0,0	0,0	0,4	0,5	1,1	4,5
H [gew%]	100,0	100,0	98,7	98,3	96,6	89,3
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	0,0	0,0	0,9	1,2	2,3	6,2
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Elementaranalysen gasförmige Produkte						
C [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
H [g/h]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,5
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,0	0,00	0,01	0,02	0,03	0,10
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1

Tab. 9-7: Elementbilanzen der Ölphasen von Einsatzstoff, von Flüssigprodukten und von gasförmigen Produkten für die Versuche HL 2.1 bis HL 2.6; H₂ = 20 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Reaktionstemperatur [°C]	290	310	330	350	370	390
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [gew%]	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7	1,1
Eintretender Wasserstoffstrom						
H [gew%]	100	100	100	100	100	100
Einsatzstoff Jatropaöl						
C [gew%]	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte						
C [gew%]	76,2	76,0	75,9	76,0	77,1	77,8
H [gew%]	13,3	13,2	13,3	13,4	13,1	13,2
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,6	10,5	10,2	8,8	8,2
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gasförmige Produkte						
C [gew%]	0,0	0,0	0,4	0,5	1,1	4,5
H [gew%]	100,0	100,0	98,7	98,3	96,6	89,3
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	0,0	0,0	0,9	1,2	2,3	6,2
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-8: Elementbilanzen des Einsatzstoffes für die Versuche HL 3.1 bis HL 3.3

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Temperaturen [°C]	390	370	350
Bilanzdauer [h]	16	16	16
Verweilzeiten [min]	1,88	1,95	2,11
Feed H2 Masse [g/h]	0,4	0,4	0,3
Feed Masse [g]	564	568	565
Feed Masse [g/h]	35,3	35,5	35,3
Elementbilanzen mit Wasser			
C [gew%]	76,6	76,6	76,6
H [gew%]	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,5	10,5	10,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,1	0,1	0,1
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6
Elementbilanzen mit Wasser			
C [g/h]	27,0	27,2	27,0
H [g/h]	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0
O in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser			
C [gew%]	76,7	76,7	76,7
H [gew%]	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,4	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6
Elementbilanzen ohne Wasser			
C [g/h]	27,0	27,2	27,0
H [g/h]	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-9: Elementbilanzen der Flüssigprodukte für die Versuche HL 3.1 bis HL 3.3

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Bilanzlauf Länge [h]	16,0	16,0	16,0
Reaktionstemperaturen [°C]	390	370	350
Verweilzeiten [min]	1,88	1,95	2,11
Flüssigphase Masse [g]	567,0	562,0	565,0
Flüssigphase Masse [g/h]	35,4	35,1	35,3
Elementbilanzen mit Wasser			
C [gew%]	76,6	76,0	76,4
H [gew%]	13,1	13,2	13,4
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	9,6	10,1	9,6
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,7	0,5	0,356
Summe [gew%]	99,3	99,8	99,8
Elementbilanzen mit Wasser			
C [g/h]	27,1	26,7	27,0
H [g/h]	4,6	4,6	4,7
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,4	3,5	3,4
S [g/h]	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,3	0,2	0,1
O in Wasser [g/h]	0,2	0,2	0,1
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser			
C [gew%]	77,2	76,4	76,7
H [gew%]	13,1	13,2	13,4
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	9,0	9,7	9,3
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	99,3	99,3	99,4
Elementbilanzen ohne Wasser			
C [g/h]	27,1	26,7	27,0
H [g/h]	4,6	4,6	4,7
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,2	3,4	3,3
S [g/h]	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-10: Elementbilanzen der gasförmigen Produkte für die Versuche HL 3.1 bis HL 3.3

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Bilanzlauf Länge [h]	16,0	16,0	16,0
Temperaturen [°C]	390	370	350
Verweilzeit [min]	1,9	1,9	2,1
Masse Gas [g]	9,4	11,4	9,2
Masse Gas [g/h]	0,6	0,7	0,6
Gasanalysen [gew%]			
H ₂ [gew%]	81,23	79,58	91,32
CO [gew%]	0,08	0,11	0,10
CO ₂ [gew%]	15,16	16,27	7,55
C ₁ [gew%]	0,58	0,66	0,23
C ₂ [gew%]	1,24	1,37	0,34
C ₃ [gew%]	0,96	0,87	0,20
iC ₄ [gew%]	0,00	0,00	0,00
nC ₄ [gew%]	0,00	0,70	0,16
iC ₅ [gew%]	0,21	0,12	0,00
nC ₅ [gew%]	0,53	0,32	0,10
C ₅₊ (Hexane) [gew%]	0,00	0,00	0,00
H ₂ S [gew%]	0,00	0,00	0,00
Summe[gew%]	100,00	100,00	100,00
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte			
C [gew%]	7,0	7,7	2,9
H [gew%]	82,0	80,5	91,6
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	11,0	11,8	5,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	100,0	100,0	100,0
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte			
C [g/h]	0,0	0,1	0,0
H [g/h]	0,5	0,6	0,5
N [g/h]	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,07	0,08	0,03
S [g/h]	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-11: Elementbilanzen der Ölphasen von Einsatzstoff und Flüssigprodukt und der Gasphase der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 in gew%; H₂ = 10 NI/h; Reaktordruck = 20 bar

Versuch	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Reaktionstemperatur [°C]	390	370	350
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [gew%]	0,1	0,1	0,1
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [gew%]	0,7	0,5	0,4
Eintretender Wasserstoffstrom			
H [gew%]	100	100	100
Einsatzstoff Jatrophaöl			
C [gew%]	76,7	76,7	76,7
H [gew%]	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,4	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte			
C [gew%]	77,2	76,4	76,7
H [gew%]	13,1	13,2	13,4
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	9,0	9,7	9,3
S [gew%]	0,0	0,0	0,0
Gasförmige Produkte			
C [gew%]	7,0	7,7	2,9
H [gew%]	82,0	80,5	91,6
N [gew%]	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	11,0	11,8	5,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-12: Elementbilanzen des Einsatzstoffes der Versuche HL 4.1 bis HL 4.4

Versuch	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.4
Reaktionstemperaturen [°C]	400	410	420	390
Bilanzdauer [h]	18	18	18	18
Verweilzeit [min]	8,76	8,08	7,37	9,41
Feed H2 Masse [g/h]	0,13	0,13	0,13	0,13
Feed Masse [g]	629,00	634,00	634,00	636,00
Feed Masse [g/h]	34,9	35,2	35,2	35,3
Elementbilanzen mit Wasser				
C [gew%]	76,6	76,6	76,6	76,6
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,5	10,5	10,5	10,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6	99,6
Elementbilanzen mit Wasser				
C [g/h]	26,8	27,0	27,0	27,1
H [g/h]	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [gew%]	76,7	76,7	76,7	76,7
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,4	10,4	10,4	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6	99,6
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [g/h]	26,8	27,0	27,0	27,1
H [g/h]	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,6	3,7	3,7	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-13: Elementbilanzen der Flüssigprodukte der Versuche HL 4.1 bis HL 4.4

Versuch	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.4
Temperaturen [°C]	400	410	420	390
Bilanzlauf Länge [h]	18,0	18,0	18,0	18,0
Verweilzeiten [min]	8,76	8,08	7,37	9,41
Flüssigphase Masse [g]	601,0	578,0	611,0	624,0
Flüssigphase Masse [g/h]	33,4	32,1	33,9	34,7
Elementbilanzen mit Wasser				
C [gew%]	77,7	78,0	78,1	77,6
H [gew%]	12,2	12,2	12,2	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	9,3	8,9	8,9	9,6
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,4	0,4	0,6	0,3
Summe [gew%]	99,2	99,1	99,2	99,7
Elementbilanzen mit Wasser				
C [g/h]	25,9	25,0	26,5	26,9
H [g/h]	4,1	3,9	4,1	4,3
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,1	2,9	3,0	3,3
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,1	0,1	0,2	0,1
O in Wasser [g/h]	0,1	0,1	0,2	0,1
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [gew%]	82,9	80,1	84,8	86,0
H [gew%]	13,0	12,5	13,2	13,8
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	9,5	8,8	9,1	10,4
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	105,4	101,4	107,0	110,2
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [g/h]	25,9	25,0	26,5	26,9
H [g/h]	4,1	3,9	4,1	4,3
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,0	2,7	2,8	3,2
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-14: Elementbilanzen der gasförmigen Produkte für die Versuche HL 4.1 bis HL 4.4

Versuch	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.4
Temperaturen [°C]	400	410	420	390
Bilanzlauf Länge [h]	18	18	18	18
Verweilzeit [min]	8,76	8,08	7,37	9,41
Masse Gas [g]	12,71	18,45	22,64	8,49
Masse Gas [g/h]	0,71	1,03	1,26	0,47
Gasanalysen				
H ₂ [gew%]	18,74	13,83	10,67	27,86
CO [gew%]	56,00	58,50	57,77	50,41
CO ₂ [gew%]	19,53	20,29	21,71	17,28
C ₁ [gew%]	1,27	1,72	2,38	0,99
C ₂ [gew%]	2,34	2,94	3,87	1,66
C ₃ [gew%]	1,11	1,53	2,04	0,84
iC ₄ [gew%]	0,00	0,01	0,01	0,00
nC ₄ [gew%]	0,68	0,82	1,03	0,56
iC ₅ [gew%]	0,09	0,10	0,15	0,20
nC ₅ [gew%]	0,24	0,27	0,37	0,20
C ₅₊ (Hexane) [gew%]	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ S [gew%]	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe[gew%]	100,00	100,00	100,00	100,00
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte				
C [gew%]	33,9	36,5	38,6	29,9
H [gew%]	19,9	15,3	12,7	28,8
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	46,1	48,1	48,7	41,3
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	100,0	100,0	100,0	100,0
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte				
C [g/h]	0,2	0,4	0,5	0,1
H [g/h]	0,1	0,2	0,2	0,1
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,33	0,49	0,61	0,19
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-15: Elementbilanzen des Einsatzstoffes für die Versuche HL 4.5 bis HL 4.8

Versuch	HL 4.5	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Temperaturen [°C]	370	430	440	450
Bilanzdauer [h]	18	18	18	18
Verweilzeit [min]	10,6	6,66	6,13	
Feed H2 Masse [g/h]	0,13	0,13	0,13	0,13
Feed Masse [g]	635	634	631	637
Feed Masse [g/h]	35,3	35,2	35,1	35,4
Einsatzstoff Jtropaöl				
Feed Masse [g/h]	76,6	76,6	76,6	76,6
H [gew%]	12,5	12,5	12,5	12,5
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	10,5	10,5	10,5	10,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1
Summe [gew%]	99,6	99,6	99,6	99,6
Elementbilanzen mit Wasser				
C [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
H [g/h]	486,4	485,6	483,3	487,9
N [g/h]	4,3	4,3	4,3	4,3
O [g/h]	0,7	0,7	0,7	0,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,6	0,6	0,6	0,6
O in Wasser [g/h]	0,5	0,0	0,0	0,0
H in Wasser [g/h]	0,1	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [gew%]	1,7	1,7	1,7	1,7
H [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
N [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [gew%]	15,7	15,7	15,8	15,7
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	17,4	17,4	17,5	17,3
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [g/h]	27,0	27,0	26,9	27,1
H [g/h]	4,4	4,4	4,4	4,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,7	3,7	3,6	3,7
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-16: : Elementbilanzen der flüssigen Produkte der Versuche HL 4.5 bis HL 4.8

Versuch	HL 4.5	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Temperaturen [°C]	370	430	440	450
Bilanzlauf Länge [h]	18	18	18	18
Verweilzeiten [min]	10,6	6,66	6,13	6,00
Flüssigphase Masse [g]	619,2	602,6	558,8	540,8
Flüssigphase Masse [g/h]	35,3	33,3	31,3	30,2
Elementbilanzen mit Wasser				
C [gew%]	77,6	77,7	78,1	78,1
H [gew%]	12,5	13,2	13,3	13,3
N [gew%]	0,0		0,0	0,0
O [gew%]	9,4	8,2	7,1	7,2
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [gew%]	0,2	0,7	0,4	0,4
Summe [gew%]	99,5	99,1	98,5	98,6
Elementbilanzen mit Wasser				
C [g/h]	27,5	26,1	24,5	23,7
H [g/h]	3,9	4,4	4,2	4,0
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	3,0	2,8	2,2	2,2
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
gelöstes Wasser [g/h]	0,1	0,2	0,1	0,1
O in Wasser [g/h]	0,1	0,2	0,1	0,1
H in Wasser [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [gew%]	1,5	1,3	1,1	1,1
H [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
N [gew%]	0,0	0,1	0,1	0,1
O [gew%]	15,6	15,6	15,5	15,5
S [gew%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe [gew%]	17,2	17,0	16,7	16,7
Elementbilanzen ohne Wasser				
C [g/h]	27,5	26,1	24,5	23,7
H [g/h]	3,9	4,4	4,2	4,0
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	2,9	2,6	2,1	2,1
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab. 9-17: Elementbilanzen der gasförmigen Produkte der Versuche HL 4.5 bis HL 4.8

Versuch	HL 4.5	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Temperaturen [°C]	370	430	440	450
Bilanzlauf Länge [h]	18	18	18	18
Verweilzeit [min]	10,6	6,66	6,13	
Masse Gas [g]	4,2	32,1	38,3	59,5
Masse Gas [g/h]	0,2	1,8	2,1	3,3
Gasförmige Produkte				
H ₂ [gew%]	56,07	8,48	8,45	6,50
CO [gew%]	30,52	56,41	51,12	49,29
CO ₂ [gew%]	11,76	22,48	22,39	23,04
C ₁ [gew%]	0,49	3,31	5,07	6,48
C ₂ [gew%]	0,63	5,13	7,10	8,13
C ₃ [gew%]	0,29	2,62	3,83	4,31
iC ₄ [gew%]	0,00	0,01	0,03	0,03
nC ₄ [gew%]	0,19	1,13	1,50	1,62
iC ₅ [gew%]	0,00	0,00	0,00	0,00
nC ₅ [gew%]	0,06	0,42	0,51	0,56
C ₅₊ (Hexane) [gew%]	0,00	0,00	0,00	0,04
H ₂ S [gew%]	0,00	0,00	0,00	0,00
Summe[gew%]	100,00	100,00	100,00	100,00
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte				
C [gew%]	1321,5	26,4	22,0	10,9
H [gew%]	719,2	175,7	133,3	82,9
N [gew%]	277,0	70,0	58,4	38,7
O [gew%]	11,6	10,3	13,2	10,9
S [gew%]	14,8	16,0	18,5	13,7
Summe [gew%]	6,7	8,2	10,0	7,2
Elementbilanzen der gasförmigen Produkte				
C [g/h]	0,0	0,7	0,9	1,5
H [g/h]	0,1	0,2	0,3	0,4
N [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0
O [g/h]	0,1	0,9	1,0	1,5
S [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0

9.5 Berechnung der Deoxygenierungsgrade

Tab. 9-19: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 mit Deoxygenierungsgraden; $H_{2, \text{ein}}=20 \text{ NI/h}$; $P_{\text{Reaktor}}=20 \text{ bar}$

Versuch	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Verweilzeit [min]	1,3	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1
Reaktionstemperatur [°C]	290	310	330	350	370	390
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Einsatzstoff Jatropaöl						
O in Ölphase [g/h]	3,6	3,6	3,7	3,6	3,6	3,6
O in Wasserphase [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte						
O in Ölphase [g/h]	3,6	3,7	3,4	3,3	3,1	2,8
O in Wasserphase [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Gasförmige Produkte						
Gasmenge Gesamt [g/h]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,7
O in Gas über CO, CO ₂ [g/h]	0	0	0,01	0,02	0,03	0,1
Deoxygenierungsgrad _{FlüssigphaseProdukt} [gew%]	0	0	6,5	8,3	16,0	22,5
Deoxygenierungsgrad _{Gas} [gew%]	0	0	0,4	0,5	0,9	2,8

Tab. 9-20: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 mit Deoxygenierungsgraden; $H_{2, \text{ein}}=10 \text{ NI/h}$; $P_{\text{Reaktor}}=20 \text{ bar}$

Versuch	HL 3.3	HL 3.2	HL 3.1
Verweilzeit [min]	1,88	1,95	2,11
Reaktionstemperatur [°C]	350	370	390
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,1	0,1	0,1
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [g/h]	0,4	0,5	0,7
Einsatzstoff Jatropaöl			
O in Ölphase [g/h]	3,7	3,7	3,7
O in Wasserphase [g/h]	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte			
O in Ölphase [g/h]	3,3	3,4*	3,2
O in Wasserphase [g/h]	0,1	0,2	0,2
Gasförmige Produkte			
Gasmenge Gesamt [g/h]	9,3	11,4	9,5
O in Gas über CO, CO ₂ [g/h]	0,0	0,1	0,1
Deoxygenierungsgrad _{Flüssigph-Produkt} [gew%]	11,2	8,2*	13,3
Deoxygenierungsgrad _{Gas} [gew%]	1,1	2,1	1,9

Tab. 9-21: Sauerstoffbilanzen der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 mit Deoxygenierungsgraden; $H_{2, \text{ein}}=1,5 \text{ NI/h}$; $P_{\text{Reaktor}}=20\text{bar}$

Versuch	HL4.5	HL4.4	HL4.1	HL4.2	HL4.3	HL4.6	HL4.7	HL4.8
Verweilzeiten	10,6	9,41	8,76	8,08	7,37	6,66	6,13	6,00
Reaktionstemperatur [°C]	370	390	400	410	420	430	440	450
Gelöstes Wasser Einsatzstoff [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gelöstes Wasser Produkt Flüssigphase [g/h]	0,2	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7	0,4	0,4
Einsatzstoff Jatropaöl								
O in Ölphase [g/h]	3,7	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
O in Wasserphase [g/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssige Produkte								
O in Ölphase [g/h]	3,3	3,2	3,0	2,7	2,8	2,5	3,3	2,1
O in Wasserphase [g/h]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Gasförmige Produkte								
Gasmenge Gesamt [g/h]	4,25	8,5	12,7	18,5	22,6	32,43	38,4	59,6
O in Gas über CO, CO ₂ [g/h]	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6	0,9	1,0	1,5
Deoxygenierungsgrad _{Flüssigph. Produkt} [gew%]	11,9	12,0	17,9	25,1	22,5	31,2	42,5	44,1
Deoxygenierungsgrad _{Gas} [gew%]	1,6	5,1	9,0	13,2	16,5	23,4	26,4	39,8

9.6 Fettsäurespektren und chemische Analysen der flüssigen Produkte

Tab. 9-22: Fettsäurespektren der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 verglichen mit dem Einsatzstoff Jatropaöl; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $V_{\text{öf}}=39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$;

Fettsäure	Einsatzstoff Jatropaöl	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Reaktionstemperatur [°C]	---	290	310	330	350	370	390
C14:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
C16:0 [gew%]	14,8	14,4	14,5	14,7	16,6	19,9	26,6
C16:1 [gew%]	0,8	0,8	0,8	0,9	1,1	1,6	2,3
C18:0 [gew%]	7,3	7,0	7,0	7,2	8,2	10,1	13,6
C18:1 [gew%]	43,8	43,9	44,2	44,9	49,0	52,2	49,5
C18:1 trans [gew%]	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5
C18:2 [gew%]	32,3	33,0	32,4	30,7	22,6	12,1	4,7
C18:2 trans [gew%]	0,5	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,3
C18:3 [gew%]	0,2	0,1	0,1	0,2	0,8	0,6	0,1
C18:3 trans [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C20:0 [gew%]	0,1	0,2	0,2	0,2	1,4	0,9	0,1
C20:1 [gew%]	0,1	0,2	0,4	0,9	0,1	1,8	0,1
C22:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C22:1 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C24:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gesättigter Anteil [gew%]	22,5	21,9	22	22,4	26,5	31,2	40,7
Ungesättigter Anteil [gew%]	78,1	78,4	78,3	78,1	74	69,2	57,7
Summe [gew%]	100,6	100,3	100,3	100,5	100,5	100,4	98,4

Tab. 9-23: Fettsäurespektren der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 verglichen mit dem Einsatzstoff Jatropaöl; $H_2 = 10 \text{ NI/h}$; $V_{\text{öl}}=39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Fettsäure	Einsatzstoff Jatropaöl	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Reaktionstemperatur [°C]		390	370	350
C14:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1
C16:0 [gew%]	14,8	26	18,8	15,9
C16:1 [gew%]	0,8	1,9	1,3	1,1
C18:0 [gew%]	7,3	13,8	9,5	7,8
C18:1 [gew%]	43,8	51,1	49	46,6
C18:1 trans [gew%]	0,2		0,2	0,7
C18:2 [gew%]	32,3	4,8	16,8	25
C18:2 trans [gew%]	0,5	0,5	0,4	0,2
C18:3 [gew%]	0,2	0,3	1	0,7
C18:3 trans [gew%]	0,1	0	0	0
C20:0 [gew%]	0,1	0,6	1,6	1,4
C20:1 [gew%]	0,1	0,8	0,6	0,3
C22:0 [gew%]	0,1	0	0,1	0,1
C22:1 [gew%]	0,1	0	0	0
C24:0 [gew%]	0,1	0	0,1	0,1
Gesättigter Anteil [gew%]	22,5	40,5	30,2	25,4
Ungesättigter Anteil [gew%]	78,1	59,4	69,3	74,6
Summe [gew%]	100,6	99,9	99,5	100

Tab. 9-24: Fettsäurespektren der Versuche HL 4.1 bis HL 4.8 verglichen mit dem Einsatzstoff Jatropaöl; $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $V_{\text{Öl}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Fettsäure	Einsatzstoff Jatropa- öl	HL 4.5	HL 4.4	HL 4.1	HL 4.2	HL 4.3	HL 4.6	HL 4.7	HL 4.8
Reaktionstemperatur [°C]		370	390	400	410	420	430	440	450
C14:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,2		0,4		0,8	
C16:0 [gew%]	14,8	23	27	30,5		35,5		33	
C16:1 [gew%]	0,8	1	1	1,6		2,1		1,6	
C18:0 [gew%]	7,3	11,7	14,4	16,8		20		18,9	
C18:1 [gew%]	43,8	56,4	50,8	41,8		29,6		21,9	
C18:1 trans [gew%]	0,2	0	0	0		0		0	
C18:2 [gew%]	32,3	5	2	1,1		1,4		4,6	
C18:2 trans [gew%]	0,5	0,0		0,0		0,0		0,0	
C18:3 [gew%]	0,2	0,2	0,4	0,2		0,2		0,2	
C18:3 trans [gew%]	0,1	0,2	0,0	0,0		0,0		0,0	
C18:4 [gew%]									
C20:0 [gew%]	0,1	0,6	0,7	1		0,7		0,6	
C20:1 [gew%]	0,1	1,1	0,7	2		0,8		0,1	
C22:0 [gew%]	0,1	0,1	0,1	0,1				0,1	
C22:1 [gew%]	0,1							0,1	
C24:0 [gew%]	0,1	0,2	0,4	0,4				0,2	
Gesättigter Anteil [gew%]	22,5	35,7	42,7	49		56,8		53,6	
Ungesättigter Anteil [gew%]	78,1	63,9	54,9	46,7		34,1		28,5	
Summe [gew%]	100,6	99,6	97,6	95,7		90,9		82,1	

Tab. 9-25: Physikalische Eigenschaften der Flüssigprodukte der Versuche HL 2.1 bis HL 2.6 verglichen mit dem Einsatzstoff Jatrophäöl; $H_2 = 20 \text{ NI/h}$; $V_{\text{öl}}=39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Analyse	Einsatzst. Jatrophäöl	HL 2.1	HL 2.2	HL 2.3	HL 2.4	HL 2.5	HL 2.6
Reaktionstemperatur [°C]	---	290	310	330	350	370	390
Säurezahl [mg KOH/g]	25,7	21,6	21,4	23,1	29,8	53,8	92,9
Iodzahl [g Iod/100g]	96	95	96	95	92	84	80
Dichte bei 15°C [g/cm³]	0,9198	0,9193	0,919	0,919	0,9198	0,9185	0,9152
Tri-Glyceride [gew%]	77,4	74,5	76,6	72,6	68,3	<0,1	<0,1
Di-Glyceride [gew%]	9,5	4,3	3,2	3,9	<0,1	<0,1	<0,1
Monoglyceride [gew%]	1	4,3	3,2	2,6	<0,1	<0,1	<0,1

Tab. 9-26: Physikalische Eigenschaften der Versuche HL 3.1 bis HL 3.3 verglichen mit dem Einsatzstoff Jatrophäöl; $H_{2,\text{ein}} = 10 \text{ NI/h}$; $V_{\text{öl}}=39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

*Messung nicht möglich

Analyse	Einsatzstoff Jatrophäöl	HL 3.1	HL 3.2	HL 3.3
Reaktionstemperatur [°C]		390	370	350
Säurezahl [mg KOH/h]	25,7	95,85	57,49	36,33
Iodzahl [g Iod/100g]	96	79	80	92
Dichte bei 15°C [g/cm³]	0,9198	Probe zu dreckig	0,9208	0,9196
Triglyceride [gew%]	77,4	*	<0,1	69,2
Diglyceride [gew%]	9,5	<0,1	<0,1	<0,1
Monoglyceride [gew%]	1	<0,1	<0,1	<0,1

9.7 IR Spektren der flüssigen Produkte

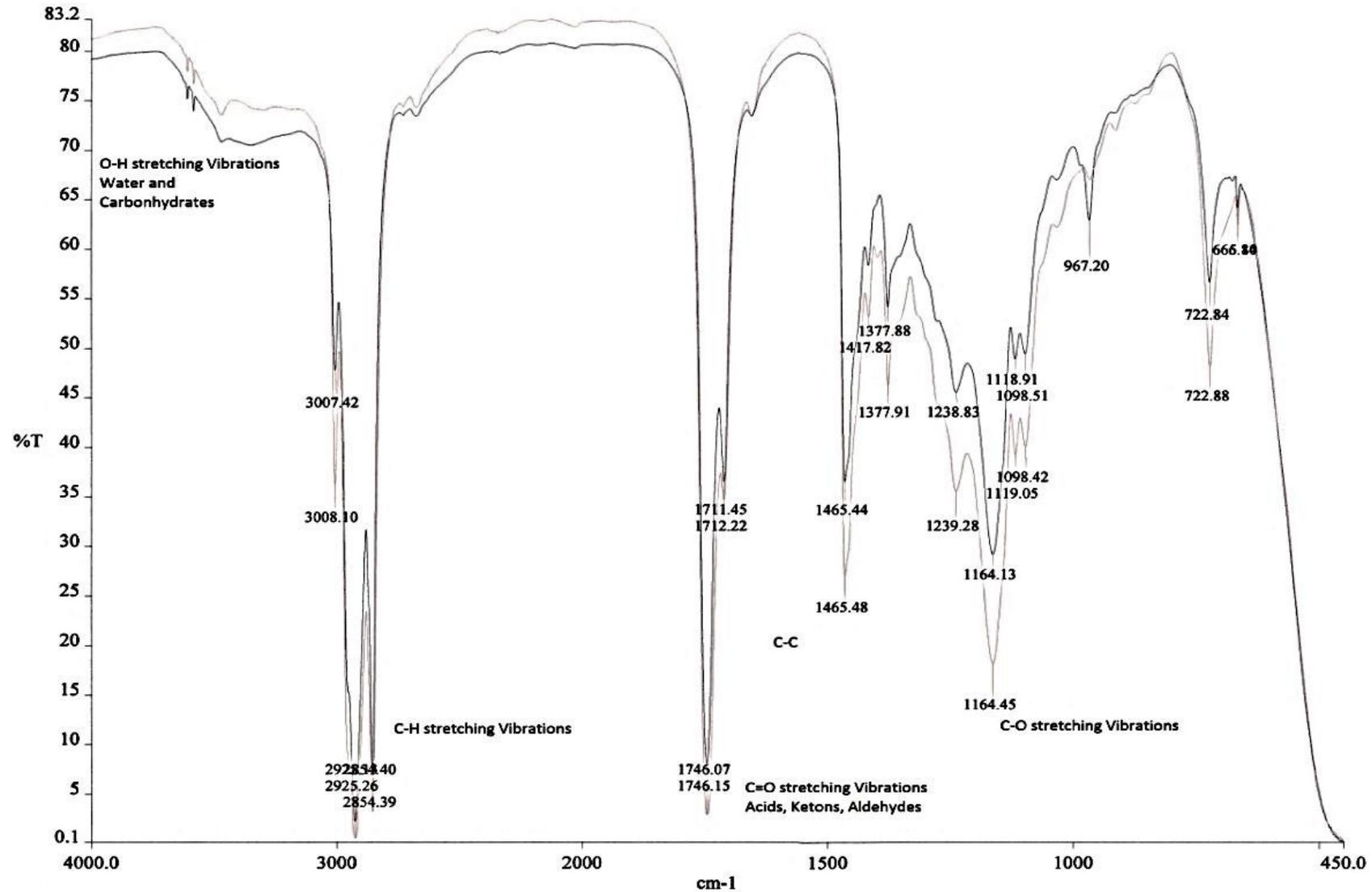


Abb. 9-1: IR-Spektren von Flüssigprodukten von Versuchen HL 2.1 (290°) und HL 2.4 (350°C)

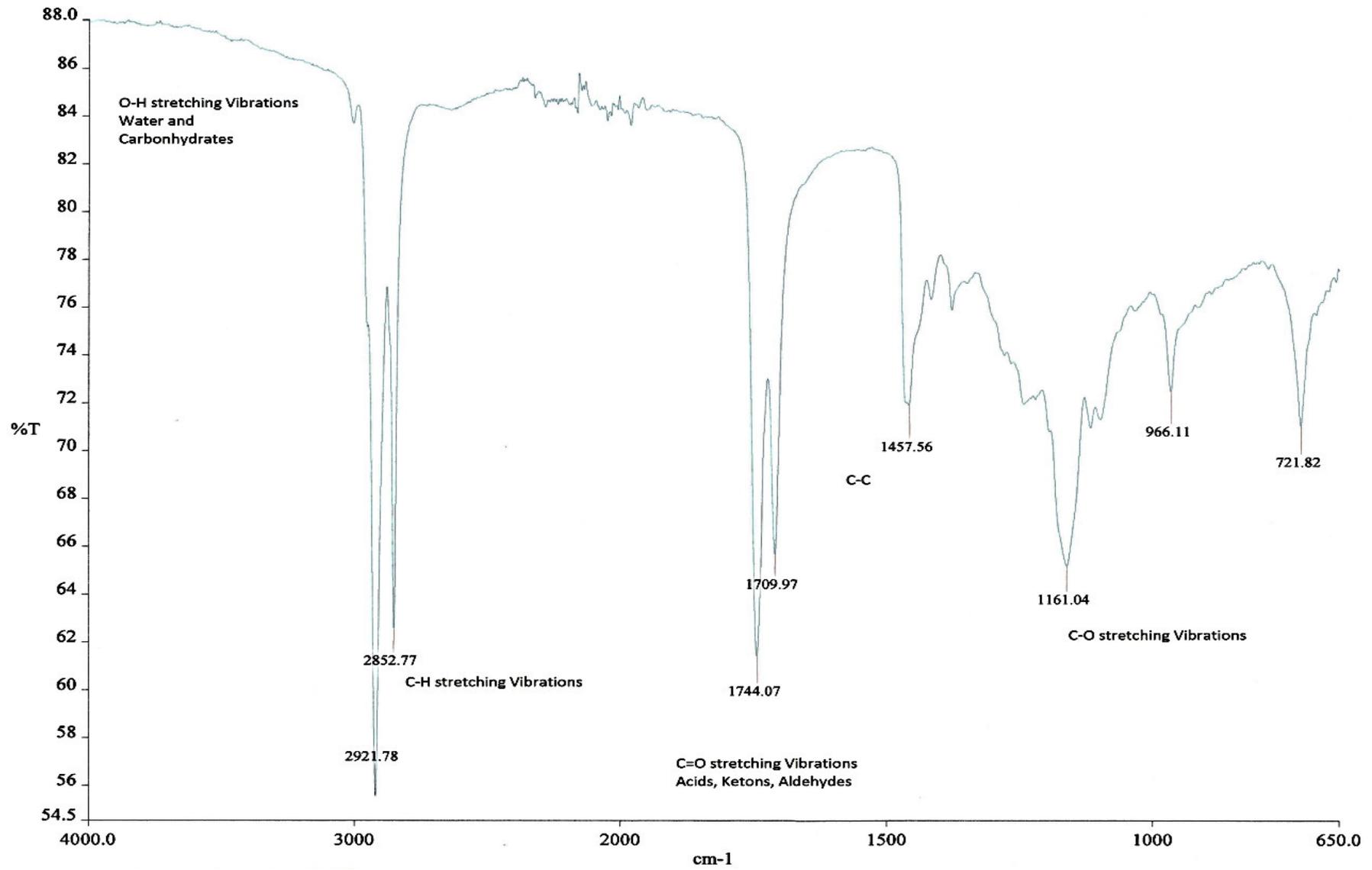


Abb. 9-2: IR-Spektrum des Versuches HL 2.5 (370°C)

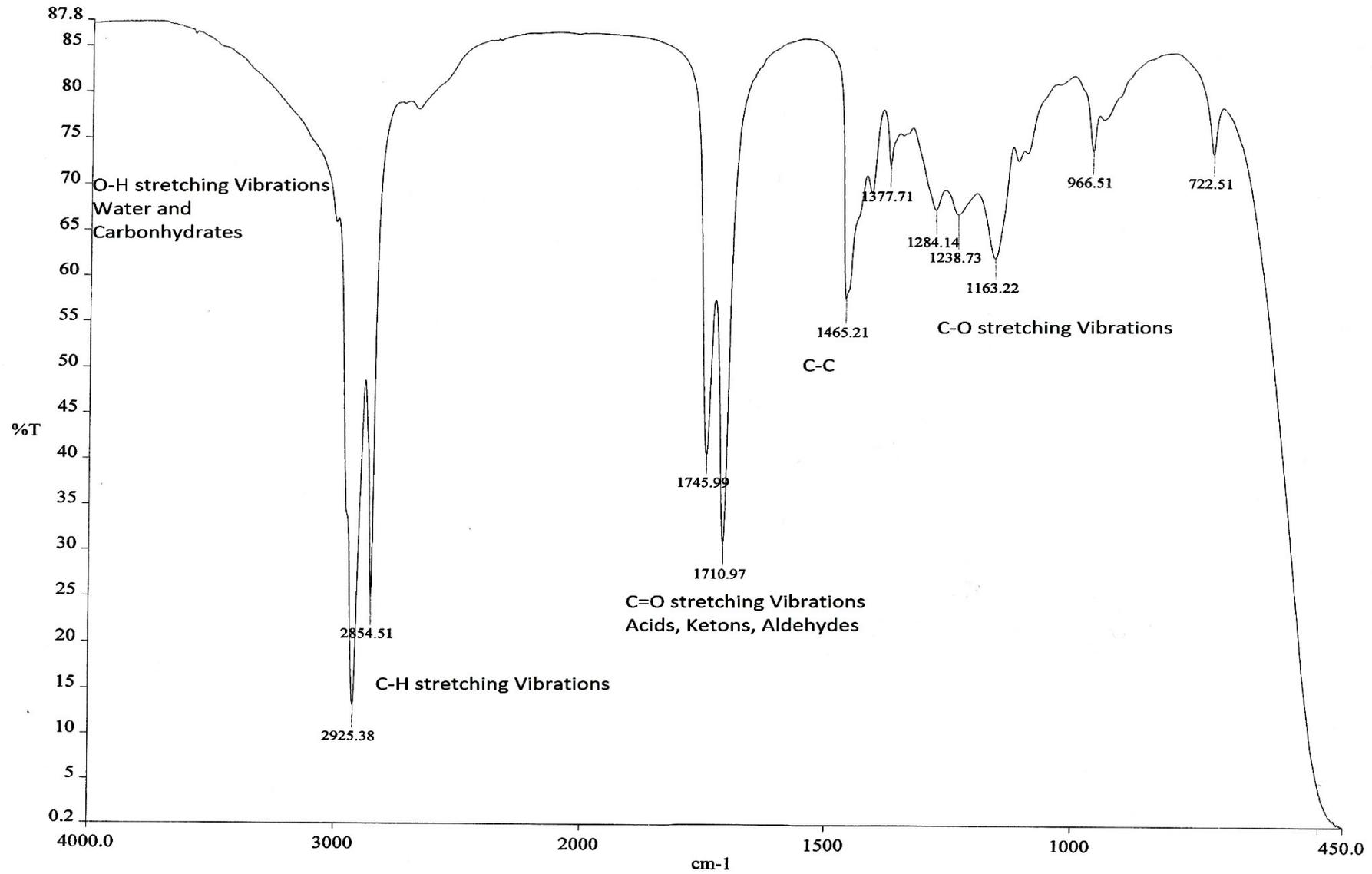


Abb. 9-3: IR-Spektrum des Versuches HL 4.4 (390°C)

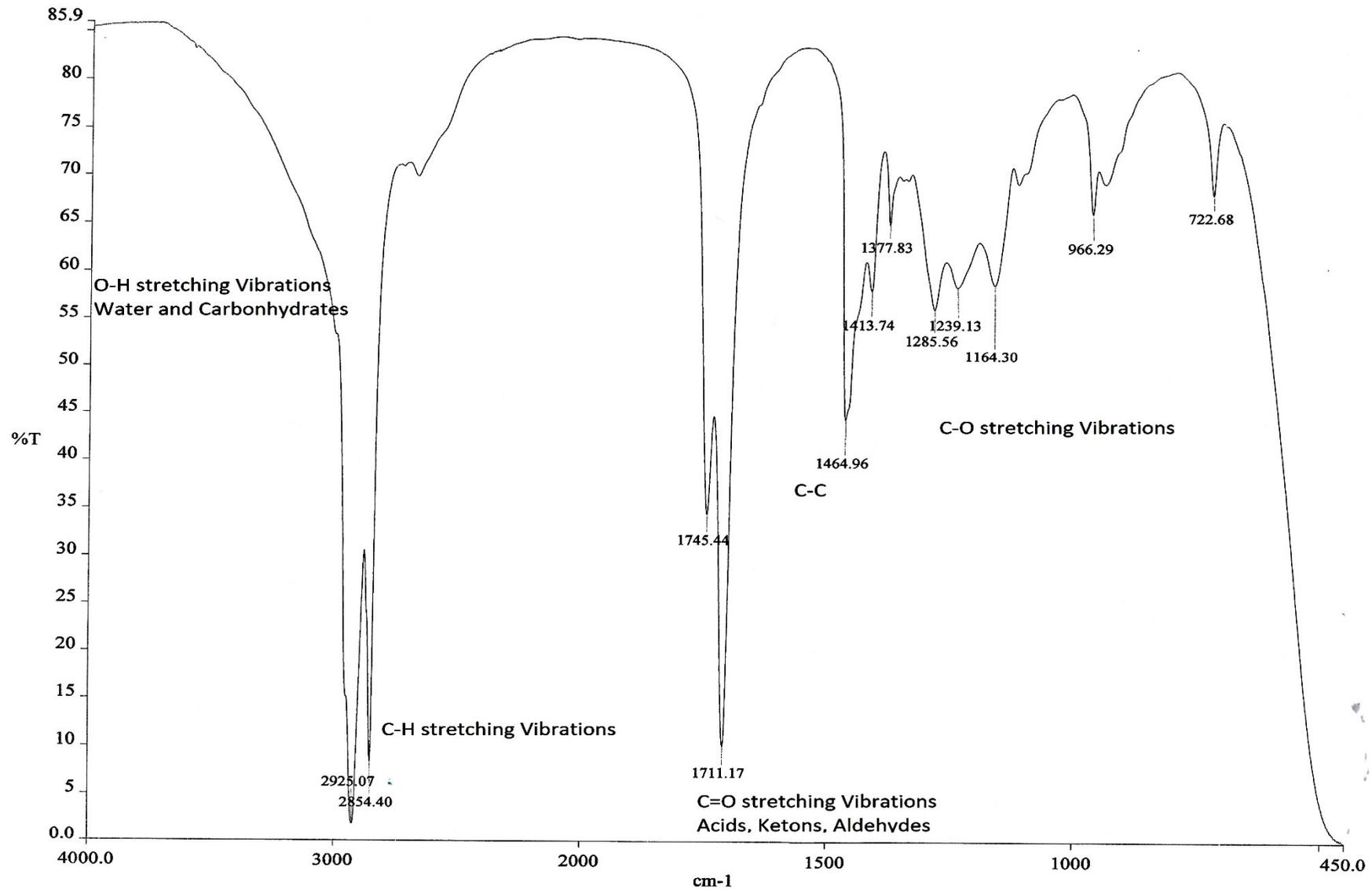


Abb. 9-4: IR-Spektrum des Versuches HL 4.1 (400°C)

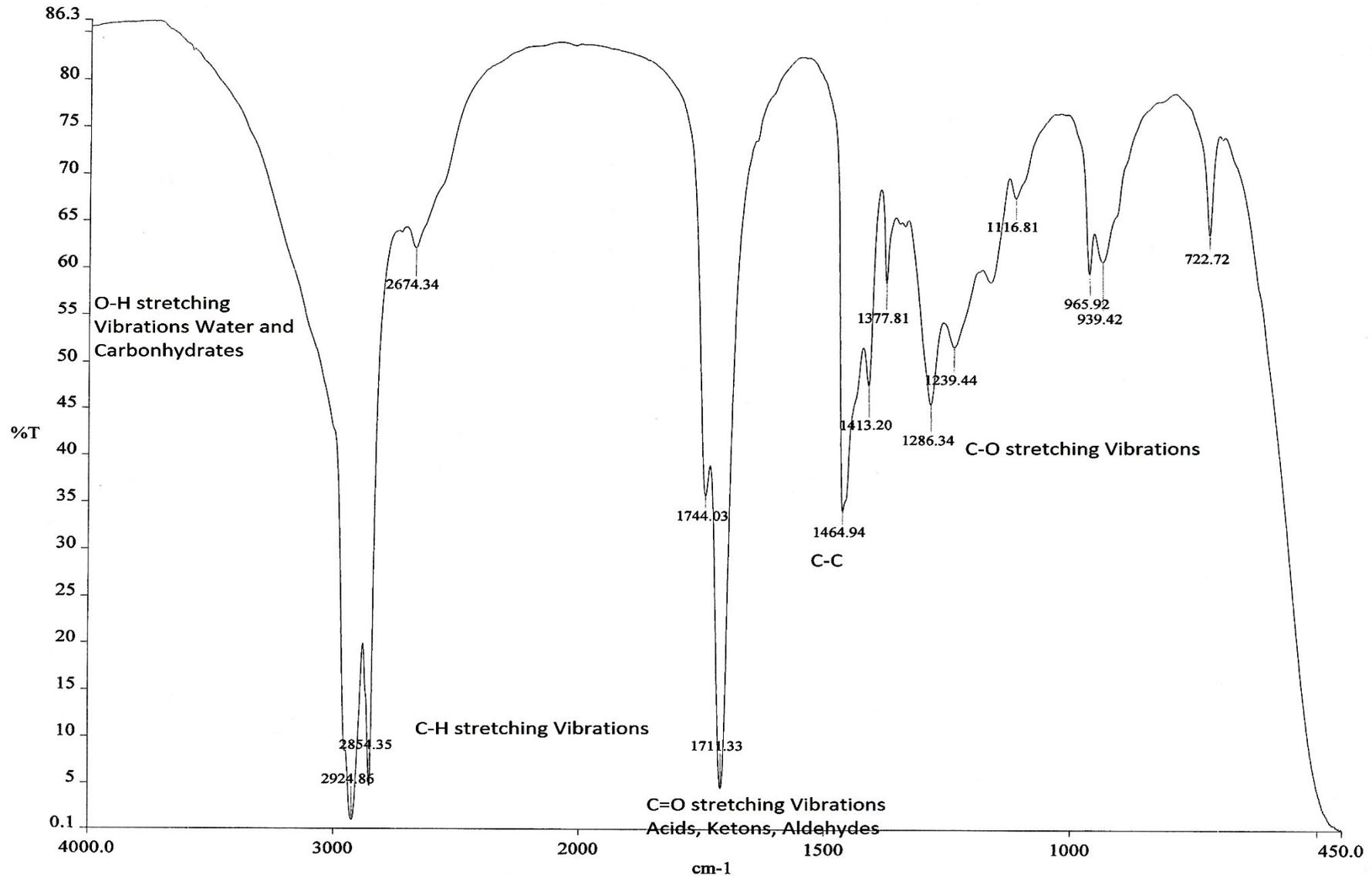


Abb. 9-5: IR-Spektrum des Versuches HL 4.2 (410°C)

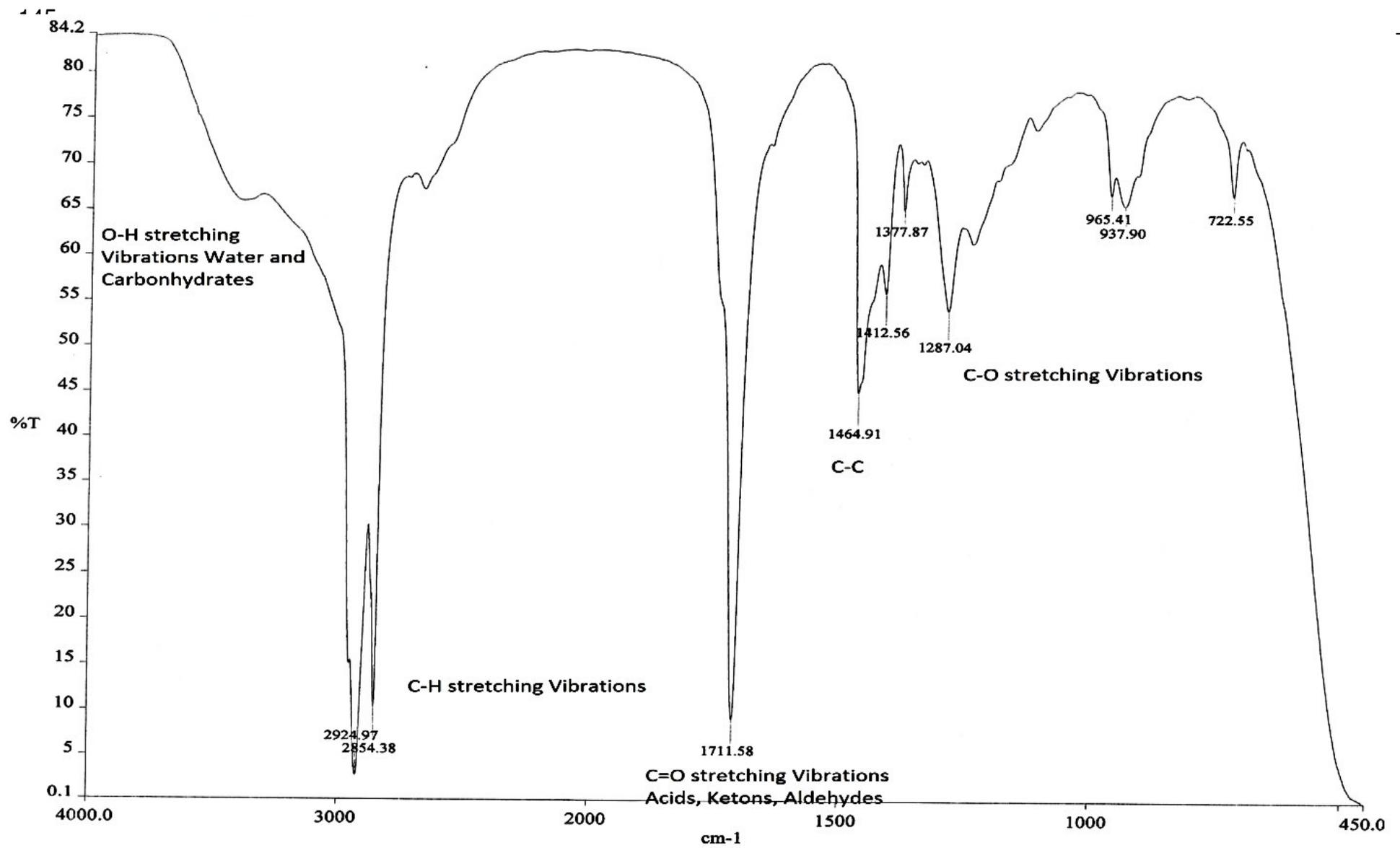


Abb. 9-6: IR-Spektrum des Versuches HL 4.2 (420°C)

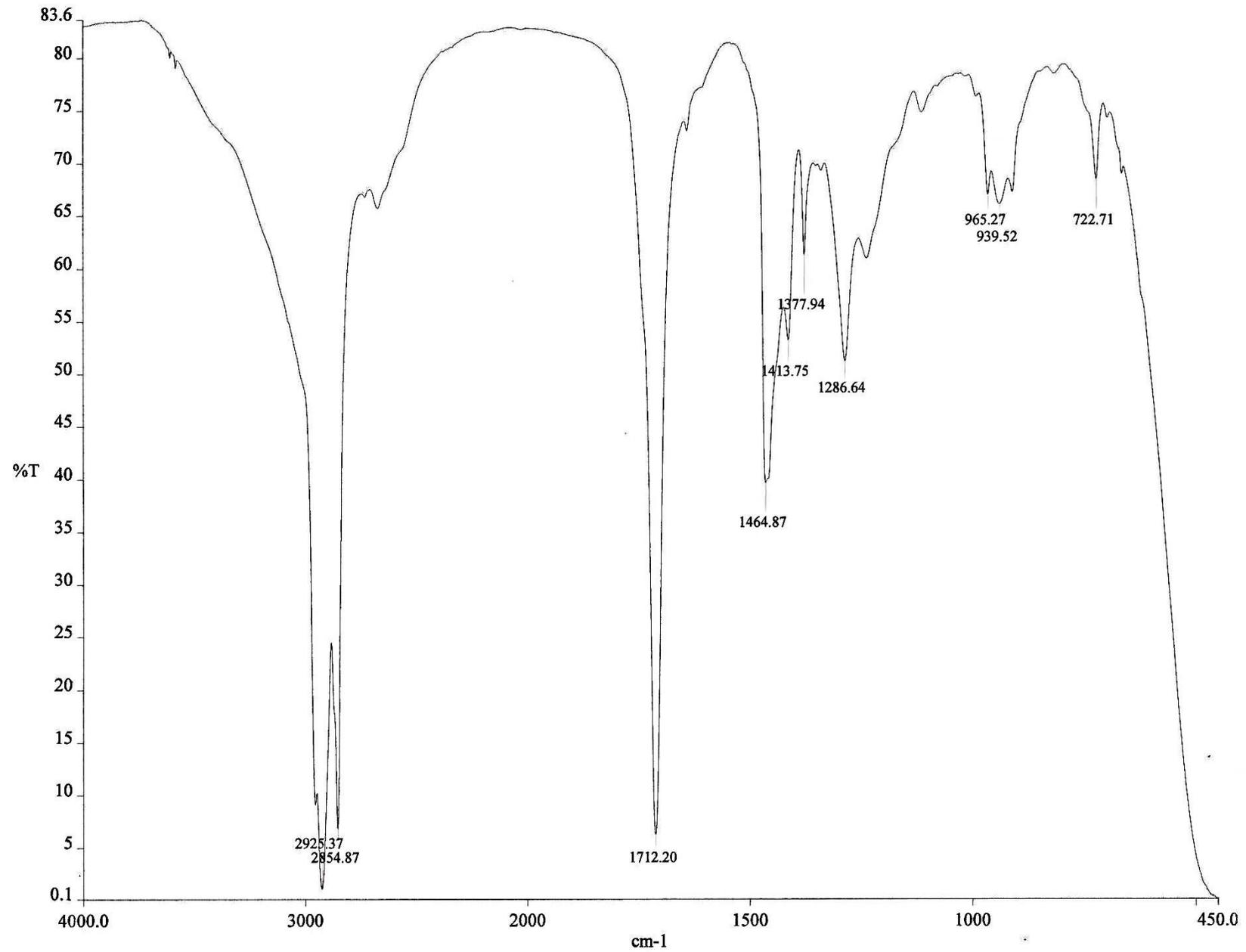


Abb. 9-7: IR-Spektrum des Versuches HL 4. (430°C)

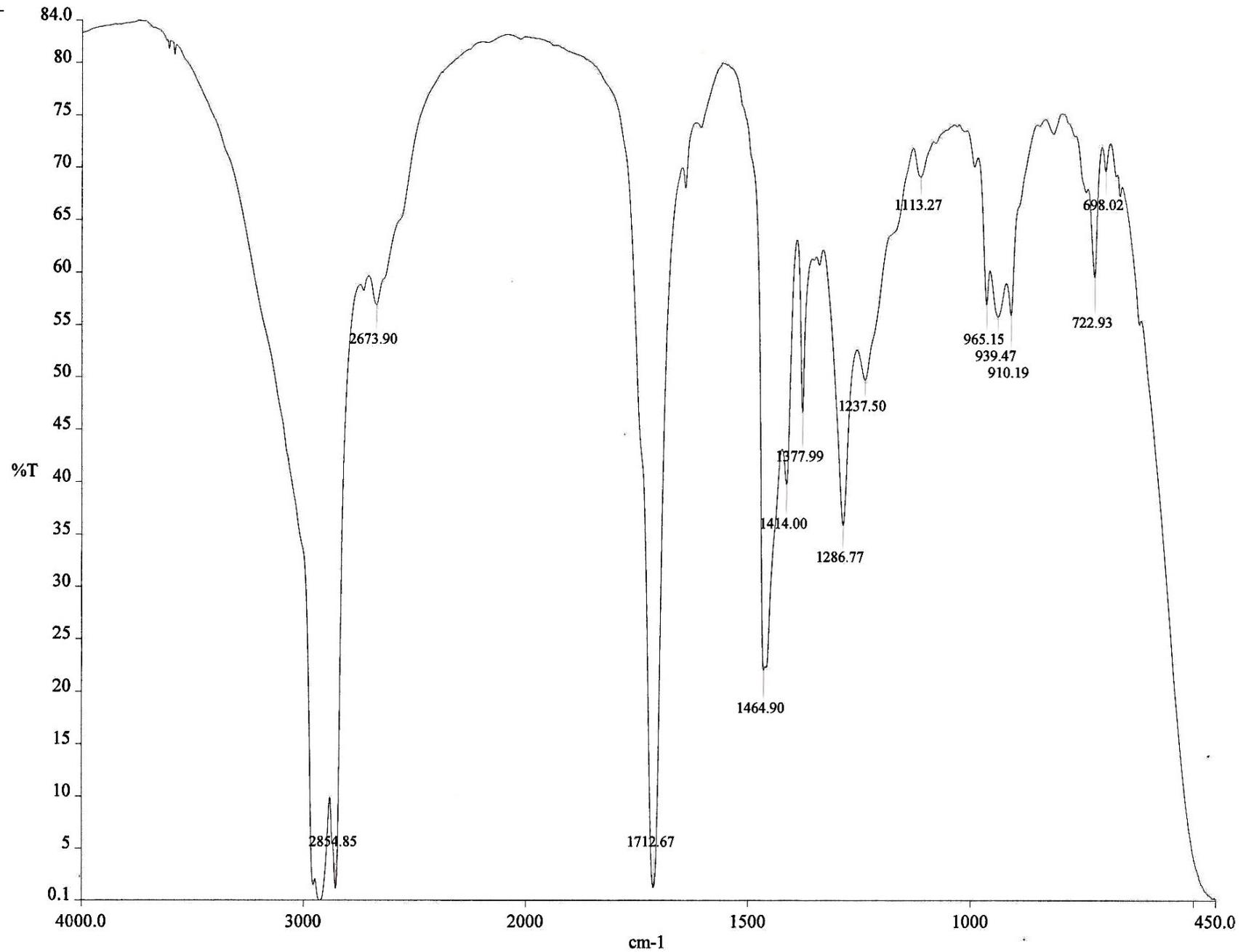


Abb. 9-8: IR-Spektrum des Versuches HL 4.7 (440°C)

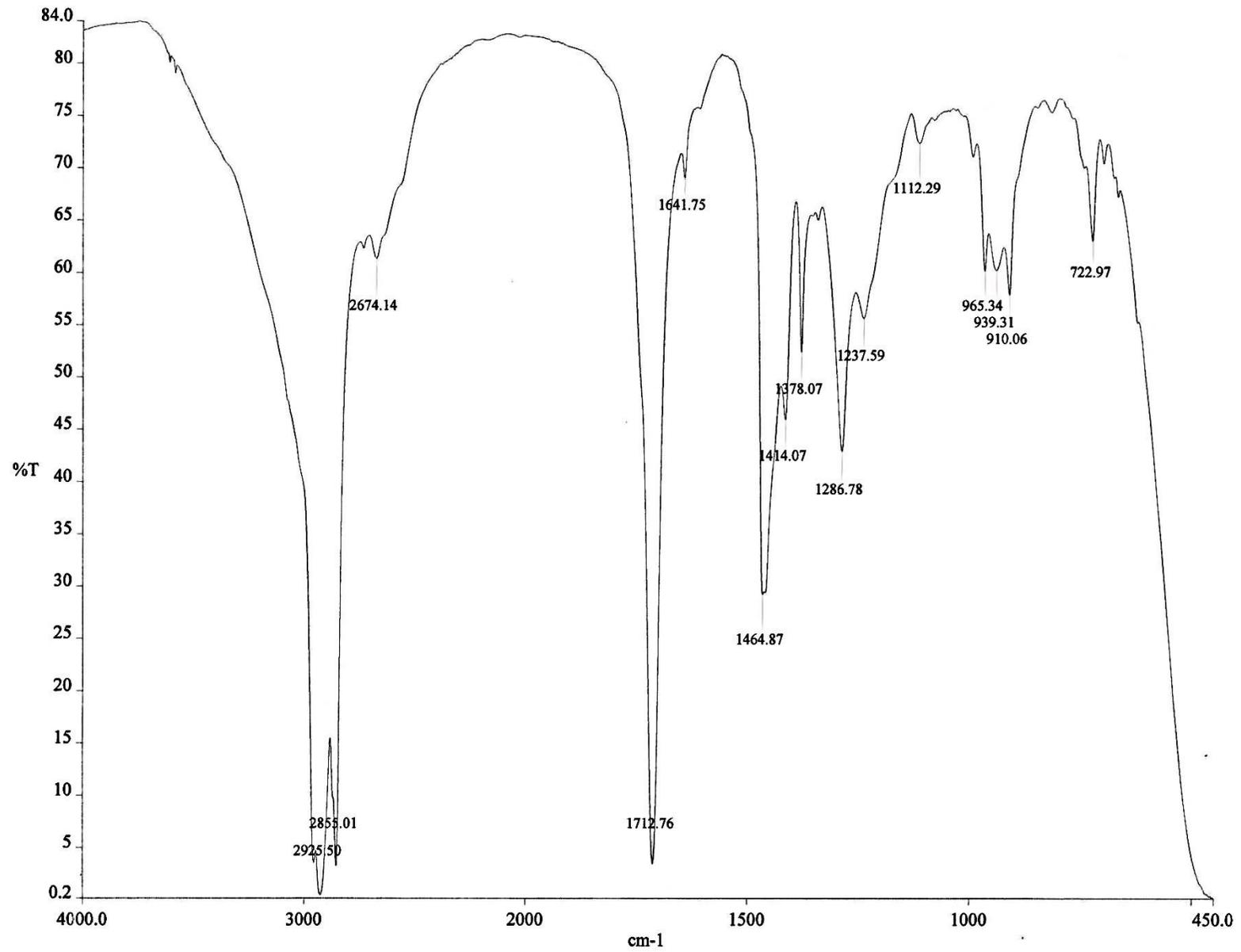


Abb. 9-9: IR-Spektrum des Versuches HL 4.8 (450°C)

9.8 Headspace GC-MS Analysen der flüssigen Produkte

Tab. 9-28: Retentionszeiten mit chemischen Verbindungen

Retentionszeit t_R	Verbindung
1,15-1,16	Luft
1,17	Propan
1,18	Wasser
1,20	Butan
1,22	Buten
1,26	Pentan
1,27	Penten
1,32	2-Penten
1,36	Acrolein
1,38	Propanal
1,43	Hexan
1,49	Hexen
1,50	Propenol
1,62	Methylcyclopentan
1,80	Methylcyclopenten
1,86	Heptan
1,90	1-Hepten
2,03	3-Hepten
2,08	Cyclohexen
2,17	Benzol
2,56	Pentanal
2,74	Octan
2,80	Octen
3,00	x-Octen
3,24	Toluol
3,43	Octadien*
3,70	Hexanal
3,88	Nonan
3,94	1-Nonen
4,41	Xylol
4,57	Überlagerung mehrerer Spektren
4,66	i-Decan
4,73	2-Heptanon
4,76	Xylol
4,84	Heptanal
4,98	Decan
5,97	Undecan
6,87	Dodecan
7,69	Tridecan
	*Genauere Identifizierung nicht möglich

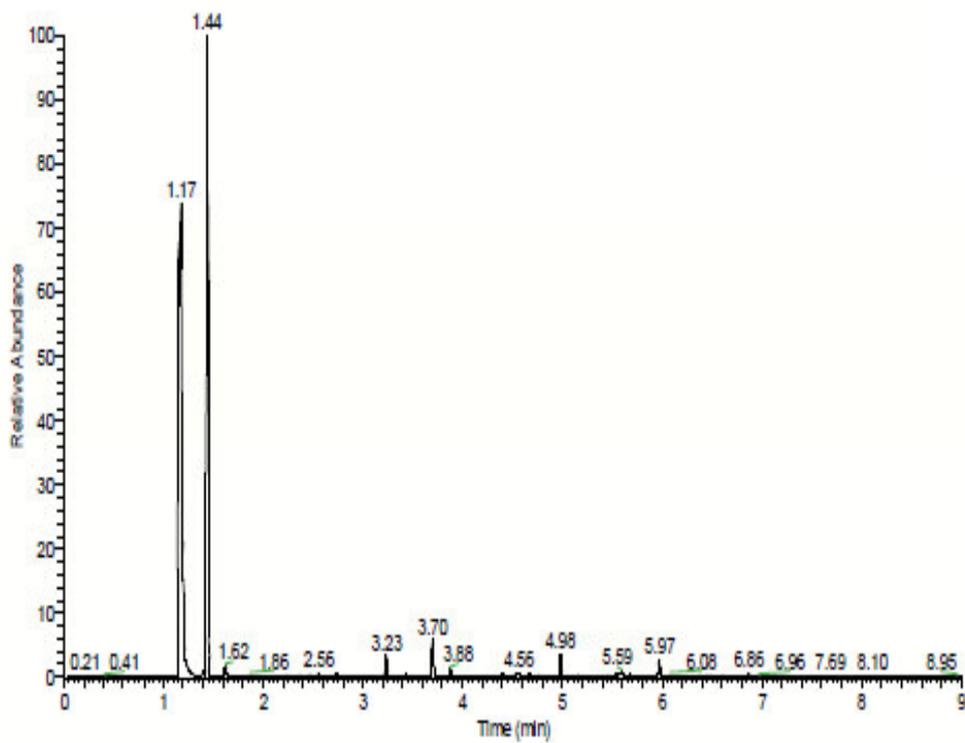


Abb. 9-10: Chromatogramm des Einsatzstoffes Jatropaöl

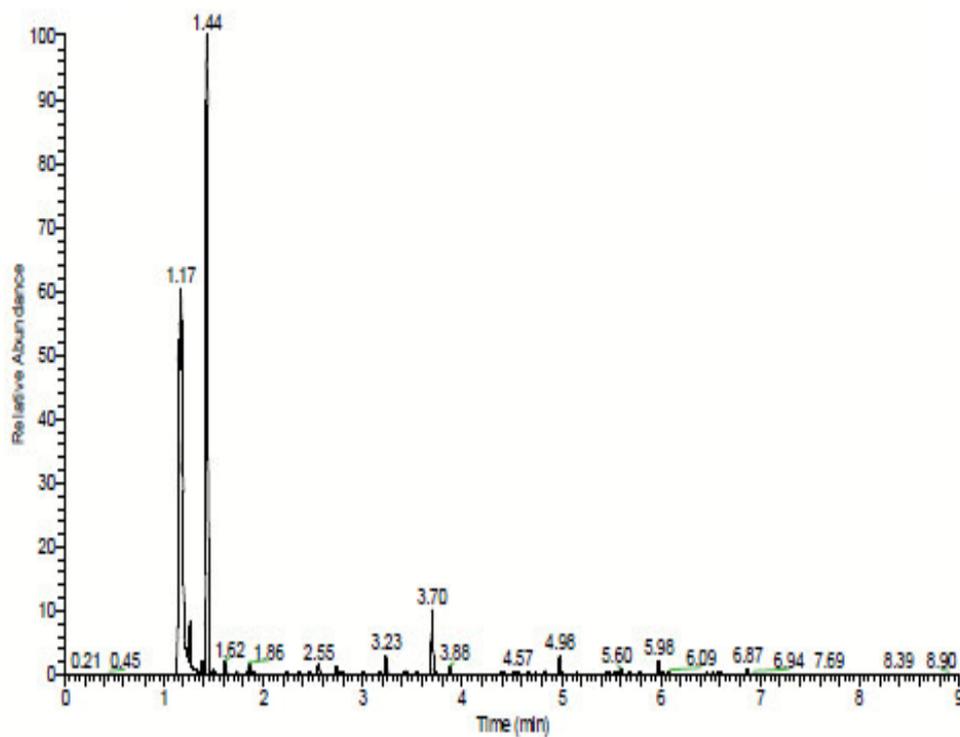


Abb. 9-11: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.1 (290°C); $H_{2, \text{ein}} = 20 \text{ NI/h}$; $\text{Öl}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

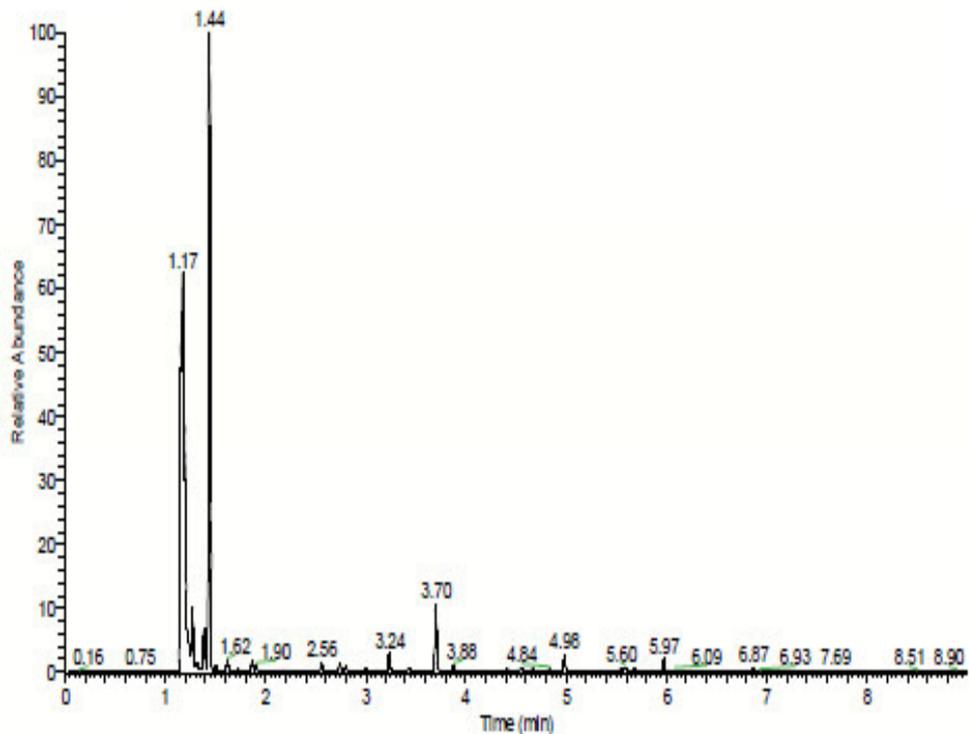


Abb. 9-12: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.1 (310°C); $H_{2,\text{ein}}=20$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

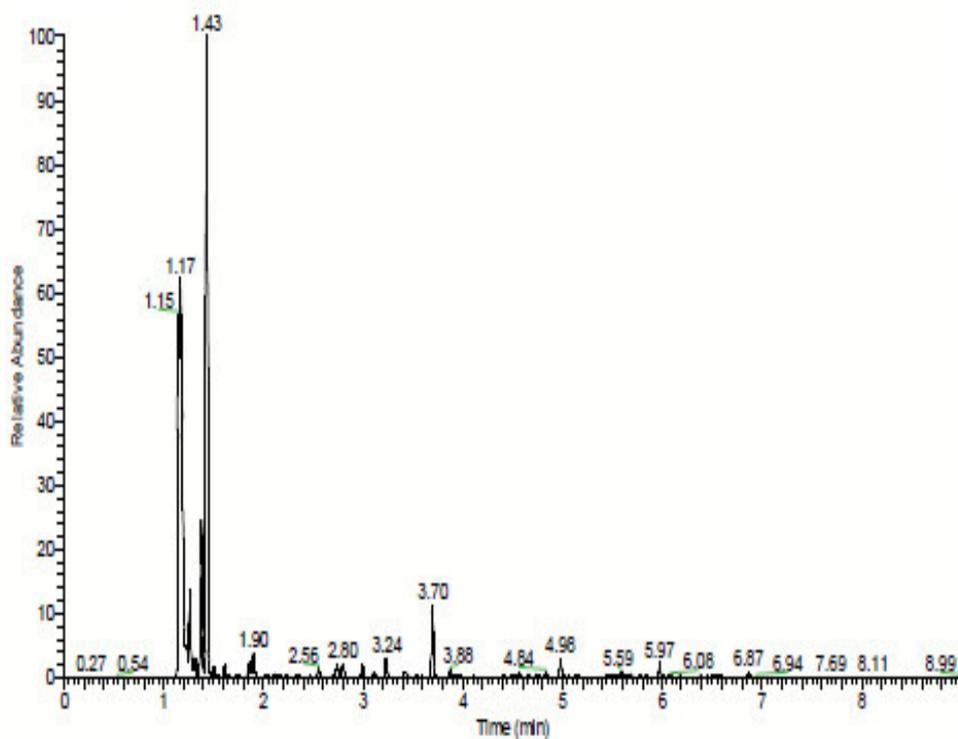


Abb. 9-13: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.1 (330°C); $H_{2,\text{ein}}=20$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

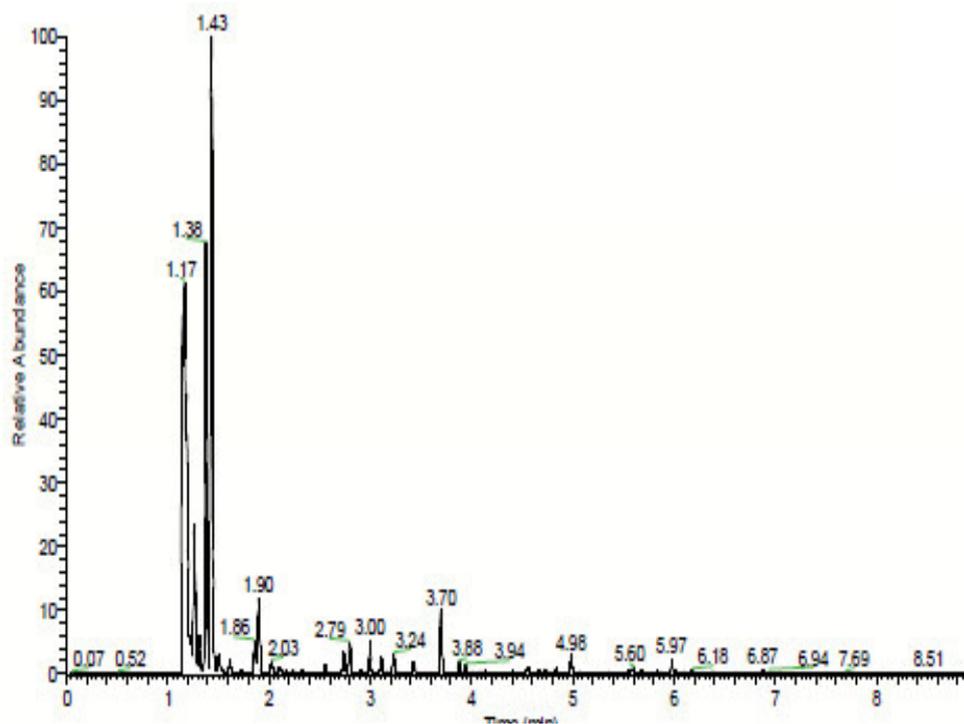


Abb. 9-14: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.1 (350°C); $H_{2,\text{ein}}=20$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

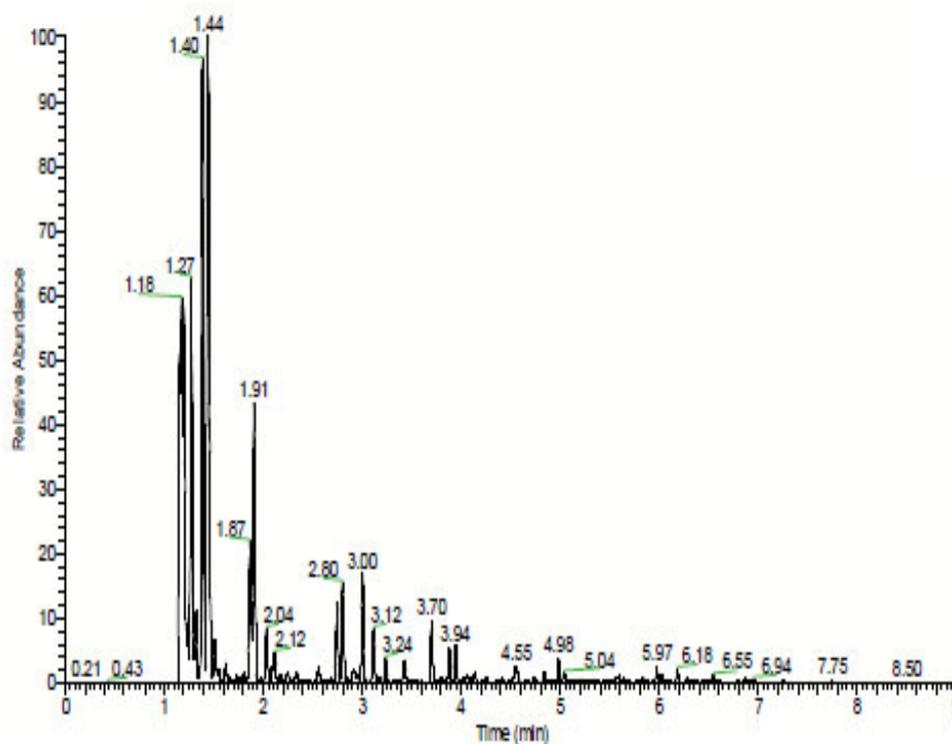


Abb. 9-15: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.5 (370°C); $H_{2,\text{ein}}=20$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

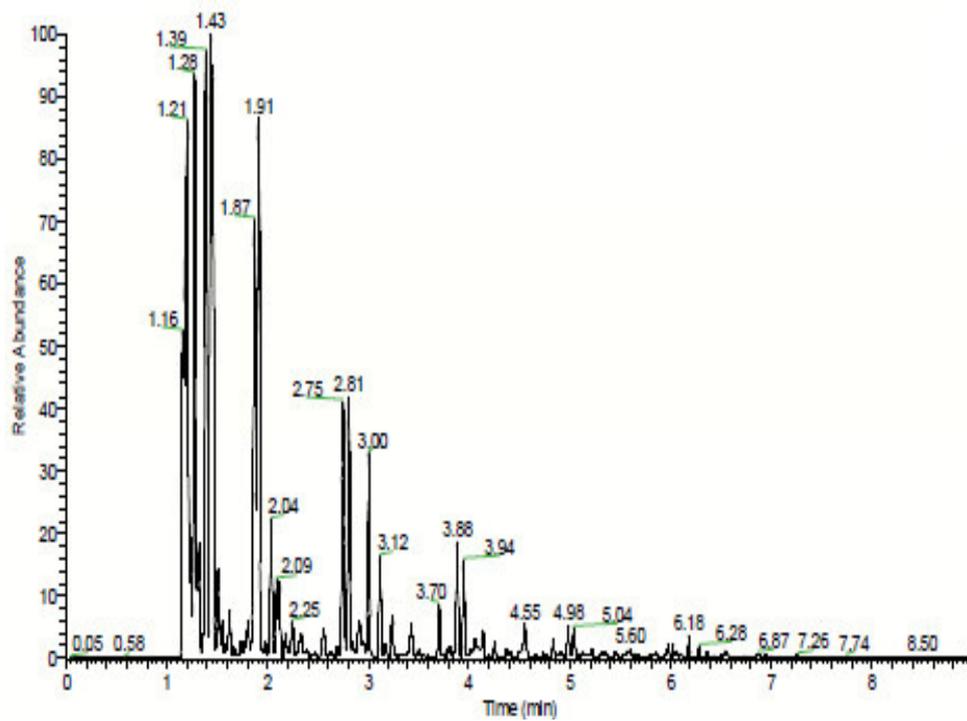


Abb. 9-16: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 2.6 (390°C); $H_{2,\text{ein}}=20$ NI/h;
 $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h; $P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

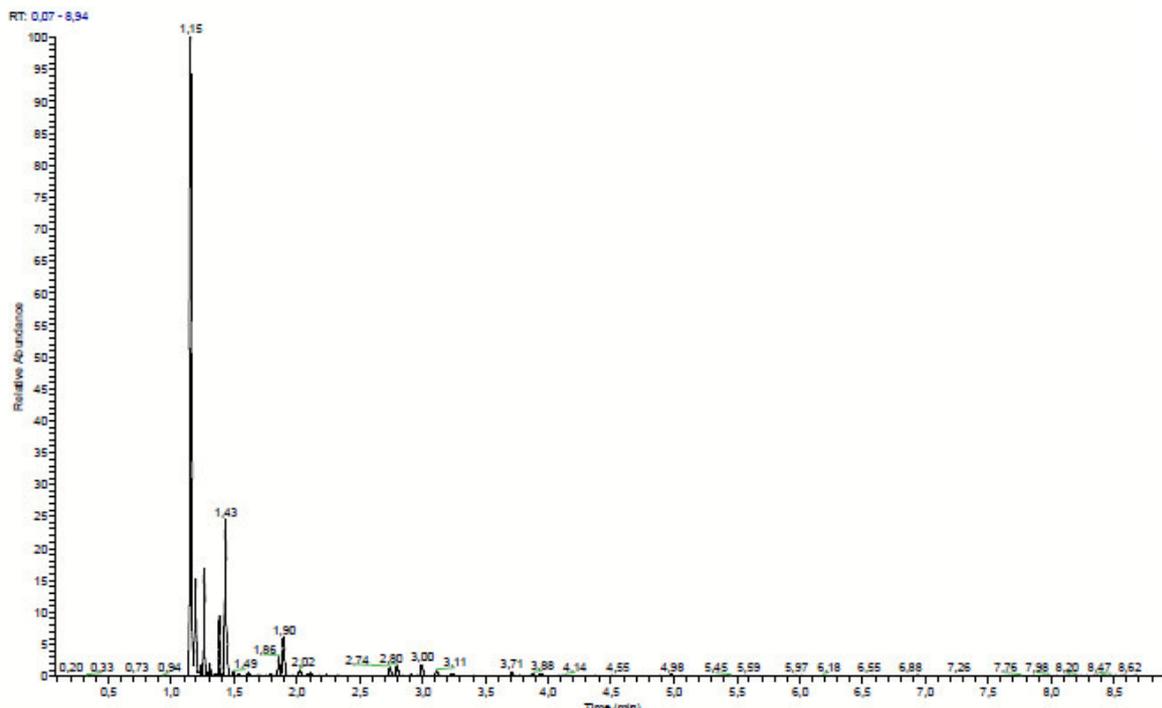


Abb. 9-18: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.5 (370°C); $H_{2,\text{ein}}=1,5$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h;

$P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

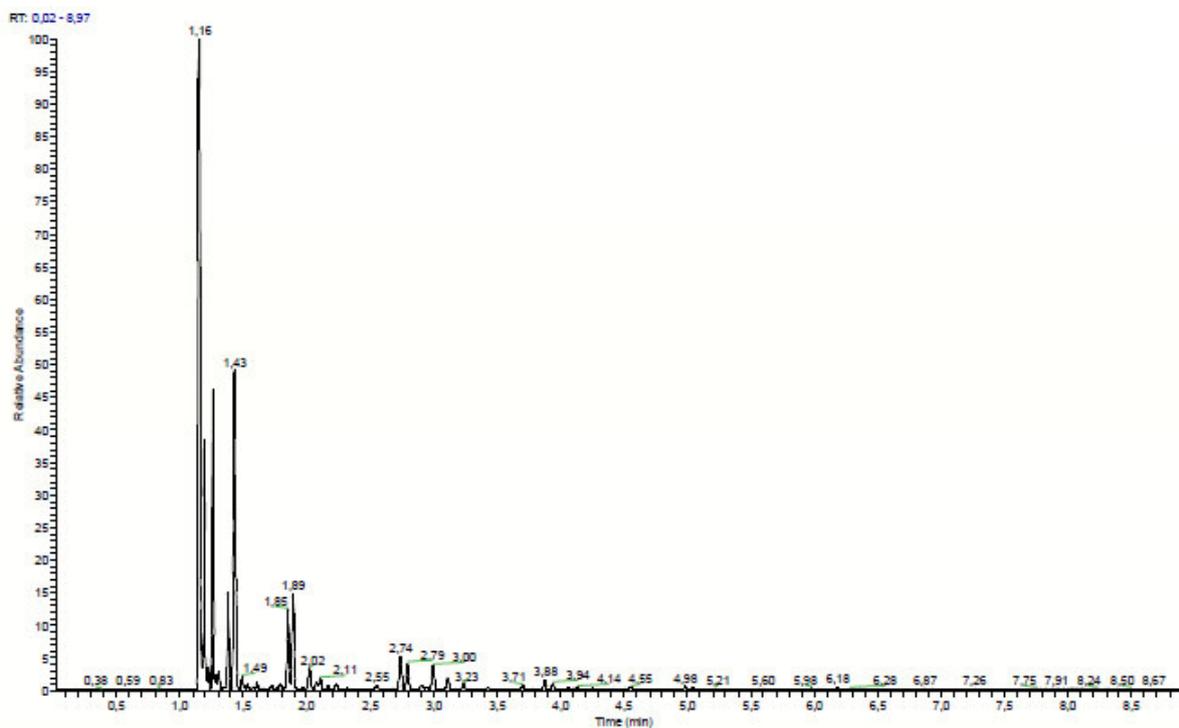


Abb. 9-17: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.4 (390°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5$ NI/h; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39$ ml/h;

$P_{\text{Reaktor}} = 20$ bar

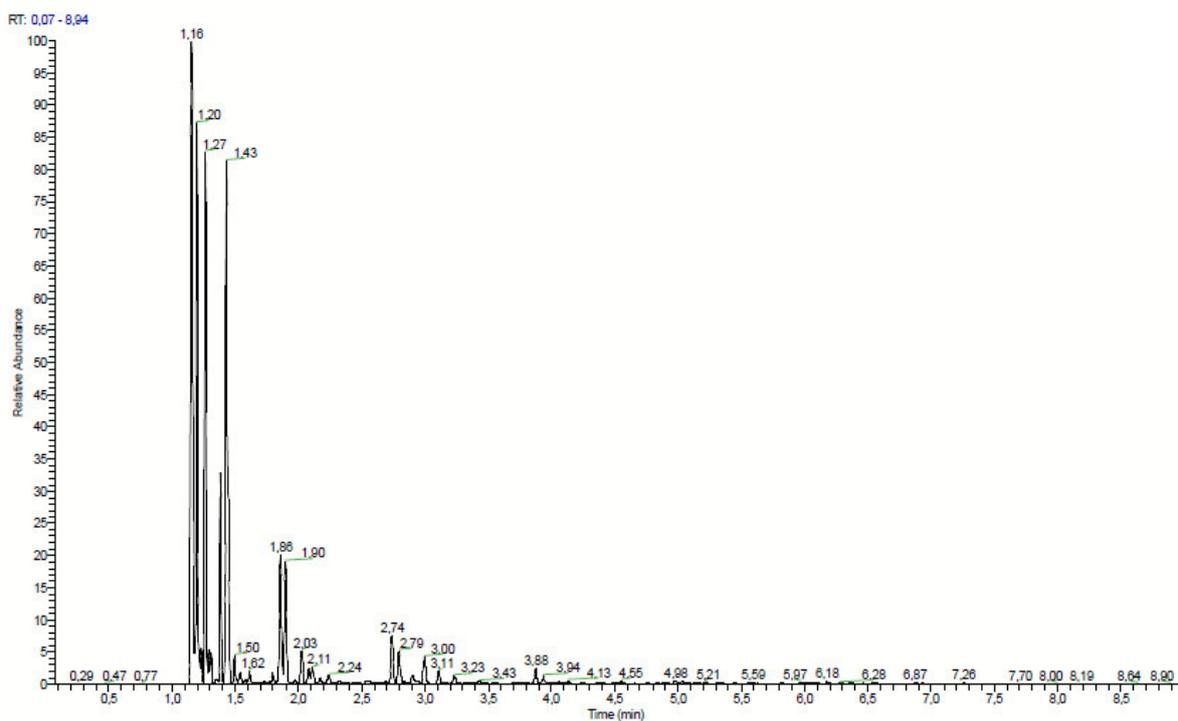


Abb. 9-19: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.1 (400°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

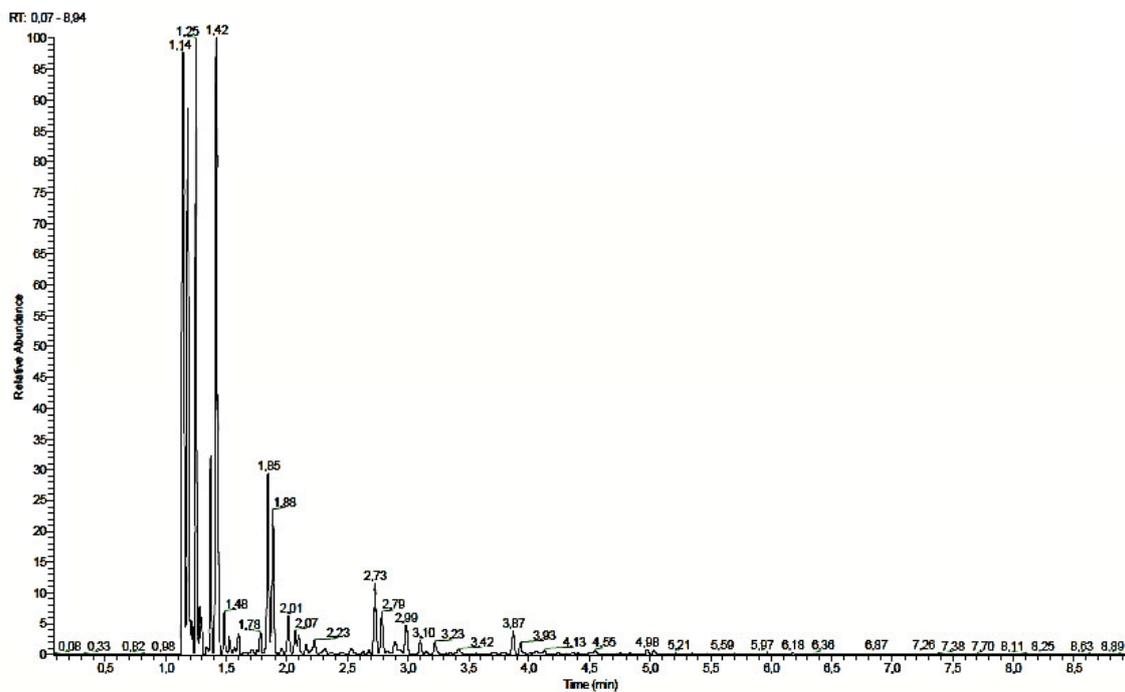


Abb. 9-20: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.2 (410°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

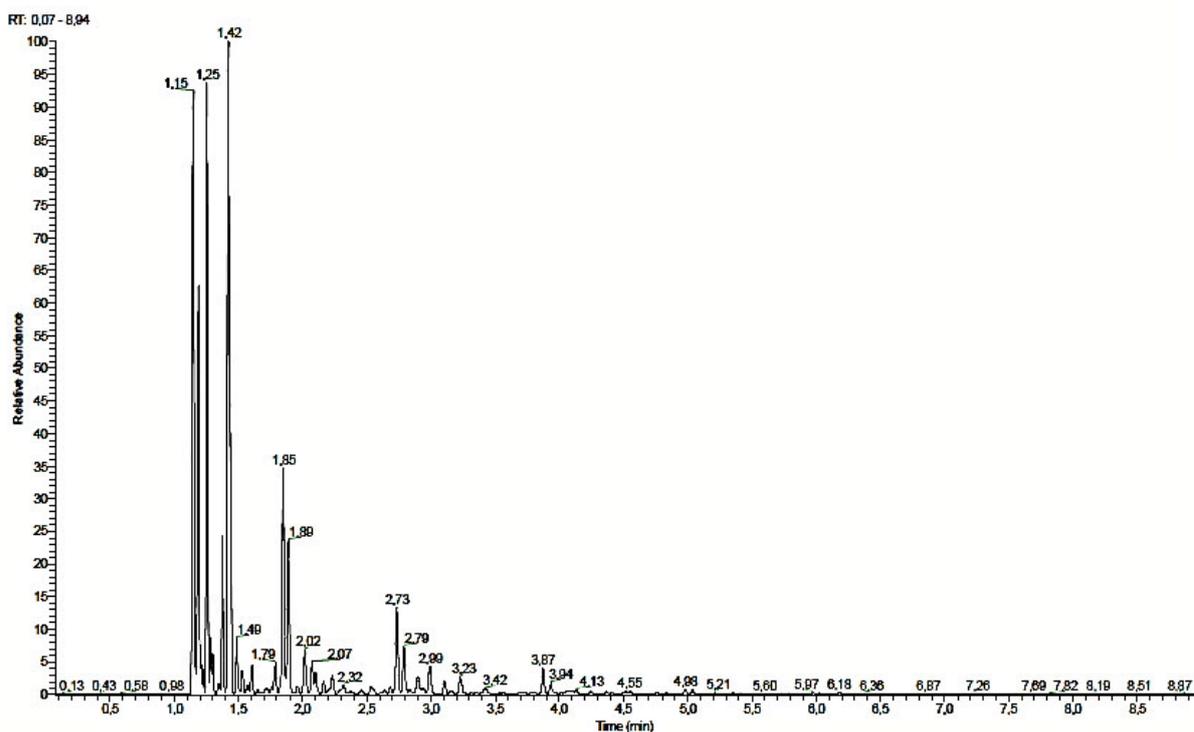


Abb. 9-21: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.3 (420°C); $H_{2, \text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

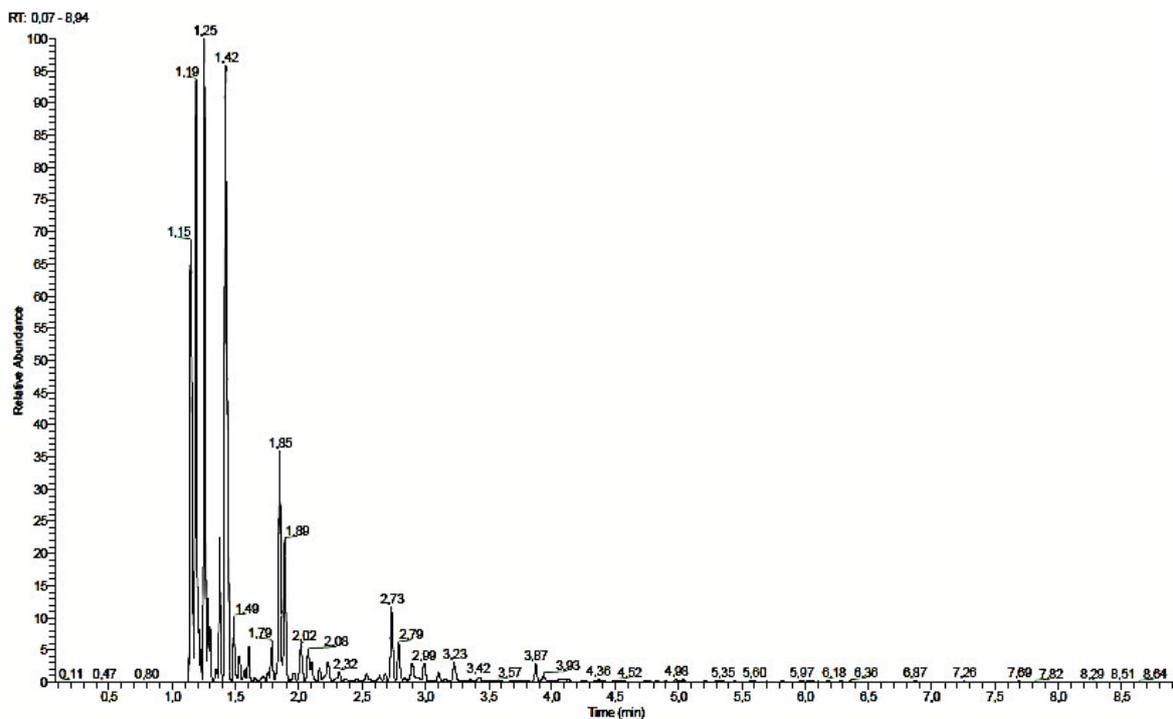


Abb. 9-22: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.6 (430°C); $H_{2, \text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

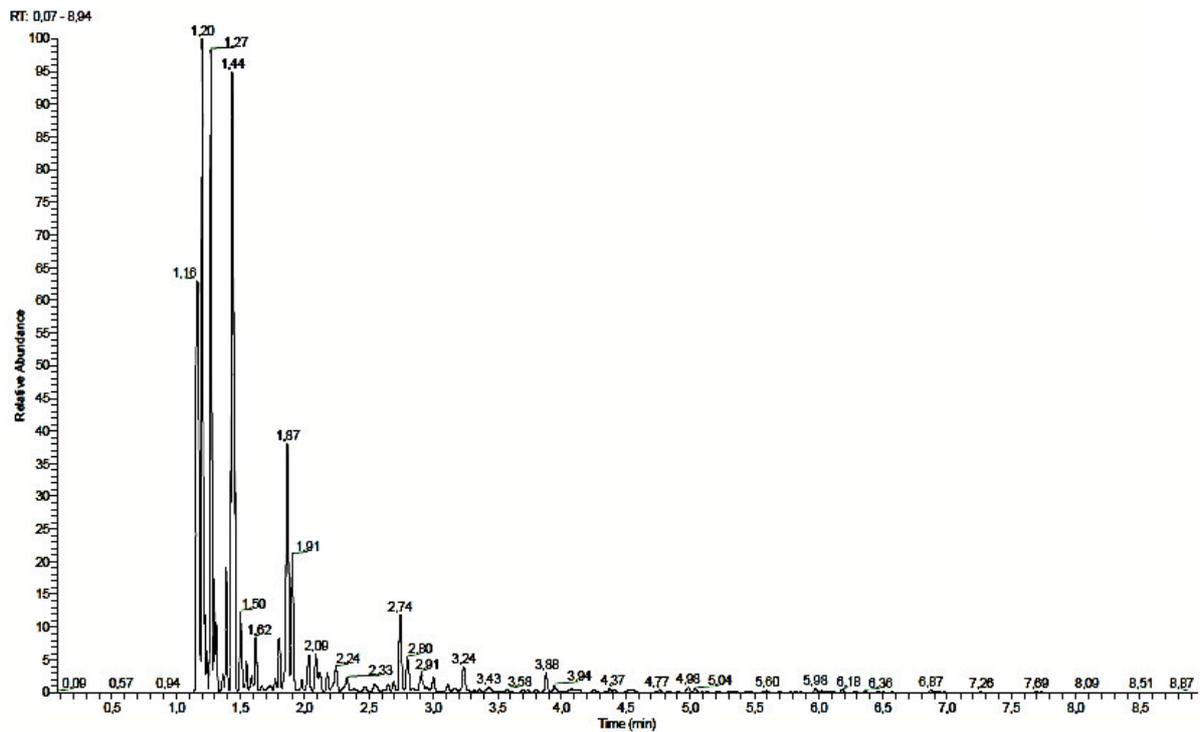


Abb. 9-24: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.7 (440°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

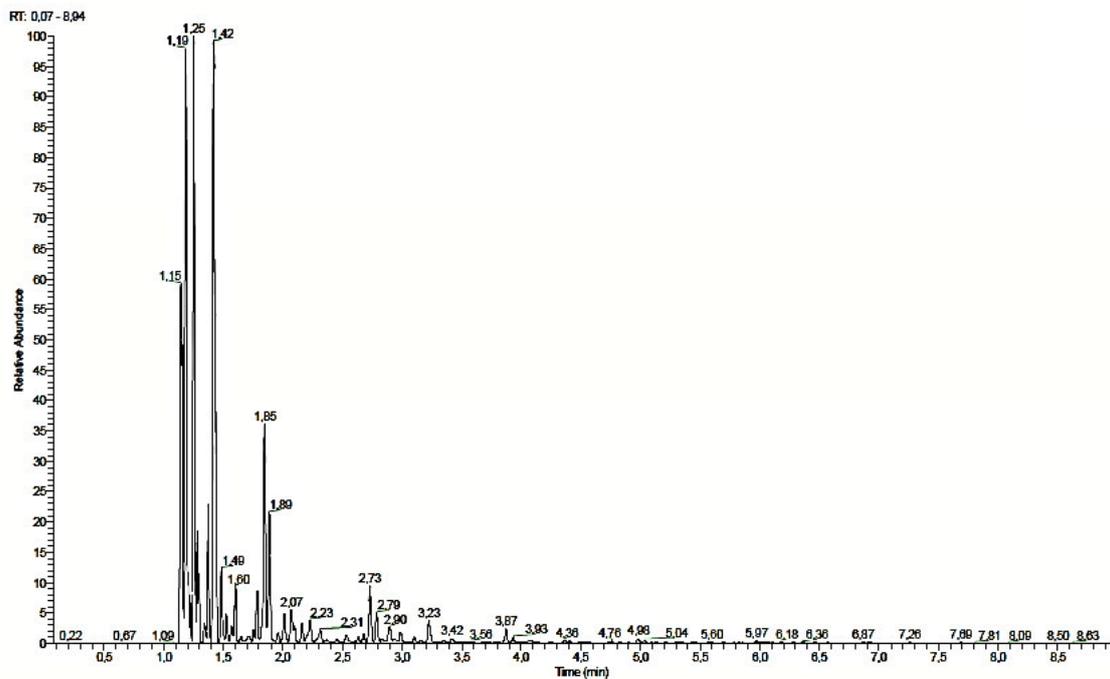


Abb. 9-23: GC-MS Analyse des Flüssigproduktes des Versuches HL 4.7 (450°C); $H_{2,\text{ein}} = 1,5 \text{ NI/h}$; $\dot{O}_{\text{ein}} = 39 \text{ ml/h}$; $P_{\text{Reaktor}} = 20 \text{ bar}$

Tab. 9-29: Verbindungen und integrierte Flächen von Einsatzstoff Jatropaöl

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,15	1,13	1,25	2491967309	84,07	2033968960	81,5
1,26	1,25	1,37	7491257,32	0,25	3363341,68	0,13
1,39	1,37	1,41	2128790,03	0,07	2262779,43	0,09
1,43	1,41	1,51	246048511	8,3	317182070	12,71
1,53	1,53	1,54	26688,362	0	101027,275	0
1,56	1,56	1,57	39057,234	0	104744,879	0
1,61	1,59	1,63	3483642,46	0,12	3489769,24	0,14
1,66	1,66	1,66	21767,571	0	119827,784	0
1,73	1,72	1,73	129496,734	0	201165,259	0,01
1,78	1,78	1,78	20982,999	0	161972,056	0,01
1,8	1,8	1,81	8783,488	0	80498,637	0
1,86	1,85	1,87	375873,591	0,01	482194,772	0,02
1,89	1,89	1,9	15684,455	0	83038,233	0
2,07	2,07	2,07	17175,511	0	113614,165	0
2,23	2,22	2,25	247116,323	0,01	272232,223	0,01
2,36	2,35	2,36	107551,31	0	152876,886	0,01
2,4	2,39	2,4	14080,675	0	92707,702	0
2,47	2,46	2,47	64477,14	0	166180,302	0,01
2,57	2,56	2,59	341190,326	0,01	359665,483	0,01
2,69	2,69	2,7	28416,847	0	112183,455	0
2,74	2,73	2,76	827017,478	0,03	732796,413	0,03
3,23	3,21	3,28	6298217,27	0,21	4317621,09	0,17
3,32	3,31	3,32	15127,364	0	106894,724	0
3,43	3,42	3,46	635269,669	0,02	505340,983	0,02
3,55	3,53	3,56	390047,828	0,01	390969,348	0,02
3,61	3,61	3,61	13637,441	0	121945,078	0
3,64	3,64	3,65	45985,827	0	97390,106	0
3,71	3,69	3,76	7666433,59	0,26	4424099,17	0,18
3,77	3,76	3,81	1139466,16	0,04	636694,034	0,03
3,83	3,81	3,85	522275,718	0,02	326134,544	0,01
3,88	3,85	3,92	2500374,67	0,08	1540586,8	0,06
3,93	3,92	3,94	220440,335	0,01	269956,083	0,01
3,97	3,94	4	669896,912	0,02	432079,644	0,02
4,01	4	4,02	179378,402	0,01	226112,229	0,01
4,06	4,06	4,07	63682,936	0	183585,432	0,01
4,11	4,1	4,11	68434,645	0	194111,183	0,01
4,19	4,19	4,2	35198,03	0	106860,661	0
4,23	4,23	4,24	172715,364	0,01	365004,075	0,01
4,26	4,25	4,27	193276,008	0,01	283630,988	0,01
4,32	4,31	4,32	45821,415	0	139031,329	0,01
4,37	4,37	4,37	14335,578	0	97374,491	0
4,41	4,39	4,43	709745,291	0,02	532849,135	0,02
4,56	4,49	4,58	1615083,52	0,05	601875,436	0,02

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
4,67	4,64	4,69	667416,08	0,02	579431,99	0,02
4,7	4,69	4,7	24866,469	0	130245,041	0,01
4,73	4,73	4,74	22114,607	0	109788,483	0
4,76	4,76	4,76	32036,062	0	94038,38	0
4,99	4,96	5,05	5099651,18	0,17	3368648,42	0,13
5,06	5,05	5,09	310276,866	0,01	212116,756	0,01
5,16	5,15	5,17	123276,135	0	156951,189	0,01
5,2	5,19	5,2	32187,243	0	123258,85	0
5,24	5,24	5,24	12032,238	0	72854,912	0
5,29	5,29	5,3	9511,547	0	66141,905	0
5,34	5,34	5,34	21875,107	0	123805,489	0
5,45	5,44	5,46	69974,576	0	154165,61	0,01
5,48	5,47	5,48	52337,351	0	175883,303	0,01
5,5	5,48	5,51	188343,994	0,01	212765,261	0,01
5,54	5,53	5,56	324572,896	0,01	401878,241	0,02
5,6	5,56	5,62	1474526,56	0,05	850586,619	0,03
5,69	5,67	5,7	379639,374	0,01	390321,743	0,02
5,79	5,78	5,8	204745,739	0,01	294472,654	0,01
5,98	5,96	6	2155291,49	0,07	1812604,13	0,07
6,02	6	6,03	572803,995	0,02	401418,055	0,02
6,09	6,07	6,1	302321,112	0,01	331467,531	0,01
6,15	6,15	6,15	31454,467	0	119315,195	0
6,19	6,18	6,19	24317,972	0	117338,535	0
6,52	6,52	6,52	9269,26	0	59182,055	0
6,58	6,57	6,58	39916,154	0	182526,481	0,01
6,62	6,61	6,62	32735,775	0	108155,265	0
6,88	6,88	6,88	14928,963	0	79235,565	0
6,94	6,94	6,94	22121,273	0	106111,789	0

Tab. 9-30: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.5 (370°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,15	1,13	1,18	2237492982	56,77	1934564756	52,86
1,19	1,18	1,22	247045031	6,27	293416547	8,02
1,23	1,22	1,25	22853801,4	0,58	31543383,7	0,86
1,26	1,25	1,3	243289904	6,17	322268403	8,81
1,31	1,3	1,33	24761462	0,63	33677904	0,92
1,35	1,33	1,36	2916517,05	0,07	2735807,32	0,07
1,38	1,36	1,41	140878227	3,57	181073787	4,95
1,43	1,41	1,48	442946358	11,24	470899543	12,87
1,49	1,48	1,52	9593063,86	0,24	9355018,46	0,26
1,54	1,52	1,56	5133966,97	0,13	4023287,91	0,11
1,61	1,56	1,7	12690934,2	0,32	7574120,03	0,21
1,79	1,76	1,82	4262582,25	0,11	3436774,59	0,09
1,86	1,82	1,87	62154374,8	1,58	57239736,6	1,56
1,9	1,87	1,99	134491313	3,41	115831387	3,17
2,02	1,99	2,05	23272235,8	0,59	18892587,1	0,52
2,08	2,05	2,09	5191957,43	0,13	3921681,92	0,11
2,11	2,09	2,14	12470074,5	0,32	9814472,9	0,27
2,17	2,14	2,19	3790712,62	0,1	2923463,48	0,08
2,23	2,19	2,26	6541565,19	0,17	3573474,33	0,1
2,56	2,52	2,62	6557578,76	0,17	3017520,16	0,08
2,74	2,71	2,77	30842123,1	0,78	23838263,9	0,65
2,8	2,77	2,87	39727561,4	1,01	28395243,2	0,78
2,9	2,87	2,97	8516620,77	0,22	3173369,83	0,09
3	2,97	3,05	41788081,2	1,06	32361306,8	0,88
3,11	3,08	3,19	22284102,5	0,57	15306437,1	0,42
3,24	3,21	3,28	9620815,91	0,24	6795644,62	0,19
3,71	3,68	3,83	20433019,7	0,52	10451341,2	0,29
3,88	3,83	3,91	9753116,54	0,25	6801256,15	0,19
3,94	3,92	4,17	15405793,1	0,39	5582199,6	0,15
4,55	4,46	4,62	7199736,19	0,18	2409787,06	0,07
4,98	4,82	5,27	17343008,8	0,44	4356234,47	0,12
5,97	5,93	6,13	6312712,15	0,16	2371900,6	0,06

Tab. 9-31: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.4 (390°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,16	1,13	1,17	2121924520	34,91	1788146873	31,08
1,19	1,17	1,22	519030128	8,54	686348671	11,93
1,23	1,22	1,24	45446004,4	0,75	61063389,8	1,06
1,26	1,24	1,3	620975824	10,22	822859152	14,3
1,31	1,3	1,33	38616754,2	0,64	48903341,7	0,85
1,35	1,33	1,36	7629865,82	0,13	6458191,22	0,11
1,38	1,36	1,41	202301163	3,33	266333218	4,63
1,43	1,41	1,47	937282840	15,42	876401722	15,23
1,49	1,47	1,52	34149257,1	0,56	35283115,7	0,61
1,54	1,52	1,56	14811340	0,24	14773041,9	0,26
1,58	1,56	1,59	6423557,46	0,11	5432403,15	0,09
1,61	1,59	1,64	20728255,8	0,34	19026792,7	0,33
1,73	1,64	1,75	15151970,9	0,25	9279053,53	0,16
1,79	1,75	1,81	20686032,2	0,34	15020557,1	0,26
1,85	1,81	1,87	245334178	4,04	219318531	3,81
1,89	1,87	1,99	301689041	4,96	262534040	4,56
2,02	1,99	2,05	70486648,7	1,16	57846406	1,01
2,08	2,05	2,09	25526898	0,42	20454061,6	0,36
2,11	2,09	2,14	35645511,4	0,59	29549891,9	0,51
2,17	2,14	2,19	12453301	0,2	10452453,8	0,18
2,23	2,19	2,26	23820447,5	0,39	14165320,6	0,25
2,32	2,27	2,5	19717333,2	0,32	5092794,15	0,09
2,55	2,51	2,59	19455168,2	0,32	10704226,4	0,19
2,74	2,66	2,77	122276447	2,01	92166342	1,6
2,79	2,77	2,87	98740402,1	1,62	73261740,8	1,27
2,9	2,87	2,93	24528870,1	0,4	12627910,6	0,22
2,94	2,93	2,97	8415807,43	0,14	5367168,73	0,09
3	2,97	3,03	83682719	1,38	66519803,7	1,16
3,11	3,04	3,2	47599086,5	0,78	32293001,6	0,56
3,23	3,2	3,28	21370380,3	0,35	14631561,1	0,25
3,43	3,29	3,65	23850379,7	0,39	4890777,89	0,08
3,71	3,68	3,76	17928225,7	0,29	12238770	0,21
3,88	3,76	3,91	41919674,3	0,69	28909851,4	0,5
3,94	3,92	4	23284915,5	0,38	17869801,8	0,31
4,14	4	4,16	21654135,2	0,36	6650260,7	0,12
4,55	4,46	4,61	18597903,3	0,31	6369326,25	0,11
4,98	4,79	5,01	19503748,4	0,32	8693282,63	0,15
5,04	5,01	5,08	8593217,5	0,14	6567935,17	0,11
6,18	6,16	6,21	6720449,56	0,11	6038258	0,1

Tab. 9-32: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.1 (400°C)

Spitze RT	Start RT	End RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,15	1,13	1,18	2547422632	25,13	1824988128	19,53
1,2	1,18	1,25	1219608895	12,03	1545602617	16,54
1,26	1,25	1,33	1376098598	13,58	1631623579	17,46
1,38	1,33	1,41	684483422	6,75	888406484	9,51
1,43	1,41	1,47	1686299745	16,64	1423052759	15,23
1,5	1,47	1,52	101799308	1	110611702	1,18
1,54	1,52	1,56	44156256,1	0,44	46777055,1	0,5
1,58	1,56	1,59	15114257,7	0,15	12116902,1	0,13
1,61	1,59	1,64	43517323,8	0,43	40856459,5	0,44
1,73	1,64	1,75	17874015,1	0,18	8401900,18	0,09
1,8	1,75	1,82	51350828,2	0,51	40489780,4	0,43
1,86	1,82	1,88	488988842	4,82	429246745	4,59
1,9	1,88	1,95	443667534	4,38	386280991	4,13
1,97	1,95	1,99	15375581,7	0,15	14587247,4	0,16
2,02	1,99	2,06	138543088	1,37	113178492	1,21
2,08	2,06	2,1	62547749,9	0,62	49218659	0,53
2,11	2,1	2,14	69089348,8	0,68	56070791,1	0,6
2,17	2,15	2,19	24101408,2	0,24	20314503,4	0,22
2,24	2,19	2,27	50398360,7	0,5	29704613	0,32
2,32	2,28	2,5	35606092,3	0,35	11214063,8	0,12
2,54	2,51	2,6	22716644,5	0,22	10743882,5	0,11
2,69	2,66	2,71	9810237,72	0,1	7334258,49	0,08
2,74	2,71	2,77	210471158	2,08	164683407	1,76
2,8	2,77	2,83	136164968	1,34	104317202	1,12
2,84	2,83	2,86	8581856,16	0,08	6140369,03	0,07
2,91	2,86	2,97	68833198,4	0,68	26394925,6	0,28
3	2,97	3,05	110677827	1,09	85708944,5	0,92
3,11	3,08	3,14	55078957,6	0,54	42100741,7	0,45
3,16	3,14	3,2	9192857,65	0,09	5675925,7	0,06
3,23	3,2	3,29	34824101,6	0,34	23266344,4	0,25
3,43	3,29	3,65	38480397,6	0,38	8877924,14	0,1
3,7	3,67	3,72	8670449,44	0,09	5445837,12	0,06
3,73	3,72	3,76	6076379,74	0,06	3978169,29	0,04
3,8	3,76	3,83	11656376,5	0,12	4315424,65	0,05
3,87	3,83	3,91	70901497,8	0,7	55517245,8	0,59
3,94	3,91	3,99	40367052,2	0,4	27431767	0,29
4,06	3,99	4,09	21029201,6	0,21	6688201,88	0,07
4,13	4,09	4,17	20142838,6	0,2	10858072,9	0,12

Tab. 9-33: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.2 (410°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,14	1,12	1,17	2534847588	22,47	1840889268	17,76
1,18	1,17	1,23	1326348545	11,76	1668579044	16,1
1,25	1,23	1,32	1575675237	13,97	1880550911	18,14
1,37	1,32	1,4	483817971,4	4,29	602722499	5,82
1,42	1,4	1,46	2186152363	19,38	1881623296	18,15
1,48	1,46	1,51	116417969,9	1,03	127983065,8	1,23
1,53	1,51	1,55	48491926,19	0,43	51490459,88	0,5
1,57	1,55	1,58	22548628,64	0,2	18859593,22	0,18
1,6	1,58	1,62	62647486,7	0,56	59302231,1	0,57
1,65	1,62	1,68	8,350,014,378	0,07	5,222,957,282	0,05
1,72	1,68	1,74	19545491,98	0,17	12142859,51	0,12
1,78	1,74	1,8	76215808,3	0,68	63456458,98	0,61
1,85	1,8	1,87	630019823	5,59	551784954,4	5,32
1,88	1,87	1,94	499897370,9	4,43	437110618,9	4,22
1,96	1,94	1,98	16182293,79	0,14	14835291,02	0,14
2,01	1,98	2,04	147072215,8	1,3	116879969,6	1,13
2,07	2,04	2,09	88139373,06	0,78	69826644,74	0,67
2,1	2,09	2,13	72205417,44	0,64	59256254,13	0,57
2,16	2,13	2,18	36211399,66	0,32	30733359	0,3
2,23	2,18	2,26	69793192,63	0,62	39749741,74	0,38
2,37	2,34	2,4	9,057,049,057	0,08	4,620,550,061	0,04
2,46	2,4	2,5	12186056,64	0,11	6093045,57	0,06
2,53	2,5	2,59	31547156,61	0,28	14908330,2	0,14
2,64	2,59	2,65	9,540,644,097	0,08	7,007,062,593	0,07
2,68	2,65	2,7	15217249,91	0,13	11113371,79	0,11
2,73	2,7	2,76	273514245,4	2,43	215750556,1	2,08
2,79	2,76	2,81	162063797,8	1,44	123992798,5	1,2
2,83	2,81	2,85	13059694,86	0,12	8,421,190,027	0,08
2,89	2,85	2,92	66242947,28	0,59	36762289,25	0,35
2,94	2,92	2,96	21195741,72	0,19	12116619,38	0,12
2,99	2,96	3,07	111787248,9	0,99	86026616,15	0,83
3,1	3,07	3,13	53759610,89	0,48	40377436,95	0,39
3,16	3,13	3,19	12007624,64	0,11	7,032,429,388	0,07
3,23	3,19	3,28	51044814,92	0,45	35212297,66	0,34
3,35	3,29	3,37	9,849,021,769	0,09	3,886,590,242	0,04
3,42	3,37	3,65	42225117,8	0,37	11795738,39	0,11
3,7	3,66	3,71	9,581,582,492	0,08	5,110,334,055	0,05
3,72	3,71	3,75	7,150,228,285	0,06	4,794,736,727	0,05
3,8	3,75	3,82	13420392,55	0,12	5,349,893,731	0,05
3,87	3,82	3,9	89128400,52	0,79	68791903,93	0,66
3,93	3,9	3,99	48052092,91	0,43	32647859,28	0,31
4,06	3,99	4,08	24001599,94	0,21	7,381,256,648	0,07
4,13	4,08	4,16	24978934,97	0,22	11619052,68	0,11

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
4,24	4,18	4,29	10520082,16	0,09	6,785,889,626	0,07
4,36	4,3	4,44	15414627,68	0,14	5,599,425,742	0,05
4,51	4,44	4,53	13207543,5	0,12	6781060,2	0,07
4,55	4,53	4,62	17970940,83	0,16	9,458,010,558	0,09
4,98	4,8	5,01	26427636,01	0,23	11238239,93	0,11
5,03	5,01	5,25	24933610,23	0,22	10365139,89	0,1
6,18	6,15	6,25	6,521,952,586	0,06	4,499,572,899	0,04

Tab. 9-34: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.4 (420°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,15	1,12	1,17	2383368181	18,58	2065013549	17,61
1,19	1,17	1,24	1128923943	8,8	1401617525	11,96
1,25	1,24	1,32	1800494424	14,03	2093330068	17,86
1,38	1,32	1,4	456040507	3,55	541011220	4,61
1,42	1,4	1,47	2712331666	21,14	2234159577	19,06
1,49	1,47	1,52	176091847	1,37	189421125	1,62
1,53	1,52	1,55	71084765,1	0,55	77190844,8	0,66
1,57	1,55	1,59	34225688	0,27	29916899,1	0,26
1,61	1,59	1,63	100981128	0,79	94734497,2	0,81
1,65	1,63	1,68	13585848,5	0,11	9011345,48	0,08
1,72	1,68	1,74	26728759,1	0,21	15440085,7	0,13
1,79	1,74	1,81	132257375	1,03	103318351	0,88
1,85	1,81	1,87	890654686	6,94	771405370	6,58
1,89	1,87	1,94	610077793	4,76	523404145	4,46
1,96	1,94	1,98	23907227,8	0,19	21928756	0,19
2,02	1,98	2,05	183934239	1,43	146145922	1,25
2,07	2,05	2,09	132984423	1,04	105002111	0,9
2,1	2,09	2,14	89079175,5	0,69	71744132	0,61
2,17	2,14	2,19	52584255,8	0,41	42384141,5	0,36
2,23	2,19	2,26	106057397	0,83	60251451,5	0,51
2,32	2,26	2,35	57343082,6	0,45	28703170,3	0,24
2,37	2,35	2,41	15816419,3	0,12	7550967,69	0,06
2,46	2,41	2,5	18582280	0,14	10632052,6	0,09
2,54	2,51	2,58	44773546,8	0,35	22765427,6	0,19
2,64	2,59	2,66	18359944,8	0,14	13096873	0,11
2,68	2,66	2,71	25348060,3	0,2	19054484,9	0,16
2,73	2,71	2,77	376113170	2,93	294130479	2,51
2,79	2,77	2,82	206460871	1,61	160392771	1,37
2,83	2,82	2,86	17030451,7	0,13	10999784,2	0,09
2,9	2,86	2,93	100794455	0,79	55148765,4	0,47
2,94	2,93	2,97	26556098,3	0,21	15634614,3	0,13
2,99	2,97	3,06	118549025	0,92	91685077,2	0,78

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
3,11	3,08	3,14	58048486,8	0,45	42980078,6	0,37
3,16	3,14	3,19	16518827,8	0,13	9685592,89	0,08
3,23	3,19	3,29	81648684,8	0,64	56766888,7	0,48
3,35	3,29	3,38	15994714,6	0,12	6730072,05	0,06
3,42	3,38	3,52	46307475,2	0,36	17494977,1	0,15
3,57	3,52	3,66	16573647,6	0,13	5285758,88	0,05
3,7	3,66	3,72	12456124,9	0,1	6485614,21	0,06
3,73	3,72	3,76	8390577,91	0,07	6088820,33	0,05
3,8	3,76	3,83	14165818,6	0,11	6269913,76	0,05
3,87	3,84	3,91	106433546	0,83	85098911,7	0,73
3,94	3,91	3,99	56765111,6	0,44	38968044	0,33
4,01	3,99	4,03	6155790,45	0,05	4091097,4	0,03
4,07	4,03	4,12	40489309	0,32	10521176,5	0,09
4,13	4,12	4,17	18499201,6	0,14	13568057,4	0,12
4,25	4,17	4,3	13724577,5	0,11	8376103,44	0,07
4,36	4,3	4,39	13951053	0,11	8447527,2	0,07
4,41	4,39	4,45	9398390,12	0,07	5506190,1	0,05
4,52	4,45	4,53	16573287,1	0,13	8327028,75	0,07
4,55	4,53	4,63	17443281,7	0,14	9698771,26	0,08
4,76	4,68	4,8	10841676,1	0,08	6039077,22	0,05
4,83	4,8	4,94	12576310,3	0,1	4229325,73	0,04
4,98	4,94	5,01	20098847,4	0,16	14004062,3	0,12
5,04	5,01	5,27	30691416,1	0,24	12660640,7	0,11
5,97	5,93	6,14	17699168,9	0,14	4772637,04	0,04
6,18	6,15	6,43	16148145,8	0,13	5529215,78	0,05

Tab. 9-35: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.6 (430°C)

Spitze RT	Start RT	End RT	Fläche	%Fläche	Höhe	%Höhe
1,15	1,12	1,17	2720779357	15,92	1934526853	12,61
1,19	1,17	1,24	2221742819	13	2637758233	17,19
1,25	1,24	1,27	2301576485	13,47	2813551745	18,34
1,28	1,27	1,32	437355375	2,56	364388608	2,37
1,35	1,33	1,36	59529351,9	0,35	54935595,9	0,36
1,38	1,36	1,4	498173404	2,91	627656500	4,09
1,42	1,4	1,47	3475187146	20,33	2694154764	17,56
1,49	1,47	1,52	270688991	1,58	282571671	1,84
1,53	1,52	1,55	100255844	0,59	109920711	0,72
1,57	1,55	1,59	58455795,1	0,34	50587710,7	0,33
1,61	1,59	1,63	157464955	0,92	149747776	0,98
1,65	1,63	1,68	18590613,4	0,11	13617975,5	0,09
1,72	1,68	1,74	34817728,5	0,2	18821016	0,12
1,79	1,74	1,81	218507597	1,28	175388347	1,14

Spitze RT	Start RT	End RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,85	1,81	1,87	1170103166	6,85	1004330770	6,55
1,89	1,87	1,92	703365641	4,12	618248911	4,03
1,96	1,93	1,98	35185730	0,21	31879748,1	0,21
2,02	1,98	2,05	208729863	1,22	158540092	1,03
2,08	2,05	2,09	174279285	1,02	137371302	0,9
2,1	2,09	2,14	104970351	0,61	80816146,7	0,53
2,17	2,14	2,18	71709900,8	0,42	59053886,4	0,38
2,23	2,18	2,26	151908102	0,89	83522413,5	0,54
2,32	2,27	2,35	76231877,5	0,45	41884071,5	0,27
2,37	2,35	2,41	19741041	0,12	10096264,1	0,07
2,46	2,41	2,5	21877013,3	0,13	12873045,7	0,08
2,54	2,51	2,58	54706939	0,32	29624146,3	0,19
2,64	2,58	2,66	34746830,8	0,2	24064677,6	0,16
2,68	2,66	2,71	43145095,8	0,25	31440375,6	0,2
2,73	2,71	2,77	417219258	2,44	323405931	2,11
2,79	2,77	2,82	219365796	1,28	167379862	1,09
2,84	2,82	2,86	22793567,7	0,13	13588417,9	0,09
2,9	2,86	2,97	165987161	0,97	74886193,4	0,49
2,99	2,97	3,07	104630116	0,61	76961584,9	0,5
3,11	3,08	3,13	51942715,6	0,3	37846126,3	0,25
3,16	3,13	3,19	19804798,2	0,12	11283731,5	0,07
3,23	3,19	3,29	114472038	0,67	81436045,1	0,53
3,32	3,29	3,33	6482605,34	0,04	4237382,83	0,03
3,35	3,33	3,38	13057396,4	0,08	8417896,46	0,05
3,42	3,38	3,47	46964901	0,27	19931500,9	0,13
3,5	3,47	3,52	5718512,95	0,03	2637154,28	0,02
3,57	3,52	3,66	19761610,6	0,12	7079147,09	0,05
3,69	3,66	3,71	12285138,4	0,07	5966297,67	0,04
3,73	3,71	3,76	9944475,06	0,06	6442688,35	0,04
3,8	3,76	3,83	13813220,8	0,08	6247284	0,04
3,87	3,84	3,91	96346700,7	0,56	77160531,5	0,5
3,93	3,91	3,99	49706008,1	0,29	32951078,6	0,21
4,01	3,99	4,03	5736550,35	0,03	3695693,17	0,02
4,07	4,03	4,12	42728558,9	0,25	11457343,7	0,07
4,13	4,12	4,17	14080495,8	0,08	11037376,2	0,07
4,25	4,19	4,3	11182616,9	0,07	6739355,9	0,04
4,36	4,3	4,39	16674092,2	0,1	11572486,3	0,08
4,41	4,39	4,45	12105330,5	0,07	7571703,1	0,05
4,52	4,45	4,53	14477756,2	0,08	7748854,85	0,05
4,55	4,53	4,61	14703948,7	0,09	7363554,31	0,05
4,76	4,68	4,79	12592103,4	0,07	7617475,38	0,05
4,83	4,8	4,93	8642002,13	0,05	3323112,18	0,02
4,98	4,93	5,01	17234996,9	0,1	12357000,8	0,08
5,04	5,01	5,08	14277983,2	0,08	10272074,9	0,07

Spitze RT	Start RT	End RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
5,21	5,08	5,27	8634875,8	0,05	2815284	0,02
5,31	5,28	5,33	4581517,3	0,03	2520011,28	0,02
5,35	5,33	5,38	4299334,37	0,03	2980839,99	0,02
5,45	5,38	5,53	6351089,01	0,04	2644795,44	0,02
5,6	5,55	5,64	5353009,3	0,03	2490546,53	0,02
5,97	5,92	6,01	8503727,04	0,05	5871649,41	0,04
6,02	6,01	6,15	10497578,1	0,06	3514368,56	0,02
6,18	6,16	6,26	7136342,88	0,04	5002608,13	0,03
6,28	6,26	6,43	7897920,31	0,05	2412412,06	0,02
6,87	6,84	7,02	9723960,68	0,06	3487115,08	0,02

Tab. 9-36: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.7 (440°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,16	1,14	1,19	3180664940	15,51	1957577614	11,6
1,2	1,19	1,25	2897787658	14,13	3107867432	18,42
1,27	1,25	1,34	3220365931	15,71	3053061442	18,1
1,36	1,34	1,38	84084346,8	0,41	83455896,4	0,49
1,39	1,38	1,42	479560148	2,34	593457776	3,52
1,44	1,42	1,48	3983632191	19,43	2946882229	17,47
1,5	1,48	1,53	364916269	1,78	378127173	2,24
1,55	1,53	1,56	127746289	0,62	141111860	0,84
1,59	1,56	1,6	85836850,6	0,42	71584036,7	0,42
1,62	1,6	1,65	259856248	1,27	252431362	1,5
1,67	1,65	1,69	28953538,7	0,14	23023287,8	0,14
1,74	1,69	1,76	46287740,6	0,23	23092903,7	0,14
1,77	1,76	1,79	49622259,1	0,24	58847866,1	0,35
1,8	1,79	1,82	260090761	1,27	247217453	1,47
1,87	1,82	1,89	1434523595	7	1172728481	6,95
1,91	1,89	1,94	750235394	3,66	643011193	3,81
1,98	1,94	2	51630766,1	0,25	47355957,4	0,28
2,03	2	2,06	224516363	1,09	171697213	1,02
2,09	2,06	2,15	336226627	1,64	174018143	1,03
2,18	2,15	2,2	110913506	0,54	90786978,5	0,54
2,24	2,2	2,28	211091613	1,03	114400878	0,68
2,33	2,28	2,36	122184865	0,6	63845945,7	0,38
2,39	2,36	2,42	29253041,1	0,14	13501918,8	0,08
2,44	2,42	2,45	4128354,13	0,02	2977781,77	0,02
2,47	2,45	2,51	28498482,1	0,14	20583495,5	0,12
2,55	2,52	2,59	68448697,4	0,33	36911032,9	0,22
2,65	2,59	2,67	48626167,3	0,24	32300372,9	0,19
2,69	2,67	2,72	59042704,7	0,29	43825751,9	0,26
2,74	2,72	2,78	460071003	2,24	360656306	2,14

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
2,8	2,78	2,83	214252220	1,04	160210948	0,95
2,85	2,83	2,87	26085239,8	0,13	16276141,2	0,1
2,91	2,87	2,94	150176586	0,73	87318935,8	0,52
2,95	2,94	2,98	39986787,9	0,2	20340737,6	0,12
3	2,98	3,03	84762088,4	0,41	66757016,5	0,4
3,12	3,09	3,15	46848596,4	0,23	33872021,6	0,2
3,17	3,15	3,19	21881784,1	0,11	12938625,2	0,08
3,24	3,19	3,29	166354867	0,81	117254006	0,69
3,32	3,3	3,34	7587067,1	0,04	4839769,21	0,03
3,36	3,34	3,39	17785953,9	0,09	12114977,3	0,07
3,43	3,39	3,48	55819974,2	0,27	24714745,5	0,15
3,51	3,48	3,53	7833377,67	0,04	3995460,36	0,02
3,58	3,53	3,66	24342074,1	0,12	9041803,77	0,05
3,69	3,67	3,72	13037947	0,06	7508462,37	0,04
3,74	3,72	3,77	10257624	0,05	6368488,28	0,04
3,81	3,77	3,84	14145329,4	0,07	7135806,5	0,04
3,88	3,84	3,92	115822208	0,56	92619025,1	0,55
3,94	3,92	4	51196786,6	0,25	33116312,7	0,2
4,02	4	4,04	6932821,74	0,03	4518471,79	0,03
4,07	4,04	4,12	47293132,1	0,23	13617494,7	0,08
4,14	4,12	4,17	15069221,7	0,07	10645393,1	0,06
4,25	4,19	4,3	13037802,4	0,06	8083912,07	0,05
4,37	4,31	4,39	25437889,1	0,12	17313453,1	0,1
4,41	4,39	4,47	17098392	0,08	11042200	0,07
4,53	4,47	4,62	34232933,4	0,17	10761378,7	0,06
4,74	4,69	4,75	3297813,45	0,02	2474825,44	0,01
4,77	4,75	4,8	15194324,1	0,07	11394592,7	0,07
4,84	4,81	4,94	10312882,9	0,05	4324907,26	0,03
4,98	4,94	5,02	34570705,7	0,17	25774349	0,15
5,04	5,02	5,08	21148337,1	0,1	15344417,1	0,09
5,22	5,08	5,28	15242887,7	0,07	4661345,89	0,03
5,31	5,28	5,34	6666184,03	0,03	3454358,19	0,02
5,35	5,34	5,39	6688495,05	0,03	4743227,91	0,03
5,45	5,39	5,51	11371227,6	0,06	4793377,87	0,03
5,57	5,51	5,58	4931155,35	0,02	2700964,53	0,02
5,6	5,58	5,63	6619387,78	0,03	4984695,57	0,03
5,7	5,68	5,8	7584948,39	0,04	3026698,72	0,02
5,98	5,92	6	18373226,2	0,09	13950081,1	0,08
6,03	6	6,04	8138930,28	0,04	6210378,14	0,04
6,06	6,04	6,09	6592086,46	0,03	3891537,22	0,02
6,11	6,09	6,14	4122377,79	0,02	2398834,63	0,01
6,18	6,15	6,25	10719692,5	0,05	7742366,77	0,05
6,28	6,26	6,32	6357391,41	0,03	4188935,83	0,02
6,36	6,32	6,43	7473378,99	0,04	3197422,02	0,02

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
6,47	6,44	6,54	7446633,53	0,04	2849334,38	0,02
6,57	6,54	6,65	6333556,65	0,03	2662009,53	0,02
6,87	6,85	6,9	12163530,5	0,06	9459716,77	0,06
6,92	6,9	7,13	12349067,9	0,06	2502170,77	0,01
7,26	7,13	7,42	11265449,3	0,05	2839385,69	0,02
7,69	7,63	7,89	13477791,4	0,07	4008871,97	0,02

Tab. 9-37: Verbindungen und integrierte Flächen von Versuch HL 4.8 (450°C)

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
1,15	1,12	1,17	2850907639	14,32	1814130221	10,93
1,19	1,17	1,24	2756904100	13,84	2996636013	18,06
1,25	1,24	1,32	3319747292	16,67	3058036398	18,43
1,34	1,32	1,36	102503874	0,51	98977500,4	0,6
1,37	1,36	1,4	554048765	2,78	696570499	4,2
1,42	1,4	1,46	4121527874	20,7	3028271487	18,25
1,49	1,46	1,51	367833830	1,85	372213276	2,24
1,53	1,51	1,55	126943680	0,64	139605726	0,84
1,57	1,55	1,58	92820557,8	0,47	81144886,5	0,49
1,6	1,58	1,63	287101759	1,44	274814264	1,66
1,65	1,63	1,67	31719039,3	0,16	25627582,6	0,15
1,72	1,67	1,74	46472263,7	0,23	24444184,1	0,15
1,76	1,74	1,77	52493861,3	0,26	60426661,3	0,36
1,79	1,77	1,81	268747270	1,35	253640212	1,53
1,85	1,81	1,87	1316911419	6,61	1092573550	6,58
1,89	1,87	1,92	744153972	3,74	648766949	3,91
1,93	1,92	1,94	2136797,02	0,01	3396820,43	0,02
1,96	1,94	1,98	45052707,8	0,23	41964909,7	0,25
2,01	1,98	2,05	194369173	0,98	142359470	0,86
2,07	2,05	2,09	227995726	1,14	164571439	0,99
2,1	2,09	2,13	92733423,1	0,47	79054750,4	0,48
2,16	2,14	2,18	121676922	0,61	99926537,9	0,6
2,23	2,18	2,26	203088337	1,02	113694246	0,69
2,31	2,26	2,34	120521342	0,61	63686057,4	0,38
2,37	2,34	2,4	28407804,8	0,14	14048924,7	0,08
2,42	2,4	2,43	3739698,71	0,02	2979230,92	0,02
2,45	2,43	2,49	25688350,6	0,13	18776396,9	0,11
2,53	2,5	2,58	66486861,8	0,33	35983882,5	0,22
2,63	2,58	2,66	39578463,5	0,2	26359555,4	0,16
2,68	2,66	2,7	49874011,4	0,25	38916171,2	0,23
2,73	2,7	2,76	358323719	1,8	283221051	1,71

Spitze RT	Start RT	Ende RT	Fläche	Flächen%	Höhe	Höhen%
2,79	2,76	2,82	186992492	0,94	145646875	0,88
2,83	2,82	2,86	19798119,1	0,1	13274993,3	0,08
2,9	2,86	2,92	126491525	0,64	75512292,5	0,46
2,94	2,92	2,97	31706819,3	0,16	16571910,4	0,1
2,99	2,97	3,01	65823677,7	0,33	52221673,2	0,31
3,1	3,07	3,13	37281799,1	0,19	26569934,2	0,16
3,16	3,13	3,18	20084962	0,1	12007453,8	0,07
3,23	3,18	3,28	157069848	0,79	112357907	0,68
3,32	3,29	3,33	6512596,3	0,03	4077449,08	0,02
3,35	3,33	3,38	15909596,6	0,08	10658568,3	0,06
3,42	3,38	3,47	48338106,9	0,24	21520764,9	0,13
3,5	3,47	3,52	7603764,62	0,04	3928177,07	0,02
3,56	3,52	3,65	19827747,8	0,1	6713997,65	0,04
3,69	3,66	3,71	11183056	0,06	6406130,2	0,04
3,73	3,71	3,75	8322977,83	0,04	4812161,65	0,03
3,8	3,75	3,83	12196404,5	0,06	6068648,74	0,04
3,87	3,83	3,91	86689427,6	0,44	69603053,5	0,42
3,93	3,91	3,99	42620337,7	0,21	27786648,9	0,17
4,01	3,99	4,03	5549877,31	0,03	3437900,74	0,02
4,07	4,03	4,12	39757140,5	0,2	11154778,3	0,07
4,13	4,12	4,17	9991062,23	0,05	7570139,04	0,05
4,25	4,19	4,29	9963661,9	0,05	5858978,51	0,04
4,36	4,3	4,38	21894012,1	0,11	15564852,4	0,09
4,41	4,38	4,46	14328175,1	0,07	8953340,62	0,05
4,52	4,46	4,54	16117990,5	0,08	8319612,85	0,05
4,55	4,54	4,61	12074796,4	0,06	6338735,77	0,04
4,76	4,68	4,8	15274301	0,08	9866620,4	0,06
4,83	4,8	4,93	8589157,87	0,04	3406593,95	0,02
4,98	4,94	5,01	28701918,3	0,14	21724862,8	0,13
5,04	5,01	5,11	21605388,5	0,11	13981577	0,08
5,21	5,11	5,26	10176855,4	0,05	3684185,73	0,02
5,31	5,28	5,33	5458149,04	0,03	2794766,78	0,02
5,35	5,33	5,38	5293220,66	0,03	3798943,56	0,02
5,44	5,38	5,54	10394057	0,05	4067467,17	0,02
5,6	5,54	5,63	8362245,77	0,04	4083318,78	0,02
5,7	5,65	5,8	7033197,72	0,04	2601138,31	0,02
5,97	5,92	6	14982385,5	0,08	11207382,8	0,07
6,02	6	6,04	7552840,21	0,04	5869554,88	0,04
6,06	6,04	6,15	9183348,79	0,05	3262243,12	0,02
6,18	6,16	6,26	8942804,75	0,04	6237560,39	0,04
6,28	6,26	6,34	5849858,49	0,03	2913395,51	0,02
6,36	6,34	6,43	5067033,57	0,03	2853507,66	0,02
6,46	6,44	6,65	10334455	0,05	2527595,56	0,02
6,87	6,84	7,01	15312034,7	0,08	6576400,05	0,04

