

Thermische Konversion von Lignocellulose und Erdölraffinations- intermediaten zu Biokraftstoffen

Klara Treusch

Graz, April 2016



Technische Universität Graz
in Zusammenarbeit mit
BDI - BioEnergy International AG

KLARA TREUSCH, BSc

**THERMISCHE KONVERSION VON LIGNOCELLULOSE MIT
ERDÖLRAFFINATIONSINTERMEDIATEN ZU BIOKRAFTSTOFFEN**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieurin
der Studienrichtung Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit der Firma BDI – BioEnergy International AG

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

Graz, April 2016

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Deutsche Fassung:

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen, als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

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

Graz,

.....

(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben und auf diese Weise einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg meines Studiums und dieser Arbeit geleistet haben.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit, diese Arbeit zu verfassen.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger, der mir das Chemieingenieurwesen schmackhaft gemacht, mich auf den „rechten Weg“ gebracht und mir von Anfang an sein Vertrauen geschenkt hat, für die tolle Betreuung, die lustige gemeinsame Versuchszeit, die Hilfestellung und das offene Ohr für jede noch so lästige Frage.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Pucher und Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Edgar Ahn sowie der Firma BDI – BioEnergy International AG für die Möglichkeit, bereits während des Studiums Berufserfahrung zu sammeln und diese Arbeit zu schreiben sowie für das in mich gesetzte Vertrauen selbständig arbeiten zu können.

Den F&E Kollegen für die gute Zusammenarbeit und freundschaftlichen Gespräche.

Den ehemaligen und karenzierten BtL-Arbeitskollegen, die mich freundlich aufgenommen haben, Lisa Ellmaier, Susanne Neuhold und vor allem Angela Pieber, deren Nachfolge ich, als ihr „Feriali“, antreten durfte, sowie Jeanine Pichler, die mich bei der Versuchsdurchführung und Analyse unterstützt hat.

Den Kollegen am ICVT, insbesondere Andrea Rollett, meiner „Leidensgenossin“, die mich immer freundlich willkommen heißen haben, wenn ich für Analysen oder Anderes zu Besuch war.

Meinen Freunden und Studienkollegen, die mich durchs Studium begleitet haben.

Meiner Familie - meinen Schwestern Julia und Lisa, meinem Vater, vor allem aber meiner Mutter, die mir mein Studium ermöglicht hat und in Prüfungsphasen sowie während des Verfassens dieser Arbeit immer bemüht war, mir jegliche ablenkende Arbeit abzunehmen.

*„Die Kreuze im Leben des Menschen sind wie die Kreuze
in der Musik: sie erhöhen.“*

Ludwig van Beethoven, 1770-1827



Kurzfassung

In dieser Arbeit wird die Co-Pyrolyse von Biomasse und Vakuumgasöl im Verhältnis 1:1 untersucht. Als Wärmeträgermedium wird Sand verwendet. Die Versuche werden im Temperaturbereich zwischen 450 und 550°C durchgeführt. Zusätzlich zur Co-Pyrolyse werden Referenzversuche der beiden Einsatzmaterialien getrennt durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit denen der Flüssigphasenpyrolyse verglichen.

Die Verwendung von Sand erfordert eine aufwändigere Aufarbeitung der Produkte im Vergleich zur Flüssigphasenpyrolyse. Kohle- und Sandpartikel werden mit den flüssigen Produkten ausgetragen und müssen durch Zentrifugation abgetrennt werden.

Im Vergleich zur Flüssigphasenpyrolyse wird ein höherer Verflüssigungsgrad und ein fast doppelt so hoher biogener Kohlenstoffgehalt im Kohlenwasserstoffprodukt erreicht. Bei 500°C wird ein Verflüssigungsmaximum erreicht. Der Wassergehalt im Pyrolyseöl ist niedriger und die Dichte höher als bei der Flüssigphasenpyrolyse. Die Resultate sind mit denen der Flash-Pyrolyse vergleichbar.

Abstract

In this Thesis the co-pyrolysis of biomass and vacuum gas oil in the ratio of 1:1 is investigated. Sand is used as heat carrier medium. The pyrolysis will be carried out in a temperature range between 450°C and 550°C. In addition to the co-pyrolysis the experiments will be performed with biomass and vacuum gas oil respectively. The results will be compared to those of liquid phase pyrolysis.

The usage of sand requires a more extensive reprocessing of the products compared to liquid phase pyrolysis. Coal- and sand particles are dragged out with the liquid products and need to be removed by centrifugation.

Compared to liquid phase pyrolysis, a higher liquefaction rate and an almost twice as high biogenous carbon content in the hydrocarbon fraction can be achieved. The maximum of liquefaction is reached at 500°C. The water content of the pyrolysis oil is lower and the density is higher than in liquid phase pyrolysis. The results of the co-pyrolysis are comparable to those of flash-pyrolysis.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Aufgabenstellung.....	2
3. Grundlagen.....	3
3.1 Aufbau von Holz	3
3.2 Erdöl.....	5
3.2.1 Erdöldestillation.....	5
3.3 Cracken.....	6
3.4 Pyrolyse von Biomasse	7
3.5 Einfluss der Prozessparameter auf die Produktverteilung und – Zusammensetzung.....	9
3.5.1 Temperatureinfluss	9
3.5.2 Aufheizrate und Verweilzeit.....	10
3.5.3 Bildung von primären und sekundären Abbauprodukten	11
4. Flüssigphasenpyrolyse	12
4.1 Der bioCRACK-Prozess	14
4.1 Eigenschaften von Pyrolyseöl (PYO).....	16
4.2 Verwendung der Pyrolyseprodukte.....	17
4.2.1 Verwendung von Pyrolyseöl (PYO)	18
4.3 BiomassPyrolysisRefinery	19
4.3.1 Verflüssigung der Pyrolysekohle.....	20
4.3.2 Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls (PYO)	21
5. Analytik.....	22
5.1 Elementaranalyse.....	22
5.2 Gaschromatographie (GC)	22
5.2.1 GC-WLD – Wassergehalt	23
5.2.2 GC-FID – Siedekurven.....	24
5.2.3 GC-MS – Verbindungen im PYO	25

5.3	¹⁴ C-Analysen	26
5.4	Gelpermeationschromatographie (GPC)	27
5.5	Gasmessung	28
5.5.1	Gasanalysator.....	28
5.5.2	Micro-GC.....	29
5.5.1	Vergleich: Gasanalysator und Micro-GC.....	30
5.6	Säurezahl	31
5.7	Dichte	31
6.	Ressourcen für die Co-Pyrolyse	32
6.1	Vakuumgasöl.....	32
6.2	Biomasse.....	33
6.3	Wärmeträger.....	33
7.	Experimentelle Durchführung	34
7.1	Vorversuche	34
7.2	Probenvorbereitung	35
7.3	Versuchsaufbau.....	36
7.4	Versuchsdurchführung	38
7.4.1	Pyrolyse	40
7.5	Versuchsaufarbeitung.....	41
7.5.1	Phasentrennung.....	41
7.5.2	Veraschen.....	43
7.5.3	Mahlen	43
7.5.4	Destillation von BCO	43
7.6	Bilanzierung.....	44
8.	Ergebnisse	45
8.1	Bilanzen.....	45
8.1.1	Gesamtbilanz	45

8.1.2	Bilanz der biogenen Komponenten	46
8.1.3	Bilanz der fossilen Komponenten.....	49
8.1.4	Bilanz des biogenen Kohlenstoffs	50
8.2	Elementarzusammensetzung	52
8.2.1	Elementarzusammensetzung – Pyrolyseöl (PYO)	52
8.2.2	Elementarzusammensetzung – pyrolysiertes VGO.....	53
8.3	Gaszusammensetzung.....	54
8.4	Pyrolyseöl (PYO)	56
8.4.1	Wassergehalt	56
8.4.2	Dichte.....	58
8.4.3	Molekülgrößenverteilung.....	59
8.4.4	Säurezahl.....	62
8.4.5	Verbindungen im Pyrolyseöl (PYO)	63
8.4.6	Vergleich mit der Flashpyrolyse	71
8.5	Pyrolysiertes VGO	72
8.5.1	Siedekurven	72
8.5.2	Wiederfindung der organischen Produkte nach der Pyrolyse	73
8.5.3	Crackanteil von VGO	74
8.5.4	Biogener Anteil im BCO	75
8.6	Arrhenius	77
9.	Zusammenfassung.....	78
10.	Anhang	80
10.1	Literaturverzeichnis	80
10.2	Abbildungsverzeichnis.....	83
10.3	Tabellenverzeichnis.....	85
10.4	Formelverzeichnis	86

Abkürzungsverzeichnis

BDI	BDI – BioEnergy International AG
VGO	Vakuumgasöl
BM	Fichtenholz-Biomasse
BCO	bioCRACK-Öl
PYO	PYO
BM-Pyrolyse	Pyrolyse von Biomasse mit Sand als Wärmeträger
Co-Pyrolyse	Co-Pyrolyse von Biomasse und VGO im Verhältnis 1:1 mit Sand als Wärmeträger
VGO-Pyrolyse	Pyrolyse von VGO mit Sand als Wärmeträger
BtL	Biomass to Liquid
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CH₄	Methan
O₂	Sauerstoff
N₂	Stickstoff
H₂	Wasserstoff
GC	Gaschromatograph(ie)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
THF	Tetrahydrofuran
SimDis	Simulierte Destillation
FID	Flammenionisationsdetektor
AMS	<i>Accelerator mass spectrometry</i> ; Beschleuniger-Massenspektrometrie
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
BPR	BiomassPyrolysisRefinery
FCC	Fluid Catalytic Cracking
PLS	Prozessleitsystem
CHO	Organischer Anteil von PYO
%	Massenprozent
M_w	Weight average Molecular mass
M_n	Number average Molecular mass

1. Einleitung

Aus dem Blickwinkel der Ressourcenschonung ist es notwendig eine Alternative zu fossilen Rohstoffen zur Treibstoffherstellung zu finden. Der aktuelle Ölpreis (40,23 USD/barrel, 07.04.2016 [1]) drängt eine dahingehende Entwicklung zwar kurzfristig in den Hintergrund, aber längerfristig und unter Berücksichtigung des Treibhauseffekts ist diese unumgänglich. Auf der Klimakonferenz in „Paris 2015“ wurde das Ziel gesetzt, die Erderwärmung auf unter 2°C, mit Bestreben auf 1,5°C, über dem prä-industriellen Level zu halten. Dazu sollen Treibhausgasemissionen gesenkt und bis zur zweiten Hälfte des 21. Jahrhunderts die Emissionsneutralität erreicht werden, ohne die Lebensmittelproduktion zu gefährden. Die Hauptverantwortung dafür liegt bei den Industriestaaten. [2] Eine weitere Motivation ist das starke Bevölkerungswachstum. Die Weltbevölkerung beträgt Anfang 2016 7,3 Milliarden Menschen und wächst aktuell jährlich um ca. 1,18%, das entspricht zusätzlichen 83 Millionen Menschen pro Jahr. Es wird erwartet, dass die Gesamtbevölkerung bis 2030 auf 8,5 Milliarden Menschen ansteigt, bis 2050 auf 9,7 Milliarden. [3] Dadurch kommt es zu einem erhöhten Energiebedarf, der gedeckt werden muss.

Bei Biotreibstoffen der ersten Generation ist durch die Verwendung essbarer Rohstoffe die Debatte „Teller gegen Tank“ entflammt, in der vor allem das Problem von steigenden Lebensmittelpreisen durch die Verwendung von Lebensmitteln für die Treibstoffherstellung thematisiert wird. Inwiefern das zutrifft ist schwer nachzuvollziehen. [4] Im Gegensatz dazu wird bei Biotreibstoffen der zweiten Generation ausschließlich Lignocellulose und somit nicht essbare Biomasse verarbeitet.

Die Firma BDI - BioEnergy International AG hat gemeinsam mit dem Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz ein Verfahren entwickelt, bei dem Lignocellulose gemeinsam mit Vakuumgasöl (VGO) aus der Erdölraffination zu einem Biotreibstoff der zweiten Generation verarbeitet wird. VGO ist das Kopfprodukt der Vakuumgasöldestillation. Von 2012 bis 2014 wurde dieses Verfahren in einer Pilotanlage, die in die OMV-Raffinerie in Wien-Schwechat integriert wurde, getestet. Dabei konnte ein Transfer des biogenen Kohlenstoffs in eine Kohlenwasserstofffraktion erreicht werden. [5]

2. Aufgabenstellung

In der bioCRACK- Anlage von BDI-BioEnergy International AG in der OMV Raffinerie Schwechat wurden von 2012 bis 2014 Biomasse und VGO im Verhältnis 1:3 bis 1:6 verarbeitet. [5] Diese Mengen an VGO können schwer bereitgestellt werden. Es gilt daher, die VGO-Menge zu senken.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll untersucht werden, ob die Pyrolyse bei einem niedrigeren VGO zu Biomasse – Verhältnis durch den Einsatz von Sand als Wärmeträger prinzipiell möglich ist. Dazu werden Biomasse und VGO im Verhältnis 1:1 im Temperaturbereich von 450-550°C pyrolysiert, um eine maximale Verflüssigungsrate der Biomasse zu erreichen. Es soll ein Gesamtkonzept für die Co-Pyrolyse im Labormaßstab mit Versuchsdurchführung, Aufarbeitung und Bilanzierung erarbeitet werden.

3. Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf den Aufbau von Holz und die Grundlagen der Pyrolyse eingegangen.

3.1 Aufbau von Holz

Holz besteht in erster Linie aus den drei Polymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Fichtenholz besteht hauptsächlich aus Cellulose, nämlich zu 44,5-49,1%, zu ca. 30% aus Hemicellulose und zu ca. 23% aus Lignin. [6] Der Rest entfällt auf anorganische Bestandteile und andere Kohlenwasserstoffe. [7]

Cellulose

Cellulose wird aus D-Glucopyranose-Einheiten aufgebaut, die β -1-4-glykosidisch miteinander verknüpft sind, wie in Abbildung 1 gezeigt wird. [8] Die einzelnen Stränge sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Cellulose weist in Pflanzen einen hohen Polymerisationsgrad von bis zu 14 000 auf. [9]

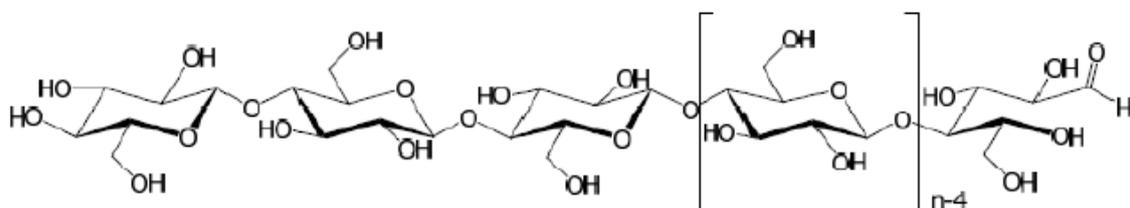


Abbildung 1: Aufbau von Cellulose [10]

Hemicellulose

Als Hemicellulosen werden alle nicht-Cellulose-Kohlenhydrate bezeichnet. Sie unterscheiden sich außerdem von der Cellulose durch kürzere Kettenlängen und mehr Verzweigungen. Die Zucker-Bausteine werden hauptsächlich in Pentosen, Hexosen, Hexuronsäuren und Deoxy-Hexosen eingeteilt, wie in Abbildung 2 ersichtlich ist. Eine weitere Einteilung erfolgt in Xylane und Glucomannane. Sie stellen in der Zellwand eine Verbindung zwischen Lignin und Cellulose dar. [6]

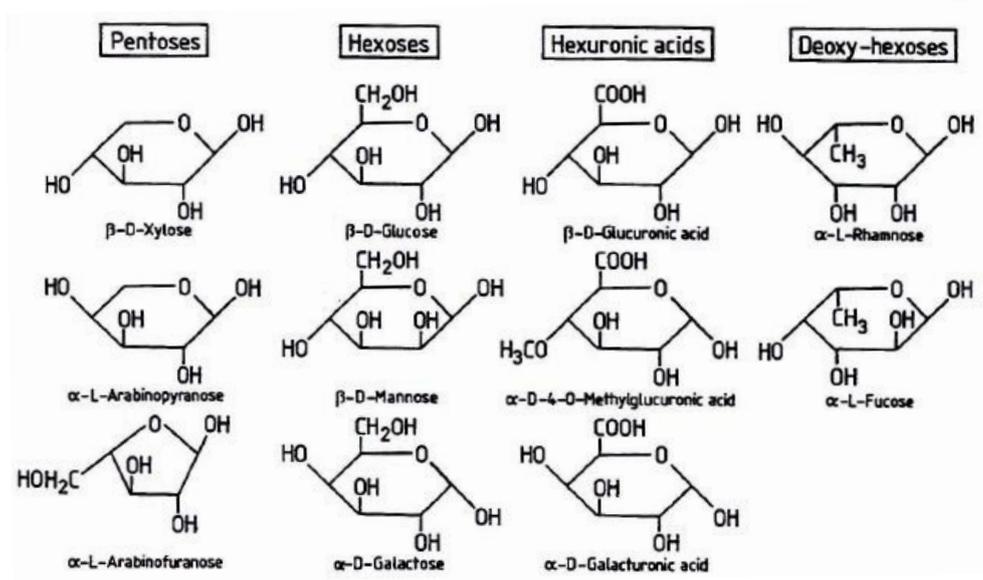


Abbildung 2: Zuckerbausteine der Hemicellulose [6]

Lignin

Lignin ist ein Makromolekül, das zu verschiedenen Anteilen aus den drei Grundbausteinen Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol aufgebaut ist. Die Einheiten sind durch C-C- oder C-O- Bindungen miteinander verknüpft. Die drei Moleküle sind in Abbildung 3 gezeigt. Abbauprodukte des Lignins sind deshalb in erster Linie aromatische Verbindungen. [7] Fichtenholz enthält hauptsächlich Coniferylalkohol. Diese Bezeichnung leitet sich vom Ausdruck „Koniferen“, einem Begriff für Nadelhölzer, ab. [6]

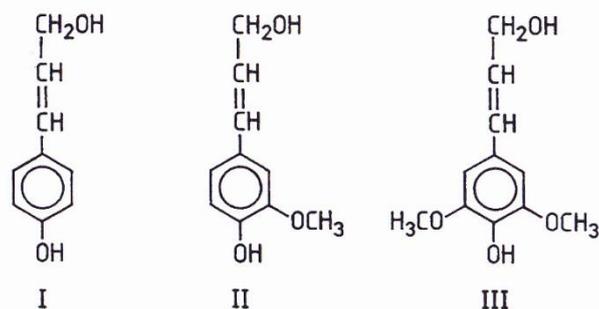


Abbildung 3: I) Cumarylalkohol, II) Coniferylalkohol, III) Sinapylalkohol [6]

Bei Pyrolysetemperaturen von unter 400°C, wie sie in der Flüssigphasenpyrolyse üblich sind, werden hauptsächlich Cellulose und Hemicellulose verflüssigt. Lignin wird erst bei Temperaturen darüber stärker abgebaut. [10]

3.2 Erdöl

Erdöl besteht aus hunderten Kohlenwasserstoffen. In erster Linie sind das langkettige, gerade oder verzweigte Alkane, und aromatische Verbindungen. [11] Eine ungefähre Zusammensetzung, eingeteilt nach Siedebereich, Molekülgröße und Verwendung, ist in Tabelle 1 gezeigt. Die Menge an nicht flüchtigen Komponenten schwankt sehr stark und kann je nach Herkunft des Erdöls sehr hoch sein. Es ist von wirtschaftlichem Interesse, diesen Teil des Erdöls für das Transportwesen verfügbar zu machen. Das geschieht durch das sogenannte Cracken. Dadurch erhält man aus dem Rückstandsöl ca. 30% Gas, 50% Benzin, 20% Öle mit höherer molarer Masse und Petrolkoks. [11]

Tabelle 1: Zusammensetzung Erdöl [11]

Volumsanteil [%]	Siedepunkt [°C]	Kettenlänge	Produkte
1-2	<30	C1-C4	Erdgas, Methan, Propan, Butan, Flüssiggas
15-30	30-200	C4-C12	Petrolether (C5,6), Ligroin (C7), Naphtha, Destillationsbenzin
5-20	200-300	C12-C15	Kerosin, leichtes Heizöl
10-40	300-400	C15-C25	Gasöl, Dieselöl, Schmieröl, Wachse, Asphalt
8-69	>400 (nicht flüchtig)	>C25	Rückstandsöle, Paraffinwachse, Asphalt (Teer)

3.2.1 Erdöldestillation

Die Erdöldestillation erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird das Rohöl atmosphärisch destilliert, im zweiten Schritt im Vakuum. Zuerst wird das Rohöl mit heißem Wasser entsalzt, das Salzwasser wird im Anschluss im Elektrofilter entfernt. Bei der atmosphärischen Destillation entsteht als Kopfprodukt Naphtha und über Seitenabzüge werden die Fraktionen Schweröl, Leichtöl (Diesel) und Kerosin abgeführt. Leichtöl wird auch als Gasöl bezeichnet. Die Fraktionen sowie das Sumpfprodukt werden über einen Stripper entgast. Das Sumpfprodukt wird im Anschluss entweder thermisch gecrackt oder in der Vakuumdestillation in Schwerölfractionen aufgeteilt. Die Destillation findet bei 6,6 mbar statt, da bei Atmosphärendruck zu hohe Temperaturen notwendig wären, die das Öl cracken

würden. Es können Seitenströme abgezogen werden. Als Kopfprodukt entsteht VGO, als Rückstand Bitumen. Die Siedebereiche der einzelnen Fraktionen sind in Tabelle 2 angegeben. [12]

Tabelle 2: Siedebereiche der Erdöldestillationsprodukte [12]

Fraktion	Siedebereich [°C]
Naphtha	<190
Kerosin	190-250
Leichtöl	250-320
Schweröl	320-365
VGO	365-530
Bitumen	>530

3.3 Cracken

Durch Hitzeeinwirkung werden Alkane homolytisch gespalten. Das geschieht unter Sauerstoffausschluss, da die Kohlenwasserstoffe sonst verbrennen würden. Dieser Prozess wird als Pyrolyse bezeichnet. Die entstandenen Radikale können sich auf verschiedene Weise wieder zu Alkanen verbinden. Außerdem kann ein Radikal ein Wasserstoffatom von einem anderen Radikal abspalten. Dadurch entsteht ein Gemisch aus kürzer- oder längerkettigeren Alkanen und Alkenen als im Ausgangsgemisch. In der Erdölaufbereitung wird dieser Effekt genutzt, um kürzere Alkane zu gewinnen, diesen Prozess nennt man Cracken. Um die Aktivierungsenergie und somit die Temperatur zu senken, werden Katalysatoren eingesetzt. Man unterscheidet zwischen katalytischem und thermischen Cracken. [11]

3.4 Pyrolyse von Biomasse

Bei der Pyrolyse von Biomasse entstehen feste (Pyrolysekohle), kondensierbare (PYO) und nicht kondensierbare (CO , CO_2 , H_2 und $\text{C}_1\text{-C}_4$ Kohlenwasserstoffe) Produkte. Die Mengenanteile variieren je nach Pyrolysetemperatur. [6] [13] Je nach gewünschtem Hauptprodukt werden unterschiedliche Verfahren angewendet. Ein Überblick über die wichtigsten Verfahren und die gebildeten Produkte ist in Tabelle 3 und Abbildung 4 gezeigt. Zwei dieser Verfahren werden kurz erläutert.

Torrefizierung

Die Torrefizierung ist ein Verfahren zur Erzeugung von festen Komponenten. Biomasse wird getrocknet und partiell pyrolysiert, um den Sauerstoffgehalt im Holz zu senken. Dadurch wird die Energiedichte erhöht und die Eigenschaften für eine anschließende Verbrennung oder Vergasung verbessert. Es sind Temperaturen von 230°C bis 300°C und lange Verweilzeiten notwendig. [13] [14]

Flash-Pyrolyse

Die Flash-Pyrolyse ist eine Sonderform der schnellen Pyrolyse. Sie wird angewendet, um flüssige Produkte (bis zu 80%) zu erzeugen. [13] [15] Die Pyrolyse findet bei $400\text{-}550^\circ\text{C}$ statt, wobei bei ca. $500\text{-}520^\circ\text{C}$ ein Maximum der Verflüssigung auftritt, wie in Abbildung 5 gezeigt ist. Um Sekundärreaktionen zu Kohle oder Gas zu vermeiden, sind außerdem Verweilzeiten von weniger als 2 Sekunden notwendig. Zu kurze Verweilzeiten führen allerdings zu einer unvollständigen Depolymerisation von Lignin und infolge dessen zu einem weniger homogenen flüssigen Produkt. Ein schnelles Abführen der Kohle und der flüssigen Produkte minimiert die Repolymerisation der gebildeten bei Raumtemperatur flüssigen Komponenten. [16]

Tabelle 3: Produktverteilung bei unterschiedlichen Pyrolyseverfahren [17]

Pyrolyse	Reaktionsbedingungen	Flüssig	Fest	Gas
Schnelle Pyrolyse	~ 500°C, kurze Verweilzeit: ~ 1 s	75%	12%	13%
Mittlere Pyrolyse	~ 500°C, Verweilzeit: 10-30 s	50% (2 Phasen)	25%	25%
Langsame Pyrolyse (Carbonisierung)	~400°C, lange Verweilzeit: Tage	30%	35%	35%
Vergasung	~750-900°C	5%	10%	85%
Langsame Pyrolyse (Torrefizierung)	~290°C, Verweilzeit: ~ 10-60 min	0-5%	80%	20%

Die Pyrolyseverfahren in Tabelle 3 werden nach ihren Reaktionsbedingungen und ihrer Produktverteilung eingeteilt. Man unterscheidet die schnelle Pyrolyse, die mittlere Pyrolyse, die langsame Pyrolyse und die Vergasung. Zwei wichtige Arten der langsamen Pyrolyse sind die Carbonisierung und Torrefizierung.

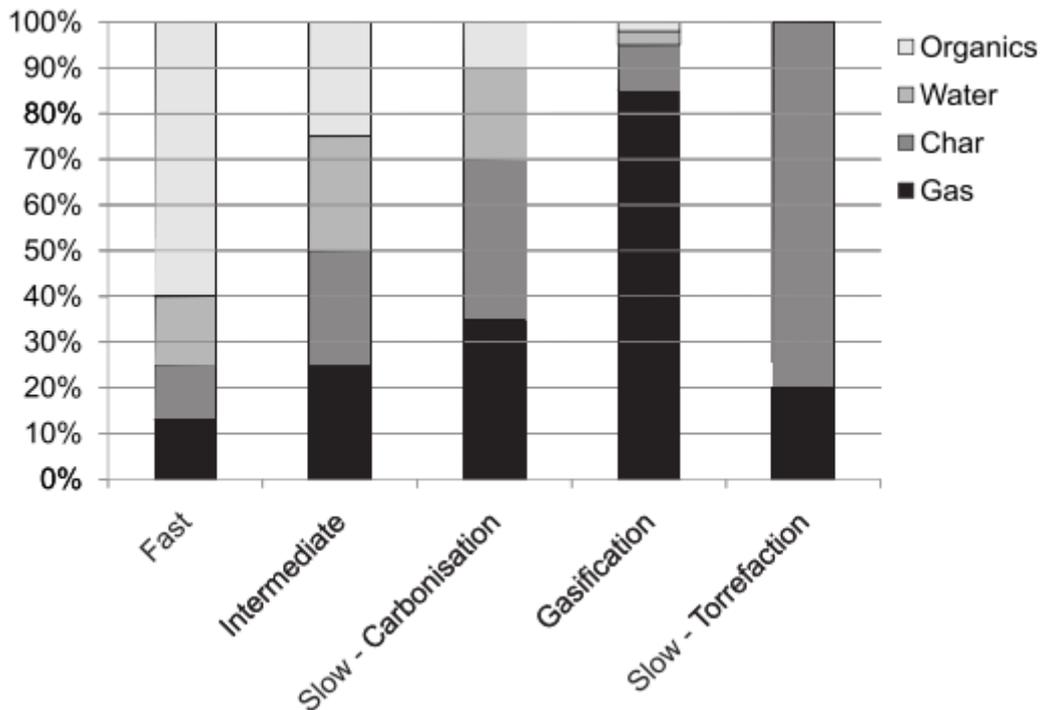


Abbildung 4: Produktverteilung bei unterschiedlichen Pyrolyseverfahren [17]

3.5 Einfluss der Prozessparameter auf die Produktverteilung und –Zusammensetzung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur, Aufheizrate und Verweilzeit auf die Produktverteilung beschrieben.

3.5.1 Temperatureinfluss

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die Produktverteilung der Pyrolyse. In Abbildung 5 ist die Produktverteilung für die Flash-Pyrolyse gezeigt. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Bildung von Kohle, während die Bildung von Gas ansteigt. Zwischen 500 und 550°C beginnt der Bereich der Vergasung. Die Menge an gebildetem Wasser steigt mit zunehmender Temperatur. Die Verflüssigung zu organischen Produkten weist ein Maximum bei ca. 500°C auf. Nach diesen Parametern werden die unterschiedlichen Pyrolyseverfahren eingeteilt. [18]

Mit zunehmender Temperatur wird das PYO stärker deoxygeniert, es können sich auch mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe bilden. [18]

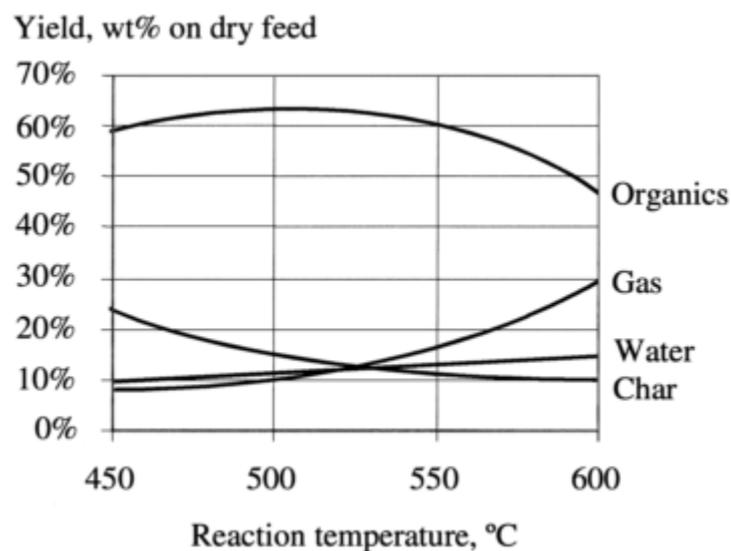


Abbildung 5: Produktverteilung der Flash-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur [18]

3.5.2 Aufheizrate und Verweilzeit

Die für die schnelle Pyrolyse typische hohe Aufheizrate führt zur Bildung von bei Raumtemperatur kondensierbaren Gasen und Aerosolen. Niedrige Temperaturen und niedrige Heizraten führen zur Bildung von Kohle, hohe Heizraten und hohe Temperaturen zur Bildung von nicht kondensierbaren Gasen, wie in Abbildung 6 gezeigt ist. [18]

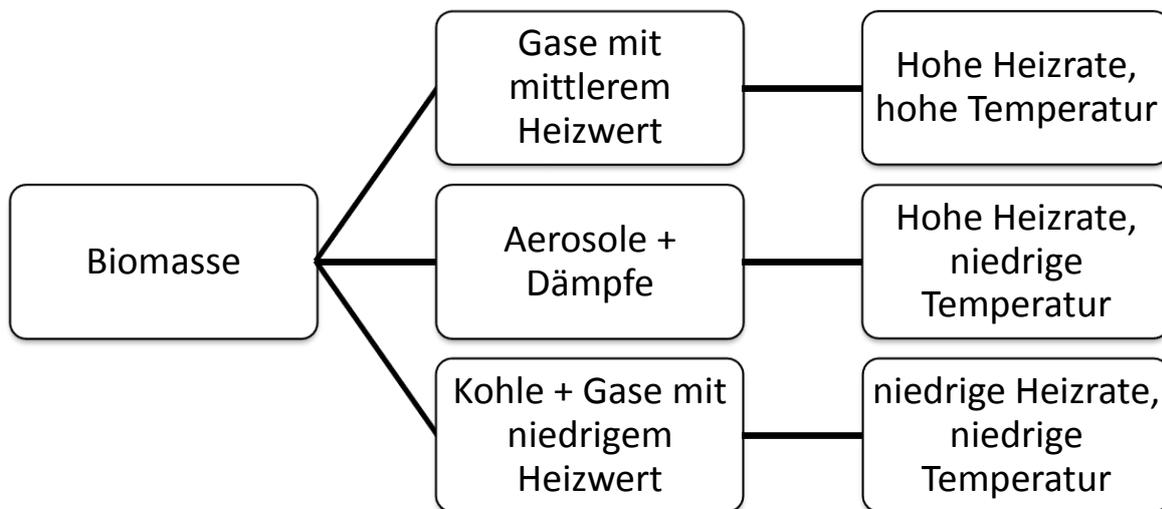


Abbildung 6: Einfluss von Heizrate und Temperatur auf die Pyrolyseprodukte [18]

Um Flüssigkeiten für die Verwendung als Kraftstoffe zu erzeugen, sind etwas längere Dampfverweilzeiten als bei der klassischen Flash-Pyrolyse von etwa 6 Sekunden notwendig. [16]

3.5.3 Bildung von primären und sekundären Abbauprodukten

Bei den Produkten der Pyrolyse wird zwischen primären und sekundären Abbauprodukten unterschieden. In Abbildung 7 ist ein Schema zur Bildung primärer und sekundärer Abbauprodukte von Cellulose und Lignin gezeigt. Als primäre Abbauprodukte werden diejenigen bezeichnet, die bei der Pyrolyse von der Biomasse abgespalten werden. Als sekundäre werden Abbauprodukte bezeichnet, die durch Rekombinationen von Spaltprodukten entstehen. [19]

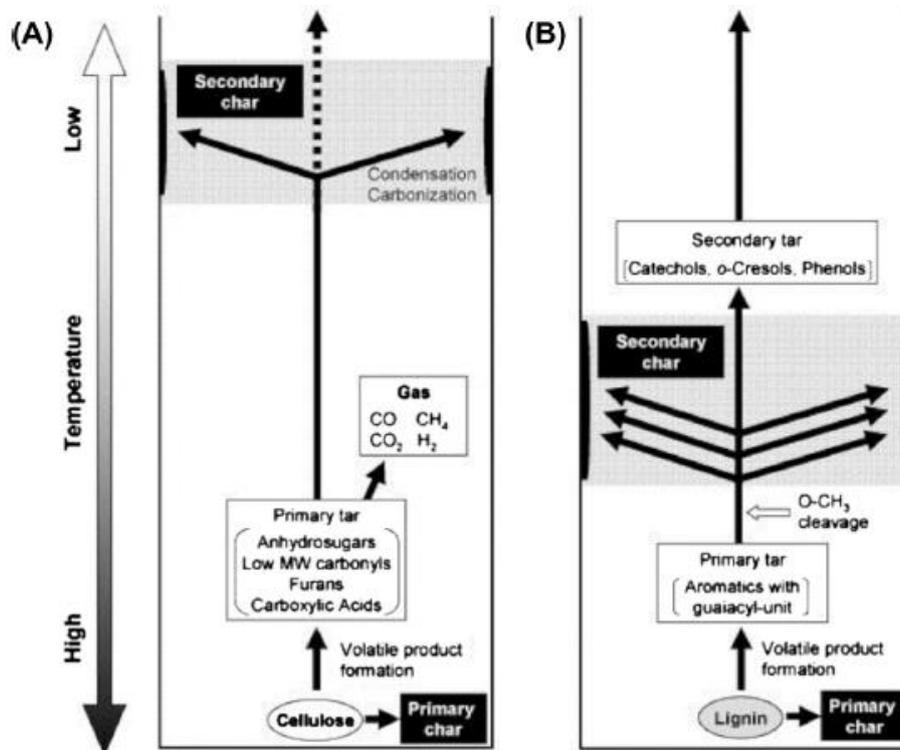


Abbildung 7: Bildung von primären und Sekundären Abbauprodukten bei der Vergasung; A: Cellulose B: Lignin [19]

4. Flüssigphasenpyrolyse

Eine Sonderform der Pyrolyse ist die Flüssigphasenpyrolyse. Dabei wird Biomasse in einem flüssigen Trägermedium im Verhältnis 1:5 auf 350-390°C erhitzt. Es kommt zu einer Depolymerisation der Biomassebestandteile in unterschiedlich große Fragmente, die je nach eingesetzter Biomasse und Temperatur in variierenden Mengenanteilen vorkommen. Als Trägermedium wird in erster Linie Vakuumgasöl, ein Erdölraffinationsintermediat, verwendet. Dadurch ergeben sich einige Vorteile im Vergleich zur trockenen Pyrolyse von Biomasse. Es wird zusätzlich zur Erzeugung der drei Hauptkomponenten ein Transfer von Biomasse ins VGO erzielt und gleichzeitig ein Teil vom VGO gecrackt. Außerdem ist durch das VGO ein guter Wärmetransfer gegeben und entstehende Kohlepartikel werden nicht mit den flüssigen Produkten ausgetragen. Die Temperatur ist durch das Vakuumgasöl allerdings auf maximal 400°C limitiert, da dieses ab 400°C zu sieden beginnt. [10]

Die Flüssigphasenpyrolyse stellt ein neues biomass-to-liquid Konzept zur Herstellung biogener Treibstoffe der zweiten Generation dar. [5] Bei Temperaturen zwischen 350°C und 390°C werden Cellulose und Hemicellulose pyrolysiert, die Ligninstruktur bleibt aber weitestgehend erhalten. [20]

Die Biomasse hat einen großen Einfluss auf das PYO. Kohlenhydrate bilden hauptsächlich Polyole, Säuren, Aldehyde und Ketone. Das Lignin wird in Derivate seiner Monomere gespalten. Verbindungen, deren Siedepunkt unter der Reaktionstemperatur liegt, werden verdampft. Ein Teil der Verbindungen, deren Siedepunkt über der Reaktionstemperatur liegt, bildet mit der Wasserphase ein Azeotrop. Diese Verbindungen werden durch azeotrope Destillation aus dem Reaktor ausgetragen. Das gebrauchte, nicht ausgetragene VGO hat nahezu die gleiche Zusammensetzung wie das ungebrauchte VGO. [21] In Abbildung 8 ist die Biomassebilanz der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholz in einem Wärmeträgermedium, bestehend aus verschiedenen n-Alkanen mit einem Siedebereich von 400-500°C, bei 350°C gezeigt. Bei 350°C werden 3% der Biomasse in die organische Phase transferiert. [21]

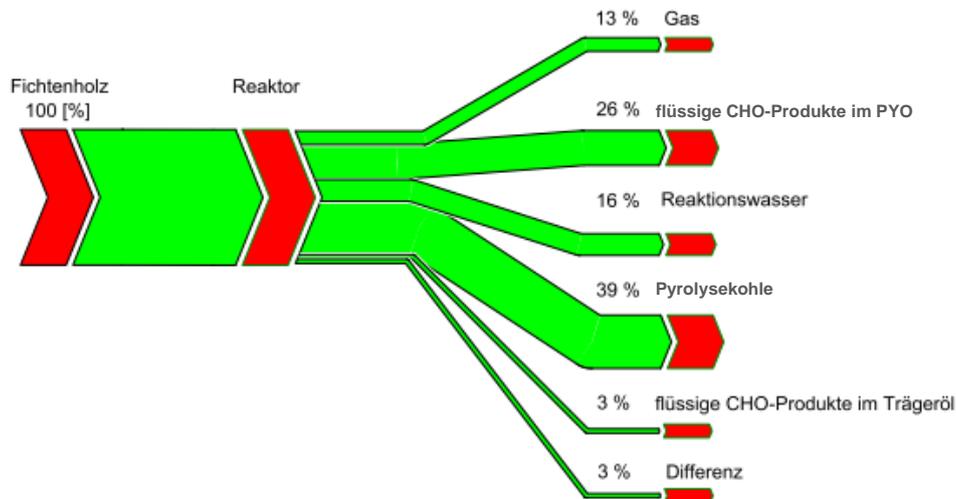


Abbildung 8: Biomassebilanz der Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C [21]

Wie bei der schnellen Pyrolyse ist auch bei der Flüssigphasenpyrolyse ein starker Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung erkennbar. Das wird in Abbildung 9 gezeigt. Als flüssige CHO-Produkte wird der organische Anteil von PYO bezeichnet, als Reaktionswasser der wässrige. Während die Menge an gebildeten CHO-Produkten mit steigender Temperatur zunimmt und die Menge an Kohle abnimmt, zeigt die Wasserbildung keine Temperaturabhängigkeit im untersuchten Bereich. [10]

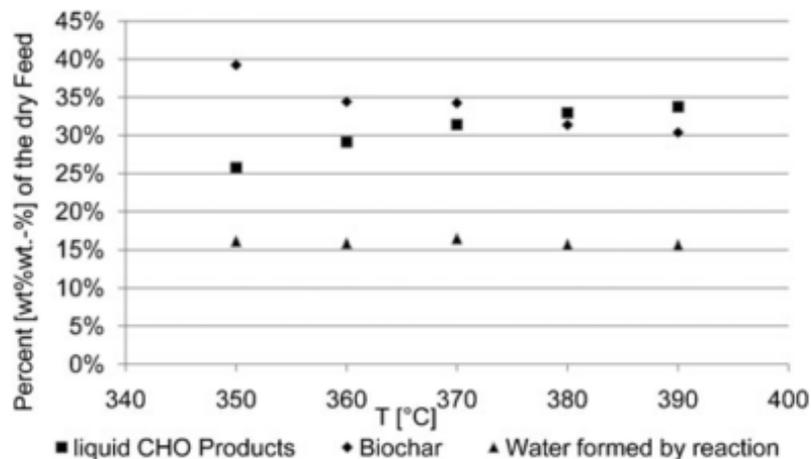


Abbildung 9: Temperatureinfluss auf die Pyrolyseprodukte [10]

Oberhalb von 350°C zeigt das Wärmeträgermedium keine Stabilität mehr und wird mit zunehmender Temperatur degradiert. [20] Das Hauptprodukt ist unter 400°C Pyrolysekohle. Deshalb ist die Flüssigphasenpyrolyse am ehesten mit der langsamen Pyrolyse vergleichbar. [10]

4.1 Der bioCRACK-Prozess

Anwendung findet die Flüssigphasenpyrolyse im bioCRACK-Prozess. Durch die Verwendung von VGO kann der Prozess in bestehende Raffinerien integriert werden. Das Integrationsschema ist in Abbildung 10 gezeigt. Die Reaktionsprodukte können mit bereits bestehenden Einrichtungen der Raffinerie weiterverarbeitet werden. Die Versorgung mit Dampf, Energie, Kühlwasser und Stickstoff wird durch die Erdölraffinerie bereitgestellt. Das bioCRACK-Öl (BCO) wird durch Hydrierung, Schweröl durch katalytisches Cracken im Fluid Catalytic Cracker (FCC) aufgearbeitet. Danach erfolgt eine Destillation in die einzelnen Öl-Fractionen (Benzin, Kerosin, Diesel, Rückstände), wie Abbildung 12 zeigt. Gas wird zur Energiegewinnung genutzt. Der produzierte Diesel entspricht der Norm EN590. [5]

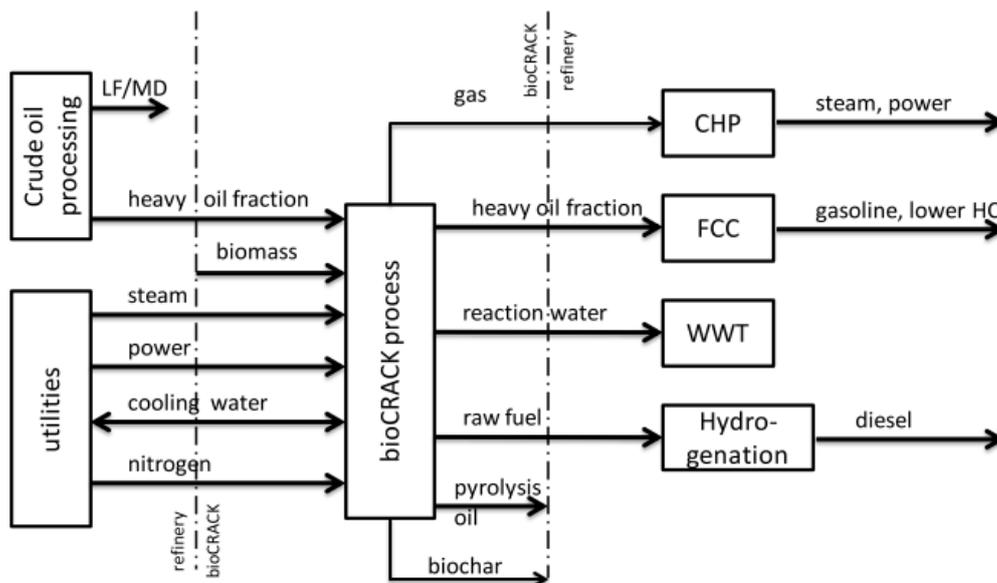


Abbildung 10: Der bioCRACK-Prozess – Integration in eine Raffinerie [5]

Die Pyrolyse findet bei 350-400°C statt. Der Prozess ist in Abbildung 11 gezeigt. Biomasse wird mit VGO imprägniert und anschließend mithilfe eines VGO-Slurries in den Reaktor eingebracht. Dadurch ist eine gute Wärmeübertragung gewährleistet. Biogene und fossile Dämpfe werden in einem Kondensator gekühlt und in einen Dekanter geführt. Dort werden die unpolare Öl-Fraktion und die wässrige PYO-Fraktion voneinander getrennt. In einem anschließenden Destillationsschritt werden VGO-Reste vom BCO getrennt. Durch Destillation kann das PYO entwässert werden. Pyrolysekohle und gebrauchtes VGO werden in einem Dekanter voneinander getrennt.

Reste vom Trägeröl werden dann im Labormaßstab von der Pyrolysekohle extrahiert. [22]

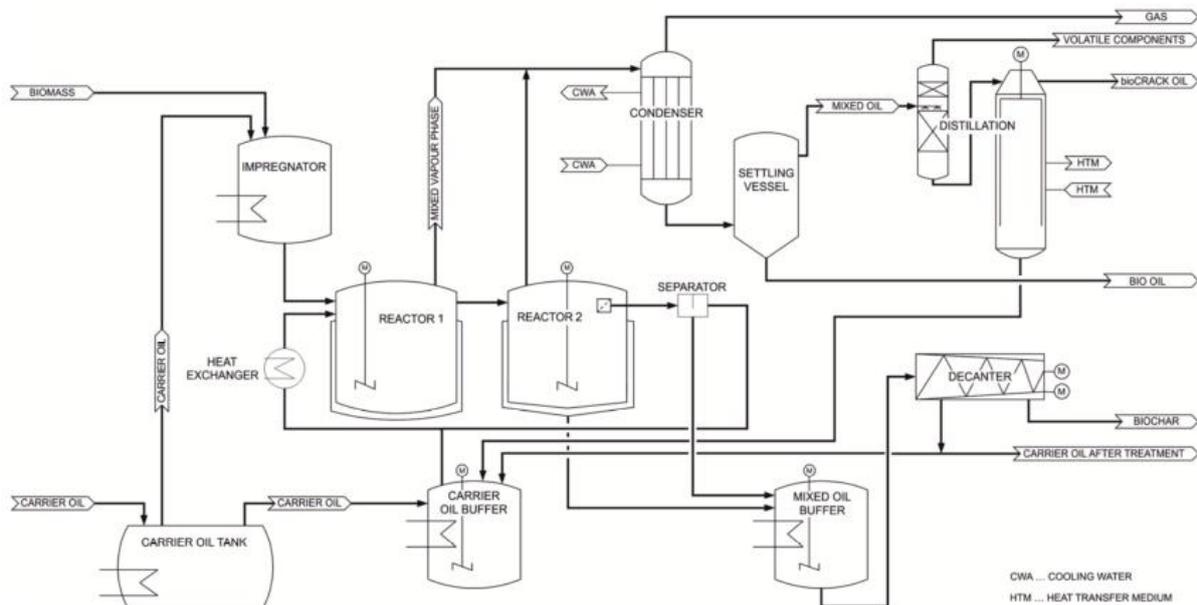


Abbildung 11: Der bioCRACK-Prozess, Pilotanlage OMV & BDI, Wien-Schwechat [22]

Aufgrund des Transfers von verflüssigter Biomasse ins VGO sowie des gecrackten Trägeröls enthält das PYO mehr Säuren und Wasser als andere PYO. [22]

Der Transfer von Biomasse ins Rohöl beträgt 10-20%. Weitere 11-18% gehen ins Trägeröl über. Es wird ein Teil des Vakuumgasöls zu Gasöl gecrackt. Als Gasöl wird der unbehandelte Dieselrohstoff aus der Erdöldestillation bezeichnet. Am meisten VGO wird bei einem Biomasse zu VGO- Verhältnis von 1:3 gecrackt, nämlich 20%. Bei einem Biomasse zu VGO- Verhältnis von 1:6 sinkt die Crackrate zu Gasöl auf unter 12%. [5]

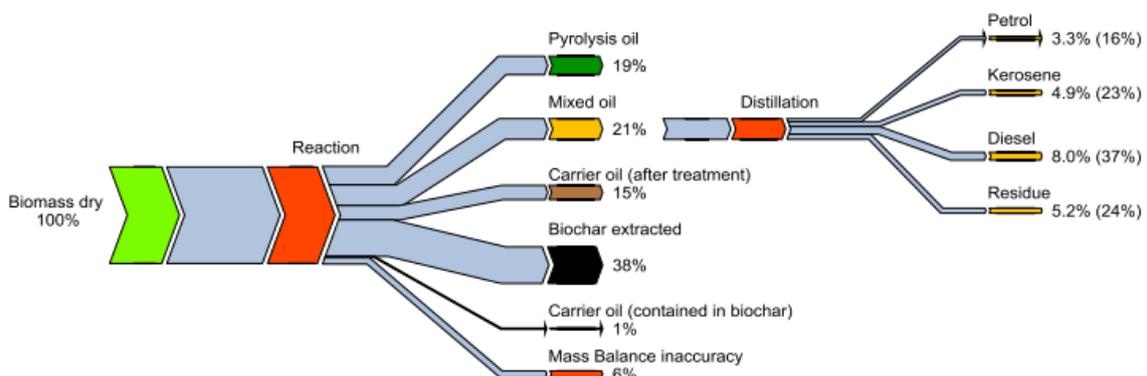


Abbildung 12: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs bei 375°C [5]

4.1 Eigenschaften von Pyrolyseöl (PYO)

PYO ist eine braune Flüssigkeit aus über 300 organischen Verbindungen mit einem stark variierenden Wassergehalt. [23] Für die Flash-Pyrolyse wird dieser mit 20-30% angegeben, für die Flüssigphasenpyrolyse mit 39%, im bioCRACK-Prozess mit bis zu 56%. [22] Die elementare Zusammensetzung von unterschiedlichen PYO ist in Tabelle 4 gezeigt, die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben. PYO ist nur begrenzt wasseraufnahmefähig und trennt sich bei Wasserzugabe in eine schwere, meist oligomere Fraktion aus Lignin- und Zuckerderivaten und eine leichte wässrige Phase mit Abbauprodukten der Kohlenhydrate (Säuren, Alkohole, Hydroxyaldehyde und Ketone). [23]

Tabelle 4: Zusammensetzung von PYO im Vergleich

Komponente	Schnelle Pyrolyse [23] [%]	Flüssigphasenpyrolyse [10] [%]	bioCRACK-Prozess [22] [%]
Wasser	20-30	39	56
Kohlenstoff	44-47	31,5	23
Wasserstoff	6-7	8,5	9,4
Sauerstoff	46-48	60	67
Stickstoff	0-0,2	0,25	0,3

Aufgrund des hohen Gehalts an organischen Säuren weist es einen pH-Wert von 2-3 auf und ist deshalb sehr korrosiv. PYO ist brennbar, aber nicht leicht entzündbar. Das liegt an der hohen Menge an nicht flüchtigen Substanzen und der daraus resultierenden hohen Aktivierungsenergie. [23]

Tabelle 5: Eigenschaften von PYO im Vergleich

	Schnelle Pyrolyse [23]	Flüssigphasenpyrolyse [10]	bioCRACK-Prozess [22]
Dichte [kg/m³]	1,20	1,13	1,07
pH-Wert	2,5	2,4	2,6

4.2 Verwendung der Pyrolyseprodukte

Die einfachste Verwendung von organischen Produkten ist die Verbrennung und somit die Nutzung der Energie als Wärme. Es wird jedoch immer eine Aufwertung der Produkte angestrebt, sofern das möglich ist. In Abbildung 13 sind einige Verwendungsmöglichkeiten angegeben.

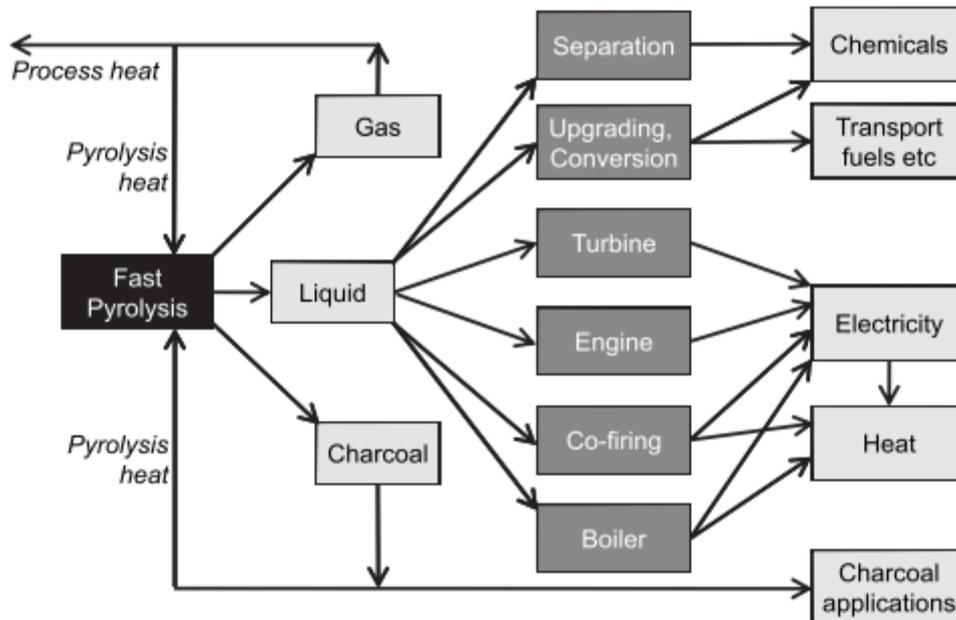


Abbildung 13: Mögliche Verwendung der Pyrolyseprodukte [17]

Aus Abbildung 13 geht hervor, dass das PYO das größte Aufwertungspotential aufweist.

4.2.1 Verwendung von Pyrolyseöl (PYO)

PYO weist ein breites Einsatzspektrum auf. Aufgrund der hohen Viskosität, thermischen Instabilität und Korrosivität ist eine direkte Verwendung als Treibstoff allerdings nicht möglich. [24]

PYO kann katalytisch gecrackt werden, um Sauerstoff in Form von H_2O , CO_2 und CO zu entfernen. Eine weitere Möglichkeit ist die Dampfreformierung zur Herstellung von Wasserstoff. [24]

Die Vergasung von PYO ermöglicht zahlreiche weitere Anwendungen wie die Alkoholsynthese, im Speziellen die Methanolsynthese und die Fischer Tropsch-Synthese. Diese Prozesse sind jedoch mit einem hohen Energieaufwand verbunden. [17]

Aufgrund der hohen Anzahl an organischen Komponenten ist auch die Extraktion von Chemikalien möglich. [24] Da im PYO mehr als 300 Komponenten enthalten sind, sind die Mengenanteile der einzelnen Chemikalien sehr gering. Einzelne Komponenten wie Glycolaldehyd, organische Säuren und Levoglucosan als Kohlenhydratderivate und Phenole als Ligninderivate sind jedoch in ausreichender Menge vorhanden, um extrahiert werden zu können. [23]

Die einfachste Variante ist die direkte Verwendung in Diesel, indem mithilfe von Emulgatoren eine relativ stabile Emulsion gebildet wird. Mit steigendem PYO-Gehalt steigt jedoch die Viskosität und Korrosivität. Das erschwert eine Anwendung im Dieselmotor. [24]

Eine weitere Möglichkeit zur Verwendung von PYO ist die Hydrodeoxygenierung zur Herstellung von Biotreibstoffen. Dieser Schritt ist Teil der BiomassPyrolysisRefinery. [25]

4.3 BiomassPyrolysisRefinery

„BiomassPyrolysisRefinery“ (BPR) bezeichnet einen zweistufigen Prozess, in dem aus Lignocellulose Biotreibstoffe der zweiten Generation generiert werden. Der Prozess ist in Abbildung 14 gezeigt. Der erste Schritt beschreibt den bioCRACK-Prozess, in einem zweiten Schritt werden die verbleibenden Komponenten, die nicht ins VGO transferiert wurden (Kohle, PYO), verarbeitet (bioBOOST). Die entstehenden Produkte können wie das BCO in einer Raffinerie weiterverarbeitet werden. [25]

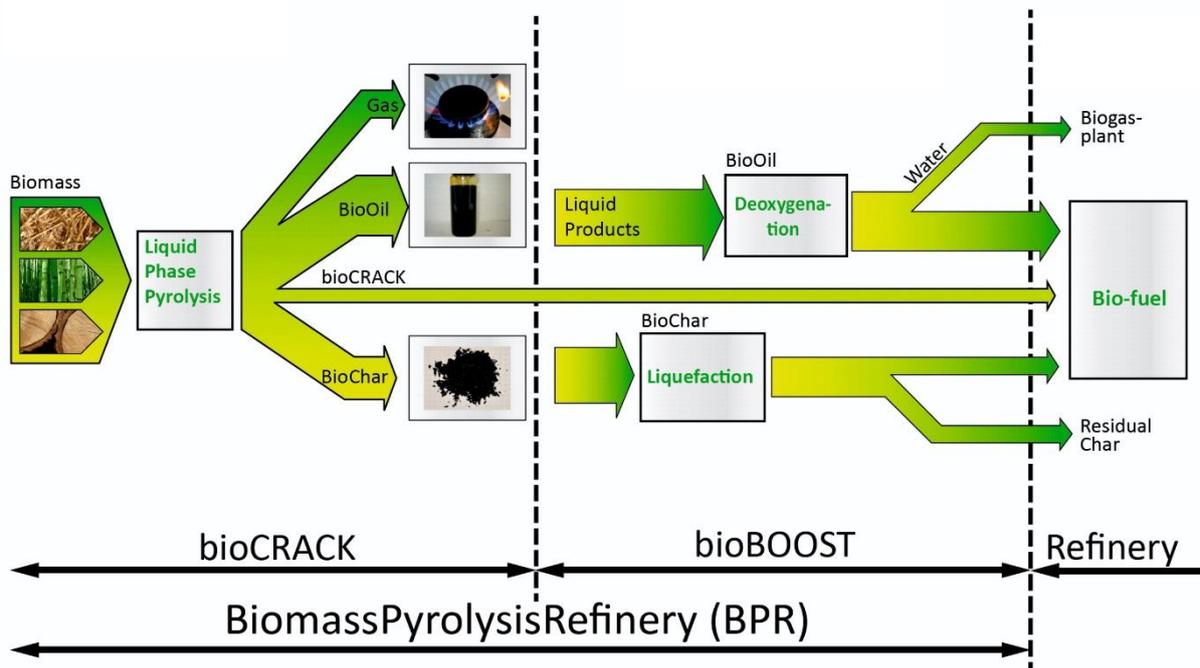


Abbildung 14: BPR Schritte [25]

4.3.1 Verflüssigung der Pyrolysekohle

Die Verflüssigung von Pyrolysekohle findet in einem flüssigen Trägermedium statt. Die Kohle wird bei 425°C und 200 bar Wasserstoffdruck depolymerisiert, die entstandenen Fragmentradikale werden mithilfe von Wasserstoff stabilisiert. Um eine Repolymerisation zu verhindern, wird naszendierender Wasserstoff eingesetzt. Dieser wird über eine Rehydrierung von Tetralin zu Naphthalin bereitgestellt. Ein Schema der Kohle-Verflüssigungsreaktionen ist in Abbildung 15 gezeigt. Die flüssigen hexanlöslichen Komponenten werden als Öl bezeichnet, Produkte, die in Hexan unlöslich, aber in Toluol löslich sind, als Asphaltene. Alle übrigen Komponenten, die in THF löslich sind, nennt man Präasphaltene. Mit diesem Prozess können 96% der Pyrolysekohle verflüssigt werden. [26]

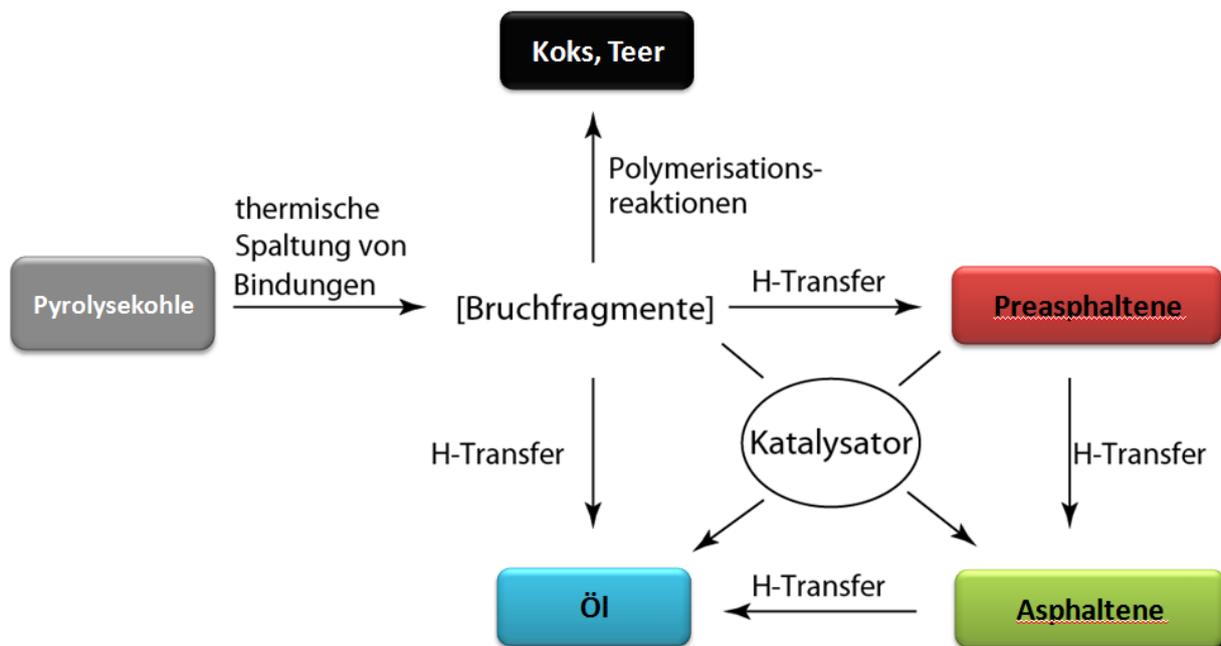


Abbildung 15: BiomassPyrolysisRefinery – Kohleverflüssigung mit und ohne Katalysator [27]

4.3.2 Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls (PYO)

PYO kann durch katalytische Hydrodeoxygenierung zu Treibstoff veredelt werden. Es werden 67% der chemisch gebundenen Energie von PYO in einen Treibstoff mit biogenem Kohlenstoff umgewandelt. Der Prozess ist zweistufig. Das Schema ist in Abbildung 16 abgebildet. Im ersten Schritt wird das Öl bei 250°C mild hydrodeoxygeniert. Dabei kommt es zu einer Hydrophobierung der organischen Komponenten und zur Phasentrennung. Kleine, sauerstoffhaltige und damit für Treibstoff unbrauchbare Moleküle verbleiben in der wässrigen Phase. Im zweiten Schritt wird die organische Phase im Verhältnis 1:2,5 gemeinsam mit BCO aus dem bioCRACK-Prozess bei 150 bar und 400°C hydriert. BCO wird als Carrier-Medium eingesetzt, um eine Repolymerisation zu verhindern. Dabei wird noch einmal Wasser gebildet. [28]

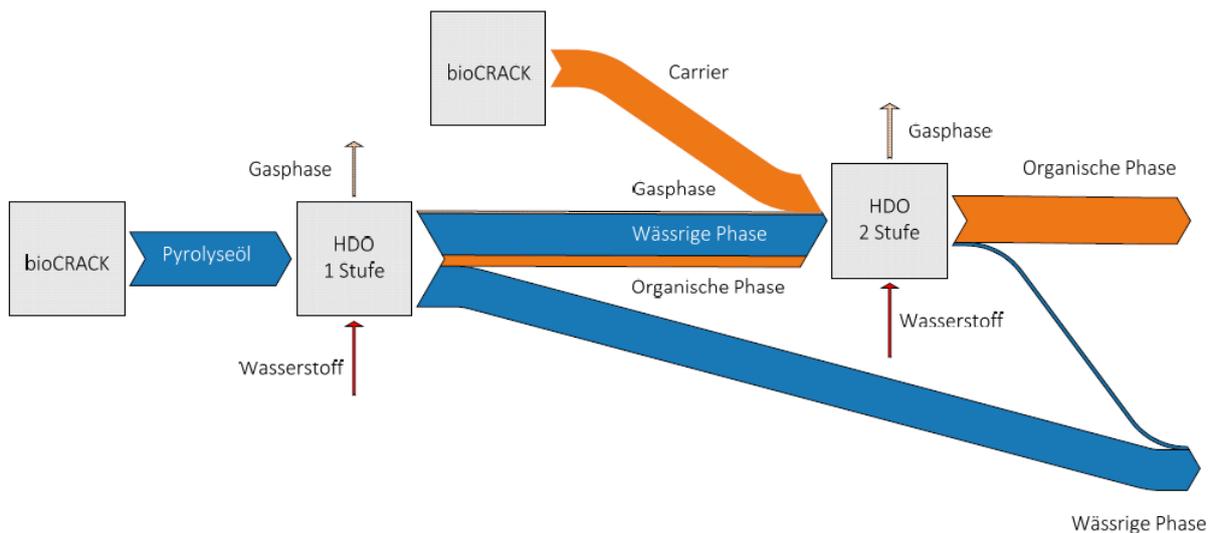


Abbildung 16: Schema der Hydrodeoxygenierung von PYO [28]

5. Analytik

In diesem Kapitel werden die Analytischen Methoden, Analysengeräte und Berechnungen beschrieben.

5.1 Elementaranalyse

Mithilfe des Elementaranalysators „Vario Macro CHN (V5.19.7)“ der Firma Elementar werden die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Der Differenzwert auf 100% wird dem Sauerstoff zugeordnet.

Die flüssigen Proben werden in Zinnkapseln eingewogen und verschlossen. Als Trägergas wird Helium verwendet. Die Proben werden bei hohen Temperaturen verbrannt und katalytisch in CO_2 , H_2O und N_2 umgewandelt, wobei die Zinnkapseln als Asche anfallen. Im Reduktionsrohr werden anschließend Halogene und Schwefelverbindungen absorbiert, Stickoxide zu N_2 reduziert und überschüssiger Sauerstoff gebunden. Über eine CO_2 - und eine H_2O -Säule werden die drei Gase CO_2 , H_2O und N_2 getrennt und von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Über die Fläche der Peaks werden von der Software die Anteile der Elemente bestimmt. Kalibriert wird mit Phenylalanin. Die Analyse entspricht den internationalen Standards ASTM D 5373 und ASTM D 5219 für die CHN-Analyse in Kohle und Öl. [29] [30]

5.2 Gaschromatographie (GC)

In der Gaschromatographie erfolgt die Auftrennung der Komponenten über eine flüssige oder feste stationäre und eine gasförmige mobile Phase. Bei gepackten Säulen besteht die stationäre Phase aus einem feinkörnigen, dichtgepackten Füllmaterial, bei Kapillarsäulen aus einem dünnen Film oder einer dünnen Schicht. Mögliche Trägergase sind Wasserstoff, Helium, Argon und Stickstoff. [31]

Der Gaschromatograph wird zur Bestimmung des Wassergehalts im PYO und zur Erstellung von Siedekurven von pyrolysiertem VGO eingesetzt.

5.2.1 GC-WLD – Wassergehalt

Der Wassergehalt von PYO wird gaschromatographisch bestimmt. Alle wichtigen Bauteile sind Tabelle 6 zu entnehmen. Alle übrigen Parameter und Einstellungen sind in Tabelle 7 angegeben. Die Injektion erfolgt im „Split/Splitless“-Modus. Der Ausgang des Wärmeleitfähigkeitsdetektors ist über eine Brücke mit einem Flammenionisationsdetektor verbunden. Auf diese Weise können beide Detektoren für eine Probe verwendet werden. Das ist notwendig, um auszuschließen, dass Peaks von Kohlenwasserstoffen den Peak von Wasser überlagern.

Tabelle 6: GC-WLD – Wasserbestimmung: Geräteinformationen

Gerät	Gaschromatograph 7890A Agilent Technologies
Autosampler	7683 Series, Agilent Technologies
Injektor	7683B Series, Agilent Technologies
Säule	HP_INNOWAX Agilent 30m*0,530mm*1µm
Detektor 1	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Detektor 2	Flammenionisationsdetektor

Die Proben werden mit einem Spritzenvorsatzfilter der Porengröße 0,2 µm filtriert und im Verhältnis 1:10 in THF gelöst. Die Kalibration erfolgt mit deionisiertem Wasser in THF.

Tabelle 7: GC-WLD – Wasserbestimmung: Lösungsmittel, Injektionsparameter, Messparameter

Lösungsmittel	THF
Waschsubstanzen	THF, Ethanol
Spritzenvolumen	5 µL
Injektionsvolumen	0,5 µL
Split-Verhältnis	1:12
Aufheizrate	16°C/min
Endtemperatur	220°C
Gesamtmesszeit	10,75 min

5.2.2 GC-FID – Siedekurven

Die Siedekurven von pyrolysiertem VGO werden gaschromatographisch mit simulierter Destillation bestimmt. Abgedeckt wird ein Siedebereich von 100-550°C. Durch den Vergleich der Siedekurven von VGO mit dem bioCRACK-Öl kann der Crackanteil bestimmt werden. Als Referenzpunkt dient der Siedepunkt des Alkans Eicosan von 343,8°C.

In Tabelle 8 sind alle wichtigen Bauteile angegeben. Alle übrigen Parameter und Einstellungen sind in Tabelle 9 verzeichnet. Die Injektion erfolgt im „Cool on column“-Modus.

Tabelle 8: GC-FID – Simulierte Destillation: Geräteinformationen

Gerät	Gaschromatograph 7890A Agilent Technologies
Autosampler	7683 Series, Agilent Technologies
Injektor	7683B Series, Agilent Technologies
Säule	MXT-2887 Restek 10m*0,53mm*2,65µm
Detektor	Flammenionisationsdetektor

100 µL Probe werden in 1 mL Hexan gelöst, trübe Lösungen werden mit einem Spritzenvorsatzfilter der Porengröße 0,45 µm filtriert.

Tabelle 9: GC-FID – Simulierte Destillation: Lösungsmittel, Injektionsparameter, Messparameter

Lösungsmittel	Hexan
Waschsubstanzen	Hexan, Toluol
Spritzenvolumen	10 µL
Injektionsvolumen	1 µL
Injektion	Cool on Column
Aufheizrate	15°C/min bis 190°C 10°C/min bis 360°C
Endtemperatur	360°C
Gesamtmessdauer	32 min

5.2.3 GC-MS – Verbindungen im PYO

Mithilfe der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) können Moleküle im PYO qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Diese können dann den Biomassedegradationskomponenten zugeordnet werden. Im GC erfolgt die Auftrennung, im Massenspektrometer die Detektion. Es handelt sich um ein Ionenfallen-Massenspektrometer. Die Anregung der Moleküle erfolgt über eine Elektronenstoß-Ionisation. Die Bauteile sind in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10: GC-MS – System.

Gerät	Gerätebezeichnung	Firma
Gaschromatograph	GC 2010	Shimadzu
Massendetektor	GCMS QP 2010 Plus	Shimadzu
Autoinjektor	AOC-5000	Shimadzu
Säule	VF-1701 MS 60 m; Ø 0.25 mm; Wandstärke 0.25µm	Agilent

Die Proben werden im Verhältnis 1:20 mit THF verdünnt. Das GC-MS wird nicht kalibriert. Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wird die Fläche des jeweiligen Peaks durch den Anteil an PYO in der Verdünnung laut Formel 1 dividiert. Es handelt sich um eine Konzentrationsbetrachtung, keine absolute Mengenbetrachtung.

Formel 1: Berechnung GC-MS

$$\frac{Area}{\frac{m_{PYO}}{m_{PYO} + m_{THF}}}$$

5.3 ^{14}C -Analysen

Ziel der Co-Pyrolyse ist ein möglichst hoher biogener Anteil im BCO. Um den Anteil an biogenem Kohlenstoff festzustellen, wird der ^{14}C -Gehalt bestimmt.

Die ^{14}C -Analysen werden extern von der Firma Beta Analytic Limited im SO/IEC 17025:2005 akkreditierten Radiokohlenstoff Labor im „London BioScience Innovation Centre“ durchgeführt. Die Datierung erfolgt mithilfe der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS). Zuerst werden die Ionen beschleunigt, sodass sie eine sehr hohe kinetische Energie besitzen. Danach werden sie im Massenanalysator detektiert und ausgewertet. [32]

Die Beschleunigung erfolgt mit einem Tandembeschleuniger. Zuerst werden die Proben nach einer Umwandlung in CO_2 in Gegenwart eines Metallkatalysators in Graphit umgewandelt. Danach werden sie auf eine Metallscheibe gepresst. Auf weitere Metallscheiben werden Referenzmaterialien gepresst. Diese Scheiben werden dann auf einer Zielscheibe platziert. Aus einer Cäsiumpistole werden Ionen auf die Zielscheibe geschossen, die die Kohlenstoffatome negativ ionisieren. Die Ionen werden anschließend fokussiert und gelangen in den Tandembeschleuniger. Kohlenstoffatome gelangen in einen Stripper, in dem sie dreifach positiv geladen werden, andere Ionen werden abgeleitet. Moleküle werden in diesem Schritt eliminiert. Die Kohlenstoffionen gelangen durch weitere Fokussiergeräte, in denen die Massenanalyse stattfindet. In einem Magnetfeld werden sie je nach ihrer Masse mehr oder weniger stark abgelenkt und von Detektoren gezählt. Es wird das Isotopenverhältnis der ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C Atome bestimmt. [32]

Der Kohlenstofftransfer von der Biomasse ins BCO wird mit Formel 2 berechnet.

Formel 2: Kohlenstofftransfer [%]

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstofftransfer} &= \frac{m_{\text{biogener Kohlenstoff, BCO}}}{m_{\text{Kohlenstoff, BM}}} \\ &= \frac{(c_{\text{biogener Kohlenstoff}} \cdot c_{\text{Kohlenstoff gesamt}} \cdot m)_{\text{BCO}}}{(c_{\text{Kohlenstoff}} \cdot m)_{\text{BM}}} \end{aligned}$$

5.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Variante der Größenausschlusschromatographie. Teilchen mit einem kleineren Durchmesser als die Poren der Säulenpackung gelangen in die Poren und werden zurückgehalten, während Teilchen mit einem größeren Durchmesser nicht in die Poren gelangen. Dadurch kommt es zu einer Auftrennung nach Molekülgröße, wobei große Teilchen zuerst eluiert werden. [33] Die Gerätedetails sind in Tabelle 11 angegeben. Detektiert wird der Brechungsindex.

Tabelle 11: GPC – Geräteinformationen

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

Die stationäre Phase besteht aus porösem Divinylbenzol, die mobile Phase ist THF. Als Standards werden mehrere Polystyrole mit bekanntem Molekulargewicht verwendet. Die Standards sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: GPC – Standards

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

5.5 Gasmessung

Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt auf zwei verschiedene Arten. Während der Versuche wird eine online-Gasmessung durchgeführt. Zusätzlich wird von einer Probe eine Gasmessung mithilfe eines Micro-GC durchgeführt. Diese dient zur Validierung des Gasanalysators.

5.5.1 Gasanalysator

Die online- Gasmessung wird mit einem Gasanalysator der Firma Madur vorgenommen. Vor den Gasanalysator wird ein Gastrockner geschaltet. Mit dem Gasanalysator werden die Gase Sauerstoff (O₂), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Methan (CH₄) detektiert. Die Sauerstoffdetektion erfolgt mit einem elektrochemischen Sensor, die Detektion der restlichen Gase erfolgt über Infrarot-Sensoren. [34] Die Kalibration erfolgt mit einem Prüfgas. Die Gerätebezeichnungen des Gasanalysators sowie des Gastrockners sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Gerätebezeichnung Gasanalysator

	Gerät	Firma
Gasmessung	Photon	Madur
Gasaufbereitung	PDG-100	Madur

In Abbildung 17 ist die Gaszusammensetzung über den Versuchszeitraum bei einem Versuch bei 500°C gezeigt.

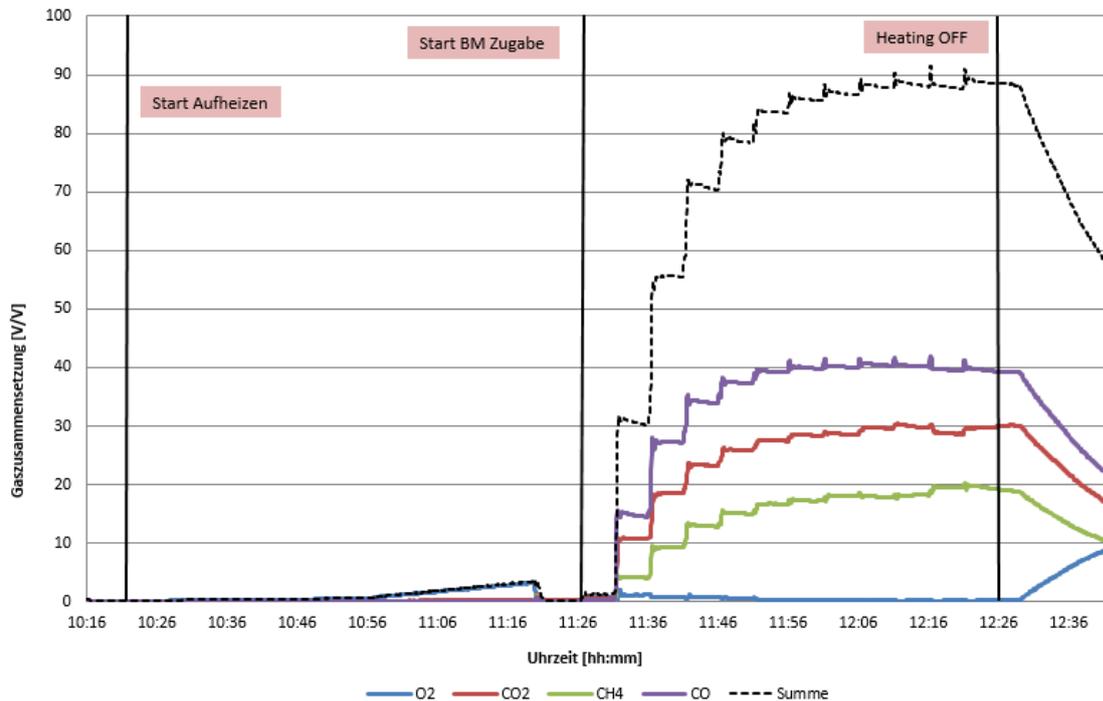


Abbildung 17: Gaszusammensetzung der Co-Pyrolyse bei 550°C

Es ist erkennbar, dass nach etwa der Hälfte der Zugaben ein stationärer Zustand erreicht wird. Zuerst wird Stickstoff, der zur Inertisierung in den Reaktor eingebracht wurde, verdrängt. Der verbleibende Stickstoff (Abbildung 18) ist auf die Inertisierung des Einsatzmaterials vor jeder Zugabe zurückzuführen, die Biomasse enthält kaum Stickstoff, wie Tabelle 26 zeigt. Insgesamt werden fast 90% der Gase detektiert.

Für die Gaszusammensetzung werden die letzten 5 Minuten des Versuchs herangezogen.

5.5.2 Micro-GC

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Pyrolysegase wird zusätzlich zur online-Messung eine Vergleichsmessung mit dem Micro-GC durchgeführt. Der Gastransfer wird mit einer Gasmaus durchgeführt. Das Gas durchströmt die Gasmaus über den gesamten Versuchszeitraum. Mit dem Micro-GC können die Gase H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO und CO_2 detektiert werden. Die Auftrennung erfolgt über einen Gaschromatographen, die Detektion mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Es werden zwei Säulen verwendet. Diese sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Säulen im Micro-GC

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

Die Berechnung der elementaren Zusammensetzung erfolgt über die Idealgasgleichung. Daraus können durch Aufsummieren Gasmenge und Massenverteilung berechnet werden.

5.5.1 Vergleich: Gasanalysator und Micro-GC

Der Vergleich der beiden Messmethoden Gasanalysator und Micro-GC ist in Abbildung 18 anhand der 500°C BM-Pyrolyse gezeigt.

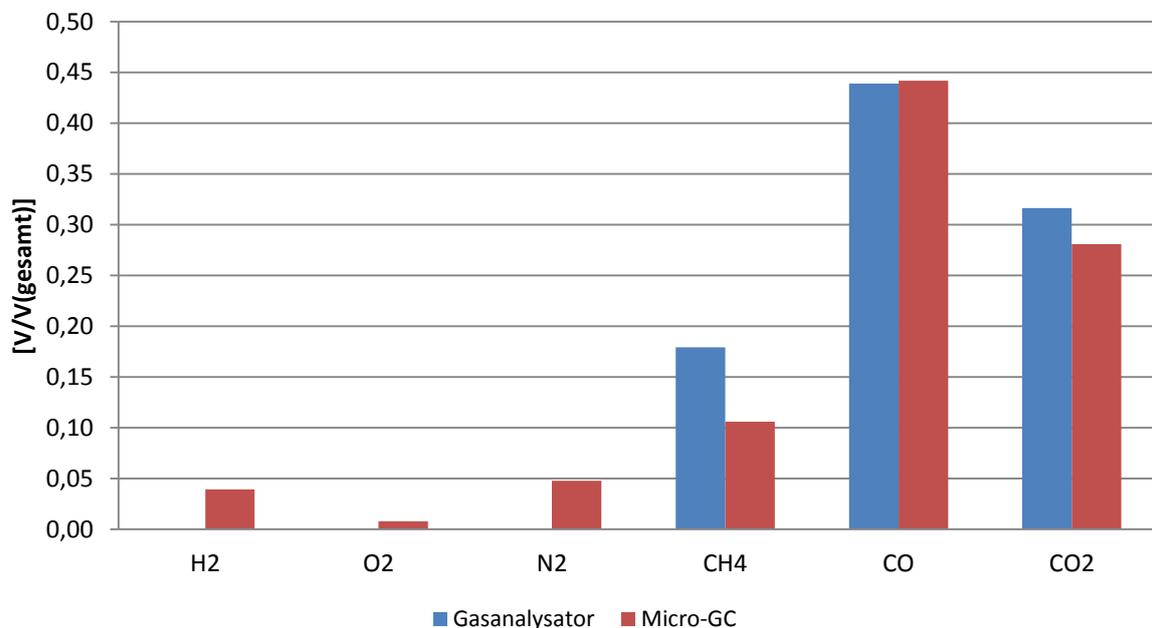


Abbildung 18: Gaszusammensetzung der Biomassepyrolyse bei 500°C – Vergleich Gasanalysator und Micro-GC

Die Mengen an detektiertem CO und CO₂ sind bei beiden Analysen annähernd gleich, O₂ wird kaum detektiert. Die Abweichung des CH₄-Gehalts bei der online-Messung gegenüber der Messung durch das Micro-GC wird durch die Überlagerung von Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Propan oder Butan im IR-Spektrum bei ca. 3000-2800cm⁻¹ verursacht. [35]

Der Vergleich der beiden Messmethoden zeigt, dass die Messung durch den Gasanalysator ausreichend genau ist.

5.6 Säurezahl

Durch Titration mit 0,1 molarer KOH wird die Säurezahl vom PYO bestimmt. Die Säurezahl gibt in Milligramm Kalilauge pro Gramm Probe an, wie viel Kalilauge notwendig ist, um die Probe zu neutralisieren. Sie wird mithilfe von Formel 3 berechnet.

Formel 3: Berechnung der Säurezahl

$$\text{Säurezahl} = \frac{MW(KOH) * V(KOH) * c(KOH) * 1000 \frac{mg}{g}}{m(Probe)}$$

5.7 Dichte

Die Dichte von PYO wird mit dem Dichtemessgerät DMA 40 von Anton Paar gemessen. Dabei handelt es sich um einen Biegeschwinger. Ein Schwingkörper, in dem sich die Probe befindet, wird in Schwingung versetzt. Je nach Dichte der Probe ändert sich die Frequenz. Mithilfe einer Kalibrationsgeraden kann aus dieser dann die Dichte berechnet werden. [36]

6. Ressourcen für die Co-Pyrolyse

In diesem Kapitel werden die Einsatzmaterialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung beschrieben.

6.1 Vakuumgasöl

Für die Co-Pyrolyse wird VGO verwendet. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 15 gezeigt.

Tabelle 15: Elementare Zusammensetzung von VGO

C	H	N	O
86,47%	12,40%	0,54%	0,59%

Der Siedeverlauf von VGO ist in Abbildung 19 gezeigt. Der Siedebereich liegt bei 300-550°C.

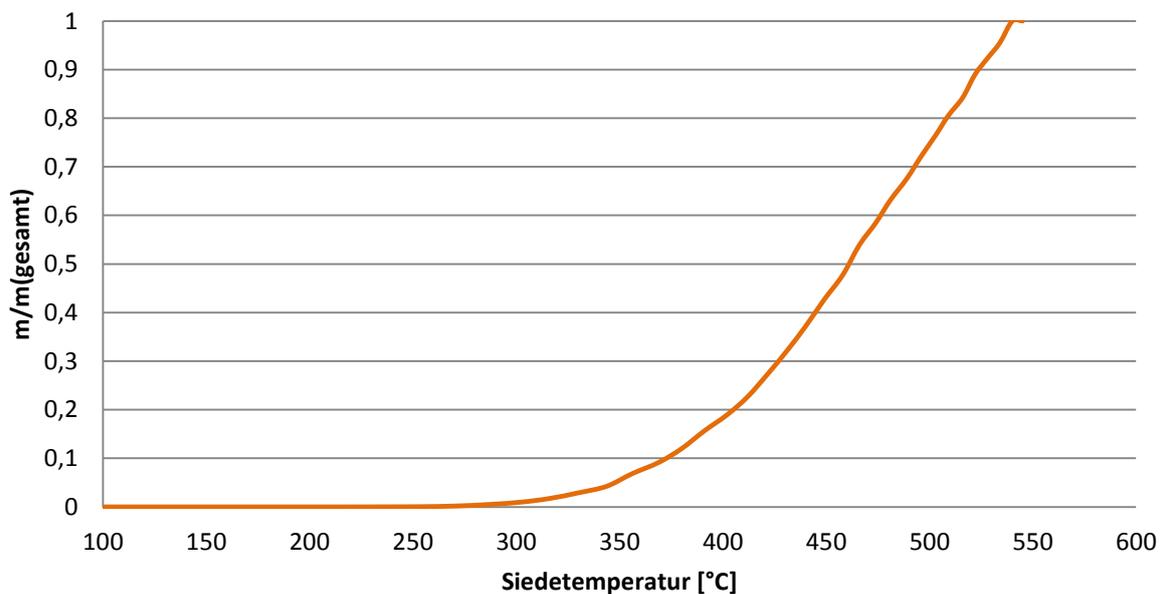


Abbildung 19: Siedebereich VGO

6.2 Biomasse

Als Biomasse werden gemahlene Fichtenholzpellets aus der bioCRACK-Pilotanlage verwendet. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 16 gezeigt. Die Biomasse hat eine Feuchte von 6,5%.

Tabelle 16: Elementare Zusammensetzung der Biomasse

C	H	N	O
50,30%	6,38%	0,06%	43,26%

6.3 Wärmeträger

Als Wärmeträger wird ein Aquasil® Filtersand der Österreichischen Quarzwerke GmbH mit einer Korngröße von 0,71-1,25 mm verwendet. Die Korngrößenverteilung ist in Tabelle 17 gezeigt. Der Sand entspricht der EN 12904. [37]

Tabelle 17: Korngrößenverteilung Aquasil® Filtersand [37]

Körnung in mm	Siebrückstand in Gew-%		Siebdurchgang in %
	Richtwert	Toleranz	Richtwert
1,40	1	max. 5	99
1,25	3		96
1,00	51	min. 90	46
0,90	20		25
0,80	19		6
0,71	3	max. 5	3
0,50	2		1
<	1	max. 5	

7. Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel wird die Durchführung der Versuche beschrieben. Es wird auf die Vorversuche, die Probenvorbereitung, den Versuchsaufbau, die Versuchsdurchführung, die Probenaufbereitung und die Bilanzierung näher eingegangen.

7.1 Vorversuche

In den Vorversuchen werden die Parameter für die Versuchsdurchführung festgelegt. Zuerst wird die Menge an Sand bestimmt, bei der ein ausreichender Bedeckungsgrad der Rührblätter gegeben ist. In Tabelle 18 sind das Drehmoment des Rührers sowie der Bedeckungsgrad des Rührwerks bei der jeweiligen Menge an Sand angegeben.

Tabelle 18: Rührung mit Sand

m Sand [g]	Drehmoment [Nm]	Beobachtung
200	29	Rührblätter tauchen halb in den Sand ein
300	30,5	
500	29-39	Rührblätter tauchen gerade vollständig ein
600	40-41	
700	44	
800	47	

Aufgrund der Vorversuche wird eine Menge von 600g Sand festgelegt. Bei dieser Menge sind die Rührblätter vollständig bedeckt.

In der Literatur wird ein Sand zu Biomasse - Verhältnis von 20 angegeben. [16] Das ergibt bei einem Versuch mit 200g Einsatzmenge eine Sand-Menge von 4kg. Da der Feed in 16,6g Chargen zugegeben wird, entspricht das pro Charge einer Menge von 332g. Durch die gewählte Menge an Sand wird genug Energie zur Verfügung gestellt.

7.2 Probenvorbereitung

In diesem Kapitel wird die Vorbereitung der Einsatzmaterialien Sand, Biomasse und VGO beschrieben.

Sand

Der Sand wird auf 0,8-1,0mm Korngröße gesiebt. Die dafür verwendeten Geräte sind in Tabelle 19 angeführt. Zusätzlich wird der Feinanteil durch mehrfaches Waschen mit destilliertem Wasser abgetrennt, um Staubbildung zu verhindern. Der nasse Sand wird anschließend im Trockenschrank für 12 Stunden bei 110°C getrocknet.

Tabelle 19: Sieben – Geräte

Siebturm	Fritsch Analysette 3.002
Siebe	1200 µm, 1000 µm, 800 µm, Boden

Ein Teil des Sandes wird recycelt und vor dem erneuten Einsatz gewaschen. Der Waschschrift ist in Abbildung 20 gezeigt.



Abbildung 20: Waschen von frischem Sand

Biomasse/VGO

Die gemahlene Fichtenholzpellets haben einen Wassergehalt von 6,5% und werden im Trockenschrank für 12 Stunden bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Co-Pyrolyse werden 100g getrocknete Biomasse mit 100g bei 70°C im Trockenschrank verflüssigtem VGO vermischt.

7.3 Versuchsaufbau

Die Versuche werden in einem semi-batch Reaktor (1) durchgeführt. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 21 gezeigt. Während des Versuchs wird Biomasse bzw. VGO über das Zugaberohr (2) mithilfe eines Stößels (7) durch Öffnen des Kugelhahnes (3) zugegeben. Das Sandbett wird mit einem KPG-Rührer (4) gerührt. Der Feed vermischt sich mit dem Sand. Die entstehenden Gase werden abgeführt. Die bei 70°C kondensierbaren Gase werden im Rohrwärmetauscher (5) kondensiert. Die bei 70°C flüssigen Produkte werden im Kolben (6) gesammelt. Im Wärmetauscher findet eine Luftkühlung statt, um zu verhindern, dass das VGO erstarrt und den Wärmetauscher verstopft. Dadurch werden nicht alle Gase im Kolben kondensiert. Um Verluste zu vermeiden ist nach dem Kolben noch eine Kühlfalle (8) geschaltet, die in Wasser bei Raumtemperatur taucht. In der Kühlfalle werden die restlichen Gase kondensiert.

Der Versuch wird mit einem Prozessleitsystem der Firma AutomationX gesteuert. Geregelt wird die Temperatur des Sandbetts. Sie wird mit einem Thermoelement (9) gemessen. Der Reaktormantel (11) wird mit einer Heizleitung (KMV 8) beheizt. Es werden die Temperaturen im Reaktor-Dampfraum (10) und am Ende des Kühlers (12) gemessen. Der Reaktor ist mit Stickstoff (13) inertisiert.

Vor dem Gasanalysator (15) befinden sich eine Kühlfalle und eine Gaswaschflasche. Zusätzlich wird vor dem Gasanalysator ein Gastrockner (14) angeschlossen.

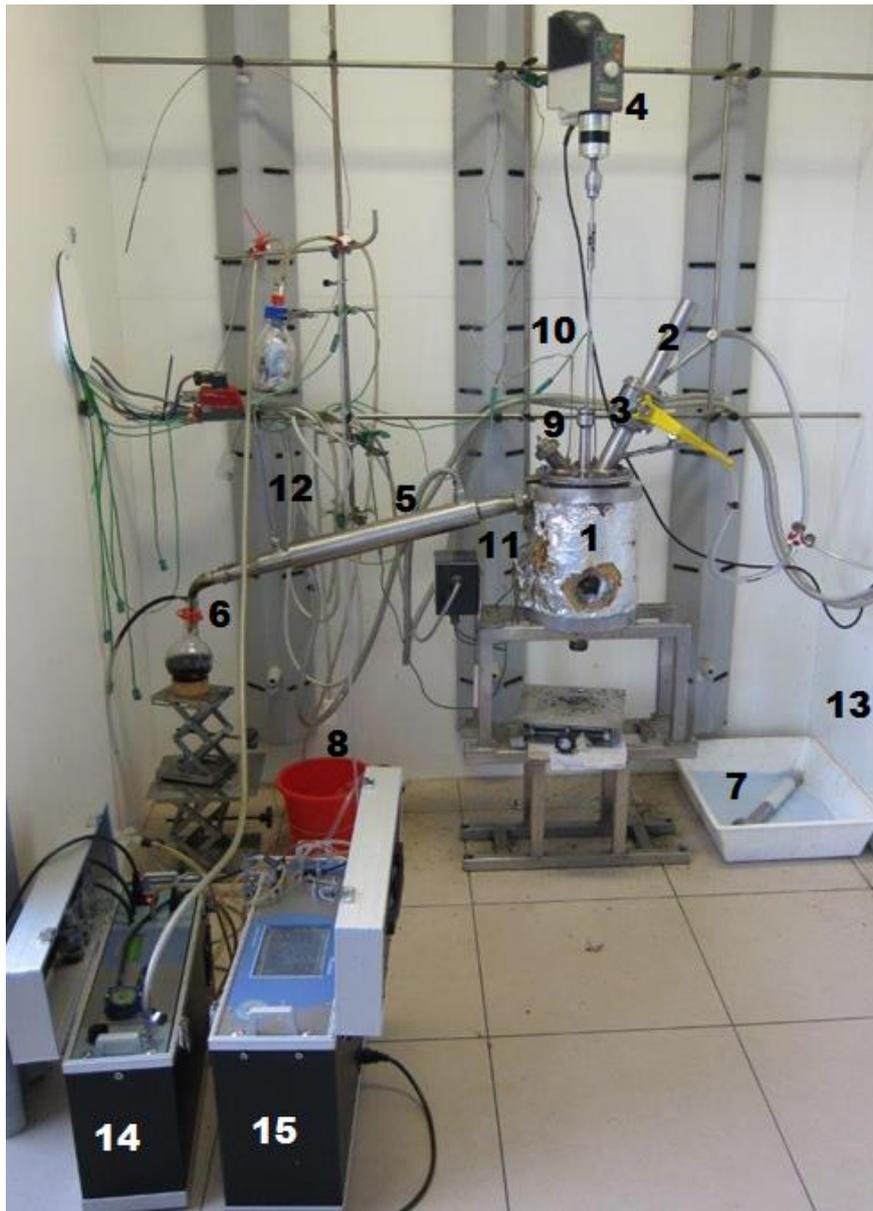


Abbildung 21: Versuchsaufbau

- | | |
|----------------------|------------------------------------------|
| 1. Reaktor | 9. Thermoelement Reaktorsumpf (Typ K) |
| 2. Zugaberohr | 10. Thermoelement Reaktorgasraum (Typ K) |
| 3. Kugelhahn | 11. Thermoelement Reaktormantel (Typ K) |
| 4. KPG-Rührer | 12. Thermoelement Rohrwärmetauscher- |
| 5. Rohrwärmetauscher | Ausgang (Typ K) |
| 6. Vorstoß, Kolben | 13. Stickstoff-Zuleitungen |
| 7. Stößel | 14. Gastrockner |
| 8. Kühlfalle | 15. Gasmessgerät |

7.4 Versuchsdurchführung

Der Reaktor wird vor dem Versuch mit Sand befüllt und verschlossen. Dann wird er mit Stickstoff auf seine Dichtheit überprüft. Danach wird der Reaktor mit Stickstoff inertisiert. Der Fortschritt der Inertisierung wird mit dem Gasanalysator überprüft. Als nächstes wird der Rührer eingeschaltet. Danach wird der Reaktor aufgeheizt.

Die Reaktortemperatur wird manuell geregelt. Das Prozessleitsystem ist in Abbildung 22 gezeigt.

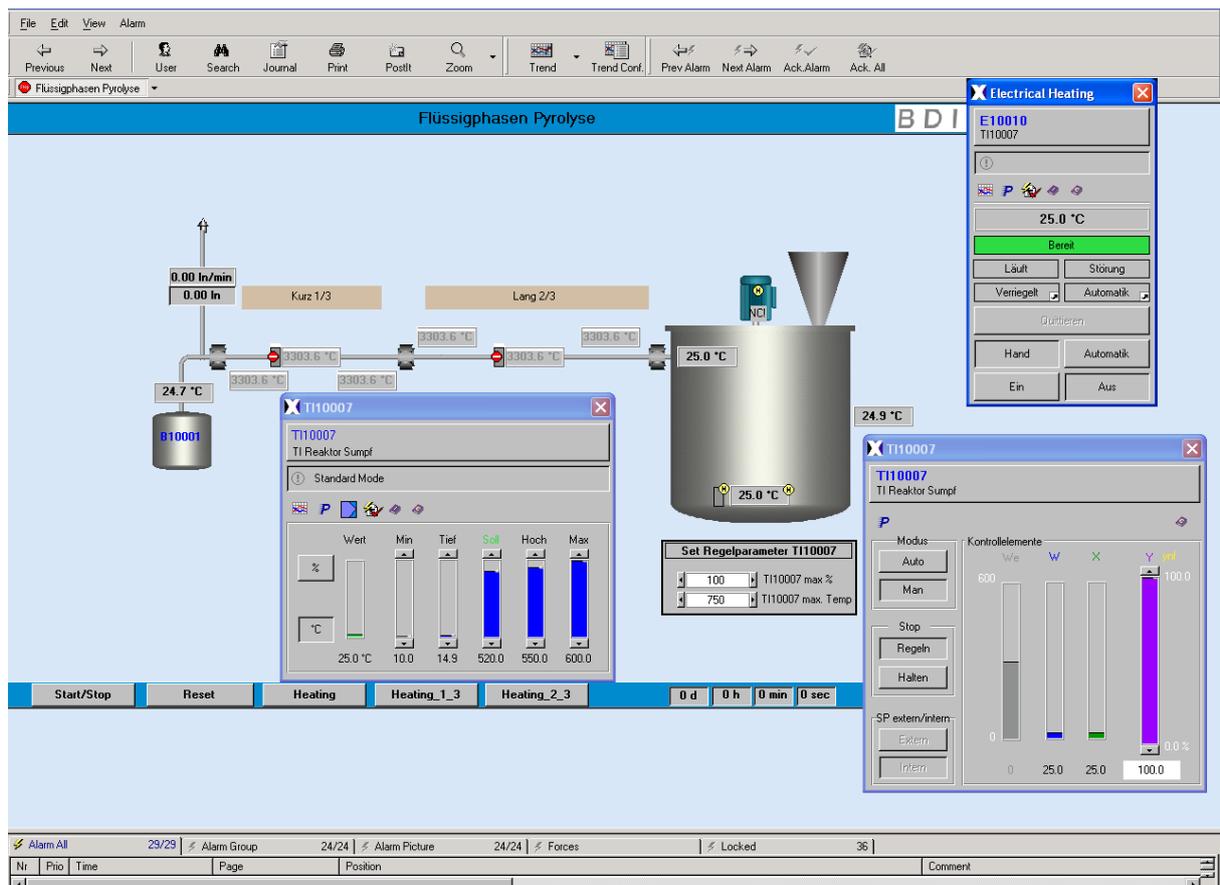


Abbildung 22: Prozessleitsystem

Es werden Versuche mit Biomasse und VGO als Feed (Co-Pyrolyse) in einem Temperaturbereich von 450°C – 550°C durchgeführt. Es werden Vergleichsversuche mit Biomasse (BM-Pyrolyse), respektive mit VGO (VGO-Pyrolyse) durchgeführt. Zusätzlich wird ein Versuch bei 375°C für den direkten Vergleich zur Flüssigphasenpyrolyse durchgeführt.

Der Versuchsplan ist in Tabelle 20 gezeigt.

Tabelle 20: Versuchsmatrix

Einsatz	375°C	450°C	500°C	550°C
VGO		X	X	X
		X	X	X
Biomasse		X	X	X
		X	X	X
VGO/Biomasse	X	X	X	X
		X	X	X

Die durchgeführten Versuche sind inklusive aller Versuchsparameter in Tabelle 21 aufgelistet. Die Versuchsdauer variiert in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Probenmaterial. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit ist in allen Versuchen gleich.

Tabelle 21: Versuchsdurchführung

Versuchsnr.	Einsatz-material	Versuchs-T [°C]	Zugaben	m je Zugabe [g]	m gesamt [g]
07	BM + VGO	450	12	16,66	200
08	BM + VGO	450	12	16,66	200
09	BM + VGO	375	12	16,66	200
10	BM	450	12	16,66	200
11	BM	450	12	16,66	200
12	BM + VGO	450	12	16,66	200
13	BM + VGO	500	12	16,66	200
14	VGO	450	10	20	200
15	VGO	500	10	20	200
16	BM	500	24	8,33	200
17	VGO	450	12	16,66	200
18	VGO	500	12	16,66	200
19	VGO	550	12	16,66	200
20	BM + VGO	550	15	10	150
21	VGO	550	12	16,66	200
22	BM	550	18	8,33	150
23	BM	500	18	8,33	150
24	BM	550	18	8,33	150
25	BM + VGO	450	12	16,66	200
26	BM + VGO	500	12	16,66	200
27	BM + VGO	550	20	10	200
28	BM + VGO	550	20	10	200

7.4.1 Pyrolyse

Die Pyrolyse erfolgt, sobald der Reaktor die Versuchstemperatur erreicht hat. Dafür wird die jeweilige Ausgangssubstanz (BM, VGO, BM+VGO) eingewogen, in das Zugaberohr gegeben, über eine Stickstoffleitung inertisiert, mit dem Stößel verschlossen und über den Kugelhahn zugegeben.

Biomasse/VGO

Die Zugabe erfolgt bei 450°C und 500°C in 12 Chargen zu je 16,6g, bei 500°C und 550°C in 20 Chargen zu je 10g.

Biomasse

Aufgrund der hohen Reaktivität der Biomasse wird diese bei 450°C in 12 Chargen zu je 16,66g zugegeben, bei 500°C und 550°C in 18 Chargen zu je 8,33g. Es hat sich gezeigt, dass die Gaszusammensetzung bereits nach wenigen Zugaben stationär ist.

VGO

Aufgrund der niedrigen Reaktivität von VGO erfolgt die Zugabe bei 450°C, 500°C und 550°C in 12 Chargen zu je 16,66g. Bei Versuchen mit 10 Chargen zu je 20g war durch den Temperaturabfall aufgrund von Destillation kein isothermer Betrieb möglich.

7.5 Versuchsaufarbeitung

Für die Co-Pyrolyse mit Sand muss eine neue Versuchsaufarbeitung entwickelt werden.

7.5.1 Phasentrennung

Bei der Pyrolyse von Biomasse und VGO werden mit den bei Raumtemperatur flüssigen Produkten Sand- und Kohlepartikel ausgetragen. Diese müssen abgetrennt werden, weil sie einerseits die Produkte verunreinigen und andererseits die Phasentrennung stören. PYO hat eine gelartige Konsistenz. Die Flüssigfiltration erweist sich deshalb als schwierig. [16] Außerdem wird die Filtration durch das bei Raumtemperatur feste BCO erschwert und ist mit Verlusten und damit einer ungenauen Bilanzierung verbunden.

Eine aussichtsreiche Variante ist die Abtrennung durch Zentrifugieren. Die Zentrifugation erfolgt in zwei Schritten bei je 10 000 rpm und 20°C für 5 Minuten. Die verwendete Zentrifuge ist in Tabelle 22 angeführt.

Tabelle 22: Zentrifugenbezeichnung

Zentrifuge	Firma
KR 25i	Jouan

Im ersten Schritt werden die Phasen getrennt und die Partikel größtenteils abgeschieden. Durch das Erstarren von BCO entsteht ein Loch in dieser Phase und das PYO kann abgetrennt werden. Im zweiten Schritt werden die restlichen Partikel abgeschieden und ein Teil des BCO kann nach erneutem Erhitzen abdekantiert werden. Der Vorgang der Zentrifugation ist in Abbildung 23 gezeigt. Die restliche Flüssigkeit kann anschließend in einem Schütteltrichter getrennt werden.

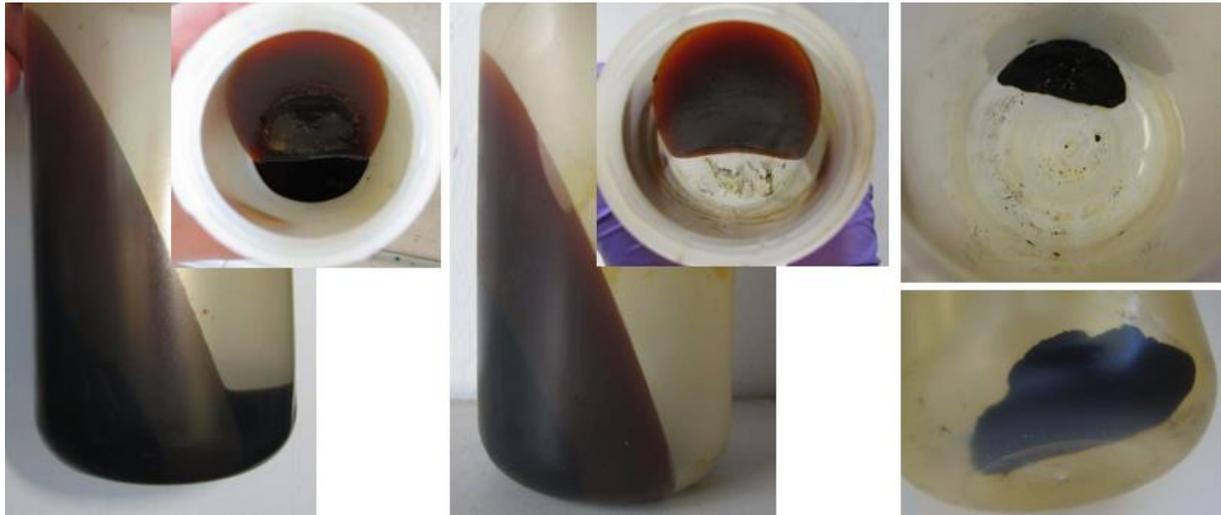


Abbildung 23: Phasentrennung – links: nach 1. Zentrifugieren; mitte: nach 2. Zentrifugieren; rechts: nach Ableeren

Die Partikel werden danach mit Hexan und Aceton gewaschen, filtriert und getrocknet, um den genauen Feststoffgehalt zu bestimmen. Die gewaschenen und getrockneten Partikel sind in Abbildung 24 gezeigt.



Abbildung 24: Partikel in der Flüssigphase nach der Filtration

7.5.2 Veraschen

Zur Bestimmung des Kohlegehalts im Kohle-Sand-Gemisch des Reaktors sowie der Partikel in der Flüssigphase werden diese in einem Muffelofen bei 550°C für 12 Stunden verascht.

7.5.3 Mahlen

Um das im Reaktor verbleibende Kohle-Sand-Gemisch analysieren zu können, muss es homogenisiert werden. Das erfolgt durch Mahlen mit einer Planetenkugelmühle bei 400 rpm. Der Mahlbecher wird mit ca. 120g Mahlkugeln und 100g Mahlgut gefüllt. Der Mahlvorgang dauert 8 Minuten und wird so lange wiederholt, bis die gesamte Menge gemahlen ist. Die verwendete Mühle ist in Tabelle 23 angeführt.

Tabelle 23: Planetenkugelmühle

Kugelmühle	Bezeichnung	Firma
Planeten Kugelmühle	PM100	Retsch

7.5.4 Destillation von BCO

Um festzustellen, wie hoch der biogene Anteil in den einzelnen Siedefractionen ist, wird das BCO destilliert. Die einzelnen Fraktionen werden anschließend auf ihren biogenen Anteil analysiert. Die Destillation wird mit einem 100mL 3-Hals-Kolben durchgeführt. Geheizt wird mit einem Heizpilz, die Heizleistung wird mit einem Thermostaten geregelt. Es wird eine 10 cm hohe Vigreux-Kolonnen verwendet.

Um das BCO nicht thermisch zu belasten, wird die Destillation bei 5 mbar durchgeführt. Das Vakuum wird mit einer Drehschieberölpumpe erzeugt. Es werden 3 Fraktionen gesammelt. Die erste Fraktion wird bei 180°C entnommen, die zweite bei 220°C und die dritte bei 240°C. Danach wird die Destillation beendet. Nach anschließender Bestimmung der Siedebereiche mit dem GC werden die zweite und dritte Fraktion vereint, um denselben Siedebereich wie Diesel aufzuweisen. Auf diese Weise ergeben sich 2 Fraktionen, die mit Benzin und Diesel verglichen werden können.

7.6 Bilanzierung

Das gesamte Versuchsschema wird in Abbildung 25 gezeigt. Die zur Bilanzierung herangezogenen Parameter sind grün markiert, die dafür notwendigen Prozessschritte blau. Mit Grau sind die Rohmaterialien und Zwischenprodukte gekennzeichnet, mit Gelb alle für die Bilanzierung relevanten Analysenschritte.

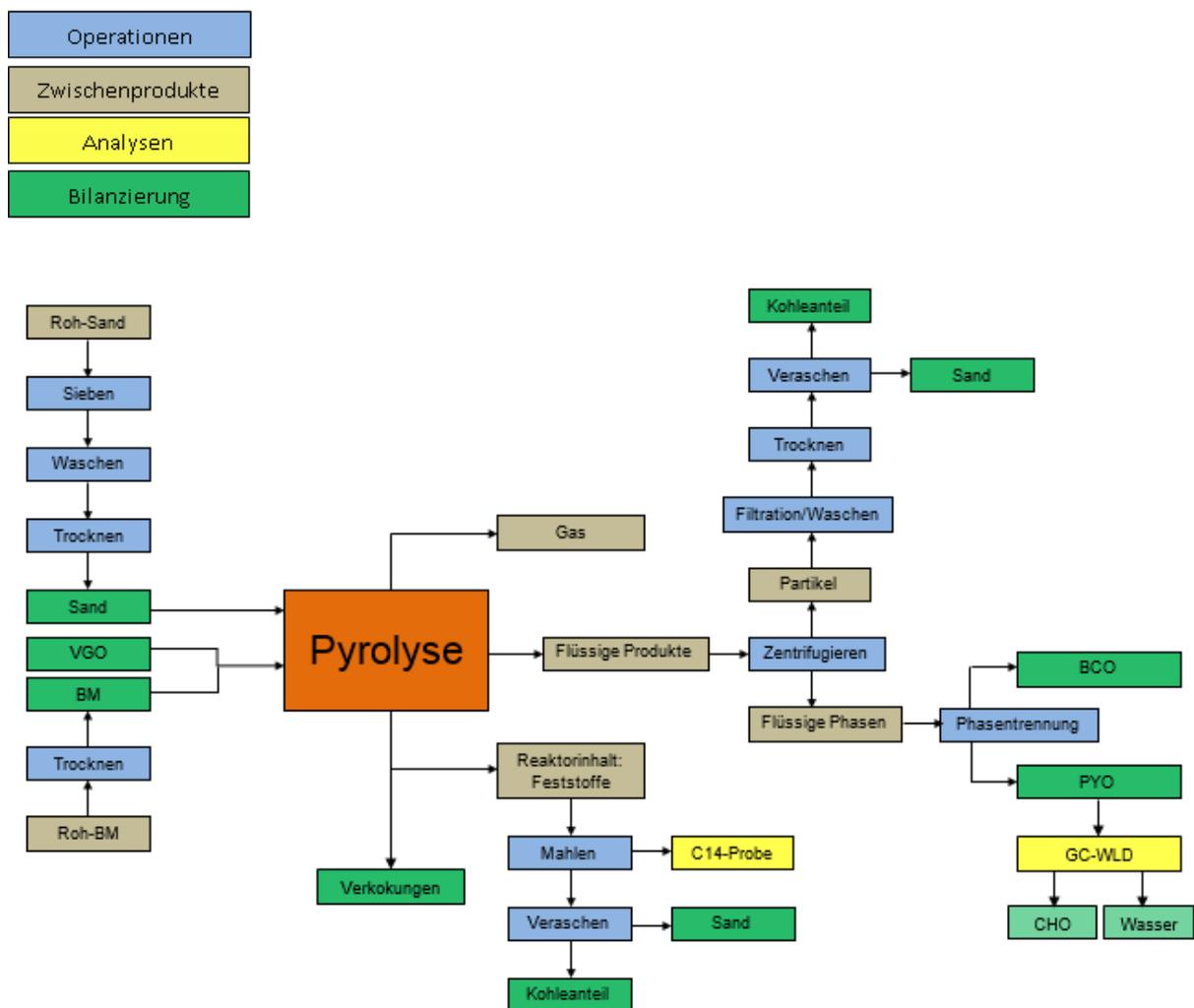


Abbildung 25: Gesamtkonzept und Bilanzierung

Für die Bilanzierung wird die Bezeichnung „Delta“ eingeführt. Delta ist der Differenzwert der Bilanz auf 100%. Delta umfasst die gebildete Gasmenge und den Bilanzfehler. Im Falle der Biomassebilanz beinhaltet Delta zusätzlich den Teil der Biomasseabbauprodukte, der ins BCO transferiert wird. Delta steht somit in Relation zum Gaswert und steigt mit der Reaktionstemperatur.

8. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Bilanzen und die Analyseergebnisse der Produkte in Abhängigkeit der Temperatur diskutiert. Alle Ergebnisse der Flüssigphasenpyrolyse stammen aus internen Datensätzen der Firma BDI.

8.1 Bilanzen

Zuerst wird auf die Bilanzen eingegangen. Es werden die Gesamtbilanz, die Biomassebilanz, die VGO-Bilanz und die Bilanz auf Basis des biogenen Kohlenstoffs gezeigt.

8.1.1 Gesamtbilanz

Die Gesamtbilanz in Abbildung 26 zeigt die Produkte der Co-Pyrolyse in Bezug auf die beiden Einsatzmaterialien Biomasse und VGO.

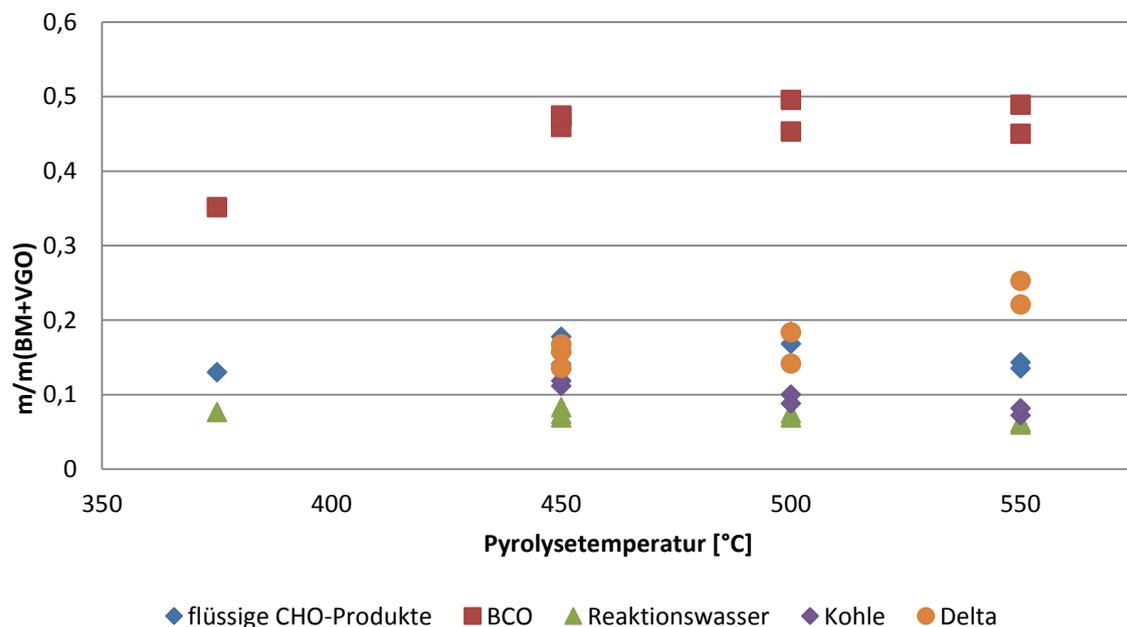


Abbildung 26: Gesamtbilanz

Das Hauptprodukt der Pyrolyse ist mit zirka 50% BCO. Die flüssigen CHO-Produkte haben einen Anteil von 10-20%. Es werden 8-12% Kohle gebildet, dieser Anteil nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Delta erreicht 15-25%, wobei der Anteil mit zunehmender Temperatur zunimmt. Die Menge an gebildetem Reaktionswasser

nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Die flüssigen Produkte, BCO und flüssige CHO-Produkte, weisen bei 500°C ein Maximum auf. Bei 550°C beginnt die Vergasung von Biomasse.

8.1.2 Bilanz der biogenen Komponenten

Die Produkte der Biomasse werden in 4 Ströme eingeteilt: flüssige CHO-Produkte, Reaktionswasser, Kohle und Delta.

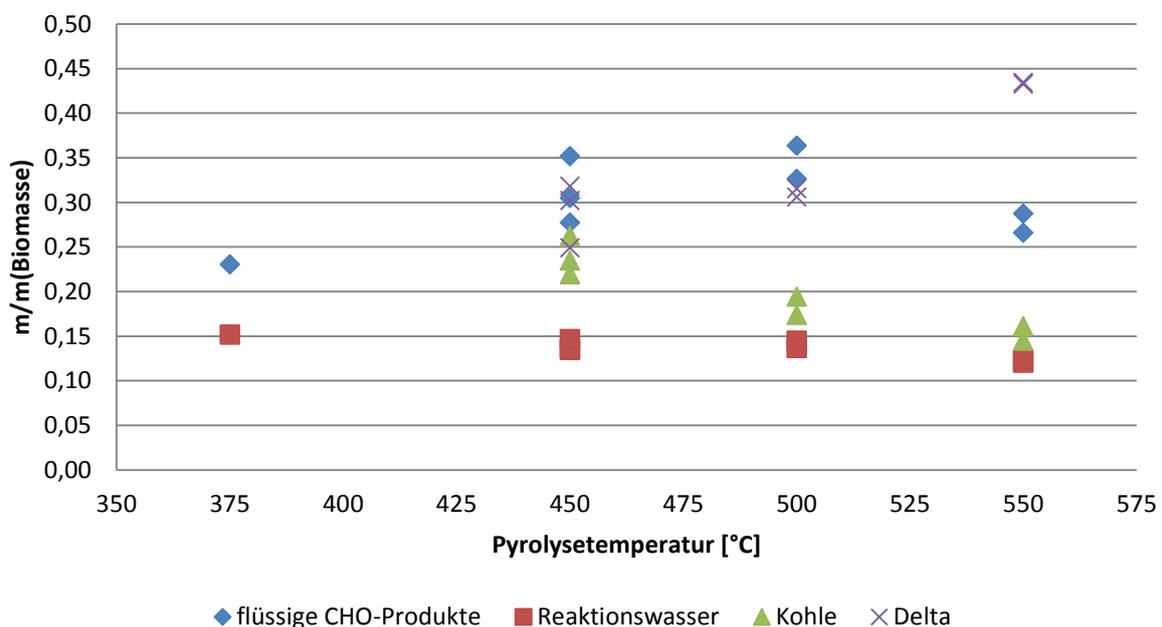


Abbildung 27: Biomassebilanz – Co-Pyrolyse

Wie in Abbildung 27 erkennbar ist, wird mit zunehmender Temperatur mehr verflüssigt und vergast und weniger verkohlt. Die Menge an entstehendem Reaktionswasser nimmt leicht ab. In der Flashpyrolyse nimmt die Menge an Reaktionswasser mit zunehmender Temperatur zu. [18] Mit zunehmender thermischer Beanspruchung der Einsatzmaterialien steigt das gebildete Gasvolumen und die Verweilzeit sinkt. Dadurch treten weniger Sekundärreaktionen auf, es wird weniger Wasser abgespalten. Gleichzeitig werden weniger sekundäre Teere gebildet. Zwischen 500°C und 550°C ist ein Knick nach unten bei den flüssigen CHO-Produkten und ein Knick nach oben bei Delta erkennbar.

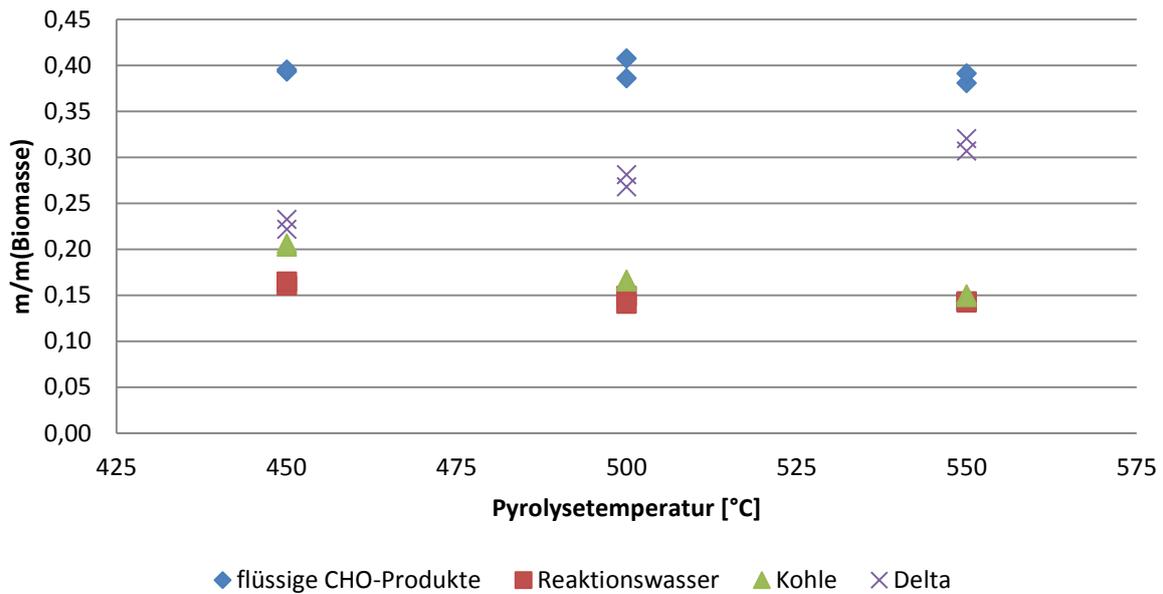


Abbildung 28: Biomassebilanz – BM-Pyrolyse

Im Vergleich dazu zeigt sich bei der BM-Pyrolyse in Abbildung 28 nur ein leichter Knick nach unten bei den flüssigen CHO-Produkten und kein Knick bei Delta.

Es wird also in beiden Fällen ein Verflüssigungsmaximum bei 500°C erreicht. Gleichzeitig steigt bei 550°C bei der Co-Pyrolyse Delta stärker an und die flüssigen CHO-Produkte nehmen stärker ab als bei der BM-Pyrolyse. Der Transfer von biogenem Kohlenstoff ins BCO beträgt bei 450°C 5,79%, bei 500°C 6,15% und bei 550°C 6,32%. Bei 550°C wird ein größerer Anteil an Biomasseabbauprodukten im BCO gelöst als bei 500°C.

Ergebnisse

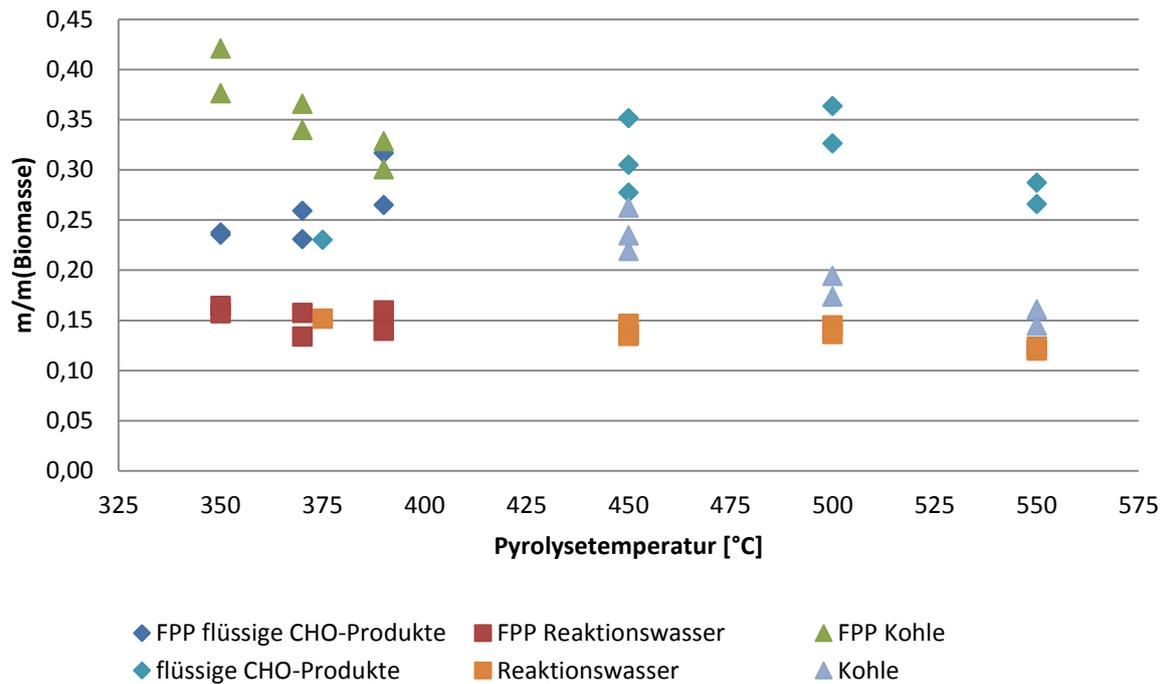


Abbildung 29: Biomassebilanz – Flüssigphasenpyrolyse und Co-Pyrolyse

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen der Flüssigphasenpyrolyse in Abbildung 29, erkennt man einen durchgehenden Verlauf. Die Anteile der Komponenten Kohle, Reaktionswasser und flüssige CHO-Produkte der Co-Pyrolyse knüpfen an die der Flüssigphasenpyrolyse an. Es scheint keine Veränderung im Mechanismus zu geben.

8.1.3 Bilanz der fossilen Komponenten

Die Bilanz der VGO-Pyrolyse ist in Abbildung 30 gezeigt.

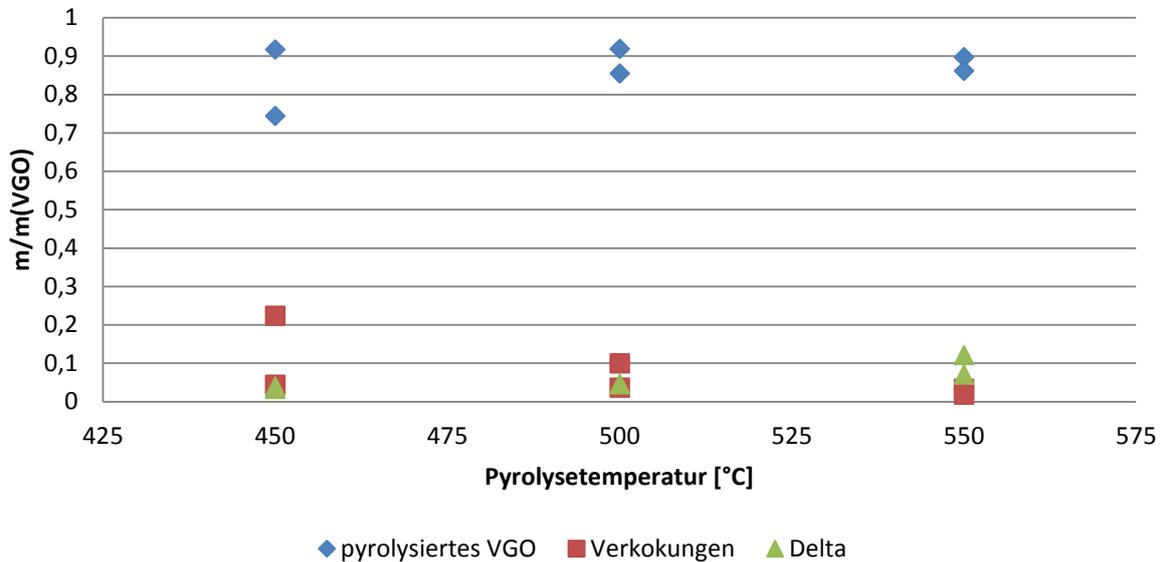


Abbildung 30: VGO-Bilanz von VGO-Pyrolyse

Es wird immer gleich viel VGO ausgetragen, wobei es einen Unterschied in der Zusammensetzung gibt (Abbildung 54). Das ausgetragene VGO wird bei der VGO-Pyrolyse als pyrolysiertes VGO bezeichnet. Mit zunehmender Temperatur wird weniger verkocht. Es wird weniger Kohle gebildet. Delta steigt mit zunehmender Temperatur, das heißt die gebildete Gasmenge steigt. Durch die höhere Temperatur kommt es zu vermehrter Gasbildung.

8.1.4 Bilanz des biogenen Kohlenstoffs

Durch die ^{14}C -Analyse der einzelnen Komponenten kann die Bilanz des biogenen Kohlenstoffs erstellt werden. Diese ist in Abbildung 31 gezeigt. Die ^{14}C -Analyse hat ergeben, dass sowohl die im Reaktor verbleibende Kohle, als auch das PYO zu 100% biogen sind. Das bedeutet, dass das VGO aus dem Reaktor ausgetragen wird und es zu keinem Transfer von VGO ins PYO kommt.

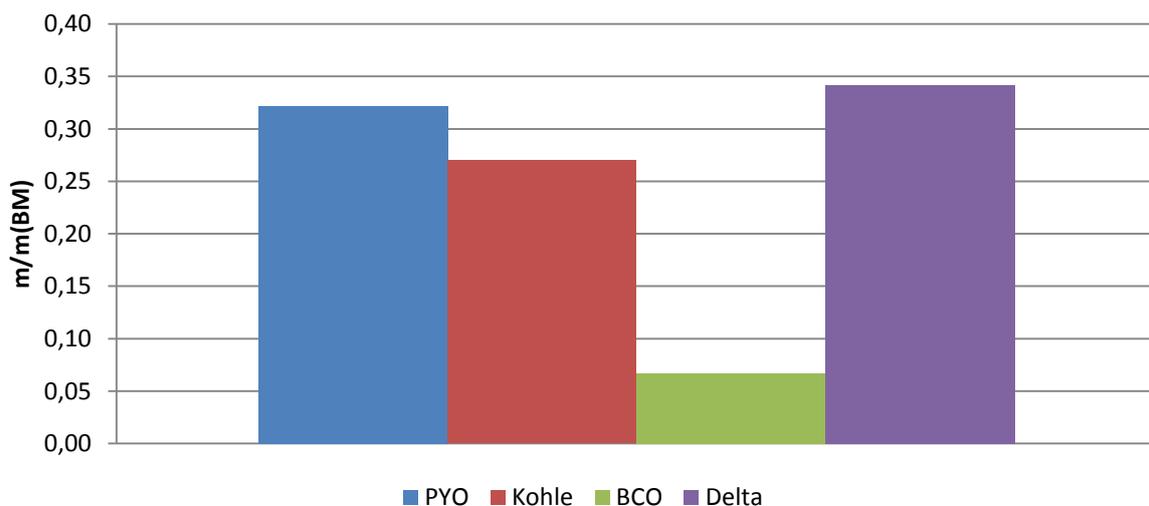


Abbildung 31: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs – Co-Pyrolyse bei 550°C

Delta bezeichnet die Differenz von PYO, Kohle und BCO auf 100%. Die Bilanzdaten und der biogene Anteil der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 24 gezeigt.

Tabelle 24: Biomassebilanz auf Basis von biogenem Kohlenstoff

	PYO	Kohle	BCO	Delta
Bilanz	32,15%	27,00%	6,69%	34,17%
Biogener Anteil	100%	100%	4,00%	

Bei 550°C entsteht zu ähnlichen Anteilen PYO, Kohle und Delta, wobei sich dieses nun nur aus Gas und Verlusten zusammensetzt. Der Transfer ins BCO beträgt zirka 6,69%.

Durch Destillation und anschließende ^{14}C -Analyse kann der Transfer in die einzelnen Fraktionen des BCO bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 25 aufgelistet. Es sind die Masse, der Kohlenstoffgehalt, der biogene Kohlenstoffgehalt und der Anteil des

biogenen Kohlenstoffs an der Gesamtmasse an biogenem Kohlenstoff im BCO angegeben.

Tabelle 25: Bilanz biogener Kohlenstoff in den Fraktionen von

	Destillat [g]	Kohlenstoff [%]	biogener Kohlenstoff [%]	$\frac{m(\text{biogener Kohlenstoff})}{m(\text{biogener Kohlenstoff gesamt})}$
Einsatz	69,09	85,76	4,00	1
<260°C	2,86	83,45	23,24	0,27
260-360°C	7,4	85,72	9,24	0,28
360-520°C	56,57	86,41	1,90	0,45

Abbildung 32 zeigt die Aufteilung des biogenen Kohlenstoffs in den einzelnen Fraktionen. Den größten Anteil an biogenem Kohlenstoff im BCO hat mit zirka 45% die Fraktion zwischen 360°C und 520°C. 28% des biogenen Kohlenstoffs sind in der Fraktion zwischen 260°C und 360°C zu finden, weitere 27% in der Fraktion unter 260°C. Der biogene Anteil in dieser Fraktion beträgt zirka 23%. Es werden vor allem kleine Moleküle im BCO gelöst.

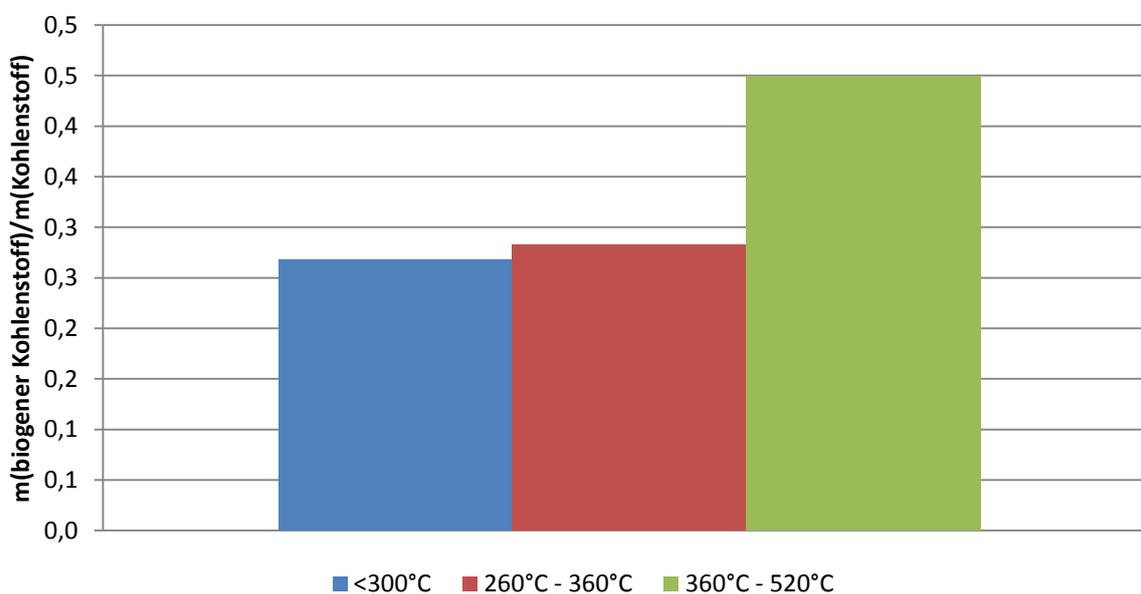


Abbildung 32: Destillation von BCO der Pyrolyse bei 550°C – biogener Kohlenstoff in den Fraktionen

8.2 Elementarzusammensetzung

Die Elementarzusammensetzung der Edukte Biomasse und VGO sowie der Produkte PYO und BCO ist in Tabelle 26 gezeigt.

Tabelle 26: Elementarzusammensetzung Edukte - Produkte

		C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
Feed	BM	50,30	6,38	0,06	43,26
	VGO	86,47	12,40	0,54	0,59
450°C	PYO	38,50	7,82	0,40	53,27
	BCO	85,97	12,18	0,47	1,38
500°C	PYO	39,90	7,67	0,40	52,03
	BCO	85,80	12,15	0,39	1,66
550°C	PYO	39,71	7,75	0,46	52,09
	BCO	85,98	12,02	0,44	1,55

8.2.1 Elementarzusammensetzung – Pyrolyseöl (PYO)

Der Kohlenstoffgehalt von PYO ist in Abbildung 33 gezeigt. Er ist im PYO der BM-Pyrolyse ist durchgehend höher als bei dem der Co-Pyrolyse. Der Kohlenstoffgehalt nimmt von 375°C bis 500°C zu und bleibt dann annähernd gleich. Durch den Transfer von Degradationsprodukten der Biomasse ins BCO wird der Kohlenstoffgehalt im PYO gesenkt.

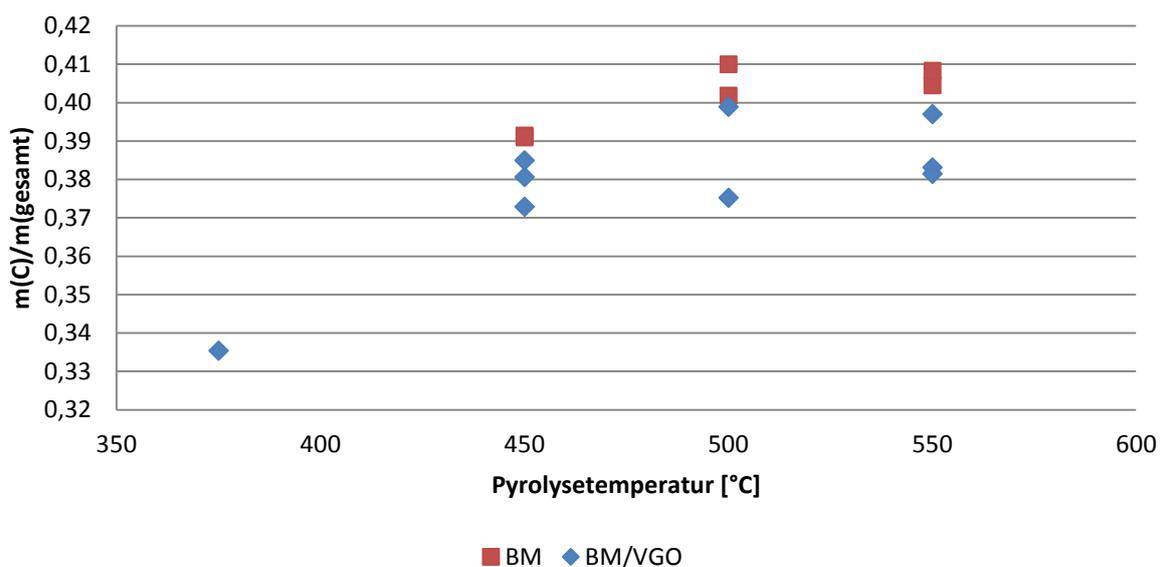


Abbildung 33: Kohlenstoffgehalt von PYO

8.2.2 Elementarzusammensetzung – pyrolysiertes VGO

Die Biomasse hat einen Einfluss auf die Zusammensetzung von pyrolysiertem VGO. Das betrifft hauptsächlich den Kohlenstoffgehalt und den Sauerstoffgehalt. Diese sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 gezeigt.

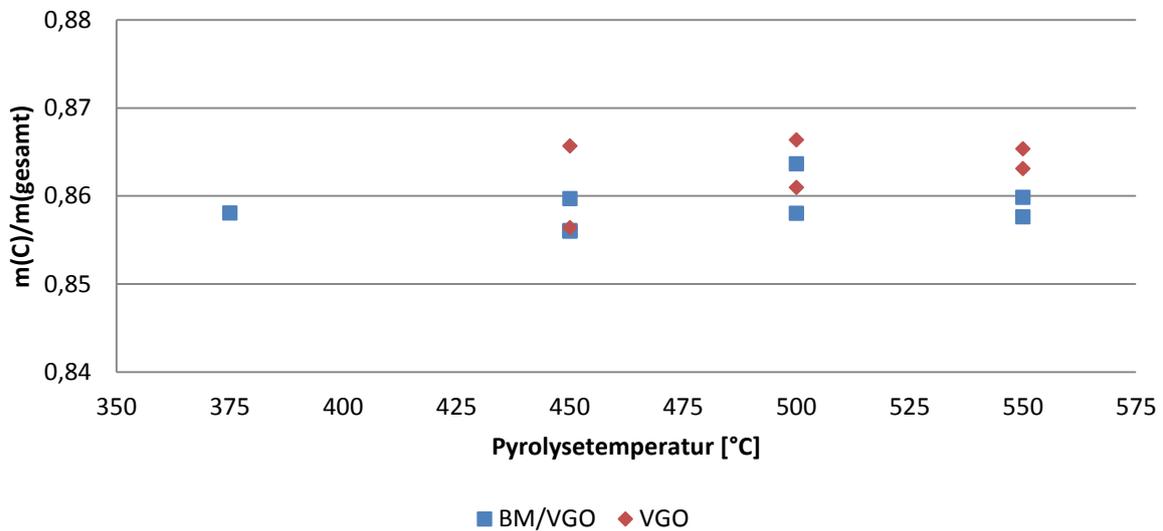


Abbildung 34: Kohlenstoffgehalt von pyrolysiertem VGO

Der Kohlenstoffgehalt von BCO der Co-Pyrolyse ist durchschnittlich niedriger als der von pyrolysiertem VGO der VGO-Pyrolyse. Der Sauerstoffgehalt von BCO ist höher als der von pyrolysiertem VGO der VGO-Pyrolyse, wobei kein Trend erkennbar ist. Durch den Transfer von sauerstoffhaltigen Biomasseabbauprodukten ins BCO wird der Sauerstoffgehalt erhöht und der Kohlenstoffgehalt gesenkt.

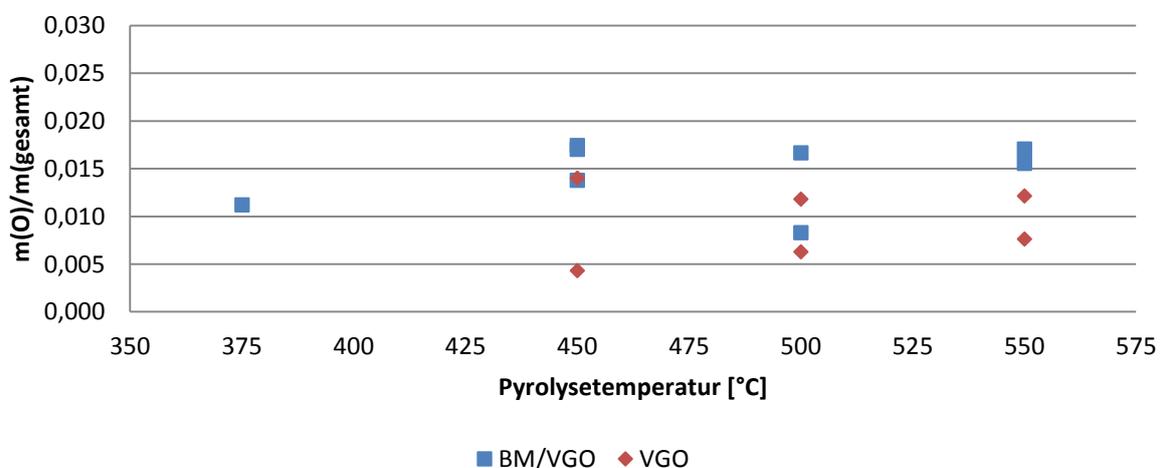


Abbildung 35: Sauerstoffgehalt von pyrolysiertem VGO

8.3 Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung der BM-Pyrolyse ist in Abbildung 36 gezeigt, die der Co-Pyrolyse in Abbildung 38.

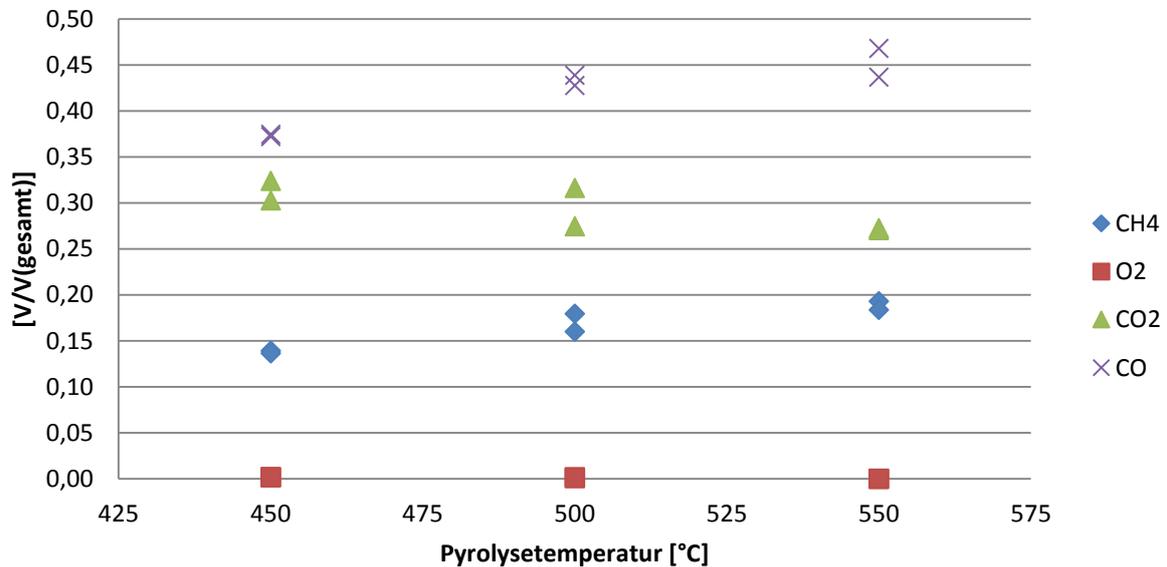


Abbildung 36: Gasmessung BM-Pyrolyse

Die Gaszusammensetzung zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil an CO und CH₄, während die Menge an CO₂ sinkt. Die Gasbildung bei der Pyrolyse verhält sich ähnlich dem Boudouard-Gleichgewicht. Wie in Abbildung 37 erkennbar ist, nimmt mit zunehmender Temperatur das CO:CO₂ – Verhältnis zu. [38]

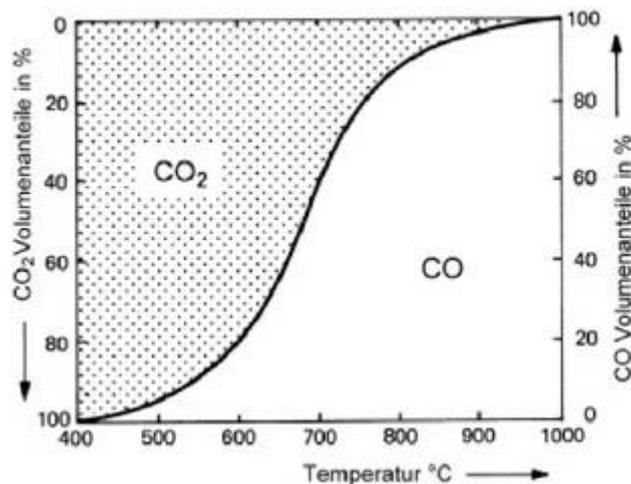


Abbildung 37: Boudouard-Gleichgewicht [38]

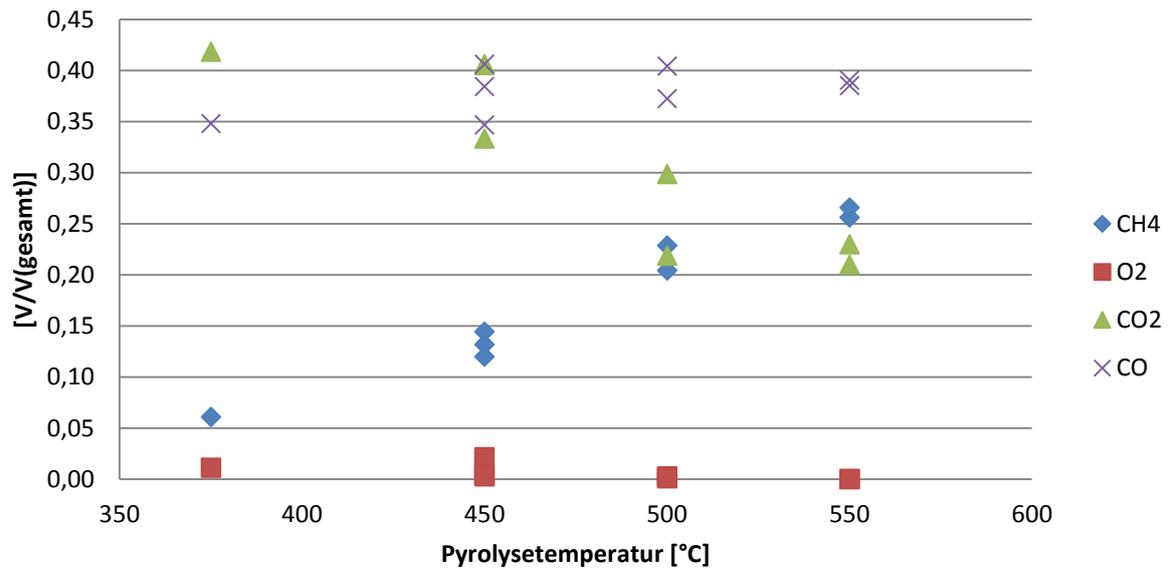


Abbildung 38: Gasmessung Co-Pyrolyse

Bei der Co-Pyrolyse zeigt sich ein ähnlicher Trend. Durch das VGO entsteht bei höheren Temperaturen mehr CH₄ als bei der BM-Pyrolyse. Außerdem wird mehr CO₂ gebildet als bei der BM-Pyrolyse.

In beiden Fällen wird kaum O₂ detektiert. Die Detektion von O₂ dient der Prozesskontrolle während des Versuchs, um potentielle Leckagen zu detektieren.

8.4 Pyrolyseöl (PYO)

In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung von PYO beschrieben.

8.4.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt von PYO sinkt im Bereich von 375°C bis 450°C und bleibt dann annähernd gleich, mit einem schwach erkennbaren Minimum bei 500°C, wobei der Wassergehalt bei der Co-Pyrolyse durchgehend höher ist als bei der BM-Pyrolyse. Erklärbar ist das durch den Transfer von organischen Komponenten ins BCO. Es werden vor allem apolare Verbindungen im BCO gelöst, wodurch der relative Wassergehalt steigt. Die Ergebnisse in Abbildung 39 korrelieren mit dem Kohlenstoffgehalt (Abbildung 33).

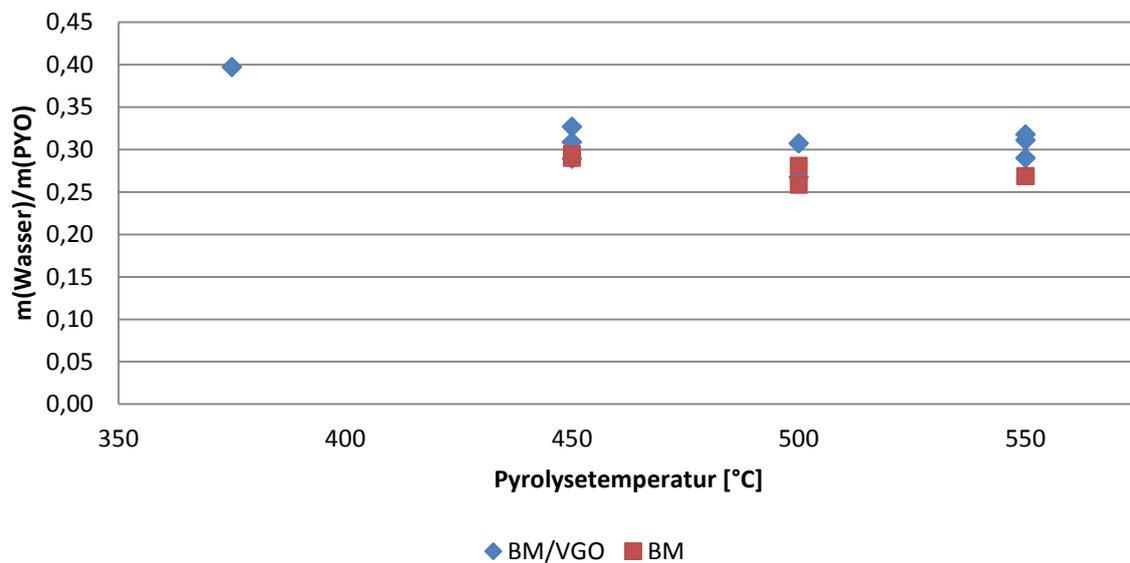


Abbildung 39: Wassergehalt von PYO – Co-Pyrolyse und BM-Pyrolyse

Der Vergleich der Co-Pyrolyse bei 375°C mit der Flüssigphasenpyrolyse in Abbildung 40 zeigt, dass annähernd gleich viel Wasser gebildet wird. Die Ergebnisse bei höheren Temperaturen können mit der Flüssigphasenpyrolyse verglichen werden.

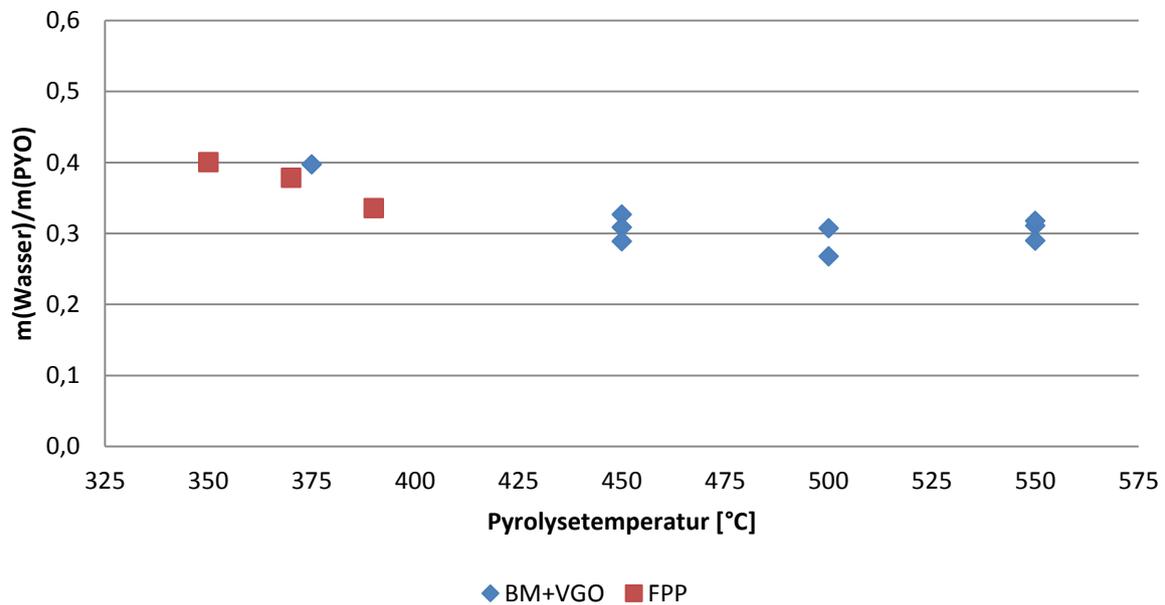


Abbildung 40: Wassergehalt von PYO – Co-Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse

8.4.2 Dichte

PYO aus der Flash-Pyrolyse hat eine Dichte von ca. 1200 kg/m^3 [23], PYO aus dem bioCRACK-Prozess hat eine Dichte von 1070 kg/m^3 [5].

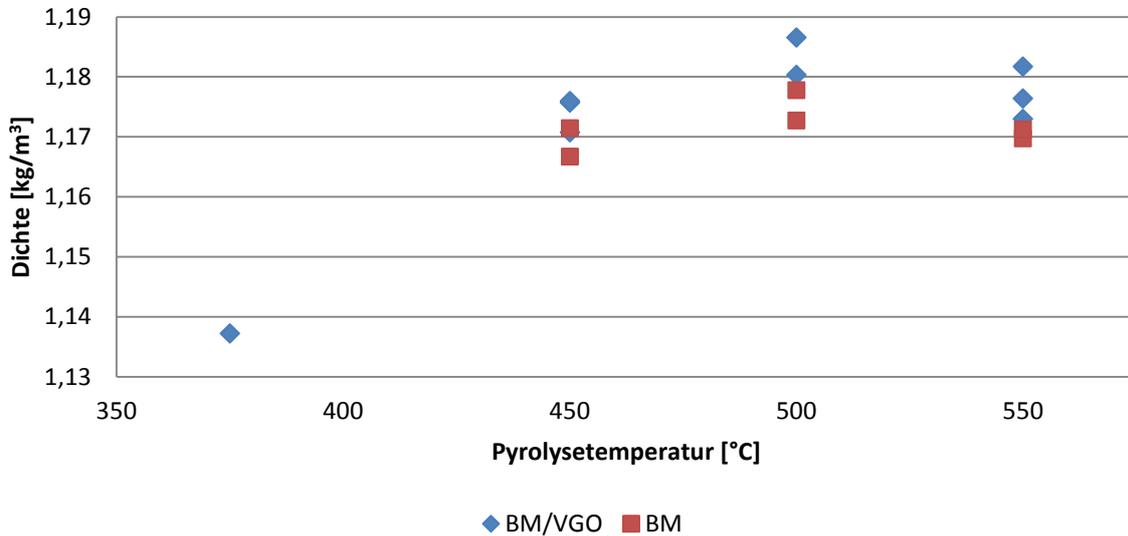


Abbildung 41: Dichte von PYO

Im Vergleich zum bioCRACK-Prozess ist die Dichte von PYO aus der Co-Pyrolyse mit 1170 bis 1190 kg/m^3 relativ hoch und durchaus mit dem der Flash-Pyrolyse zu vergleichen. Abbildung 41 zeigt die Dichte von PYO der BM-Pyrolyse im Vergleich zu dem der Co-Pyrolyse. Die Dichte von PYO der BM-Pyrolyse ist bei jeder Temperatur niedriger. Es ist anzunehmen, dass vor allem apolare Moleküle aus dem PYO ins BCO transferiert werden und dadurch die Dichte erhöht wird. Die Dichte zeigt bei 500°C ein Maximum. Durch die höhere Temperatur werden die Moleküle bei 550°C vermutlich stärker gecrackt.

8.4.3 Molekülgrößenverteilung

Das PYO der BM-Pyrolyse liefert einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Molekülgrößenverteilung.

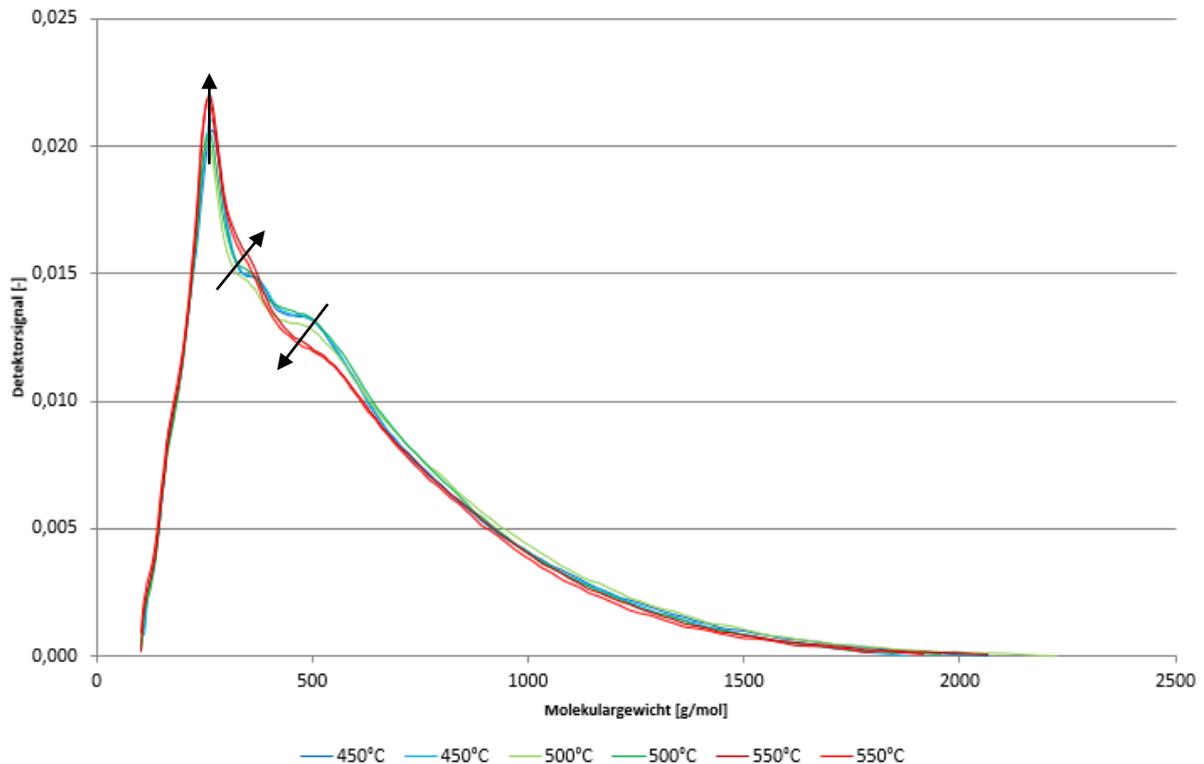


Abbildung 42: Molekülgrößenverteilung von PYO – BM- Pyrolyse

Wie man in Abbildung 42 sieht, kommt es im Bereich zwischen 250 und 600 g/mol zu einer Veränderung. Mit zunehmender Temperatur werden mehr Moleküle mit 250-400 g/mol und weniger zwischen 400-600 g/mol gebildet. Moleküle werden mit steigender Temperatur zunehmend gespalten. Dieser Effekt macht sich erst bei 550°C bemerkbar, zwischen 450°C und 500°C ist kein wesentlicher Unterschied erkennbar. Das spiegelt sich im mittleren Molekulargewicht wider, wie in Tabelle 27 zu sehen ist.

Tabelle 27: Mittleres Molekulargewicht PYO – BM-Pyrolyse

Pyrolysetemperatur [°C]	Mittleres Molekulargewicht [g/mol]
450	447
500	452
550	437

Ergebnisse

Bei der Co-Pyrolyse in Abbildung 43 sind deutlichere Unterschiede in der Molekülgrößenverteilung erkennbar. In Tabelle 28 ist das mittlere Molekulargewicht aufgelistet.

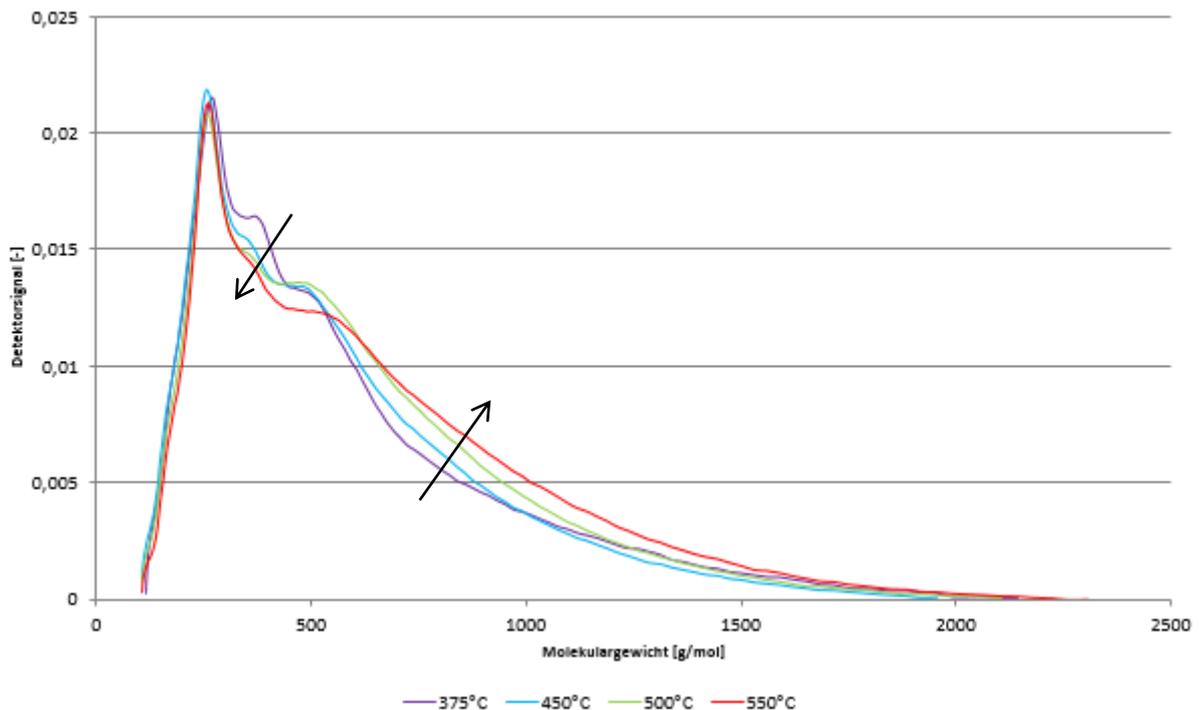


Abbildung 43: Molekülgrößenverteilung von PYO – Co-Pyrolyse

Mit zunehmender Temperatur nimmt das mittlere Molekulargewicht zu. Es werden zunehmend mehr Moleküle gecrackt. Vor allem kleine Moleküle lösen sich im VGO. Das könnte die höhere Dichte vom PYO der Co-Pyrolyse im Vergleich zur BM-Pyrolyse erklären.

Tabelle 28: Mittleres Molekulargewicht PYO – Co-Pyrolyse

Pyrolysetemperatur [°C]	Mittleres Molekulargewicht [g/mol]
375	442
450	434
500	461
550	488

Die Molekülgrößenverteilungen der Co-Pyrolyse und BM-Pyrolyse bei 550°C sind in Abbildung 44 gezeigt, das mittlere Molekulargewicht in Tabelle 29. Im PYRO der Co-Pyrolyse werden weniger kleine und mehr große Moleküle detektiert als im PYO der

BM-Pyrolyse. Der Unterschied der Molekülgrößenverteilung ist durch den Transfer kleiner Moleküle ins BCO erklärbar.

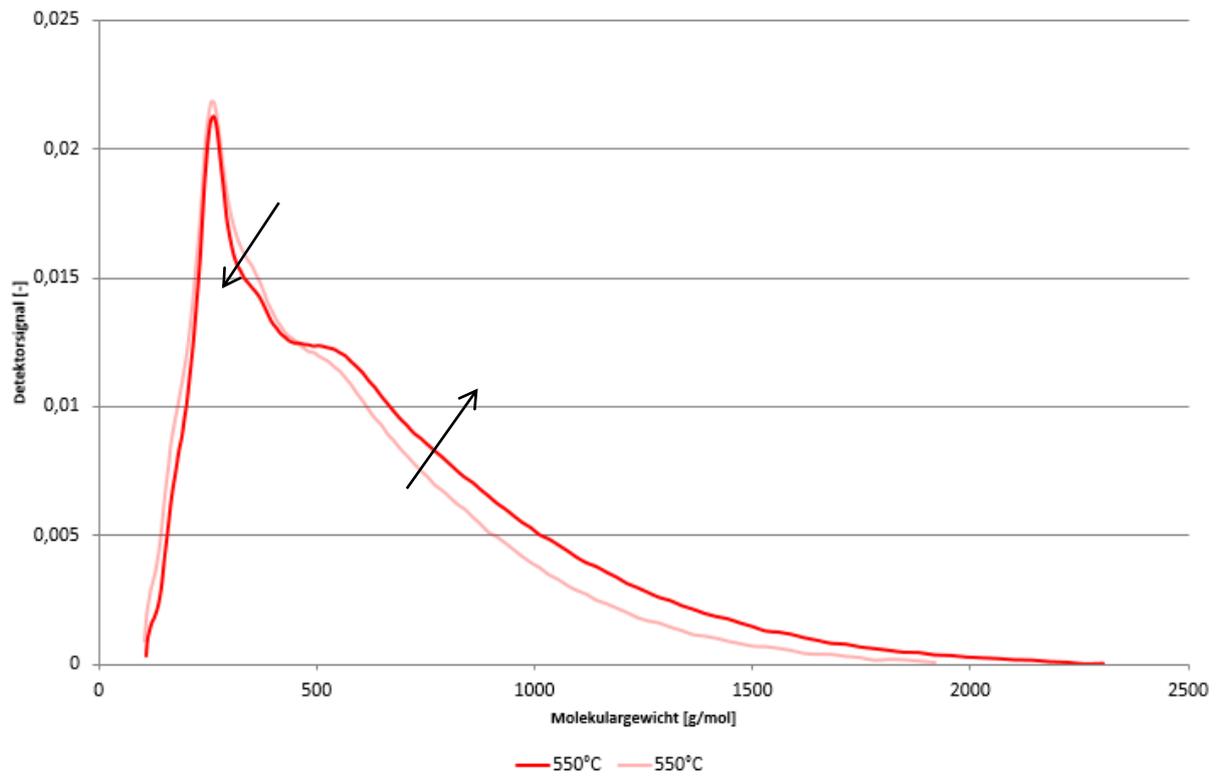


Abbildung 44: Molekülgrößenverteilung von PYO bei 550°C – BM-Pyrolyse und Co-Pyrolyse im Vergleich

Im PYO der Co-Pyrolyse werden weniger kleine und mehr große Moleküle detektiert als im PYO der BM-Pyrolyse. Der Unterschied der Molekülgrößenverteilung ist durch den Transfer kleiner Moleküle ins BCO erklärbar.

Tabelle 29: Mittleres Molekulargewicht PYO – BM-Pyrolyse und Co-Pyrolyse

Pyrolyse bei 550°C	Mittleres Molekulargewicht [g/mol]
BM-Pyrolyse	437
Co-Pyrolyse	488

8.4.4 Säurezahl

Die Säurezahl sinkt mit zunehmender Temperatur, wie man in Abbildung 45 erkennen kann. Das PYO besteht zu einem wesentlichen Teil aus organischen Säuren, vor allem der Essigsäure, wie Abbildung 46 zeigt. Diese ist ein Spaltprodukt der Pyrolyse aus der Hemicellulose. Essigsäure ist ein primäres und sekundäres Abbauprodukt. [39] Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Säurezahl mit der Temperatur ist, dass die höheren Temperaturen im Reaktor zu einer schnelleren Reaktion und Produktbildung, zu einem größeren Gasvolumen und zu kürzeren Verweilzeiten führen. Dadurch laufen weniger Sekundärreaktionen ab, es bildet sich weniger sekundäre Essigsäure. [16]

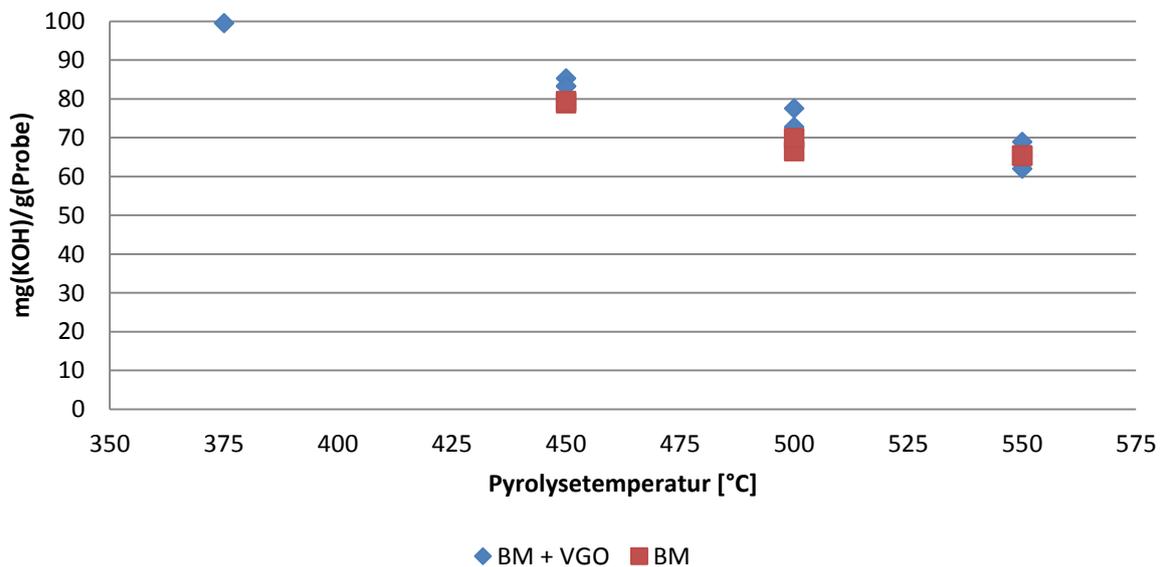


Abbildung 45: Säurezahl von PYO

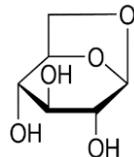
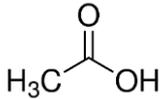
8.4.5 Verbindungen im Pyrolyseöl (PYO)

Ein Teil der Verbindungen im PYO kann mit dem GC-MS bestimmt werden. Die detektierten Verbindungen werden in Abbauprodukte der Kohlenhydrate und Abbauprodukte des Lignins eingeteilt. Die untersuchten Moleküle sind sehr klein im Vergleich zu den Makromolekülen der Biomasse. Eine höhere Konzentration dieser Moleküle deutet daher meist auf einen höheren Depolymerisationsgrad hin.

8.4.5.1 Abbauprodukte der Kohlenhydrate

Die Hauptbestandteile des PYO bilden die Komponenten Levoglucosan und Essigsäure. Ihre genaue Bezeichnung und die Strukturformel sind in Tabelle 30 angegeben.

Tabelle 30: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Levoglucosan, Essigsäure

Trivialname	IUPAC-Name	Strukturformel [40]
Levoglucosan	1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose	
Essigsäure	Ethansäure	

Die Konzentrationen an Levoglucosan und Essigsäure im PYO ist in Abbildung 46 gezeigt. Es ist kein Unterschied zwischen der Co-Pyrolyse und der BM-Pyrolyse erkennbar.

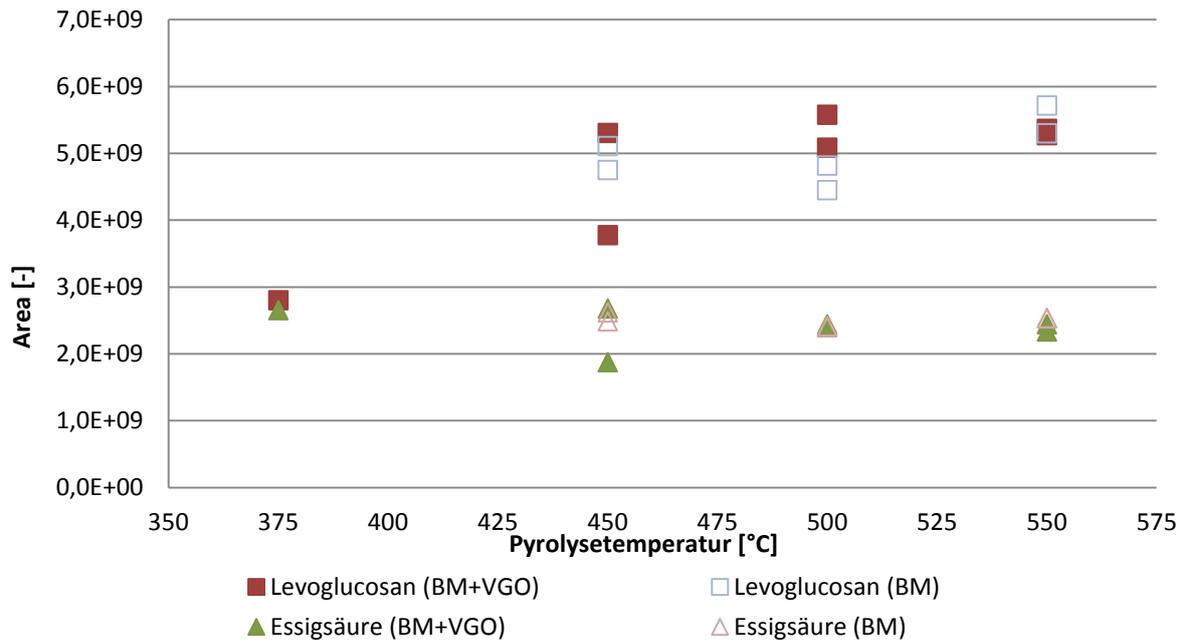
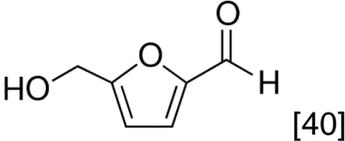
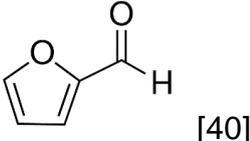
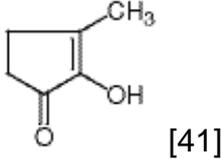


Abbildung 46: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Levoglucosan, Essigsäure

Zwischen 450 und 550°C wird mehr Levoglucosan gebildet als bei 375°C, wie in Abbildung 46 gezeigt wird. Levoglucosan ist ein primäres Abbauprodukt. [39] Mit zunehmender Temperatur wird mehr Biomasse gecrackt und mehr Levoglucosan abgespalten. Der Gehalt an Essigsäure sinkt mit zunehmender Temperatur. Dieser Trend korreliert mit der Säurezahl.

Weitere häufige Verbindungen sind in Tabelle 31 aufgelistet. Ihr Anteil ist bedeutend geringer als der von Levoglucosan und Essigsäure.

Tabelle 31: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural, 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon

Verbindung	Strukturformel
5-Hydroxymethylfurfural	
Furfural	
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon	

Die Konzentrationen an Furfural und 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon im PYO sind in Abbildung 47 gezeigt.

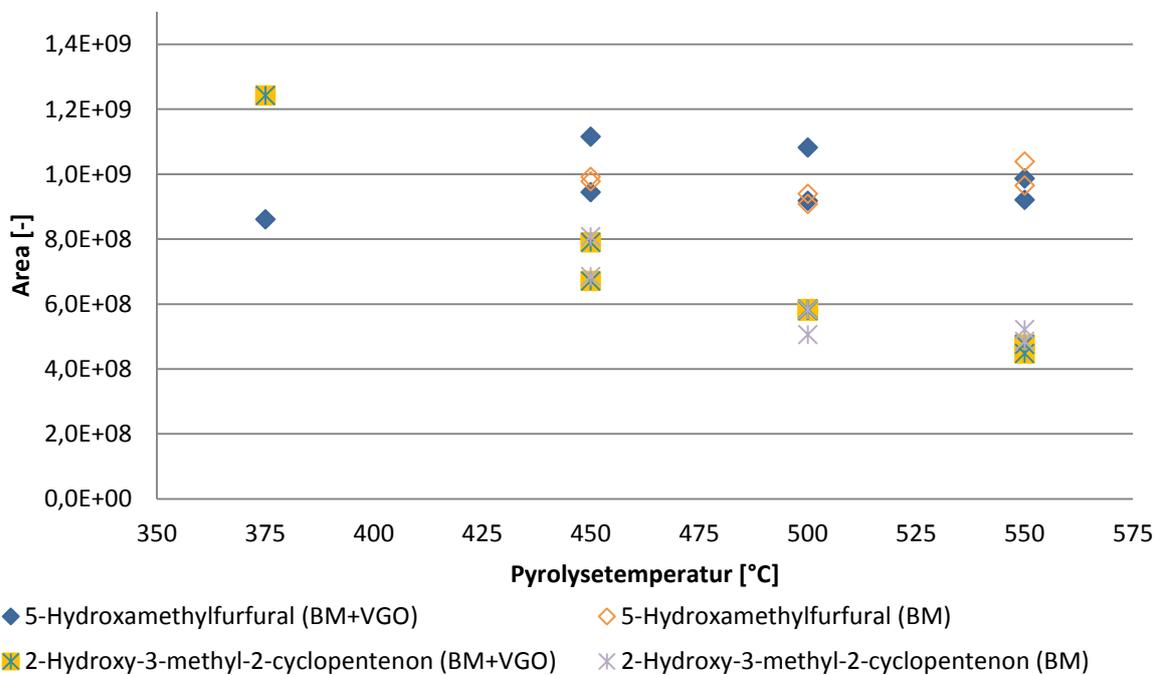


Abbildung 47: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: 5-Hydroxymethylfurfural, 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon

Ergebnisse

Der Einsatz von VGO hat auf die Bildung von 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon und 5-Hydroxymethylfurfural keine Auswirkung. Während die Konzentration an 5-Hydroxymethylfurfural schwankt, sinkt die Konzentration an 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon. Durch die höhere Temperatur wird es weiter degradiert.

Die Konzentration an Furfural im PYO ist in Abbildung 48 gezeigt.

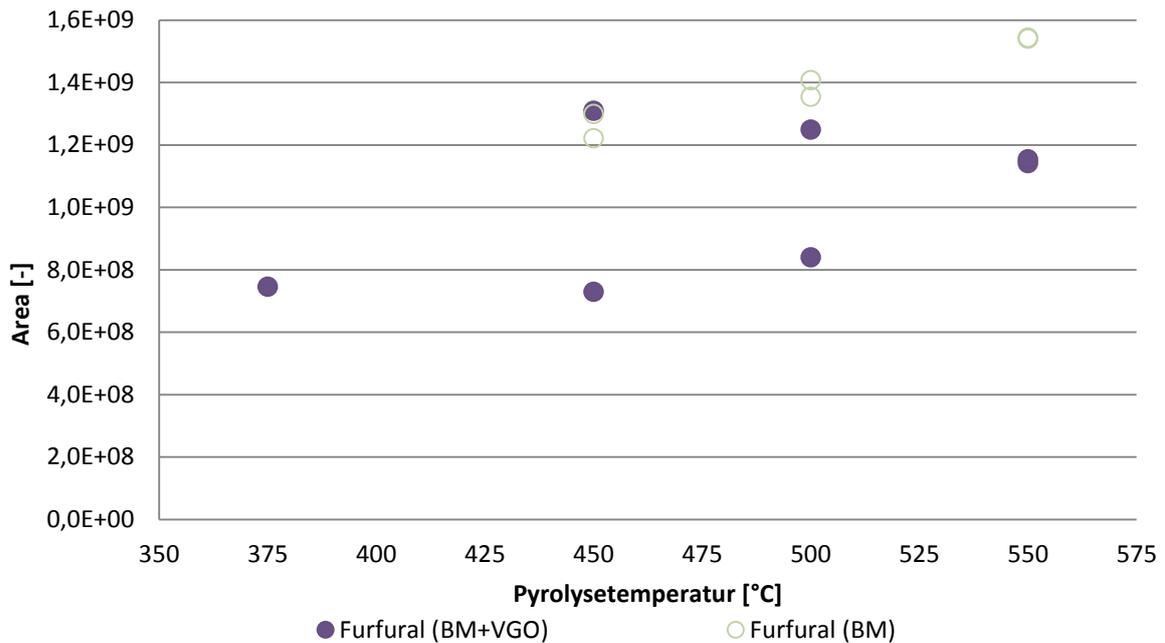


Abbildung 48: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Furfural

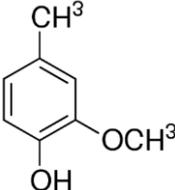
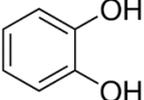
Die Konzentration an Furfural steigt bei der BM-Pyrolyse mit zunehmender Temperatur, während bei der Co-Pyrolyse kein Trend erkennbar ist. Furfural wird wahrscheinlich teilweise im BCO gelöst.

8.4.5.2 Abbauprodukte des Lignins

Abbauprodukte des Lignins sind hauptsächlich aromatische Verbindungen. Am häufigsten kommen Derivate des Guajacols vor. Guajacol ist wiederum ein Derivat des Coniferylalkohols, dem Hauptbestandteil von Fichtenholzlignin, welches in Abbildung 3 zu sehen ist. [6] Die Abbauprodukte des Lignins werden in 3 Diagrammen zusammengefasst. Das erste Diagramm in Abbildung 49 zeigt die Verbindungen, bei denen ein Trend erkennbar ist. Das zweite und dritte Diagramm in Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen die Verbindungen, die ein Maximum aufweisen.

In Tabelle 32 sind die Verbindungen zu Abbildung 49 aufgelistet, nämlich 4-Methylguajacol und Catechol.

Tabelle 32: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Methylguajacol, Catechol

Trivialname	Strukturformel [40]
4-Methylguajacol	
Catechol	

Die Konzentrationen an 4-Methylguajacol und Catechol im PYO sind in Abbildung 49 gezeigt.

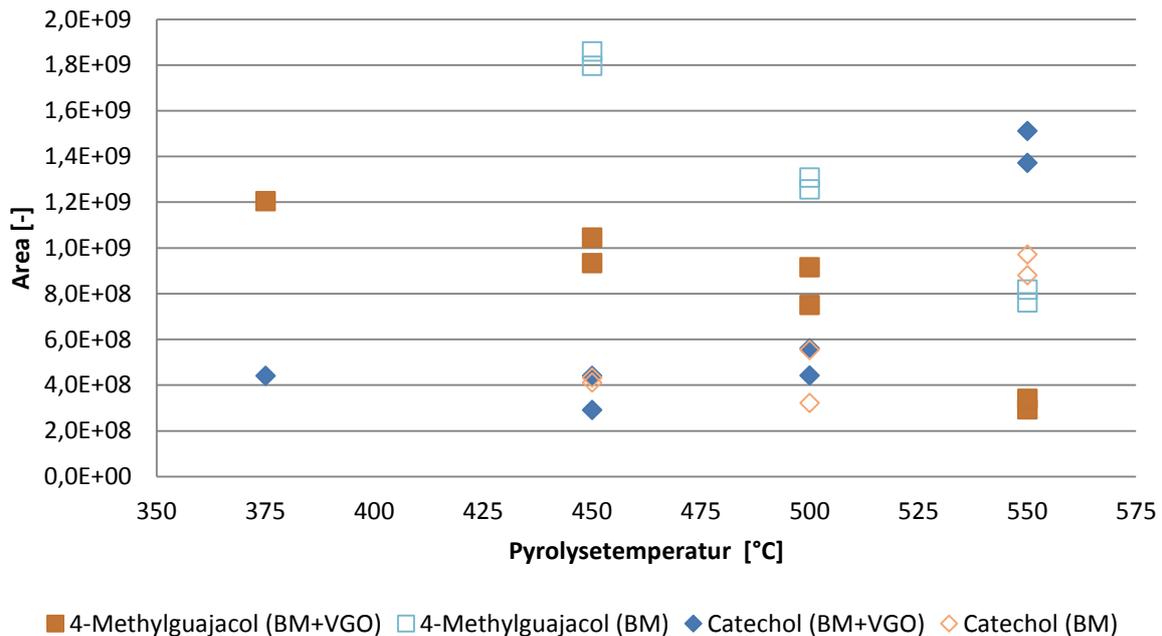
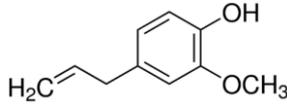
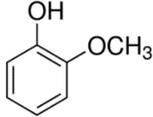
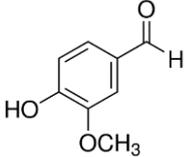
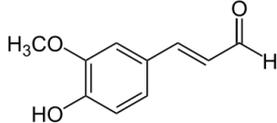


Abbildung 49: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Methylguajacol, Catechol

Die Konzentration an gebildetem 4-Methylguajacol sinkt mit zunehmender Temperatur, Ether werden gespalten. Generell werden bei der BM-Pyrolyse mehr Guajacolderivate gebildet als bei der Co-Pyrolyse. (Abbildung 49 und Abbildung 50). Die Konzentration an gebildetem Catechol steigt mit zunehmender Temperatur. Die Bildung von Catechol wird nicht vom VGO beeinflusst.

In Tabelle 33 sind die Strukturformeln der Verbindungen 4-Allylguajacol, Guajacol, Vanillin und Coniferylaldehyd aufgelistet. Die Konzentrationen dieser Verbindungen im PYO sind in Abbildung 50 gezeigt.

Tabelle 33: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Allylguajacol, Guajacol, Vanillin, Coniferylaldehyd

Verbindung	Strukturformel [40]
4-Allylguajacol	
Guajacol	
Vanillin	
Coniferylaldehyd	

Guajacol und 4-Allylguajacol sind im PYO der Co-Pyrolyse in geringeren Konzentrationen vorhanden als im PYO der BM-Pyrolyse.

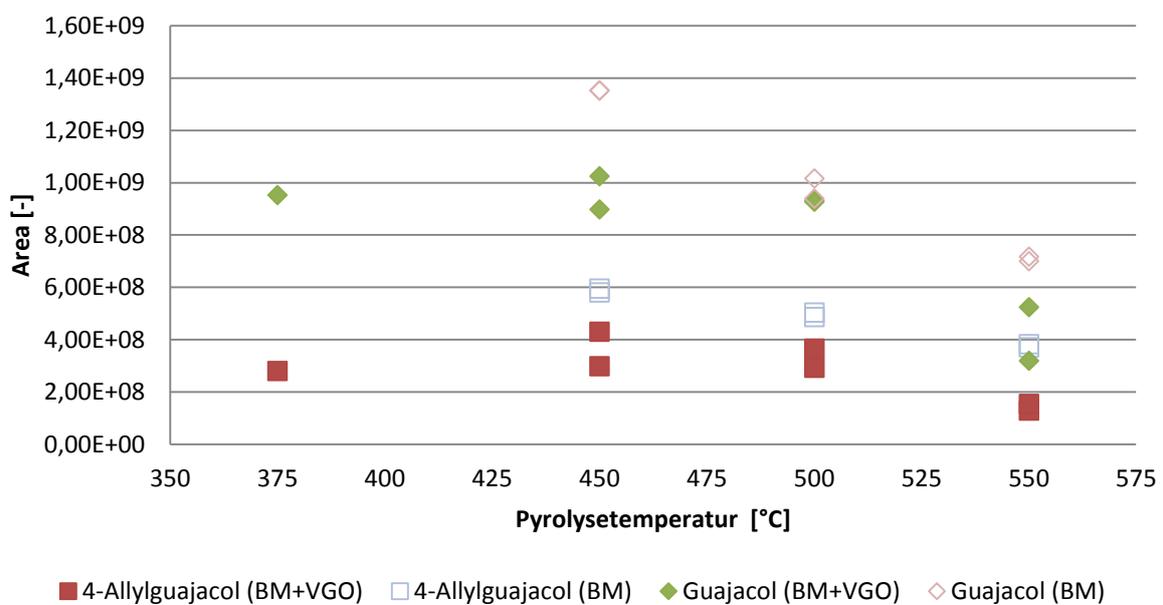


Abbildung 50: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Allylguajacol, Guajacol

Ergebnisse

Vanillin und Coniferylaldehyd sind bei beiden Versuchsreihen in gleicher Konzentration vorhanden. Auf diese Verbindungen hat das VGO keinen Einfluss.

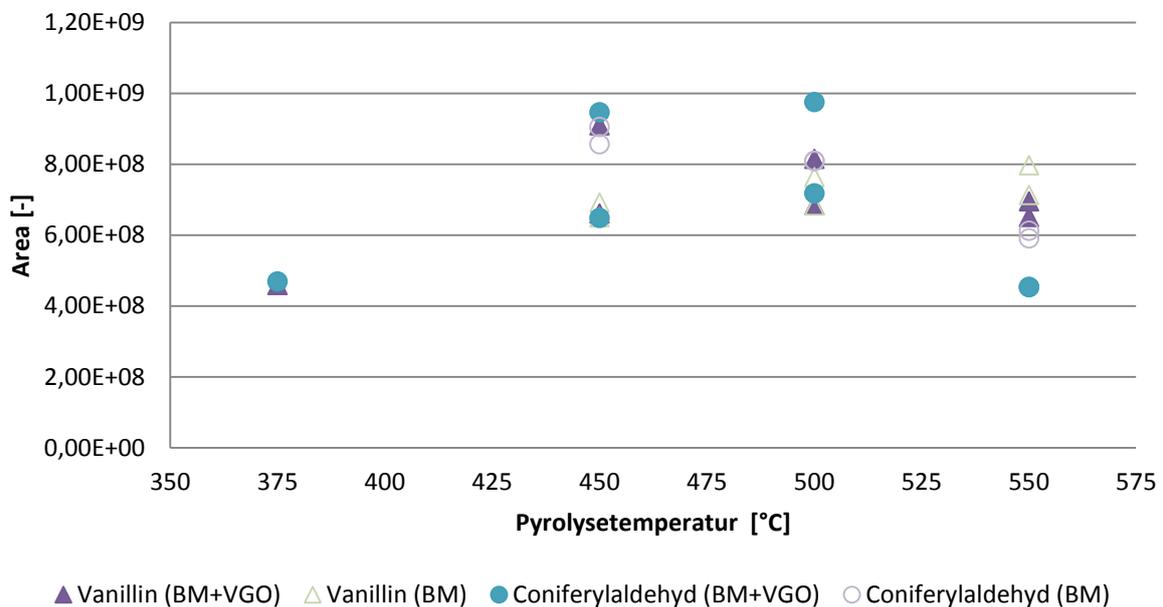


Abbildung 51: Abbauprodukte des Lignins im PYO: Vanillin, Coniferylaldehyd

Die Verbindungen in Abbildung 50 und Abbildung 51 weisen ein Maximum bei 450-500°C auf. Die Maxima liegen in dem Bereich, in dem auch die Verflüssigung ihr Maximum erreicht. Diesen Effekt zeigen hauptsächlich Abbauprodukte des Lignins. Lignin wird erst bei höheren Temperaturen gecrackt.

8.4.6 Vergleich mit der Flashpyrolyse

Die Zusammensetzung und die Dichte von PYO der Co-Pyrolyse werden mit den entsprechenden Ergebnissen der Flash-Pyrolyse verglichen.

Tabelle 34: Vergleich von PYO: Co-Pyrolyse - Flashpyrolyse

PYO	Flash-Pyrolyse [23]	Co-Pyrolyse
Wassergehalt [%]	20-30	26-33
Kohlenstoffgehalt [%]	44-47	37-40
Wasserstoffgehalt [%]	6-7	7-8
Sauerstoffgehalt [%]	46-48	52-54
Stickstoffgehalt [%]	0-0,2	0,3-0,6
Dichte [kg/m³]	1,2	1,17-1,19

Der Vergleich in Tabelle 34 zeigt, dass das PYO eine starke Ähnlichkeit mit dem der Flash-Pyrolyse aufweist. Somit kann die Co-Pyrolyse in Bezug auf die Zusammensetzung von PYO zwischen der Flashpyrolyse und der Flüssigphasenpyrolyse eingeordnet werden.

8.5 Pyrolysiertes VGO

In diesem Kapitel wird auf das pyrolysierte VGO eingegangen. Es werden die Siedekurven, die Wiederfindung der organischen Produkte nach der Pyrolyse und der Crackanteil diskutiert.

8.5.1 Siedekurven

Die Siedekurven von BCO sind in Abbildung 52 gezeigt. Je höher die Pyrolysetemperatur ist, desto niedriger ist der Siedebereich, da die Kohlenwasserstoffe stärker gecrackt werden.

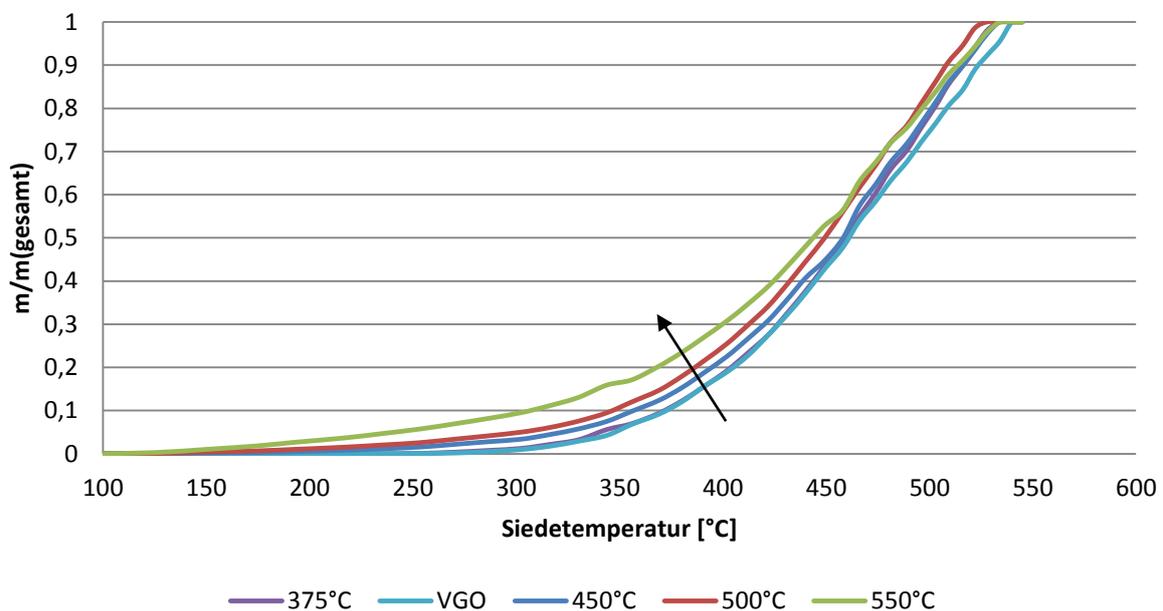


Abbildung 52: Siedekurven von BCO

8.5.2 Wiederfindung der organischen Produkte nach der Pyrolyse

Die Wiederfindungsrate der organischen Produkte nach der Pyrolyse gibt die Menge an pyrolysiertem VGO in Bezug auf das Einsatzmaterial VGO an. Wie Abbildung 53 zeigt, tritt bei 500°C ein Maximum auf. Danach kommt es, gleich wie bei der BM-Pyrolyse, zur vermehrten Gasbildung. Von 375°C auf 450°C ist ein Sprung erkennbar. Bei 375°C wird nur ein Teil vom VGO aus dem Reaktor ausgetragen. Im Bereich zwischen 450 und 500°C wird am meisten VGO wiedergefunden. Bei der Co-Pyrolyse wird mehr pyrolysiertes VGO gebildet als bei der VGO-Pyrolyse. Es wird vermutet, dass Radikale aus der Spaltung von Biomasse auf die Kohlenwasserstoffe übertragen werden.

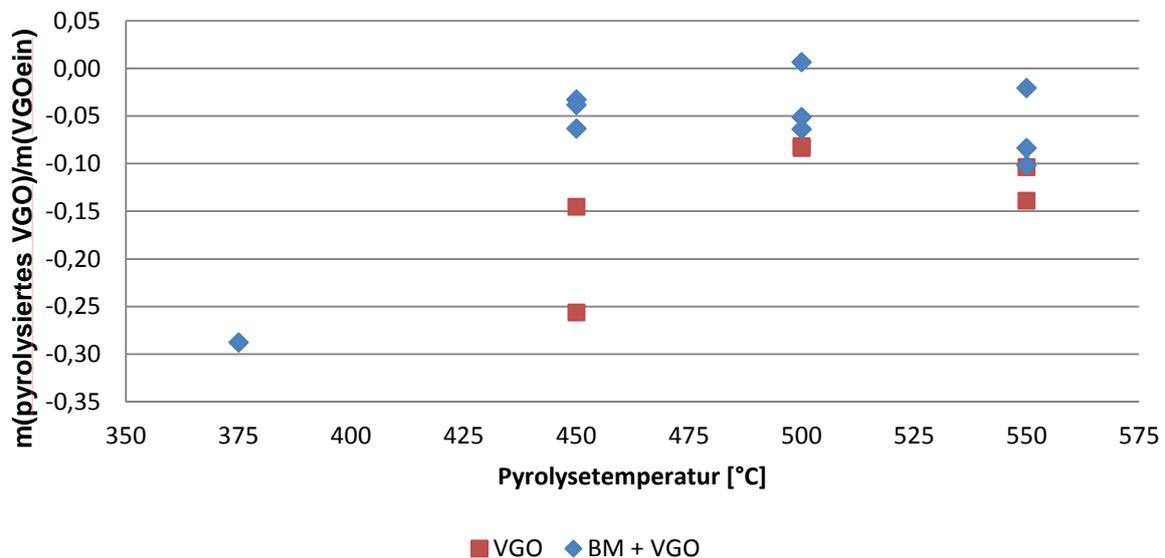


Abbildung 53: Wiederfindung der organischen Produkte nach der Pyrolyse

8.5.3 Crackanteil von VGO

Der Crackanteil ist in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und den Einsatzmaterialien in Abbildung 54 gezeigt. Er gibt den Anteil an gecracktem VGO <C20 in Bezug auf das eingesetzte VGO an. Formel 4 zeigt die Berechnung des Crackanteils.

Formel 4: Berechnung des Crackanteils

$$\text{Crackanteil} \left[\frac{g}{g(\text{VGO})} \right] = \frac{C20_{\text{VGO},\text{aus}} - C20_{\text{VGO},\text{ein}}}{\text{VGO}_{\text{ein}}}$$

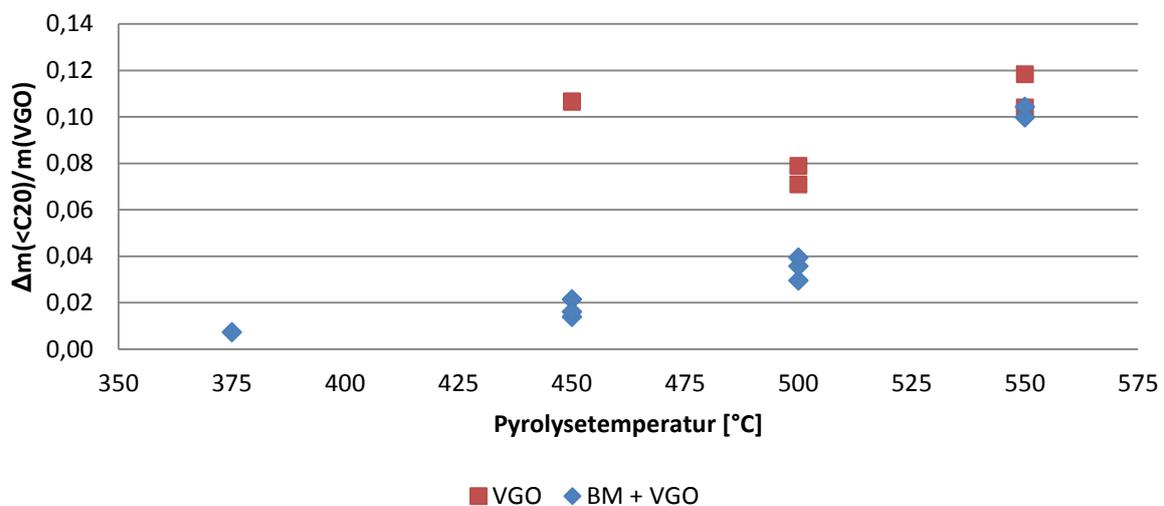


Abbildung 54: Crackanteil <C20 von pyrolysiertem VGO in Bezug aufs Einsatzmaterial VGO

Bei 450°C liegen zwei Punkte der VGO-Pyrolyse übereinander. Bei den Referenzversuchen mit VGO kommt es zu einem Minimum bei 500°C. Bei 450°C ist die Reaktion träge und die Verweilzeit hoch. Dadurch wird mehr VGO gecrackt. Bei 500°C ist die Reaktion stärker, VGO verdampft zum Teil, bevor es gecrackt werden kann. Bei 550°C wird das VGO aufgrund der hohen Temperatur gecrackt. Durch die hohe Reaktivität der Biomasse tritt dieser Effekt bei der Co-Pyrolyse nicht auf. Der Crackanteil steigt mit zunehmender Temperatur an. Zum einen geschieht das durch die höhere Temperatureinwirkung und Zersetzung des VGOs, zum anderen durch den zunehmenden Transfer von kleinen Biomassederivaten. Bei der VGO-Pyrolyse wird deutlich mehr VGO gecrackt als bei der Co-Pyrolyse. Bei der Pyrolyse von Biomasse entsteht mehr Gas. Dadurch ist die Verweilzeit im Reaktor kürzer, es wird weniger gecrackt. Außerdem wird ein Teil von VGO durch azeotrope Destillation mit dem PYO aus dem Reaktor ausgetragen.

8.5.4 Biogener Anteil im BCO

Abbildung 55 zeigt den Anteil an biogenem Kohlenstoff im VGO. Während bei der Flüssigphasenpyrolyse der biogene Anteil im BCO zwischen 1,5% – 2,5% liegt, liegt er bei der Co-Pyrolyse zwischen 3,5% und 4%. Es wird durch die Temperaturerhöhung und die Senkung der VGO-Menge ein doppelt so hoher biogener Anteil erzielt. Der biogene Anteil wird bei der Flüssigphasenpyrolyse auf das gesamte VGO bezogen, also auf den gecrackten und den im Reaktor verbleibenden nicht gecrackten Anteil.

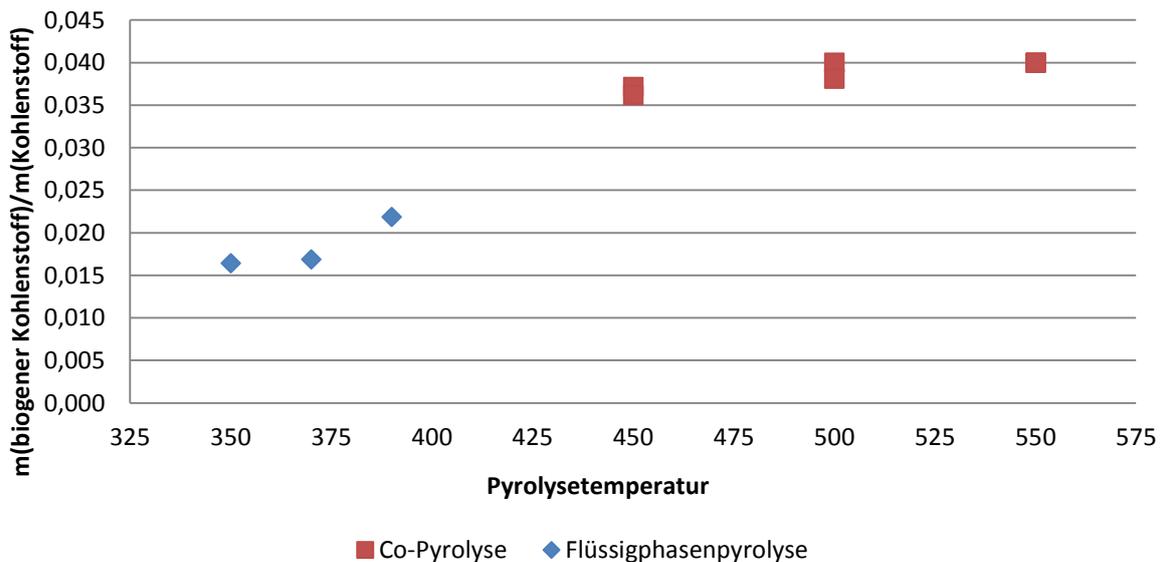


Abbildung 55: Anteil an biogenem Kohlenstoff im BCO

Der Transfer von Kohlenstoff aus der Biomasse ins BCO wird mit Formel 5 berechnet.

Formel 5: Transfer des biogenen Kohlenstoffs von der Biomasse ins BCO

$$\text{Transfer} = \frac{m_{\text{biogener Kohlenstoff, BCO}}}{m_{\text{Kohlenstoff, BM}}}$$

Wie Abbildung 56 zeigt ist der Gesamtkohlenstofftransfer von Biomassederivaten ins BCO aufgrund des 5-fach höheren VGO zu Biomasse – Verhältnisses bei der Flüssigphasenpyrolyse höher als bei der Co-Pyrolyse. Der Kohlenstofftransfer zeigt bei der Flüssigphasenpyrolyse keine Temperaturabhängigkeit. Der Kohlenstofftransfer steigt bei der Co-Pyrolyse mit der Temperatur leicht an.

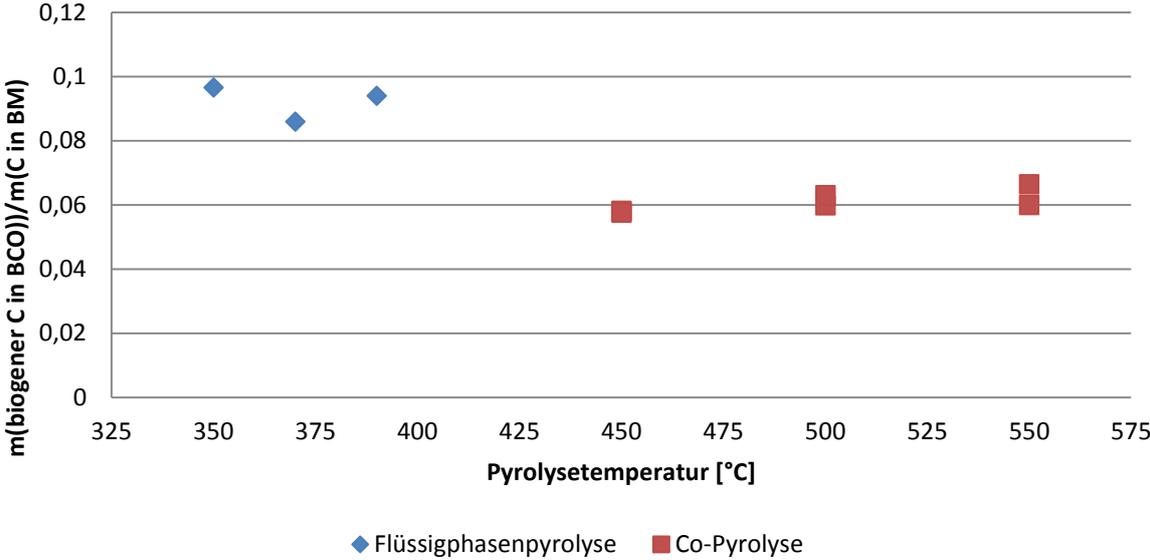


Abbildung 56: Transfer von biogenem Kohlenstoff ins BCO – Co-Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse

8.6 Arrhenius

Die Ermittlung eines Geschwindigkeitsgesetzes ist aufgrund der vielen Reaktionsmechanismen schwer möglich. Stattdessen kann mithilfe der Arrhenius-Gleichung die Temperaturabhängigkeit des Crackens von VGO ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k wird mit Formel 6 berechnet.

Formel 6: Berechnung der Crack-Geschwindigkeitskonstante k

$$k = \frac{m_{C20,aus} - m_{C20,ein}}{m_{VGO,ein} * t}$$

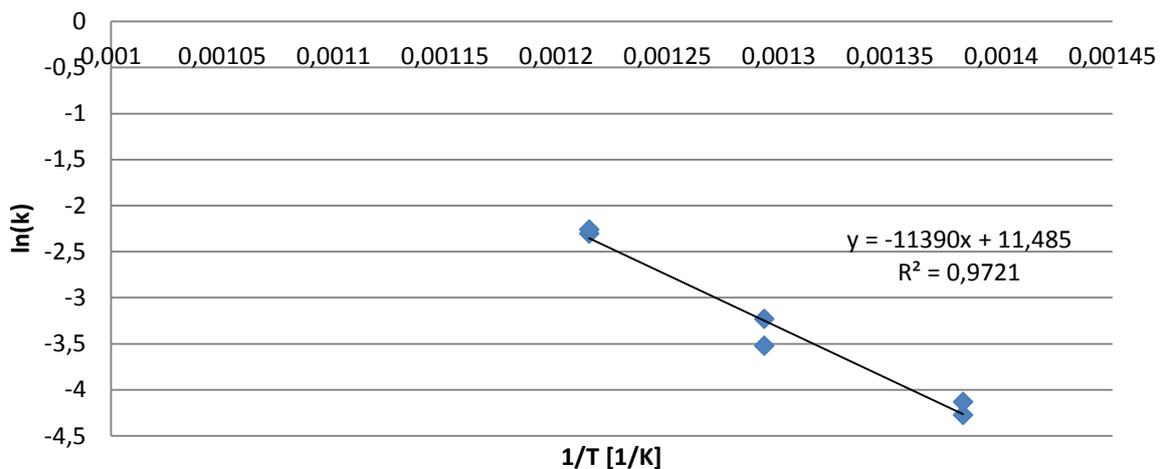


Abbildung 57: Arrhenius-Plot BCO

Die Auftragung im Arrhenius-Plot in Abbildung 57 ergibt einen linearen Verlauf. Daraus kann man schließen, dass der Mechanismus in diesem Temperaturbereich derselbe ist. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung können mithilfe von Formel 7 Frequenzfaktor (A) und Aktivierungsenergie (E_A) berechnet werden. Sie sind in Tabelle 35 angegeben.

Formel 7: Berechnung von A und E_A

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

Tabelle 35: Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie des Crackens von VGO

A [g(C<20)/(g(C<20)*h)]	97246,1
E_A [kJ/mol]	94,7

9. Zusammenfassung

Die Senkung der VGO-Menge ist prinzipiell möglich und im Laborreaktor durchführbar. Allerdings kommt es durch die Verwendung von Sand zu einem Mehraufwand bei der Vor- und Nachbereitung des Prozesses. Der Sand muss vor dem Einsatz gesiebt und gewaschen werden. Die flüssigen Produkte enthalten außerdem Kohle- und Sand - Partikel, die nicht wie bei der Flüssigphasenpyrolyse vom Trägeröl zurückgehalten werden und vor einer Phasentrennung mit einer Zentrifuge abgetrennt werden müssen. Die Analyse der Kohle ist nur begrenzt möglich, da sie nicht vom Sand abgetrennt werden kann.

Bei der Co-Pyrolyse kommt es zu zwei verschiedenen Effekten. Mit zunehmender Temperatur wird mehr Gas gebildet. Gleichzeitig kommt es durch stärkere Reaktionen zu einer kürzeren Verweilzeit und zu weniger Sekundärreaktionen. Diese zwei Effekte spiegeln sich in den Analysenergebnissen wider. Es wird ein Verflüssigungsmaximum bei 500°C erreicht, wie es in der Literatur angegeben wird. [18] Das betrifft sowohl die Biomasse als auch das VGO. Danach tritt vermehrt Gasbildung auf. Durch die kürzere Verweilzeit kommt es zu weniger Sekundärreaktionen der verdampften Biomasseprodukte. Das spiegelt sich in der Säurezahl wider, die mit zunehmender Temperatur sinkt (Abbildung 45).

Alle Analysenergebnisse von PYO weisen bei 500°C einen Extremwert auf. Die Dichte und der Kohlenstoffgehalt sind bei dieser Temperatur am höchsten, der Wassergehalt ist am niedrigsten. Aufgrund des Transfers von organischen Komponenten ins BCO ist der Wassergehalt im PYO der Co-Pyrolyse höher als der von PYO der BM-Pyrolyse. Die Dichte ist trotzdem höher, da vor allem apolare, kleine Komponenten im BCO gelöst werden, wie man bei der Molekülgrößenverteilung in Abbildung 42 und Abbildung 43 im Vergleich erkennen kann.

Der Referenzversuch bei 375°C zeigt, dass die Bilanzen der Co-Pyrolyse direkt mit denen der Flüssigphasenpyrolyse verglichen werden können.

Aufgrund des hohen Verflüssigungsgrades und der Zusammensetzung von PYO ist die Co-Pyrolyse mit der Flash-Pyrolyse vergleichbar.

Die Auftragung der Crackrate im Arrhenius-Plot zeigt bei der Co-Pyrolyse einen linearen Verlauf. Das bedeutet, dass sich der Mechanismus im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Die Aktivierungsenergie beträgt 94,7 kJ/mol.

Es wird ein biogener Anteil im BCO von bis zu 4% erzielt, wobei die Benzinfraktion einen biogenen Anteil von 23%, die Dieselfraktion von 9% aufweist. Im Vergleich dazu wird bei der Flüssigphasenpyrolyse ein biogener Anteil von 1,5-2,5% erreicht. Der meiste Transfer von Biomasse ins BCO findet bei 550°C statt und beträgt zirka 6,32% der Biomasse, er ist aber nur unwesentlich höher als bei 500°C. Bei 550°C wird das VGO am stärksten gecrackt. Der biogene Anteil im BCO konnte durch die Senkung der VGO-Menge und Erhöhung der Temperatur verdoppelt werden.

10. Anhang

10.1 Literaturverzeichnis

- [1] „<http://www.finanzen.at/rohstoffe/oelpreis>“, [Online]. [Zugriff am 7 April 2016].
- [2] „Adoption of the Paris Agreement“, United Nations, Paris, 2015.
- [3] U. Nations, „World Population Prospects, Key findings & advance labels“, New York, 2015.
- [4] „www.ideen2020.de“, [Online]. [Zugriff am 19 April 2016].
- [5] J. Ritzberger, P. Pucher, N. Schwaiger und M. Siebenhofer, *The BioCRACK Process - A Refinery Integrated Biomass-to-Liquid Concept to Produce Diesel from Biogenic Feedstock*, Chemical Engineering Transactions, 2014.
- [6] D. Fengel, Wegener und G., Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions, München: Kessel, 2003.
- [7] A. Blazej, Chemie des Holzes, Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1979.
- [8] P. Macheroux, Vorlesungsskriptum Biochemistry 1, 2012.
- [9] F. Behrendt, Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes und N. Zobel, Direktverflüssigung von Biomasse- Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen, Technische Universität Berlin, 2006.
- [10] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröttner und M. Siebenhofer, „Liquid and Solid Products from Liquid-phase Pyrolysis of Softwood“, *Bioenergy Resource*, pp. 294-302, 4 2011.
- [11] K. P. C. Vollhardt, Shore und N. E., Organische Chemie, 5. Auflage Hrsg., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [12] D. S. J. Jones und P. R. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, 2006.
- [13] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer (Hrsg.), Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren, Berlin: Springer, 2009.
- [14] M. Prins, K. Ptasinski und J. F.J.J.G., „More efficient biomass gasification via torrefaction“, *Energy*, Nr. 31(15), pp. 3458-3470.

-
- [15] S. Stephanidisa, C. Nitsosc, K. Kalogiannisa, E. Iliopouloua, A. Lappasa und A. Triantafyllidis, „Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass,“ *Catalysis Today*, Nr. 167, pp. 37-45, 2011.
- [16] A. Bridgwater, „Principles and practise of biomass fast pyrolysis processes for liquids,“ *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Nr. 51, pp. 3-22, 1999.
- [17] A. Bridgwater, „Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,“ *Biomass and Bioenergy*, Nr. 38, pp. 68-94, 2012.
- [18] A. V. Bridgwater, D. Meier und D. Radlein, „An overview of fast pyrolysis of biomass,“ *Organic Geochemistry*, Nr. 30, pp. 1479-1493, 1999.
- [19] C. Font Palma, „Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review.,“ *Applied Energy* 111, p. 129–141, 2013.
- [20] N. Schwaiger, V. Witek, R. Feiner, H. Pucher, K. Zahel, A. Pieber, P. Pucher, A. Ahn, B. Chernev, H. Schröttner, P. Wilhelm und M. Siebenhofer, „Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis,“ *Biorexource Technology*, Nr. 124, pp. 90-94, 2012.
- [21] N. Schwaiger, Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse - Reaktionsmechanismen der Flüssigphasenpyrolyse von Lignocellulose; Dissertation, Technische Universität Graz, 2011.
- [22] N. Schwaiger, D. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, Siebenhofer und M., *Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil*, Green Chemistry, 2015, p. 2487.
- [23] A. B. S. Czernik, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*, Energy & Fuels, 2004, pp. 590-598.
- [24] Z. Qi, C. Jie, W. Tiejun und X. Ying, „Review of fast pyrolysis oil properties and upgrading research,“ *Science Direkt*, Bd. 48, pp. 87-92, 2007.
- [25] N. Schwaiger, R. Feiner, H. Pucher, L. Ellmaier, J. Ritzberger, K. Treusch, P. Pucher und M. Siebenhofer, „BiomassPyrolysisRefinery - Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 3, pp. 803-809, 2015.
- [26] R. Feiner, Hydrierende Verflüssigung biogener Einsatzstoffe; Dissertation, Technische Universität Graz, 2014.
- [27] M. W. Haenel, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Weinheim: Wiley-VDH, 2008.

- [28] H. Pucher, Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger; Dissertation, Technische Universität Graz, 2014.
- [29] Elementar Analysensysteme GmbH, vario MACRO CHN / CHNS Bedienungsanleitung, Hanau, 2007.
- [30] „http://www.elementar.de/fileadmin/user_upload/Elementar_Website/Downloads/Application_Notes/vario_MACRO_cube/chn-kohle-oel-brennstoffe-vario-macro-cube.pdf,“ [Online].
- [31] B. Kolb, Gaschromatographie in Bildern- Eine Einführung, Owingen: Wiley-VCH, 2002.
- [32] „<http://www.radiocarbon.com>,“ [Online]. [Zugriff am 10 April 2016].
- [33] G. Heinzmann, „Einführung in die Gelpermeationschromatographie,“ *Analytik News*, 04 Juni 2014.
- [34] „<http://www.madur.at/produkte/tragbare-gasanalysegeraete/photof/>,“ Madur. [Online]. [Zugriff am 10 April 2016].
- [35] H. Hönig, Molekulare Analytik und Spektroskopie - Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz - Institut für Organische Chemie.
- [36] Anton Paar GmbH, Bedienungsanleitung DMA 40.
- [37] Quarzwerke Österreich GmbH, „Datenblatt Aquasil Filtersand 0,7-1,25mm“.
- [38] J. Hoinkis, Chemie für Ingenieure, 14. Auflage Hrsg., Karlsruhe: Wiley-VCH, 2016.
- [39] N. Schwaiger, Interviewee, *Persönliche Mitteilung*. [Interview].
- [40] „www.sigmaaldrich.com,“ [Online]. Available: www.sigmaaldrich.com. [Zugriff am 14 April 2016].
- [41] „www.tcichemicals.com,“ [Online]. [Zugriff am 14 April 2016].
- [42] „<http://www.retsch.de/de/produkte/zerkleinern/kugelmuehlen/planeten-kugelmuehle-pm-100/funktion-merkmale/>,“ [Online]. [Zugriff am 13 April 2016].

10.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau von Cellulose [10].....	3
Abbildung 2: Zuckerbausteine der Hemicellulose [6].....	4
Abbildung 3: I) Cumarylalkohol, II) Coniferylalkohol, III) Sinapylalkohol [6]	4
Abbildung 4: Produktverteilung bei unterschiedlichen Pyrolyseverfahren [17].....	8
Abbildung 5: Produktverteilung der Flash-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur [18]	9
Abbildung 6: Einfluss von Heizrate und Temperatur auf die Pyrolyseprodukte [18] .	10
Abbildung 7: Bildung von primären und Sekundären Abbauprodukten bei der Vergasung; A: Cellulose B: Lignin [19]	11
Abbildung 8: Biomassebilanz der Flüssigphasenpyrolyse bei 350°C [21]	13
Abbildung 9: Temperatureinfluss auf die Pyrolyseprodukte [10].....	13
Abbildung 10: Der bioCRACK-Prozess – Integration in eine Raffinerie [5].....	14
Abbildung 11: Der bioCRACK-Prozess, Pilotanlage OMV & BDI, Wien-Schwechat [22]	15
Abbildung 12: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs bei 375°C [5]	15
Abbildung 13: Mögliche Verwendung der Pyrolyseprodukte [17].....	17
Abbildung 14: BPR Schritte [25]	19
Abbildung 15: BiomassPyrolysisRefinery – Kohleverflüssigung mit und ohne Karalysator [27]	20
Abbildung 16: Schema der Hydrodeoxygenierung von PYO [28]	21
Abbildung 17: Gaszusammensetzung der Co-Pyrolyse bei 550°C.....	29
Abbildung 18: Gaszusammensetzung der Biomassepyrolyse bei 500°C – Vergleich Gasanalysator und Micro-GC	30
Abbildung 19: Siedebereich VGO.....	32
Abbildung 20: Waschen von frischem Sand	35
Abbildung 21: Versuchsaufbau	37
Abbildung 22: Prozessleitsystem.....	38
Abbildung 23: Phasentrennung – links: nach 1. Zentrifugieren; mitte: nach 2. Zentrifugieren; rechts: nach Ableeren.....	42
Abbildung 24: Partikel in der Flüssigphase nach der Filtration	42
Abbildung 25: Gesamtkonzept und Bilanzierung	44
Abbildung 26: Gesamtbilanz.....	45
Abbildung 27: Biomassebilanz – Co-Pyrolyse	46
Abbildung 28: Biomassebilanz – BM-Pyrolyse	47

Abbildung 29: Biomassebilanz – Flüssigphasenpyrolyse und Co-Pyrolyse	48
Abbildung 30: VGO-Bilanz von VGO-Pyrolyse	49
Abbildung 31: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs – Co-Pyrolyse bei 550°C.....	50
Abbildung 32: Destillation von BCO der Pyrolyse bei 550°C – biogener Kohlenstoff in den Fraktionen.....	51
Abbildung 33: Kohlenstoffgehalt von PYO.....	52
Abbildung 34: Kohlenstoffgehalt von pyrolysiertem VGO	53
Abbildung 35: Sauerstoffgehalt von pyrolysiertem VGO.....	53
Abbildung 36: Gasmessung BM-Pyrolyse	54
Abbildung 37: Boudouard-Gleichgewicht [38].....	54
Abbildung 38: Gasmessung Co-Pyrolyse	55
Abbildung 39: Wassergehalt von PYO – Co-Pyrolyse und BM-Pyrolyse.....	56
Abbildung 40: Wassergehalt von PYO – Co-Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse..	57
Abbildung 41: Dichte von PYO	58
Abbildung 42: Molekülgrößenverteilung von PYO – BM- Pyrolyse	59
Abbildung 43: Molekülgrößenverteilung von PYO – Co-Pyrolyse.....	60
Abbildung 44: Molekülgrößenverteilung von PYO bei 550°C – BM-Pyrolyse und Co-Pyrolyse im Vergleich	61
Abbildung 45: Säurezahl von PYO	62
Abbildung 46: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Levoglucosan, Essigsäure	64
Abbildung 47: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: 5-Hydroxymethylfurfural, 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon.....	65
Abbildung 48: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Furfural.....	66
Abbildung 49: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Methylguajacol, Catechol.....	68
Abbildung 50: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Allylguajacol, Guajacol.....	69
Abbildung 51: Abbauprodukte des Lignins im PYO: Vanillin, Coniferylaldehyd.....	70
Abbildung 52: Siedekurven von BCO	72
Abbildung 53: Wiederfindung der organischen Produkte nach der Pyrolyse	73
Abbildung 54: Crackanteil <C20 von pyrolysiertem VGO in Bezug aufs Einsatzmaterial VGO	74
Abbildung 55: Anteil an biogenem Kohlenstoff im BCO.....	75
Abbildung 56: Transfer von biogenem Kohlenstoff ins BCO – Co-Pyrolyse und Flüssigphasenpyrolyse	76
Abbildung 57: Arrhenius-Plot BCO	77

10.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung Erdöl [11]	5
Tabelle 2: Siedebereiche der Erdöldestillationsprodukte [12].....	6
Tabelle 3: Produktverteilung bei unterschiedlichen Pyrolyseverfahren [17].....	8
Tabelle 4: Zusammensetzung von PYO im Vergleich	16
Tabelle 5: Eigenschaften von PYO im Vergleich	16
Tabelle 6: GC-WLD – Wasserbestimmung: Geräteinformationen	23
Tabelle 7: GC-WLD – Wasserbestimmung: Lösungsmittel, Injektionsparameter, Messparameter.....	23
Tabelle 8: GC-FID – Simulierte Destillation: Geräteinformationen.....	24
Tabelle 9: GC-FID – Simulierte Destillation: Lösungsmittel, Injektionsparameter, Messparameter.....	24
Tabelle 10: GC-MS – System.....	25
Tabelle 11: GPC – Geräteinformationen.....	27
Tabelle 12: GPC – Standards.....	27
Tabelle 13: Gerätebezeichnung Gasanalysator.....	28
Tabelle 14: Säulen im Micro-GC.....	30
Tabelle 15: Elementare Zusammensetzung von VGO	32
Tabelle 16: Elementare Zusammensetzung der Biomasse	33
Tabelle 17: Korngrößenverteilung Aquasil® Filtersand [37]	33
Tabelle 18: Rührung mit Sand	34
Tabelle 19: Sieben – Geräte.....	35
Tabelle 20: Versuchsmatrix	39
Tabelle 21: Versuchsdurchführung.....	39
Tabelle 22: Zentrifugenbezeichnung	41
Tabelle 23: Planetenkugelmühle	43
Tabelle 24: Biomassebilanz auf Basis von biogenem Kohlenstoff	50
Tabelle 25: Bilanz biogener Kohlenstoff in den Fraktionen von	51
Tabelle 26: Elementarzusammensetzung Edukte - Produkte	52
Tabelle 27: Mittleres Molekulargewicht PYO – BM-Pyrolyse	59
Tabelle 28: Mittleres Molekulargewicht PYO – Co-Pyrolyse.....	60
Tabelle 29: Mittleres Molekulargewicht PYO – BM-Pyrolyse und Co-Pyrolyse.....	61
Tabelle 30: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: Levoglucosan, Essigsäure	63
Tabelle 31: Abbauprodukte der Kohlenhydrate im PYO: 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural, 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopentenon.....	65

Tabelle 32: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Methylguajacol, Catechol	67
Tabelle 33: Abbauprodukte des Lignins im PYO: 4-Allylguajacol, Guajacol, Vanillin, Coniferylaldehyd.....	69
Tabelle 34: Vergleich von PYO: Co-Pyrolyse - Flashpyrolyse	71
Tabelle 35: Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie des Crackens von VGO	77

10.4 Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung GC-MS	25
Formel 2: Kohlenstofftransfer [%]	26
Formel 3: Berechnung der Säurezahl.....	31
Formel 4: Berechnung des Crackanteils.....	74
Formel 5: Transfer des biogenen Kohlenstoffs von der Biomasse ins BCO	75
Formel 6: Berechnung der Crack-Geschwindigkeitskonstante k	77
Formel 7: Berechnung von A und EA	77