



Maximilian Meissner, BSc.

Beiträge zur katalytischen Hydrierung und Isomerisierung von Fettderivaten

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science (MSc.)

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreut von:

Ao. Univ.-Prof. Dr.phil. Martin Mittelbach

Arbeitsgruppe Nachwachsende Rohstoffe
Chemie Institut, KF Universität Graz

Graz, März 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

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

.....

date

.....

(signature)

Kurzfassung

Biokraftstoff aus erneuerbaren Rohstoffen gilt als derzeit beste Alternative zu herkömmlichen fossilen Dieselmotoren. Speziell Abfallprodukte, die nicht mehr für den Verzehr geeignet sind, eignen sich hierbei besonders als kostengünstiger und nachhaltiger Rohstoff für Biokraftstoffe mit hohem Treibhausgas-Einsparungspotential.

Ziel der Arbeit ist es die 1-stufige Hydrierung und Isomerisierung von Fettderivaten mittels heterogener Katalyse zu untersuchen. Neben der Herstellung und Untersuchung neuer heterogener Katalysatoren soll dabei auch geklärt werden, ob die 1-stufige Umsetzung von stark verunreinigten Rohstoffen, wie Rindertalg und Tallöl, möglich ist. Die so hergestellten Produkte sollen anschließend charakterisiert und die Verfahrensparameter optimiert werden.

Der im Verlauf dieser Arbeit hergestellte und getestete Katalysator basiert auf meta-Kaolin als Trägermaterial und wurde mit einem Nickel-Molybdän Gemisch (19% Molybdän, 11% Nickel) imprägniert. Er bietet eine potentiell kostengünstigere Alternative zu gängigen Zeolith Katalysatoren. Neben dem geeigneten Katalysator, wurden Reaktionsparameter für die vollständige 1-stufige Hydrierung und Isomerisierung aller getesteten Rohstoffe ermittelt. Durch die gezielte Wahl der Reaktionsparameter und die Dosierung des Katalysators konnten im Verlauf der Arbeit die Produkteigenschaften bewusst gesteuert werden. Bei HVO aus Rindertalg konnte so ein Isomerisierungsgrad zwischen 17-72%, bei einer Ausbeute von 33-66% und einem Crackinganteil von 59-94%, erzielt werden. Der beobachtete Trend zeigt dabei klar, dass längere Reaktionszeiten, höhere Reaktionstemperaturen und größere Katalysatormengen, auf Kosten einer reduzierten Ausbeute, Produkte mit besseren Kälteeigenschaften liefern. Bei optimierten Bedingungen konnte so HVO mit einem Cloud Point von bis zu -33°C hergestellt werden.

Neben der vollständigen Umsetzung konnten alle getesteten Produkte, bis zu einem Restwert von 1 ppm Schwefel, beinahe vollständig entschwefelt werden. Dies gilt auch für Produkte, die aus besonders stark schwefelhaltigen Ausgangsrohstoffen, wie beispielsweise Tallöl, gewonnen wurden.

Abstract

Biofuel produced from renewable raw materials is currently considered the best alternative to commercial fossil Diesel fuels. Especially waste products that are no suitable for human consumption represent a cheap and sustainable resource for the production of biofuels with high greenhouse saving potential.

The aim of this work is the optimization of reaction parameters for a 1-step hydrogenation and isomerization of fat derivatives by means of heterogeneous catalysis. The experiments seek to determine whether the 1-step implementation of highly contaminated raw materials such as beef tallow or tall oil is possible and to characterize the created products.

The catalyst prepared and tested in the course of this work is based on meta-kaolin as carrier material and was impregnated with a nickel-molybdenum mix (19% molybdenum, 11% nickel). It provides a potentially competitive alternative to conventional zeolite based catalysts. In addition to a suitable catalyst, reaction parameters were determined for a complete 1-step hydrogenation and isomerization of all tested raw materials. By carefully choosing the reaction parameters and the amount of catalyst used, the product properties could be deliberately controlled. For tallow based HVO an isomerization between 17-72%, with a yield of 33-66% and a cracking content of 59-94% could be achieved. The observed trends state clearly, that longer reaction times, higher reaction temperatures and higher amounts of catalyst provide, at the expense of reduced overall yields, products with better low-temperature properties. Under optimized conditions HVO with a cloud point of up to $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ could be produced.

In addition to the full one-step conversion, it was possible to achieve nearly completely desulfurized products with a residual value of 1 ppm sulfur. This also applies to product from particularly high sulfur-containing raw materials such as tall oil.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich im Laufe meiner universitären Ausbildung begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt Univ. Prof. Dr. Martin Mittelbach für die Bereitstellung des Themas und die Betreuung meiner Masterarbeit. Darüber hinaus möchte ich mich bei der ganzen Arbeitsgruppe NAWARO bedanken, die mir während meiner Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind. Spezieller Dank gilt hierbei Dr. Sigurd Schober und Dipl. Ing. Philipp Neu, die stets für wissenschaftliche Hilfestellung zu begeistern waren.

Ohne die moralische und auch finanzielle Unterstützung meiner Familie, speziell die meiner Mutter und meiner Großeltern, wäre das Studium vermutlich nicht zustande gekommen, deswegen gilt Ihnen auch hier mein besonderer Dank für die vergangen wunderbaren Studienjahre.

Abschließend möchte ich mich bei den Studienkolleginnen und Studienkollegen meiner Lerngruppe bedanken, die mich seit meinem ersten Semester durch das Studium begleitet und unterstützt haben, und ohne die das Studium so wahrscheinlich nicht möglich gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation.....	2
1.2	Aufgabenstellung	2
1.3	Zielsetzung.....	3
2	Theorie	4
2.1	Diesekraftstoff:	4
2.2	Biokraftstoff (Untergruppen)	4
2.2.1	Biodiesel (FAME)	6
2.2.2	Green Diesel (HVO)	7
2.2.3	Vergleich FAME:HVO.....	8
2.3	Biokraftstoff - Produktion	9
2.4	Hydrierung	10
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung.....	10
2.4.2	Katalysierte Hydrierung (HVO).....	10
2.5	Reaktionsmechanismen: Hydrierung von Ölen und Fetten.....	13
2.5.1	Hydrierung	14
2.5.2	Hydrodesoxygenierung, Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrifizierung.....	14
2.5.3	Decarbonylierung	15
2.5.4	Decarboxylierung	15
2.5.5	Cracking.....	16
2.5.6	Isomerisierung.....	16
2.5.7	Reaktionen im direkten Vergleich.....	18
2.6	Kraftstoffeigenschaften.....	20
2.6.1	Kraftstoffeigenschaften HVO	23
2.7	Rohstoffe.....	24
2.7.1	Rindertalg.....	25
2.7.2	Tallöl Allgemein.....	31
3	Material	35
3.1	Geräte.....	35

3.2	Chemikalien	35
3.2.1	Probenmaterial.....	35
3.2.2	Lösungsmittel.....	36
3.2.3	Reagienzien	36
3.2.4	Festsäuren / Trägermaterial	36
3.2.5	Rohstoff Spezifikation.....	37
3.2.6	Trägermaterial Spezifikation.....	39
4	Methoden	40
4.1	Analytische Methoden	40
4.1.1	Bestimmung der Produktzusammensetzung mittels GC-MS	40
4.1.2	Siedepunktverlauf (SIMDIS gemäß EN 15199-1)	42
4.1.3	Cloud Point (CP)	42
4.1.4	Schwefelgehalt.....	43
4.1.5	Aromatischer Anteil	43
4.2	Hydrierung- und Isomerisierungsreaktionen	43
4.2.1	Versuchsdurchführung Hochdruck Autoklav.....	46
4.2.2	Reaktionsparameter Hydrierung- und Isomerisierungsreaktionen.....	48
4.3	Katalysator Herstellung	52
4.3.1	Trägermaterial – Pellet Herstellung	52
4.3.2	Beladen des Katalysators.....	54
4.3.3	Recycling	57
4.4	Screenings	58
4.4.1	Screening Modellsubstrat.....	58
4.4.2	Screening Pellets	61
5	Ergebnisse und Diskussion.....	68
5.1	Analyse - Modellsubstrat	68
5.1.1	Octadecan (90%, od90)	68
5.1.2	Octadecan (99%, od99)	69
5.2	Screenings - Pulverförmiger Katalysator	70
5.2.1	Screening 1: Modellsubstrat Octadecan – 5% Nickel-Katalysator	70
5.2.2	Screening 2: Modellsubstrat - Trägermaterial und Reaktor Blanks	73

5.2.3	Screening 3: Modellsubstrat - Reaktionszeit.....	77
5.2.4	Screening 4: Modellsubstrat - NiMo Katalysator und Bestandteile.....	80
5.2.5	Screening 5: Modellsubstrat - NiMo Katalysator Zusammensetzung.....	84
5.3	Screenings - Pelletierter Katalysator	88
5.3.1	Screening 6: Pelletierter Katalysator – Screening Granulat	88
5.3.2	Screening 7: Pelletierter Katalysator – Screening Modellsubstrat/Recycling ...	91
5.3.3	Screening 8: Pelletierter Katalysator – Temperatureinfluss	94
5.3.4	Screening 9: Pelletierter Katalysator – Mehrfachbestimmung Rindertalg	98
5.3.5	Screening 10: Pelletierter Katalysator – Vergleich Rohstoffe.....	101
5.3.6	Screening 11: Pelletierter Katalysator – Katalysatormenge Rindertalg	105
5.3.7	Screening 12: Pelletierter Katalysator – Screening Recycling	108
5.3.8	Screening 13: Pelletierter Katalysator – Kontinuierliche Messung	112
5.3.9	Screening 14: Realsubstrat – Andere Katalysatoren	117
5.4	Simulierte Destillation - Siedeverlauf	121
5.4.1	SimDis Reihe 1 – Temperaturscreening Rindertalg.....	122
5.4.2	SimDis Reihe 2 – Katalysatormenge Rindertalg	124
5.4.3	SimDis Reihe 3 – Katalysatorrecycling Rindertalg.....	126
5.4.4	SimDis Reihe 4 – Substratscreening	128
5.4.5	SimDis Reihe 5 – Katalysatorscreening.....	130
5.4.6	SimDis Reihe 6 – Referenzproben	132
5.4.7	SimDis – Ergebnisse und Diskussion	134
5.5	Schwefelgehalt.....	135
5.5.1	Ergebnisse und Diskussion - Schwefelgehalt	135
5.6	Elementanalyse - Katalysator.....	136
5.6.1	Ergebnisse und Diskussion Elementanalyse	136
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	137
	Literaturverzeichnis	139
	Abbildungsverzeichnis	145
	Tabellenverzeichnis	148
	Abkürzungsverzeichnis	152
	Anhang.....	153

1 Einleitung

Mit dem unvermeidlichen Rückgang der Erdölreserven und dem weltweit zunehmendem ökologischen Bewusstsein, wird der Ruf nach alternativen Kraftstoffen immer lauter. Der Klimavertrag von Paris [1] aus dem Jahr 2015 gilt hierbei als historischer Meilenstein in der globalen Klimapolitik und soll die globale Erderwärmung, im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter, auf einen Anstieg von unter zwei Grad Celsius beschränken. Das Abkommen geht in der Theorie sogar so weit, dass alle Anstrengungen unternommen werden sollen die Erderwärmung bereits bei 1,5 Grad Celsius zu stoppen und die zwei Grad Marke damit deutlich zu unterschreiten. Hierzu waren alle 186 teilnehmenden Staaten aufgerufen Ihre selbstgesteckten nationalen Klima-Ziele vorzulegen, um so eine gemeinsame Linie zu schaffen um die Emission von Treibhausgasen und CO₂ im Laufe der nächsten Jahrzehnte drastisch zu reduzieren [2]. Neben der regelmäßigen Kontrolle dieser Richtlinien sollen diese, in einem Abstand von fünf Jahren, beginnend mit dem Jahr 2023, streng verschärft werden, um es so zu ermöglichen das gemeinsame Ziel zu erreichen. Es ist anzunehmen, dass dieses Abkommen weitreichende Auswirkungen auf den weltweiten Energiemarkt haben wird, und vielleicht sogar das Ende der Ära der fossilen Energieträger einläutet. Denn während wir weltweit heute noch ca. 78% [3] des globalen Energiebedarfs mit fossilen Energieträgern bedienen, bedeutet der Klimavertrag drastische Einschnitte in deren Verwendung, und verhindert effektiv, dass die uns zur Verfügung stehenden fossilen Rohstoffreserven ausgeschöpft werden können. Eine Studie, die bereits im Vorfeld der Klimakonferenz 2015 veröffentlicht wurde [4], prognostizierte, dass selbst unter Zuhilfenahme moderner CO₂-Sequestrierungs Technologien ein Großteil der fossilen Rohölreserven, derzeit in etwa 33%, unangetastet bleiben müssen, um den festgelegten maximalen Temperaturanstieg von 2 Grad Celsius einhalten zu können (Tabelle 1).

Tabelle 1: Regionale Verteilung der vor 2050 unverbrennbaren Reserven für ein 2°C Szenario

Unverbrennbare Rohstoffreserven um ein +2°C Szenario einhalten zu können						
Region	mit CO ₂ -Sequestrierung			ohne CO ₂ -Sequestrierung		
	Öl [%]	Gas [%]	Kohle [%]	Öl [%]	Gas [%]	Kohle [%]
Europa	20	11	78	21	6	89
M.Osten	38	61	99	38	61	99
Global	33	49	82	35	52	88

Fossiler Dieselkraftstoff gilt weltweit nach wie vor als einer der wichtigsten Transporttreibstoffe. Biodiesel (FAME) sowie hydrierte Fettderivate (HVOs) gelten aber als vielversprechende Alternativen zum fossilen Dieselkraftstoff, denn bereits jetzt können diese Produkte in Dieselmotoren eingesetzt werden, ohne weitreichende Veränderungen vornehmen und beträchtliche Einbußen hinsichtlich Lebensdauer hinnehmen zu müssen. Bereits heute wird Biodiesel und HVO in Form von Kraftstoffmischungen mit fossilem Kraftstoff angeboten, und bestehende Infrastruktur kann für die Verteilung genutzt werden. Dies sind klare Vorteile im Vergleich zu Bio-Ethanol, der zur Zeit mengenmäßig wichtigste alternative Kraftstoff, der im Vergleich zu Kraftstoffmischungen mit HVO und FAME die Umrüstung des Motors sowie spezielle Tankstellen erfordert. Der große Vorteil aller alternativen Kraftstoffe ist hierbei aber klar sein klimaneutrales Potential, denn im Gegensatz zu fossilem Kraftstoff kann er aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen, und mittels erneuerbarer Energie erzeugt werden.

1.1 Ausgangssituation

Die, für die Einhaltung der EN:590 erforderliche und qualitätsbestimmende, Hydrierung sowie die Isomerisierung von Biokraftstoff (HVOs) erfolgt in der Regel in zwei getrennten aufeinanderfolgenden Prozessen unter Einsatz unterschiedlicher Reaktionsparameter und Katalysatoren. Dieser Prozess ist, bedingt durch wiederholtes Abkühlen und Aufheizen, zeit- und energieintensiv, wobei eine 1-stufige Synthese möglich ist, in Publikationen [5] bisher aber nur an reinen Pflanzenölen durchgeführt wurde. Problematisch sind dabei die Wahl eines geeigneten und wirtschaftlichen Katalysators und ein Kompromiss hinsichtlich der Reaktionsparameter.

1.2 Aufgabenstellung

Es sollen geeignete Katalysatoren gefunden beziehungsweise hergestellt werden, mit deren Hilfe die Hydrierung und Isomerisierung von Fettderivaten im Hochdruck-Autoklaven durchgeführt, und die erhaltenen Produkte identifiziert und charakterisiert werden [6]. Ziel ist das Erarbeiten einer 1-stufigen Synthese von HVOs, die ohne spezielle Zwischenstufen und Aufreinigung von Edukt oder Produkt erfolgt.

1.3 Zielsetzung

- Screening von Trägermaterial für die Metallbeladung hinsichtlich der Eignung als Hydrierungs- und Isomerisierungs-Katalysator, Optimierung der Reaktionsbedingungen
- Einfluss von unterschiedlichen Metallbeladungen auf die Katalysatoreigenschaften
- Optimierung der Reaktionsparameter für die Isomerisierung von Modellsubstraten
- Anfertigen von stabilen Katalysatorpellets, Tests hinsichtlich ihrer Eignung für kontinuierliche Probenahme und Recycling
- Erarbeiten eines 1-stufigen Hydrierungs/Isomerisierungs Prozesses zur Synthese von HVO aus Rindertalg und Tallöl unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen, Isomerisierungsgrad, Kälteeigenschaften, Schwefelgehalt und Katalysator Recycling

2 Theorie

2.1 Dieselkraftstoff:

Dieselmotorkraftstoff ist die allgemeine Bezeichnung für alle Kraftstoffarten, mit denen ein handelsüblicher Dieselmotor problemlos betankt und betrieben werden kann. Dieselmotorkraftstoff kann dabei aus vielen verschiedenen Rohstoffen gewonnen werden, neben fossilen Rohstoffen auch aus einer Vielzahl erneuerbarer Rohstoffquellen. Sie unterscheiden sich nicht nur in der Namensgebung sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander (Tabelle 2).

Tabelle 2: Dieselmotorkraftstoff nach Ausgangsrohstoff und Zusammensetzung

Bezeichnung	Rohstoff	Chemische Zusammensetzung
Fossiler Diesel	Rohöl	Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe
Biodiesel (FAME)	Pflanzenöl Tierische Fette	Fettsäuremethylester
Hydriertes Pflanzenöl (HVO), NExBTL	Pflanzenöl Tierische Fette	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
BtL Kraftstoff	Biomasse	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
GtL Kraftstoff	Biogas	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
CtL Kraftstoff	Kohle	Aliphatische Kohlenwasserstoffe

2.2 Biokraftstoff (Untergruppen)

Mit zunehmender Produktion von Biodiesel wird auch Kritik an Biokraftstoffen der sogenannten ersten Generation immer lauter. Generell wird zwischen Biokraftstoffen der ersten und zweiten Generation unterschieden, wobei die Einteilung nach keinen klar definierten beziehungsweise normierten Richtlinien erfolgt (Abbildung 1). Es gibt jedoch einige Anhaltspunkte mit deren Hilfe die Kraftstoffe einer der beiden Kategorien zugeordnet werden können. Zu Biokraftstoffen der ersten Generation gehören damit all jene Kraftstoffe die aus ölhaltigen oder zuckerhaltigen verzehrbaren Feldfrüchten hergestellt werden und somit in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen. Beispiele hierfür sind Zuckerrohr (Brasilien), Mais (USA), Raps (Europa) und Palmöl (Indonesien, Malaysia). Die Verarbeitungsprozesse sind bereits etabliert und gehen auf gut erforschte Mechanismen zurück.

Das größte Problem aber ist die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, besonders drastisch ersichtlich ist dies anhand der Bio-Ethanol Produktion in den USA, wo knapp 30% [7] der gesamten Maisproduktion für Bio-Ethanol eingesetzt werden, das entspricht knapp 47 Million Kubikmetern nutzbarer Lebensmittel. Im Gegensatz dazu stehen Biokraftstoffe der zweiten Generation, die Abfallprodukte, ungenießbare Nutzpflanzen, oder Lignocellulose als Ausgangsrohstoff einsetzen, somit nicht in direkter Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion stehen und ein großes Entwicklungspotential am Weltmarkt aufweisen. Darüber hinaus ist durch die Nutzung von Abfallprodukten meist eine bessere CO₂ Bilanz bei der Produktion dieser Kraftstoffe möglich [8].

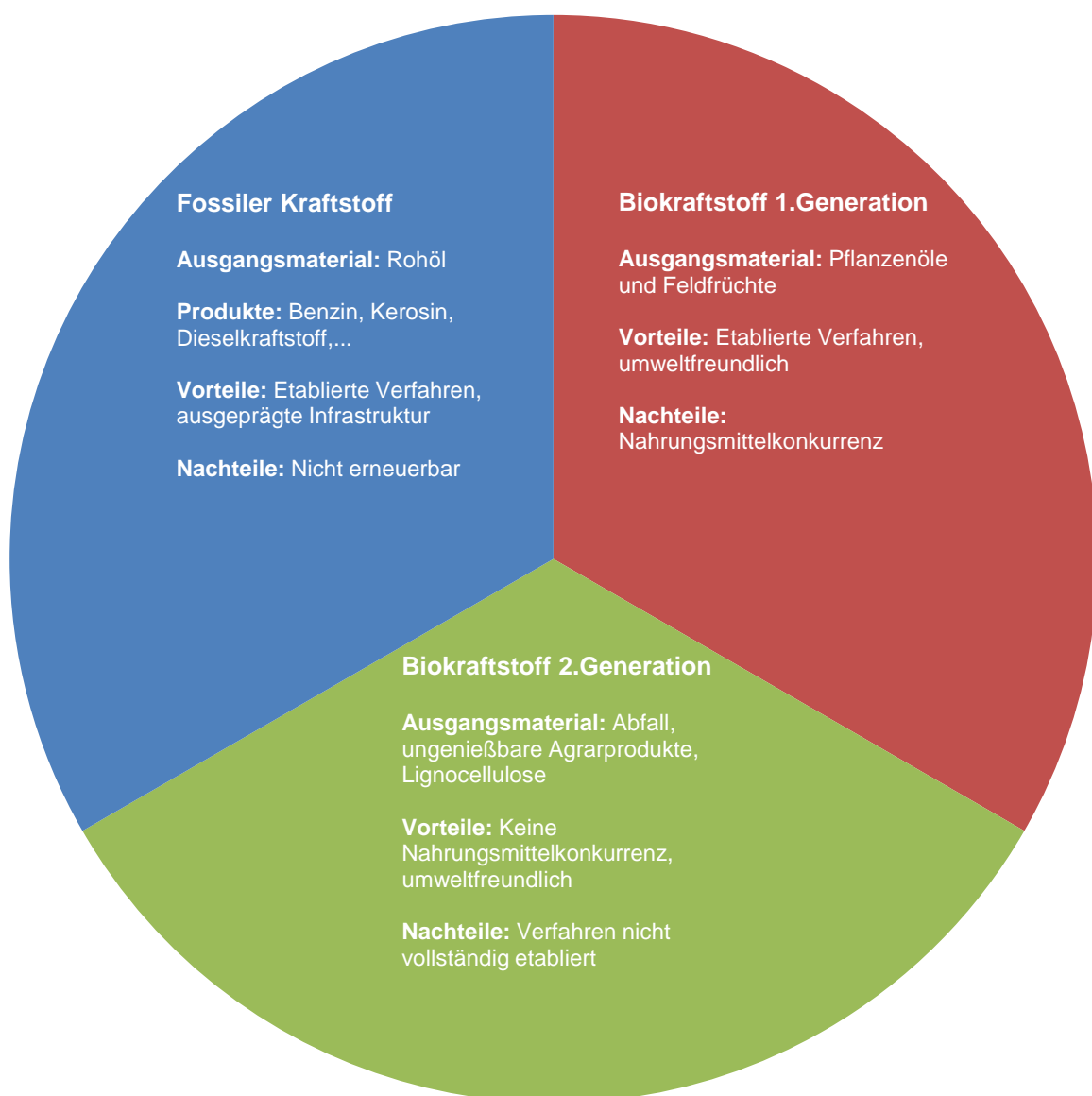


Abbildung 1: Kraftstoffkategorien und Spezifizierung (S.N. Naik, 2010)

2.2.1 Biodiesel (FAME)

Biodiesel besteht ausschließlich aus Fettsäuremethylestern (FAME) und ist global gesehen der wichtigste alternative Dieselkraftstoff mit einer jährlichen Produktionsmenge von ca. 16 Millionen Tonnen [9]. Der Umesterungsprozess [10] ist einfach beschrieben das Abspalten der in biologischen Ölen enthaltenen Fettsäuren unter Einsatz von Alkohol mit dem Ziel, Fettsäureester und Glycerin herzustellen und dadurch die Viskosität und den Dampfdruck zu reduzieren (Abbildung 2). Zur Beschleunigung der Reaktion wird meist ein (homogener) Katalysator, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid zugesetzt. Als Alkohol wird beinahe ausschließlich Methanol für solche Reaktionen eingesetzt, da es, obwohl toxisch und nicht ausschließlich aus erneuerbaren Quellen gewonnen, billiger ist, keine störenden Azeotrope bildet und Anlagen derzeit nur auf den Einsatz von Methanol ausgelegt sind. Ein Umstieg auf Ethanol, das mit geringerer Toxizität und höherer Erneuerbarkeit aufweisen kann, ist in absehbarer Zukunft unwahrscheinlich, aufgrund des erhöhten Preises und der kostspieligen Adaptionen die nötig wären FAME-Werke auf die Produktion von Fettsäureethylester (FAEE) umzurüsten. Typische Ausgangsstoffe bei der Herstellung sind die für die Regionen gängigen Speiseöle, in Europa zum Großteil Rapsöl während die USA meist Sojaöl einsetzen, wobei die Rohstoffpreise bis zu 88% [11] der gesamten Produktionskosten eines so hergestellten Biodiesel Kraftstoffs ausmachen können. Diese hohen Rohstoffpreise in Verbindung mit dem niedrigen Rohölpreis sind die Gründe, warum derzeit in Europa mehr als 50% der möglichen FAME Herstellungskapazitäten stillstehen, und nur 11 Millionen Tonnen der möglichen 23 Millionen Tonnen Kapazität [9] genutzt werden.

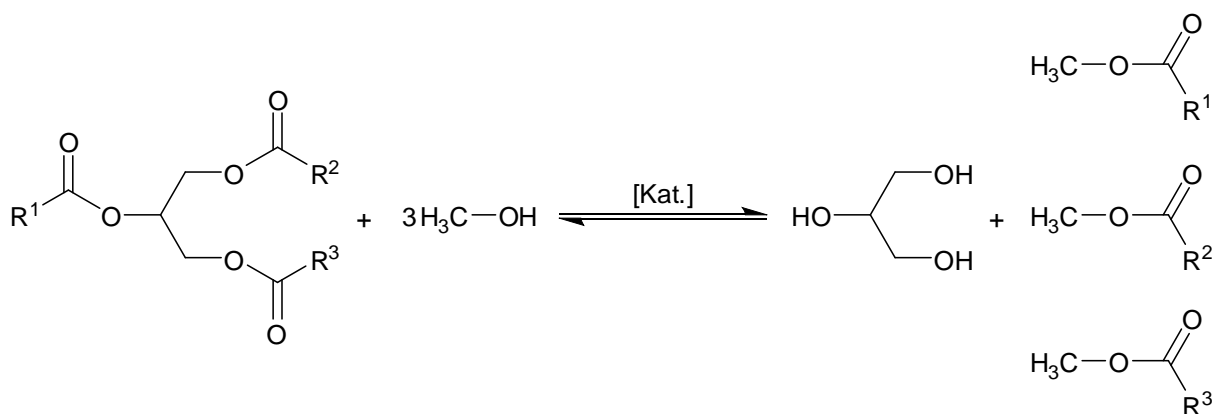


Abbildung 2: Umesterungsprozess (FSME), Reaktionsschema

2.2.2 Green Diesel (HVO)

So genannte hydrierte Pflanzenöle (Englisch: "Hydrotreated Vegetable Oils", HVOs) werden von Neste Oil, aber auch von anderen Herstellern wie UOP, als qualitativ hochwertigster Diesel der Welt [12] angepriesen, und werden auch aus Ölen und Fetten hergestellt, wobei der gesamte Sauerstoff durch Hydrierung mit Wasserstoff entfernt wird.. Der Unterschied in der Herstellung zu FAME besteht grundsätzlich darin, dass Wasserstoff anstelle von Methanol zugesetzt wird, wodurch nicht Glycerin sondern Propan als Nebenprodukt der Biokraftstoffherstellung anfällt. Der so gewonnene Biodiesel, auch Green Diesel genannt, weist einige Vorteile gegenüber Kraftstoffen der ersten Generation auf. Zwar sind die aktuellen Ansprüche an die Ausgangsrohstoffe höher als bei der FAME Herstellung, wodurch Abfallprodukte und verunreinigte Rohstoffe für die Herstellung nur bedingt verwendet werden können, jedoch kann auch eine höhere Produktqualität erzielt werden. Und hier liegt die wahre Stärke der HVOs, trotz höherer Ansprüche hinsichtlich des Ausgangsmaterials und dem damit verbundenen höheren Preis, können höhere Qualitätsstandards hinsichtlich Filtrierbarkeit, Energiedichte und Cetanzahl erreicht werden, was sich wirtschaftlich lohnen kann [13].

Flexibel einstellbare Kraftstoffeigenschaften ermöglichen ein größeres Spektrum an Produkten herzustellen, abhängig von den Anforderungen der Anwender. Mit solchen Anlagen kann neben Green Diesel zum Beispiel auch Flugzeugtreibstoff [14] (Green Jet Fuel konnte in ersten Tests bereits in Mischverhältnissen von 50:50 mit fossilem Flugzeugtreibstoff eingesetzt werden) hergestellt werden, bei dessen Produktion neben Propan auch Rohbenzin (Green Naphta) und Flüssiggas (Green GPL) als Nebenprodukte anfallen. Das ermöglicht es HVOs potentiell nicht nur in Treibstoffgemischen, einzusetzen, sondern reinen Green Diesel als Kraftstoff in Dieselmotoren zu verwenden [15]. Dies ist auch mit FAME möglich, wird bisher aber nur im Gütertransport von namenhaften Herstellern wie MAN oder Scania für deren Motoren autorisiert [16]. Aufgrund dieser Vorteile steigt die Nachfrage an HVOs am Weltmarkt, was dazu führt, dass ein Produktionszuwachs in Europa von mindestens 88,5% innerhalb der nächsten 3 Jahre, aufgrund bereits geplanter Projekte, zu erwarten ist (Abbildung 3). Innerhalb der nächsten 5 Jahre wird auf globaler Ebene sogar ein Marktzuwachs von bis zu 150% erwartet [17]. Die geringere Dichte von HVOs, im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen [18], und die energieintensiven Herstellungsverfahren mit den damit verbundenen Emissionen [19], bieten aber auch in Zukunft noch großes Potential zur Verbesserung und Optimierung der HVO Produktion.

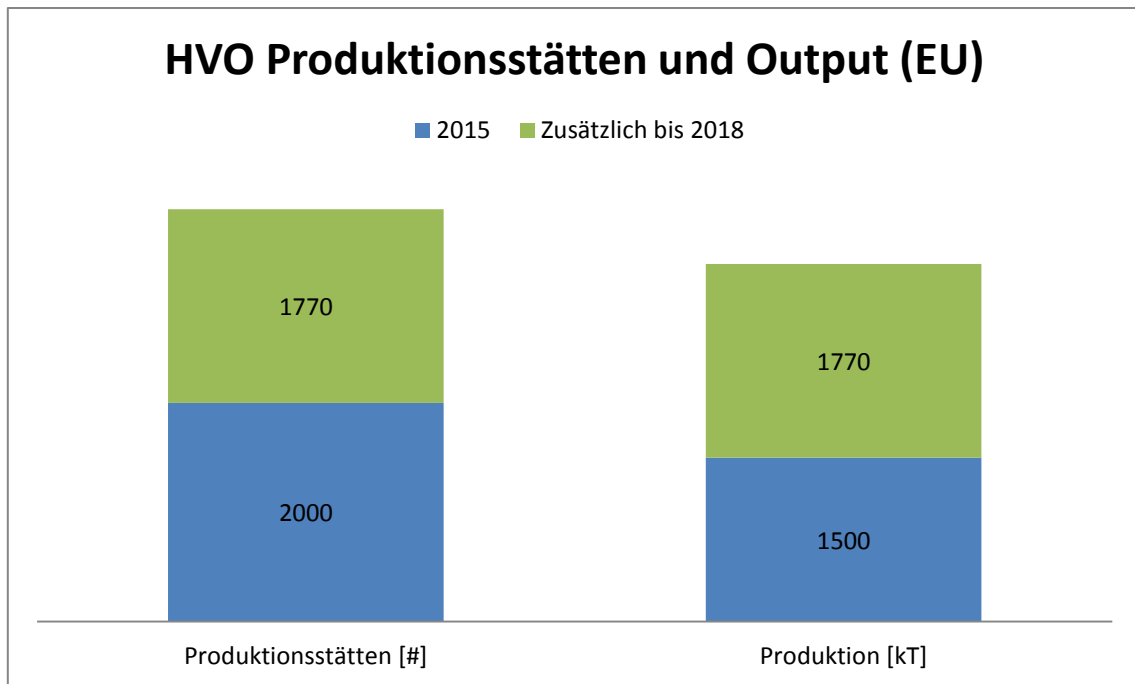


Abbildung 3: HVO Produktionsstätten und Output in der EU

2.2.3 Vergleich FAME:HVO

Tabelle 3 zeigt Vor- und Nachteile der Biokraftstoffe FAME und HVO im direkten Vergleich. Die entstehenden Nebenprodukte, werden abhängig von Anwendung und Literatur, als Vorteil und Nachteil gelistet, sind deswegen nicht klar einer dieser Kategorien zugeordnet.

Tabelle 3: Vergleich FAME:HVO [9]

	FAME	HVO
+	<ul style="list-style-type: none"> - Höhere Dichte - Hohe Schmierfähigkeit - Günstige Produktion - Etablierte Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> - Höhere Cetanzahl - Unbegrenzte Mischbarkeit mit fossilem Dieselmotorkraftstoff möglich ("Drop-In Fuel") - Ermöglicht das Erreichen des politischen Ziels von 10% Biokraftstoff [20] - Kraftstoffeigenschaften durch Herstellungsverfahren modifizierbar - Frei von Heteroatomen (O, S, N)
-	<ul style="list-style-type: none"> - Geringere Cetanzahl - Mischbarkeit mit fossilem Dieselmotorkraftstoff auf 7 Vol.-% begrenzt - Kann allein nicht das politische Ziel von 10% Biokraftstoff erreichen [20] - Kraftstoffeigenschaften von Ausgangsrohstoff vorgegeben und nicht modifizierbar - Geringerer Heizwert durch Sauerstoffgehalt 	<ul style="list-style-type: none"> - Geringere Dichte - Geringe Schmierfähigkeit (Additive nötig) - Teure Produktion - Verfahren nicht vollständig etabliert
+/-	<ul style="list-style-type: none"> - Glycerin als Nebenprodukt 	<ul style="list-style-type: none"> - Propan als Nebenprodukt

2.3 Biokraftstoff - Produktion

Während großtechnische Herstellungsverfahren für FAME bereits seit 25 Jahren etabliert sind und sich ihre Herstellungsverfahren kaum verändert haben, steigt die Produktion und Forschung auf diesem Gebiet der Biokraftstoffe seit 2004 wieder stetig an [9]. Die weltweite Produktion von Biokraftstoffen hat sich in diesen Jahren mehr als verdreifacht, auf derzeit knapp 71 Millionen Tonnen [21] Öleinheiten Biokraftstoff, und noch ist kein Ende in Sicht (Abbildung 4).

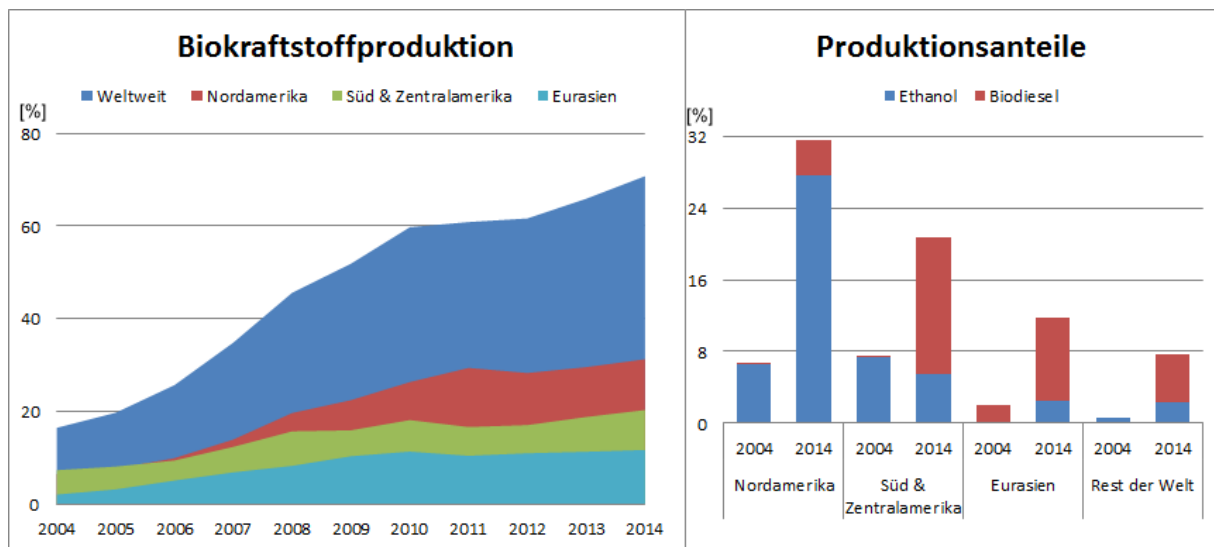


Abbildung 4: Weltweite Biodieselproduktion 2014 nach Anteil

Tabelle 4: EU Biokraftstoffproduktion nach Land [22]

Land	2013 [kT]	2014 [kT]
Deutschland	2516	4655
Spanien	618	4194
Niederland	1248	2505
Frankreich	1885	2445
Italien	387	1837
Polen	648	1269
Belgien	565	741
Griechenland	220	702
Portugal	314	590
England	277	505
Österreich	239	495 (41*)

* HVO Anteil der Gesamtproduktion [23]

2.4 Hydrierung

2.4.1 Geschichtliche Entwicklung

In der Lebensmittelindustrie wird schon lange die sogenannte Fetthärtung eingesetzt, um flüssige Öle zu verfestigen und so Produkteigenschaften wie Konsistenz, Lagerfähigkeit und Rauchpunkt positiv zu modifizieren [24]. Dazu werden die im Öl vorliegenden Doppelbindungen unter Durchleiten von Wasserstoff, bei einer Temperatur von bis zu 220°C [25], in einem Autoklaven zu Einfachbindungen reduziert, ehe sie weiter raffiniert werden. Je nach Prozessführung erreicht man so eine partielle (Teilhärtung) oder vollständige Hydrierung (wie bei der Herstellung von HVOs), und verändert dementsprechend die Beschaffenheit des Ausgangsfettes hinsichtlich der physikalischen, chemischen und ernährungsphysiologischen Eigenschaften. Die Anwendung geht zurück auf W. Normann [25] der zu Beginn des 20. Jahrhunderts mittels dieses Verfahrens Margarine aus Öl produzierte, um günstige industrielle Alternativen zu tierischen Fettprodukten wie Butter und Schmalz herzustellen.

2.4.2 Katalysierte Hydrierung (HVO)

Katalysatoren sind Stoffe, mit deren Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht werden kann, ohne dass diese selbst verbraucht werden, und welche idealerweise nach Ablauf der Reaktion rückgewonnen werden können. Katalysierte Reaktionen unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihres Reaktionsmechanismus von den unkatalysierten Reaktionen und laufen meist durch die Bildung eines Übergangszustandes von Reagenz und Katalysator ab [26].

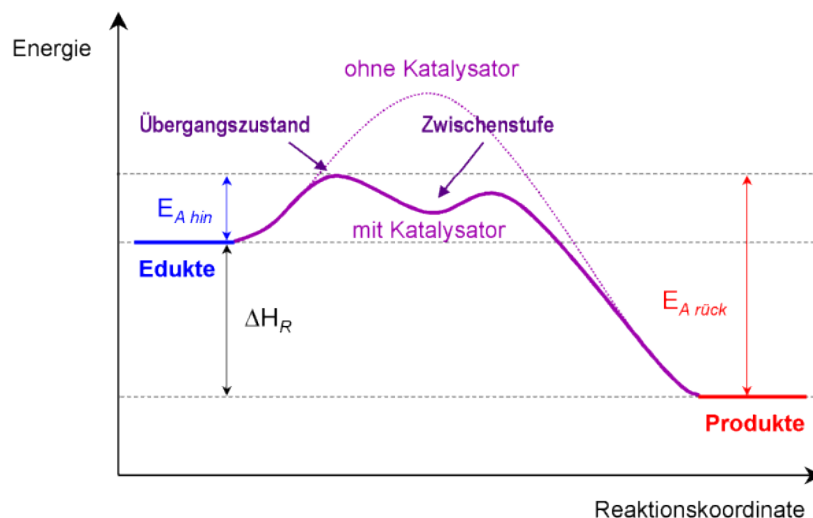


Abbildung 5: Energieschema, Katalyse [27]

Durch den Einsatz von Katalysatoren kann man auftretende kinetische Reaktionshemmungen umgehen und die Reaktion gezielt beeinflussen, so dass Reaktionen unter Reaktionsbedingungen ablaufen können, die sonst nicht möglich wären (Abbildung 5). Katalytische Reaktionen gehören dabei zu den bedeutendsten Reaktionen in der Industrie, 90% der weltweit erzeugten Chemikalien und bis zu 20% aller industriell erzeugten Produkte basieren direkt oder indirekt auf diesem Prinzip [28]. Dabei wird zwischen zwei Formen, der heterogenen und der homogenen Katalyse unterschieden.

2.4.2.1 Homogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse kommen Katalysatoren zum Einsatz, die sich in derselben Phase befinden wie die entsprechenden Ausgangsprodukte. Beispiel hierfür ist die bereits erwähnte Umesterung von Triglyceriden um FAME herzustellen, bei der Natrium- oder Kaliumhydroxid als basischer Katalysator zugesetzt wird. Typischerweise laufen homogen katalysierte Reaktionen bei der Herstellung von Biodiesel bei niedrigeren Temperaturen [10] (20-150°C) ab, als vergleichbare heterogen katalysierte Reaktionen [5].

2.4.2.2 Heterogene Katalyse

Ein heterogener Katalysator ist in der Regel ein Feststoff der sich nicht in derselben Phase befindet wie das Ausgangsprodukt und katalysiert meist Reaktionen in Flüssigkeiten oder Gasen. Bei so katalysierten Reaktionen werden die Substrat-Moleküle an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert, wobei die so adsorbierten Moleküle durch chemische Bindungen an die Katalysatoroberfläche gebunden werden. Diese chemische Bindung führt zu einer veränderten Elektronenverteilung im Molekül, in deren Folge Bindungen geschwächt, oder gar gebrochen werden können. Von Wasserstoff, wie er bei der Herstellung von HVOs eingesetzt wird, nimmt man an, dass er an der Oberfläche von Metallen wie Platin oder Nickel in Form von Wasserstoffatomen adsorbiert wird. Dieser Effekt ist für die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren verantwortlich und läuft in 3 Schritten ab. Der dafür verantwortliche Mechanismus, bezogen auf Ethen, kann Abbildung 6 entnommen werden [26].

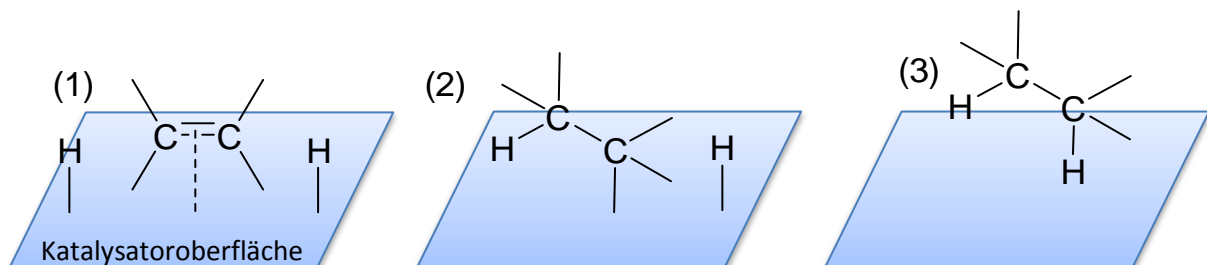


Abbildung 6: Hydrierungsmechanismus [29]

(1) Ethylen und Wasserstoff werden an der Oberfläche des Metallkatalysators (M) adsorbiert, die H-H Bindung gebrochen und eine neue M-H Bindung geformt. (2) Das adsorbierte Ethylen reagiert schrittweise mit den adsorbierten H-Atomen. (3) Das gebildete Ethan wird deadsorbiert [30].

2.4.2.2.1 Heterogene Katalyse: Trägermaterial/Festsäure

Der Einsatz von Feststoffen mit sauren beziehungsweise basischen Eigenschaften (Festsäuren und Festbasen) in der Herstellung von HVOs dient zum einen als Trägermaterial für Metallkatalysatoren und zum anderen um Cracking und Isomerisierungsreaktionen zu katalysieren. Während Festbasen höhere Aktivitäten aufweisen und sich beispielsweise gut für die Herstellung von FAME eignen, sind sie empfindlich gegenüber freien Fettsäuren und Vergiftung, bedingt durch Verunreinigungen des Ausgangsprodukts. Diese Eigenschaft macht sie für den Einsatz in der Biokraftstoffgewinnung aus Abfallprodukten unattraktiv, weswegen solche Reaktionen meist säurekatalysiert, unter Einsatz von Zeolithen ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), ablaufen, wie beispielsweise ZSM-5 in Kombination mit Platin (Tabelle 5) [31] [32].

Tabelle 5: Katalysierte Verfahren, typische heterogene Katalysatoren [29]

Reaktion	Katalysator
Katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Zeolith)
Hydrospalten von Kohlenwasserstoffen	$\text{Ni}/\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Zeolith)
Isomerisierung der C_8 -Aromaten	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Zeolith)
Abgasnachverbrennung	Pt, Rh, Pd auf Al_2O_3
Oxidation von Benzol zu Maleinsäureanhydrid	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

2.5 Reaktionsmechanismen: Hydrierung von Ölen und Fetten

Die Umsetzung des Rohstoffs erfolgt unter Wasserstoff bei hohem Druck, hohen Temperaturen und in der Gegenwart eines Metallkatalysators (Abbildung 7). Dabei treten die folgenden Reaktionen [33-35] nebeneinander auf, da sie unter denselben Bedingungen in Gegenwart des gleichen Katalysators stattfinden (Tabelle 6). Die Wahl der Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck [33] kann jedoch bestimmte Reaktionen favorisieren.

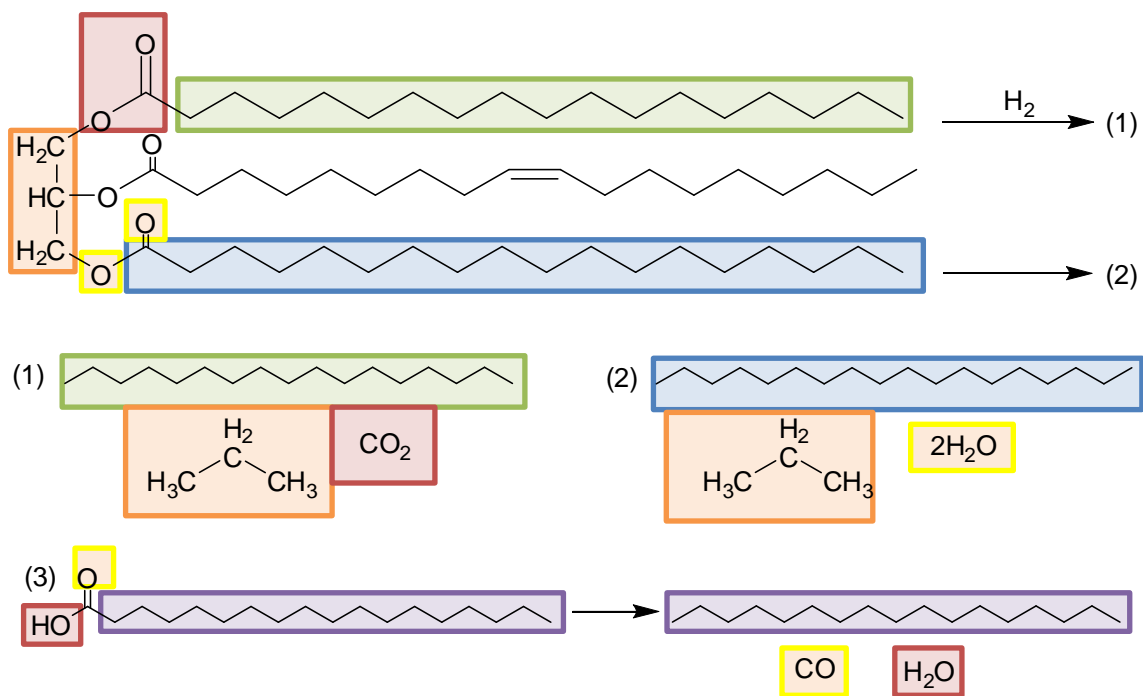


Abbildung 7: HVO Reaktionsschemata (1) Decarboxylierung (2) Hydrodeoxygenierung (3) Decarbonylierung

Tabelle 6: HVO Reaktionen, Reaktionsbedingungen und Parameter [34]

Abbildung	Reaktion	Bedingungen	H_2 eq.	T [°C]	p
1	Hydrierung	H_2 + Katalysator	1	>150	↑
2a	Hydrodeoxygenierung	H_2 + Katalysator	3	>320	↑
2b	Hydrodesulfurierung	H_2 + Katalysator	1	>350	↑
2c	Hydrodenitrifizierung	H_2 + Katalysator	1	>370	↑
3	Decarbonylierung	H_2 + Katalysator	1	>300	↓
4	Decarboxylierung	Katalysator	0	>250	↓
5	Cracking	-	-	>400	↑
6	Isomerisierung	H_2 + Katalysator	-	-	-

2.5.1 Hydrierung

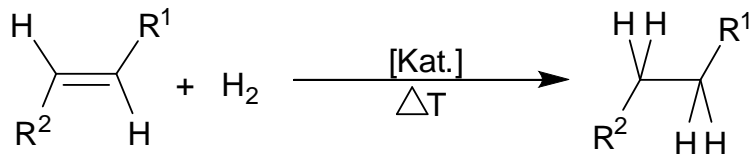


Abbildung 8: Hydrierung ungesättigter Verbindungen, Reaktionsschema

Bei der Hydrierungsreaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Wasserstoff handelt es sich um eine exotherme Additionsreaktion (Abbildung 8). Um die Aktivierungsenergie und damit auch die benötigte Reaktionstemperatur zu senken werden diverse Metallkatalysatoren eingesetzt. Dabei werden unter anderem Pt, Pd, Cu, Fe, Co und Raney-Nickel, die Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche des Katalysators aktivieren [35], in technischen Prozessen eingesetzt. Um möglichst günstig und kosteneffizient arbeiten zu können, werden möglichst billige Katalysatormetalle bevorzugt, diese weisen aber geringere Aktivitäten als vergleichbare Platinmetalle auf und benötigen daher höhere Drücke und Reaktionstemperaturen von bis zu 300 Grad Celsius [36].

2.5.2 Hydrodesoxygenierung, Hydrodesulfurierung und Hydrodenitrifizierung

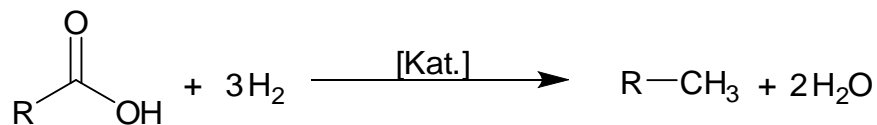


Abbildung 9: Hydrodesoxygenierung, Reaktionsschema

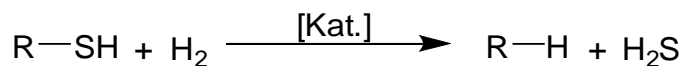


Abbildung 10: Hydrodesulfurierung, Reaktionsschema

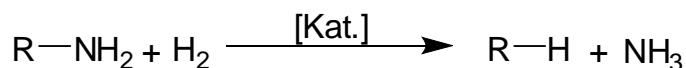


Abbildung 11: Hydrodenitrifizierung, Reaktionsschema

Bei Hydrodesoxygenierung (Abbildung 9), Hydrodesulfurierung (Abbildung 10) und Hydrodenitrifizierung (Abbildung 11) handelt es sich um exotherme Reaktionen, die bei der Herstellung von Biokraftstoffen aus erneuerbaren Rohstoffen unverzichtbar sind. Diese Reaktionen ermöglichen es, unerwünschte Heteroatome (Schwefel und Stickstoffgehalt durch EU Normen stark beschränkt), aus dem Produkt zu entfernen.

Neben dem Entfernen unerwünschter Heteroatome ist es durch die Hydrodesoxygenierung möglich Paraffine ohne den Verlust von Kohlenstoffatomen, wie bei einer vergleichbaren Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktion herzustellen, was zwar in einem höheren Bedarf an Wasserstoff-Äquivalenten resultiert, aber höhere Produktausbeuten ermöglicht und damit ein wirtschaftlicher Faktor ist. Üblicherweise werden für die Reaktionen Katalysatoren auf Nickel-Molybdän oder Cobalt-Molybdän Basis [37] auf geeignetem Trägermaterial (zum Beispiel Zeolith) eingesetzt. Diese Katalysatoren verfügen über die bemerkenswerte Eigenschaft durch die Präsenz von Schwefel nicht vergiftet zu werden, sondern weisen in Gegenwart eines schwefelhaltigen Ausgangsedukts sogar erhöhte Aktivitäten auf [38]. In der Literatur werden diese Katalysatoren bei der Herstellung oft sogar gezielt sulfidiert, da die so gebildeten Sulfide stabiler und aktiver sind als vergleichbare Oxide [39].

2.5.3 Decarbonylierung

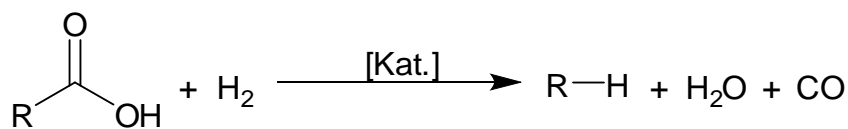


Abbildung 12: Decarbonylierung, Reaktionsschema

Die Decarbonylierungsreaktion (Abbildung 12) ist eine exotherme Reaktion, die durch die Bildung von Kohlenmonoxid verringerte Ausbeuten im Vergleich zu einer Hydrodeoxygenierung aufweist. Die Decarbonylierungsreaktion wird ebenso wie die Hydrodesoxygenierung im technischen Maßstab mittels Nickel-Molybdän und Cobalt-Molybdän basierten Katalysatoren durchgeführt. Diese Reaktion wird durch höhere Temperaturen ab 300°C [40] begünstigt.

2.5.4 Decarboxylierung

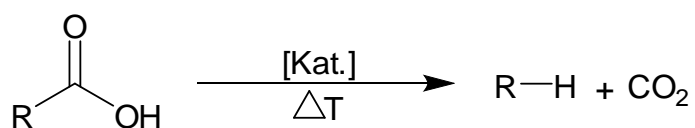


Abbildung 13: Decarboxylierung, Reaktionsschema

Im Gegensatz zu Hydrodesoxygenierung und Decarbonylierung verläuft die Decarboxylierungsreaktion (Abbildung 13) ohne den Einsatz von Wasserstoff ab. Trotz Massenverlust durch Bildung von CO₂ handelt es sich daher um eine wirtschaftlich attraktive Reaktion für die Herstellung von HVOs. Klassische Katalysatoren für eine solche Reaktion sind Palladium, Platin und Nickel Katalysatoren, die bei einer Temperatur von ca. 250°C [41] eingesetzt werden.

2.5.5 Cracking

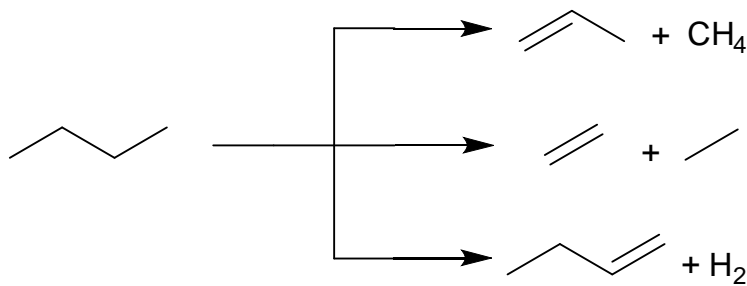


Abbildung 14: Cracking, Reaktionsschema

Cracking-Reaktionen führen zur Bildung kurzketziger Produkte aus langkettigen Ausgangsstoffen, ein Effekt der bei der Gewinnung flüchtiger Produkte aus schwerflüchtigen Edukten erwünscht ist, jedoch bei kurzketzigen Ausgangsedukten zu unerwünschten Verlusten durch die Bildung gasförmiger Komponenten führen kann (Abbildung 14). Thermisches Cracking tritt ab etwa 400-500°C auf, verläuft über einen radikalischen Mechanismus und kann zur Dehydrierung und damit zur Bildung ungesättigter Verbindungen führen. Im Falle der in einem zur Herstellung von HVOs durchgeführten Crackingreaktion unter Gegenwart von Wasserstoff, bezeichnet man eine solche Reaktion als Hydrocracking. Durch den dabei vorliegenden Wasserstoffüberschuss liefert Hydrocracking gesättigte Kohlenwasserstoffe, die unerwünschte Bildung gasförmiger Nebenprodukte kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen aber nicht vollständig unterbunden werden.

2.5.6 Isomerisierung

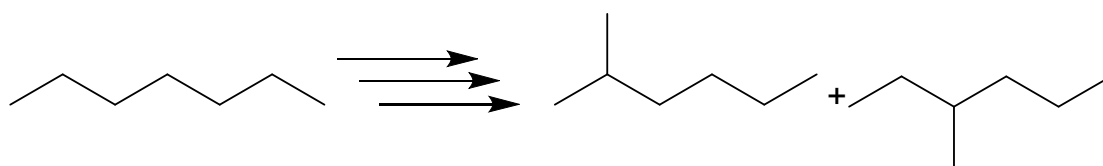


Abbildung 15: Isomerisierung, Reaktionsschema

Die auftretenden Isomerisierungsreaktionen (Abbildung 15) von Alkanen bei der Herstellung von HVOs sind essentiell um petrochemische Produkte höherer Qualität, in Bezug auf Kälteeigenschaften im Vergleich zu FAME, zu erzeugen. Die Isomerisierung erfolgt dabei meist in der Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators (beispielsweise Platin, aufgebracht auf Festsäuren wie Zeolith) und überführt n-Alkane in i-Alkane, was zu einer deutlichen Verbesserung der Kälteeigenschaften eines Dieselkraftstoffes führt (Abbildung 16).

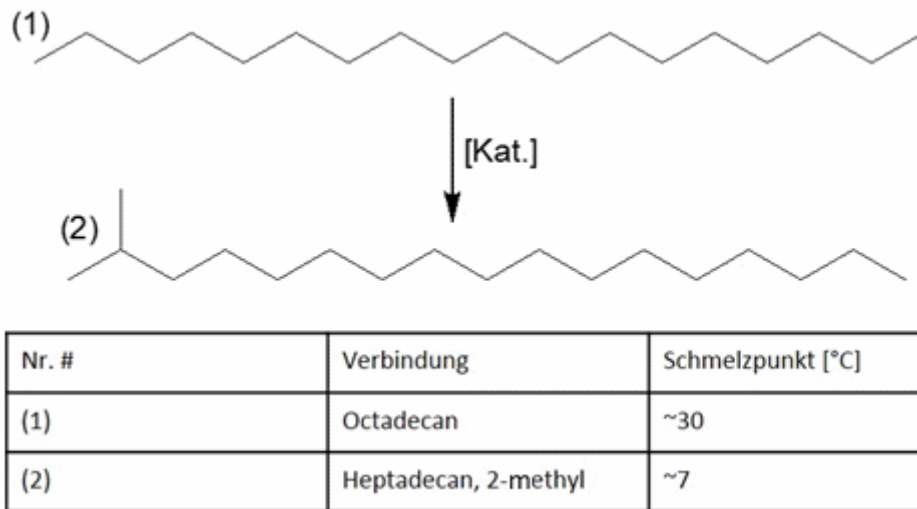
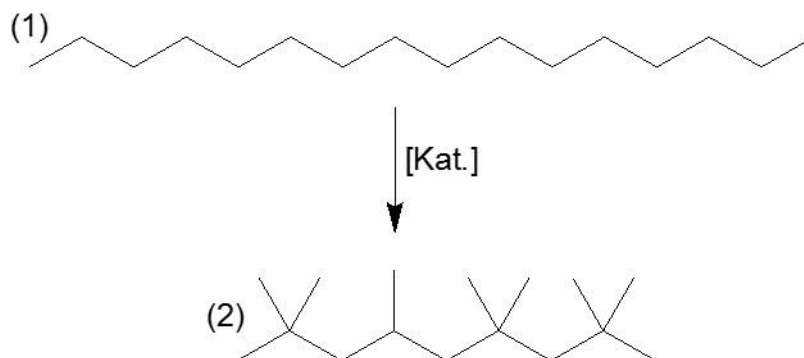


Abbildung 16: Schmelzpunkterniedrigung durch Isomerisierung

Die auftretende Schmelzpunkterniedrigung geht auf die Tatsache zurück, dass sich verzweigte Kohlenwasserstoffe mit zunehmendem Grad der Verzweigung schlechter anordnen können, was die Bildung von Paraffinkristallen hemmt. Dies hat eine direkte Auswirkung auf die Qualität des Kraftstoffs, da Kälteeigenschaften wie Cloud-Point, Filtrierbarkeit und Pour-Point wichtige Parameter bei der Klassifizierung von Kraftstoffen sind. Durch die Isomerisierung treten aber auch negative Effekte auf, und so ist mit zunehmendem Grad der Isomerisierung eine Verschlechterung der Zündwilligkeit, angegeben durch die Cetanzahl, zu beobachten (Abbildung 17). Die Zündwilligkeit ist nämlich im Gegensatz zur Filtrierbarkeit, bei unverzweigten Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen höher als bei verzweigten Alkanen [42].



Nr. #	Verbindung	Cetanzahl
(1)	n-Hexadecan	100
(2)	Heptamethylnonan	15

Abbildung 17: Cetanzahländerung durch Isomerisierung [42]

Der Anteil an i-Alkanen im Produkt ist daher ein Kompromiss zwischen den Kälteeigenschaften eines Kraftstoffs und seiner Zündwilligkeit, was bedeutet, dass sich ihr Anteil in unterschiedlichen Produkten (beispielsweise Sommer- und Winterdiesel) stark unterscheiden kann. Die Isomerisierungsreaktionen werden in der Regel bei 15 bar [43] Wasserstoffatmosphäre und einer durchschnittlichen Temperatur von ca. 250°C durchgeführt, was unerwünschte Cracking-Reaktionen unterbinden und die Lebensdauer des Katalysator positiv beeinflussen soll.

2.5.7 Reaktionen im direkten Vergleich

Da alle Reaktionen bei der Herstellung von HVOs unter Druck und der Bildung von Gasen stattfinden werden und eine möglichst hohe Ausbeute zum Ziel haben, kann man sich bei der Optimierung das Prinzip von Le Chatelier [44] zu Nutze machen, im speziellen den Zwang des Drucks.

„Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert es so, dass die Wirkung des Zwanges minimal wird.“

„Erhöht man den Druck, weicht das System so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird und umgekehrt.“

Das bedeutet, dass die Anzahl der bei einer Reaktion zu Grunde liegenden und gebildeten Stoffmengen der Gase von großer Bedeutung für die Optimierung der Reaktionsbedingungen sind. Um die Überlegungen zu vereinfachen wird angenommen, dass bei den vorherrschenden Reaktionstemperaturen von ca. 400°C alle Stoffe im gasförmigen Zustand vorliegen bzw. sich im überkritischen Zustand befinden. Dadurch gilt, dass Reaktionen bei denen die Stoffmenge der Edukte größer ist als die Stoffmenge der Produkte durch das Anlegen eines höheren Druckes begünstigt werden. Dies trifft auf die auftretenden Reaktionen in unterschiedlichem Ausmaß zu, da die Verhältnisse der Stoffmengen variieren (Tabelle 7).

Tabelle 7: HVO Reaktionen, Stoffmengen

Reaktion	Edukt	Produkt	Bevorzugter Druck
Hydrierung	2	1	Hoch
Hydrodesoxygenierung	4	3	Hoch
Hydrodesulfurierung	2	2	Hoch
Hydrodenitrifizierung	2	2	Hoch
Decarbonylierung	2	3	Niedrig
Decarboxylierung	1	2	Niedrig

Da es sich bei allen auftretenden Reaktionen um exotherme Reaktionen handelt, sollte die Reaktionstemperatur gemäß dem Le Chatelier Prinzip [44] so gering wie möglich gewählt werden.

“Erhöht man die Temperatur, wird die wärmeliefernde Reaktion zurückgedrängt und umgekehrt.“

Ein weiterer Vorteil geringerer Reaktionstemperaturen ist, dass das Auftreten von störenden Nebenreaktionen wie thermisches Cracking unterbunden wird, die Lebensdauer des Katalysators erhöht wird und Energie eingespart werden kann [40]. Tabelle 7 fasst die optimalen beziehungsweise bevorzugten Temperaturen für die während der Herstellung von HVOs auftretenden Reaktionen zusammen. Zudem kann durch einen Überschuss an Reagenz, wie zum Beispiel erhöhte Mengen an Wasserstoff, das Gleichgewicht zusätzlich verschoben werden.

2.6 Kraftstoffeigenschaften

Die Kraftstoffeigenschaften dienen zur Klassifizierung von Kraftstoffen und beschreiben alle für die Anwendung benötigten Parameter [13]. Diese Eigenschaften entscheiden, ob und wie ein Kraftstoff eingesetzt werden kann, die dafür benötigten minimal beziehungsweise maximal Werte sind den für die Anwendung geltenden Normen zu entnehmen. Für Biodiesel in der EU gelten Richtlinien gemäß EN 14214 [45], Biodieselmischungen werden gemäß EN 590 [46] klassifiziert und HVOs unterliegen den Bestimmungen gemäß TS 15940:2012 [47] [12].

Die Dichte [Gemäß EN-ISO 12185 & 3675, kg/m^3 bei 15°C] beschreibt die Masse pro Volumeneinheit des Kraftstoffs, und wird aufgrund der Temperaturabhängigkeit bei 15°C ermittelt. Die Dichte setzt sich im Falle von Dieseldieselkraftstoff aus der Dichte der einzelnen Komponenten zusammen, in der Regel sind dies gesättigte Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Dichten und Molmassen. Die Dichte steht in direktem Zusammenhang mit dem Energiegehalt der bei der Verbrennung eingespritzten Kraftstoffmenge. Das bedeutet, dass bei konstant eingespritztem Volumen, durch eine Änderung der Dichte, die Leistung des Motors variieren kann. Um also in einem guten Wirkungsbereich von Verbrennungsmotoren arbeiten zu können und optimale und konstante Bedingungen für deren Leistung, Emission und Wirkungsgrad zu schaffen, muss die Dichte des Biodiesels in einem engen Rahmen liegen.

Die Viskosität [Gemäß EN-ISO 3104, mm^2/s bei 40°C] ist ein Maß für die Zähflüssigkeit bzw. Flüssigkeit des Kraftstoffs. Die Viskosität eines Kraftstoffs hat großen Einfluss auf die im Motor befindlichen Bauteile, wie beispielsweise Kraftstoffpumpen, Injektionssysteme und die Dichtheit des Systems im Allgemeinen. Zu hohe Viskosität kann den Treibstofffluss negativ beeinflussen, während eine zu niedrige Viskosität eine Ursache für Treibstofflecks und die damit verbundenen Probleme sein kann. Der Grenzwert bei Dieseldieselkraftstoff liegt bei einer Viskosität zwischen $2\text{-}4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Die Cetanzahl [Gemäß EN-ISO 5165] ist ein Maß für die Zündwilligkeit von Dieseldieselkraftstoffen verglichen mit einem Gemisch aus n-Hexadecan (Cetanzahl 100, früher deswegen auch Cetan genannt) und 1-Methylnaphthalin, wobei eine Cetanzahl von 50 einem Volumen Anteil von 50% n-Hexadecan entspricht. Eine zu niedrige Cetanzahl führt zu zunehmendem Zündverzug im Verbrennungsmotor, was sich in erhöhten Emissionswerten, Geräuschentwicklung und Verschleiß widerspiegelt.

Der Flammpunkt [Gemäß EN-ISO 2719, °C] gibt die geringste Temperatur an, bei der sich über dem Kraftstoff ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann. Im Falle von Brennstoffen wie Diesel oder Heizöl ist der Flammpunkt ein wichtiger Aspekt hinsichtlich sicherer Lagerung und Handhabung, weswegen Diesel in der Regel einen Flammpunkt über 55 Grad Celsius aufweist (Gefahrenklasse III) und Biodiesel einen Flammpunkt von >101°C (Gefahrenklasse 0) [45] [48].

Die Oxidationsbeständigkeit [Gemäß EN 15751, h] ist ein Maß für die Alterungsbeständigkeit von Biodiesel (FAME Anteil mindestens 2%) gemessen mit einem Rancimat. Die Oxidationsbeständigkeit ist eine wichtige Größe bezüglich Lagerung und Verbrauchszeitraum des produzierten Dieselmotorkraftstoffs und kann bei zu geringen Werten zu einem erhöhten Verschleiß und frühzeitigem Verstopfen von Kraftstofffiltern führen.

Die Kupferkorrosion [Gemäß EN-ISO 2160, Class #] ist ein Maß für die korrosiven Eigenschaften des Kraftstoffs, bemessen an seiner korrosiven Wirkung an Kupfer. Zu hohe Korrosion aller im Motor befindlichen metallischen Bauteile, die mit dem Kraftstoff in Kontakt stehen, beeinflusst die Lebensdauer und Leistung, und kann neben Verschleiß auch zur Leck-Bildung innerhalb des Kraftstoffkreislaufs führen.

Die Filtrierbarkeitsgrenze [Gemäß EN 116, °C] (besser bekannt als Cold Filter Plugging Point, kurz CFPP) gibt die niedrigste Temperatur an, bei der der Kraftstoff mittels eines standardisierten Filters filtriert werden kann. Die Filtrierbarkeitsgrenze ist dabei stark abhängig von den im Kraftstoff enthaltenen n-Paraffinen, die bei gegebener Temperatur ausfallen und den Filter verstopfen. Der CFPP ist besonders wichtig bei der Klassifizierung der Kälteeigenschaften von Winterdiesel.

Der Cloud Point [°C] (kurz CP) ist die Temperatur, bei der die im Kraftstoff enthaltenen n-Paraffine auskristallisieren. Was sich durch eine Trübung des Kraftstoffs (ENG: Clouding) bemerkbar macht. Der CP hat hierbei weniger Aussagekraft als der CFPP im Bezug auf die Kälteeigenschaften von Dieselmotorkraftstoffen, ist aber leichter zu ermitteln.

Der Pour Point [°C] (zu Deutsch "Fließ Punkt", abgekürzt PP) bezeichnet die Temperatur bei der der abgekühlte Dieselmotorkraftstoff gerade noch fließfähig ist. Nicht zu verwechseln mit dem physikalischen Stockpunkt, der das vollständige Erstarren des Kraftstoffs voraussetzen würde, ist auch der PP ein wichtiger Indikator für die Kälteeigenschaften von Dieselmotorkraftstoff und liegt stets bei einer höheren Temperatur als der Cloud Point [15], jedoch mindestens bei 10°C [13].

Destillat 95% [Gemäß EN-ISO 3405 & 3924, °C] beziehungsweise Destillationskurven beschreiben den Zusammenhang von Temperatur und Menge an gewonnenen Destillat hinsichtlich der Ausgangsmenge. Für Dieselkraftstoffe sind die höheren Temperaturbereiche (maximal aber 360°C), bei denen zum Beispiel 95% der Stoffmenge destilliert wurden, von besonderer Bedeutung, da sie im direkten Zusammenhang mit Aromatengehalt, Viskosität und Dichte des Kraftstoffs stehen. Somit sind Destillationskurven wichtige Faktoren bei der Bestimmung von Kraftstoffeigenschaften und Qualität.

Schwefel [Gemäß EN-ISO 20846 & 20884, mg/kg] ist ein in beinahe allen Ausgangsrohstoffen auftretendes Element, welches bedingt durch Mikroorganismen, Atmosphäre, Boden oder Ernährung in den Rohstoffkreislauf gelangt. Ein hoher Schwefelanteil im Kraftstoff begünstigt nicht nur die Bildung von Abgasemissionen und Feinstaub, sondern hat zudem negative Auswirkungen auf die Lebensdauer des Katalysators. Seit 2009 gilt deshalb in der gesamten EU, dass schwefelfreier Dieselkraftstoff, mit einem Maximalgehalt von 10 Milligramm Schwefel pro Kilogramm Kraftstoff, angeboten werden muss. Dieser Dieselkraftstoff wird als "Schwefelfreier Diesel" bezeichnet.

Wasser [Gemäß EN-ISO 12937, mg/kg] beeinflusst die Lebensdauer des Kraftstofffilters und begünstigt Korrosionen und Bildung von Mikroorganismen. Um die geltenden Qualitätskriterien für Dieselkraftstoffe zu erfüllen, muss ein Kraftstoff nicht mehr als maximal 200 ppm Wasser und 10 ppm Sedimentgehalt (absetzbare Stoffe) beinhalten.

Der Koksrückstand [Gemäß EN-ISO 10370, Massenanteil in 10% Destillat] wird an einem 10% Destillationsrückstand des Kraftstoffs bemessen. Hohe Mengen an Koksrückständen können zur Bildung von kohlenstoffreichen Ablagerungen führen, welche stellenweise zu hohen mechanischen Belastungen, Korrosion und im schlimmsten Fall sogar zum Bruch von Bauteilen führen können.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe [Gemäß EN-ISO 12916, % m/m] beschreiben polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich ohne Heteroatome aus mindestens zwei aromatischen Systemen zusammensetzen und exkludieren monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol. Hohe PAK Anteile stehen in direktem Zusammenhang mit Abgasemissionen und dem Ausstoß von Feinstaub, weswegen ihr Anteil im Kraftstoff streng geregelt ist, und maximal 8% m/m betragen darf.

2.6.1 Kraftstoffeigenschaften HVO

Typische Kraftstoffeigenschaften von reinem HVO (Neste Oil NExBTL) im direkten Vergleich der Vorgaben TS 15940 und EN 590 (Tabelle 8) [15].

Tabelle 8: HVO Kraftstoffeigenschaften und Normen [15]

Parameter	Einheit	NExBTL	TS 15940	EN 590
Dichte	kg/m ³	770,0-790,0	765,0-800,0	≥800,0* 820,0-845,0
Schwefel	mg/kg	<5,0	≤5	≤10,0
FAME Gehalt	%V/V	0	≤7	≤7
Cetanzahl	-	>70	≥70	≥51
Flammpunkt	°C	>61	>55	>55
Aschegehalt	%m/m [wt%]	<0,001	≤0,01	≤0,01
Wasser	mg/kg	<200	≤200	≤200
Totale Kontamination	mg/kg	<10	≤24	≤24
Koksrückstand	%m/m [wt%]	<0,10	≤0,30	≤0,30
Viskosität [40°C]	mm ² /s	2,00-4,00	2,00-4,50	1,2* / 2,00-4,00
Kupferkorrosion	3h bei 50°C	Class 1	Class 1	Class 1
Oxidationsstabilität	g/m ³	<25	≤25	≤25
Aromaten Gehalt	%m/m [wt%]	≤1,0	≤1,0	-
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	%m/m [wt%]	<0,1	-	≤8
Destillation [95 vol% °C]	°C	<320	≤360	≤360
Kohlenstoffrückstand [10% Destillation]	%m/m [wt%]	≤0,10	≤0,30	≤0,30
Siedeende	°C	<330	-	-
CFPP	°C	-5 ... -34	**	**
CP	°C	-5 ... -34	***	***
Antistatische Additive	[Ja/Nein]	Ja	-	-

* Winterdiesel

** +5°C (Klasse 0) bis -44°C (Klasse 4)

*** 0°C (Klasse 0) bis -34°C (Klasse 4)

2.7 Rohstoffe

Die Rohstoffe für die Versuchsreihen werden anhand von Erneuerbarkeit, Klassifizierung als Abfallprodukt und geleisteter Vorarbeit ausgewählt. Rindertalg bietet sich als Rohstoff für die HVO Herstellung an, da herkömmlicher Biodiesel (FAME) aus Tierfett über vergleichsweise schlechte Kälteeigenschaften verfügt, was aber durch den Isomerisierungs-Schritt in der HVO Produktion ausgeglichen werden kann. Zudem ist für die Hydrierung von Tierfett, aufgrund des hohen Anteils an gesättigten Fettsäuren, eine geringere Menge an Wasserstoff nötig als bei der Hydrierung von pflanzlichen Ölen. Der verwendete Rindertalg der Klasse 1 wurde bereits in akademischen Arbeiten in der AG NAWARO auf seine Eignung als Rohstoff für die Biokraftstoffproduktion untersucht und analysiert (Katharina Strohmeier [49], Alexander Studentschnig [50]). Rohtallöl wurde für die Versuchsdurchführung gewählt, da die hohe Schwefelkonzentration (0,10%) im Ausgangsrohstoff, herkömmlicherweise zu Problemen hinsichtlich der einzuhaltenden Schwefelnormen [15] im Endprodukt führt und den eingesetzten Katalysator besonders beansprucht. Das verwendete Roh-Tallöl wurde bereits in einer akademischen Arbeit in der AG NAWARO untersucht und analysiert (Florian Raffler [34]).

2.7.1 Rindertalg

2.7.1.1 Rindertalg Klassifizierung

Die Klassifizierung von Rindertalg erfolgt in 3 Kategorien gemäß des Ursprungs und der gesundheitlichen Bedenken. Im Fall von Mischungen wird die Mischung der Kategorie des minderwertigsten beigemengten Rohstoffs zugeordnet (Abbildung 18).

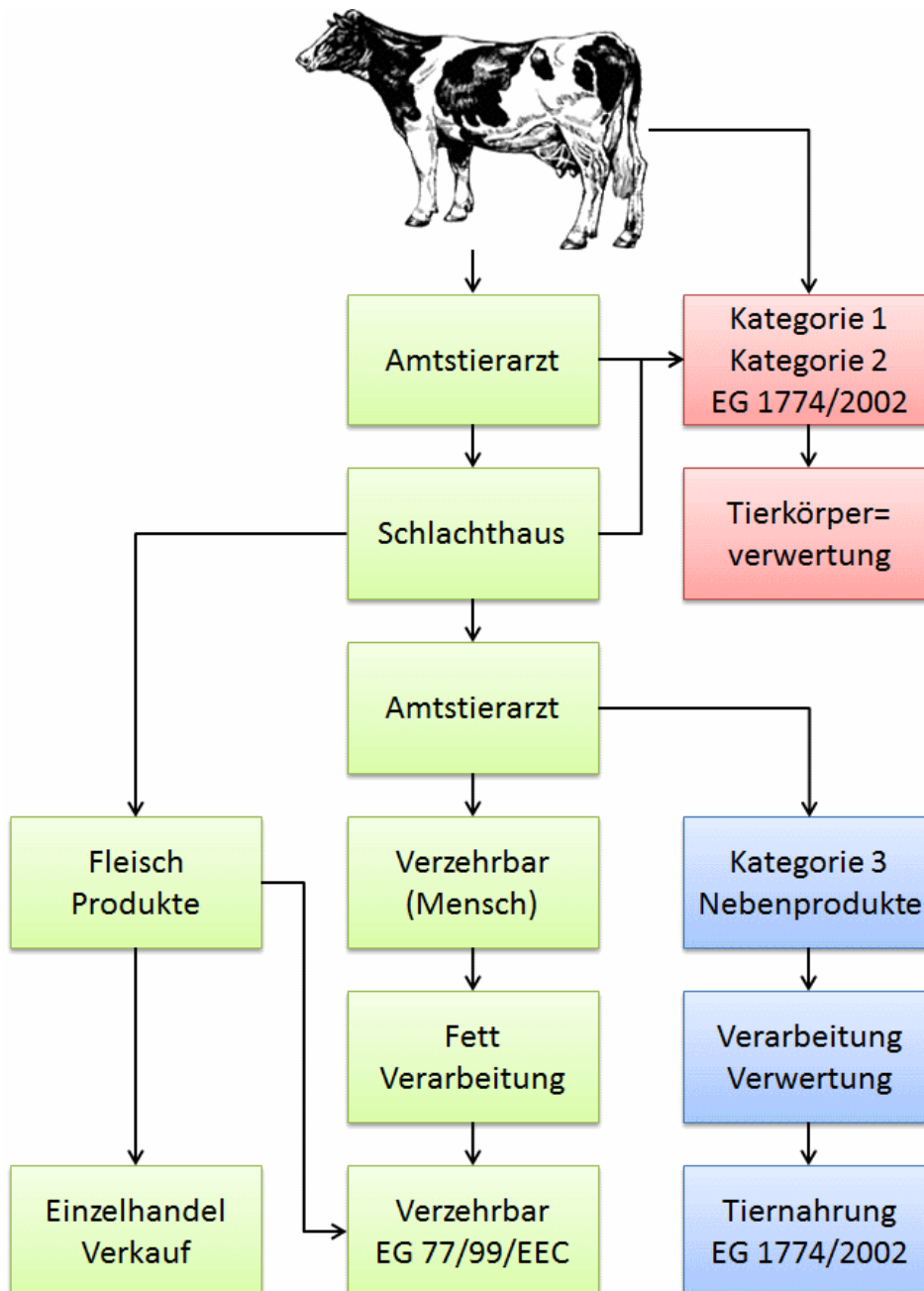


Abbildung 18: Rindertalgproduktion, Fließschema [51] [52]

Kategorie 3: Rindertalg, der in der Herstellung von Kosmetika, Tiernahrung, oder Haustiernahrung eingesetzt werden kann. Hauptbestandteil dieser Kategorie sind Schlachtabfälle, die von Tieren stammen, die für den menschlichen Verzehr geeignet sind, sich allerdings aus wirtschaftlichen Gründen (Nachfrage, Preis) nicht für die Herstellung von Lebensmitteln eignen.

Kategorie 2: Rindertalg, der nur in Form von Düngemitteln, technischen Anwendungen, oder Chemikalien verwertet werden kann, nachdem er entsprechend behandelt wurde, um potentiell Gesundheitsrisiko zu minimieren. Beispiele hierfür sind Talg, der aus dem Verdauungstrakt von Tieren gewonnen wird, Fett von Tieren die nicht zum Zweck der Nahrungsgewinnung geschlachtet wurden, sondern aufgrund gesundheitlicher Bedenken bei einer nicht übertragbaren Krankheit, mit Medikamenten kontaminiertes Material und importiertes ungenügend kontrolliertes Material.

Kategorie 1: Fett mit hohem Risiko für die menschliche Gesundheit, das weder einem menschlichen, noch einem tierischen Nahrungskreislauf zugeführt werden darf. Dies betrifft Notschlachtungen aufgrund des Verdachts auf Rinderwahnsinn sowie Notschlachtung aufgrund eines bestätigten Falls von Rinderwahnsinn, Material aus Tierkörperverwertungsanlagen in denen nicht nur Nutztiere sondern auch Haustiere und Wildtiere verwertet werden und mit akut bedenklichen Chemikalien kontaminiertes Material. Fett der Kategorie 1 wird üblicherweise entsorgt beziehungsweise zur Energierückgewinnung verbrannt.

2.7.1.2 Rindertalg als Rohstoff

Tierische Abfallfette wie zum Beispiel Rindertalg sind eine vielversprechende mögliche Rohstoffquelle für die Herstellung von Biokraftstoff, die in den letzten Jahren immer intensiver genutzt wurde. Grund dafür ist im speziellen Rindertalg der Kategorie 3, der nicht zum Verzehr geeignet ist und als Abfallprodukt der Fleischindustrie anfällt, was besonders positive Auswirkungen auf die CO₂ Bilanz des erzeugten Endprodukts hat, auch im Vergleich zu anderen erneuerbaren Rohstoffen für die Herstellung biologischer Kraftstoffe. Die Emissionseinsparung ist neben dem Rohstoff auch von der Herstellungsmethode abhängig, weswegen Biodiesel einer gewissen Schwankung unterliegt (Tabelle 9) [53].

Tabelle 9: Biokraftstoff Emissionseinsparung nach Rohstoff [53]

Biokraftstoff Rohstoff	Maximale Emissionseinsparung	Durchschnittliche Emissionseinsparung
Rapsöl	45%	38%
Sojaöl	40%	31%
Palmöl	36%	19%
Palmöl (mit Methanfassung)	62%	56%
Mais	56%	49%
Zuckerrübe	61%	52%
Zuckerrohr	71%	71%
Abfallprodukte (Öl/Fett)	88%	83%

2.7.1.3 Rindertalg Biodiesel Europa

Zwischen 2010 und 2012 ist die Menge des auf rindertalgbasierten Biodiesels innerhalb Europas um 75% gestiegen, speziell die Menge an dabei eingesetztem Rindertalg der Kategorie 3 ist bemerkenswert, da diese sich innerhalb dieses Zeitraums von 150.000 Tonnen auf 435.000 Tonnen gesteigert hat [54]. Grund dafür ist, dass Rindertalg der Kategorie 1, aufgrund der gegebenen wirtschaftlichen Nutzbarkeit, nicht länger als Abfallstoff klassifiziert wird, was massive Auswirkungen auf die CO₂ Bilanz des aus Rindertalg der Klasse 3 hergestellten Biokraftstoffs und den damit verbundenen Förderungen und Preisen hat (Abbildung 19) [54].

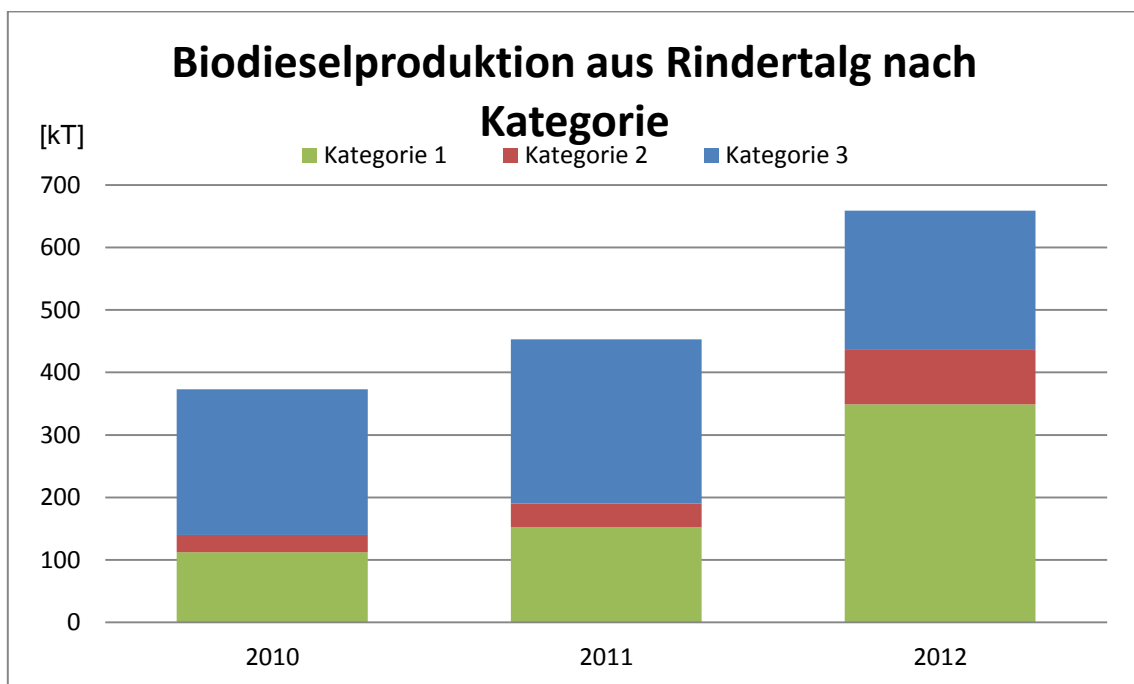


Abbildung 19: Biodieselproduktion aus Rindertalg nach Kategorie

Anzunehmen ist, dass eine solche Entwicklung aber nicht auf unbestimmte Zeit zu beobachten sein wird, da die Fleischproduktion innerhalb Europas stagniert, und die damit zur Verfügung stehenden Rindertalgressourcen limitiert sind. Doch laut den Prognosen von Neste Oil wird dieser Trend zumindest bis 2030 anhalten, und der Anteil von Tierfett in der Biodieselproduktion bis dahin stetig zunehmen (Abbildung 20) [55].

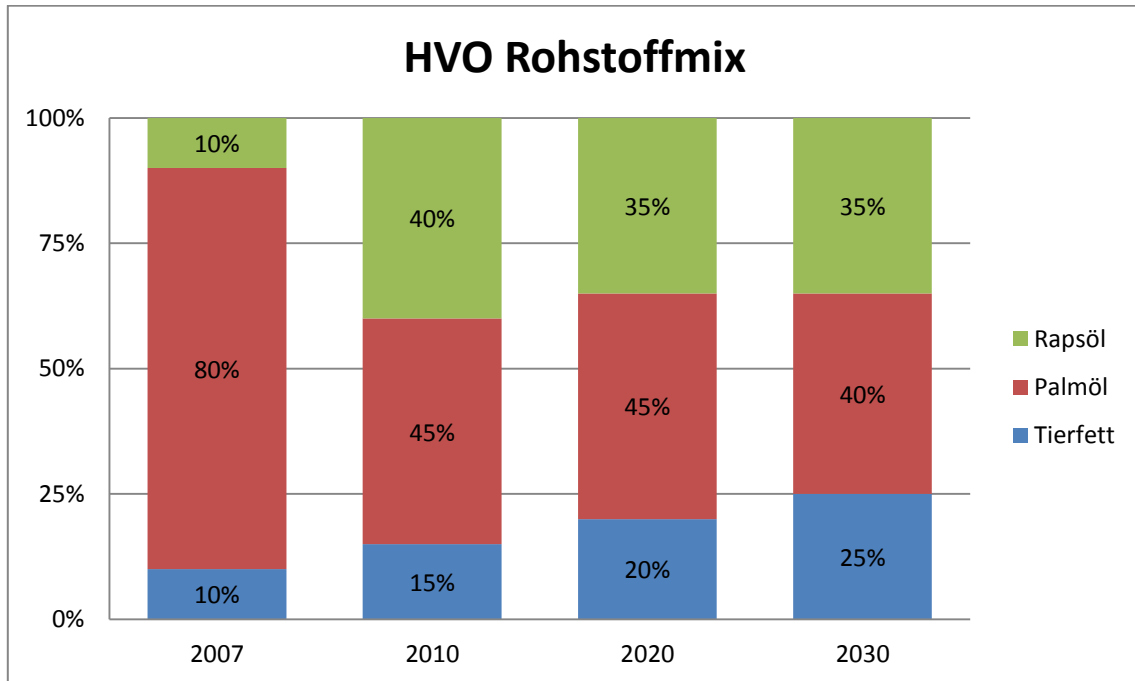


Abbildung 20: Rindertalganteil im Rohstoffmix für die HVO Produktion gemäß Neste Oil [55]

2.7.1.4 Tierkörperverwertung Rindertalg

Bei einer Schlachtung zum Zweck der Nahrungsmittelgewinnung werden ca. 27% [51] der tierischen Masse der Tierkörperverwertung zugeführt. Dieses Material wird zerkleinert, von Fellresten befreit und in einem Druckgefäß thermisch für 20 Minuten bei 133°C und 3 bar sterilisiert um Krankheitserreger abzutöten [51]. Die anschließende Verwertung des sterilen Fleischbreis zur Fettgewinnung teilt sich in das Nassverfahren bei dem der Fleischbrei mittels Zentrifugieren oder Absetzverfahren entfettet wird, ehe er getrocknet und vermahlen wird, und das Trockenverfahren bei dem die Separation des Fettes durch Pressverfahren erfolgt, die heute wohl gängigste Praxis (Abbildung 21).

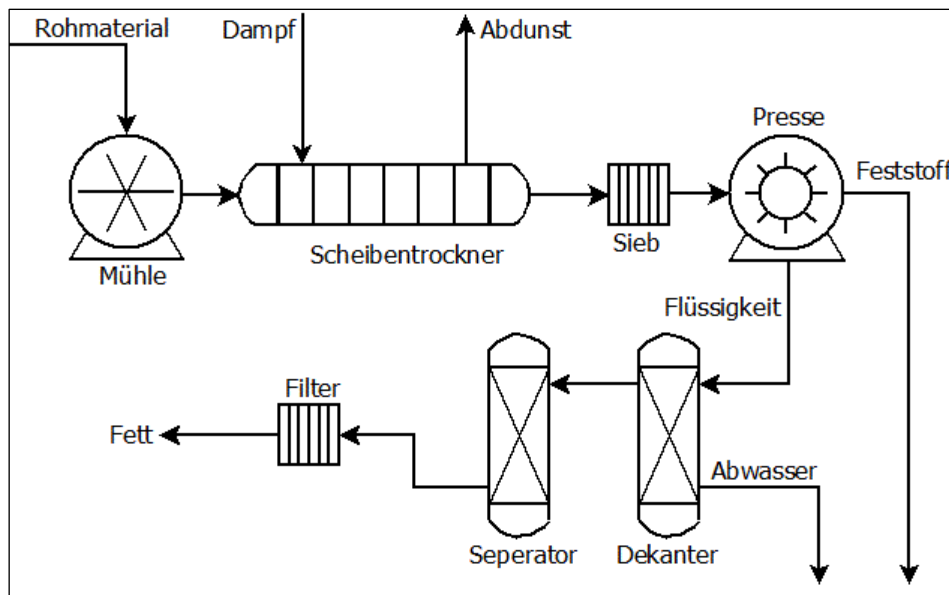


Abbildung 21: Tierkörperverwertung zur Rindertalgproduktion [51]

Der Fleischbrei wird, wenn er die Anforderungen an die Korngröße des Materials erfüllt, zunächst mittels eines kontinuierlichen Trocknungsverfahrens, wie zum Beispiel einem Scheibentrockner, auf den für die weitere Verarbeitung benötigten Trocknungsgrad getrocknet. Der so vorgetrocknete Fleischbrei wird nun mittels einer Presse, beispielsweise einer kontinuierlichen Schneckenpresse, entfettet. Anfallende Proteinrückstände können, wenn es die Klassifizierung des Rohstoffs zulässt, als Futtermittel weiterverwendet werden. Das Fett wird anschließend aus dem flüssigen Pressrückstand separiert, gegebenenfalls gefiltert und abgefüllt [51].

2.7.1.5 Rindertalg: Allgemeine Zusammensetzung

Der Rindertalg weist eine weiß-gräuliche bis gelb-bräunliche Farbe auf, bedingt durch Weidemast zugeführtes Carotin, das in Rinderfett nachgewiesen werden kann [56]. Es ist bei Raumtemperatur fest und weist einen charakteristischen Speisefettgeruch auf, der speziell während des Erwärms von Talg wahrgenommen werden kann. Neben zum Großteil gesättigten Triglyceriden, die Rindertalg zur attraktiven Rohstoffquelle für Biokraftstoffe machen, können zudem freie Fettsäuren, Cholesterin und Wasser im Rindertalg nachgewiesen werden. Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure sind die vorherrschenden Fettsäuren in der Zusammensetzung von Rindertalg. Abhängig von Ursprung, Haltung, Rasse, Fütterung und Alter variiert die Fettsäurezusammensetzung allerdings, weswegen nur größere Bereiche angegeben werden können (Tabelle 10 -Tabelle 11).

Tabelle 10: Glycerid-Zusammensetzung von Rindertalg [56]

Glyceride	Anteil
Triglyceride mit drei gesättigten Fettsäuren	14-26%
Triglyceride mit zwei gesättigten Fettsäuren	22-34%
Triglyceride mit einer gesättigten Fettsäure	40-64%
Triglyceride ohne gesättigte Fettsäuren	<0,1%

Tabelle 11: Trivialnamen der Fettsäuren [57]und Zusammensetzung von Rindertalg [58]

Fettsäure	Trivialname	Chemische Bezeichnung
12:0	Laurinsäure	Dodecansäure
14:0	Myristinsäure	Tetradecansäure
16:0	Palmitinsäure	Hexadecansäure
16:1	Palmitoleinsäure	(9Z)-Hexadeca-9-ensäure
17:0	Margarinsäure	Heptadecansäure
18:0	Stearinsäure	Octadecansäure
18:1	Ölsäure	(9Z)-Octadeca-9-ensäure
18:2	Linolsäure	(9Z,12Z)-Octadeca-9,12-diensäure
20:0	Arachinsäure	Eicosansäure

Fettsäure	Rindertalg [m%]
6:0-12:0	<0,5
14:0	2,0 - 6,0
14:1	0,5 - 1,5
16:0	20,0 - 30,0
16:1	1,0 - 5,0
17:0	0,5 - 2,0
18:0	15,0 - 30,0
18:1	30,0 - 45,0
18:2	1,0 - 6,0
20:0-22:0	<1,0

2.7.2 Tallöl Allgemein

Tallöl, abgeleitet von dem schwedischen Wort für Tall, was so viel bedeutet wie Kiefer, ist ein Rohstoff, welcher bei der Zellstoffherstellung mittels Kraft/Sulfat-Prozess anfällt und setzt sich neben Fettsäuren vor allem aus Harzsäuren und aus unverseifbaren Bestandteilen wie Sterolen und Terpenen zusammen. Während das sogenannte Roh-Tallöl mittels Rektifikation unter Vakuum weiter aufgereinigt werden kann, bietet sich Roh-Tallöl mit zunehmendem Bedarf an erneuerbaren Rohstoffen auch für die Treibstoffproduktion an. Größtes Problem bei der Verarbeitung von Tallöl zu Biokraftstoff, bedingt durch die Europäischen Kraftstoffnormen, ist der relativ hohe Schwefelgehalt von bis zu 600-2100 mg/kg [49]. Während leicht flüchtige Verbindungen wie CH_3SH , SO_2 oder H_2S geringere Probleme darstellen, liegt grob die Hälfte des Schwefels in sulfonierten Fettsäuren und schwerflüchtigen Mercaptanen (Thiolen) vor [59]. Ursache ist neben dem Kraft-Prozess auch die Roh-Tallöl-Gewinnung selbst, bedingt durch die damit verbundene Zugabe von Schwefelsäure [60].

2.7.2.1 Tallöl Produktionsmengen

Die Menge an verfügbarem Tallöl steht in direktem Zusammenhang mit der Menge an produziertem Zellstoff, denn für jeden Kilogramm mittels Sulfat-Prozess erzeugten Zellstoffs können 3,0-7,5% der Masse an Roh-Tallöl gewonnen werden [61] [62]. Dies ergibt bei einer jährlichen Menge von 130 Millionen Tonnen Kraft-Zellstoff selbst unter Annahme der schlechtesten möglichen Ausbeute eine weltweite Kapazität von bis zu 4,5 Millionen Tonnen Roh-Tallöl. Durch den zunehmenden Bedarf an Zellstoff wird bis 2025 eine Steigerung der Produktion von Kraft-Zellstoff um bis zu 40 Millionen Tonnen erwartet, was weiteren 1,5 Millionen Tonnen Roh-Tallöl entsprechen würde [34].

2.7.2.2 Tallöl Gewinnung

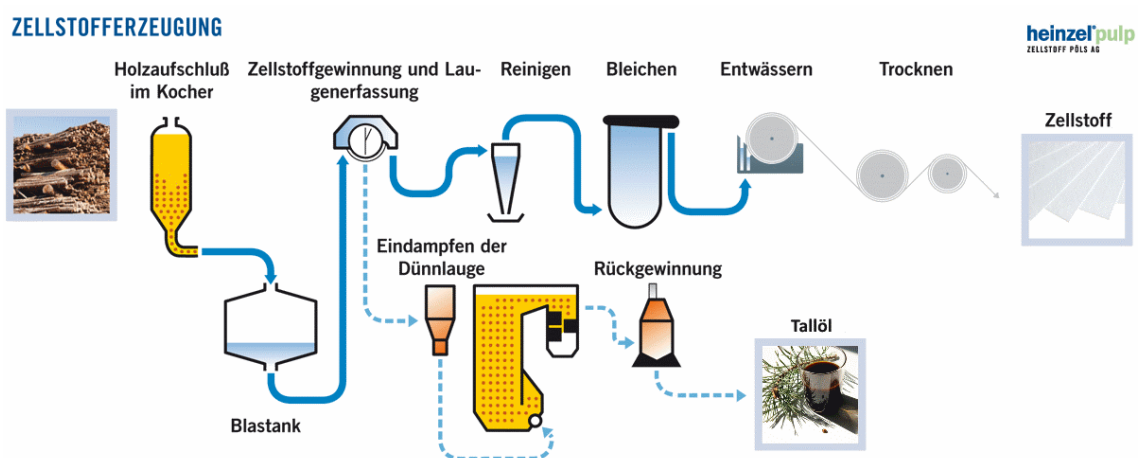


Abbildung 22: Zellstoffgewinnung / Tallölgewinnung (modifiziert) [63]

Ausgangsprozess für die Gewinnung von Roh-Tallöl ist der Kraft-Prozess (Abbildung 22), der damit beginnt, dass zerkleinertes Holz mit Natronlauge versetzt wird. Anschließend wird dem imprägnierten Holz Weißlauge zugegeben (8-9% NaOH, 2 % Na₂S, 1% Na₂CO₃, 1% Na₂SO₄) und das Gemisch bei ca. 9 bar und 160°C gekocht [60]. Dieser Prozessschritt dient dazu, Lignin, Fett- und Harzsäuren aus dem Holz zu lösen. Die nach Abtrennen der unlöslichen Cellulose-Fasern gewonnene Schwarzlauge besitzt zu diesem Zeitpunkt einen Feststoffanteil von 15% [64], der wiederum einen Tallölanteil (Tallöl liegt in diesem Produktionsschritt noch als Natriumsalz, der sogenannten Tallseife vor) von 1,35% aufweist [64]. Die Schwarzlauge wird anschließend auf einen Feststoffgehalt von 25% aufkonzentriert, der idealen Konzentration für die Separation der aufschwimmenden Tallseifen von der Lauge, die schließlich in 2 Schritten abgeschöpft wird. Die so gewonnene Tallseife wird bis zum Kochen erhitzt, schrittweise mit Schwefelsäure versetzt und weitere 2 Stunden gekocht, bis sich ein pH-Wert von 4 einstellt. Während dieses Prozesses werden die in der Tallseife enthaltenen Fettsäuren und Harzsäuren wieder in Carbonsäure bzw. Roh-Tallöl überführt (Abbildung 23).

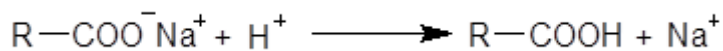


Abbildung 23: Roh-Tallöl-Gewinnung aus Tallseife [64]

Die resultierende Lösung wird abgekühlt, und das dabei entstehende Roh-Tallöl abgepumpt. Pro Tonne Zellstoff können so im Schnitt 15-20 kg Tallöl gewonnen werden, wobei in Ausnahmefällen bis zu 100 kg Tallöl gewonnen werden können [64].

2.7.2.3 Tallöl Zusammensetzung

Tallöl setzt sich aus Harzsäuren (34,5-59,8%), Fettsäuren (30,9-55,0%) und unverseifbaren Anteilen (4,1-17,6%) wie Terpenen und Sterolen zusammen. Die Zusammensetzung variiert dabei je nach Ursprungsort, verwendeter Baumart und deren Wachstumsbedingungen beziehungsweise Wachstumsgeschwindigkeit (Tabelle 12) [60].

Tabelle 12: Herkunft spezifische Tallöl-Zusammensetzung [34]

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

So wie die Anteil an gewonnenem Tallöl stark in Abhängigkeit von Herkunft und Baumart variieren kann, so variiert auch die Zusammensetzung der Harzsäuren bzw. Fettsäuren selbst (Abbildung 24 - Abbildung 26).

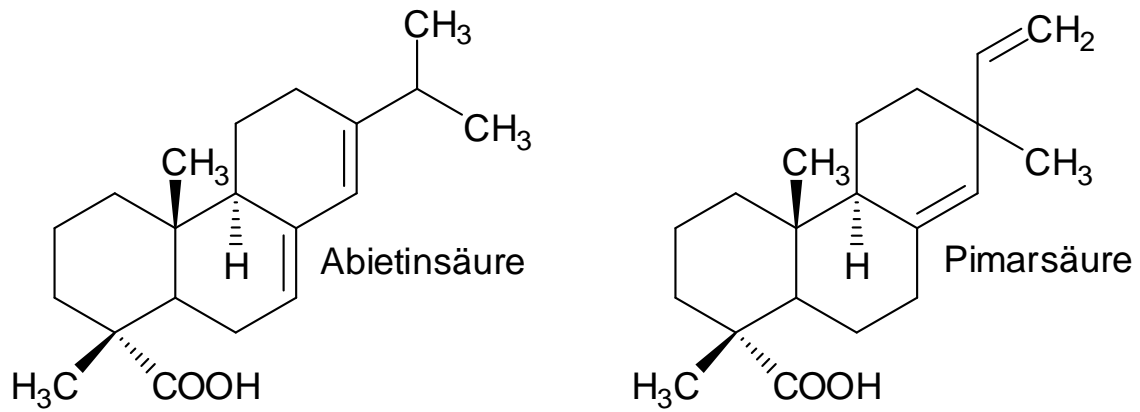


Abbildung 24: Häufige Harzsäuren in Tallöl [64]

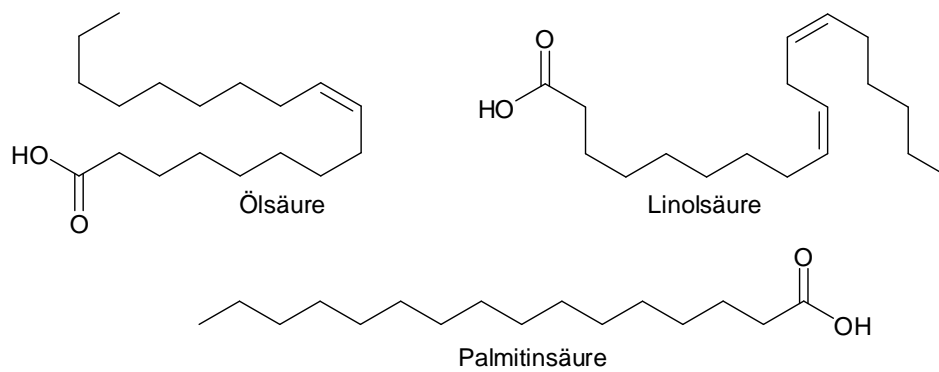


Abbildung 25: Häufige Fettsäuren in Tallöl [64]

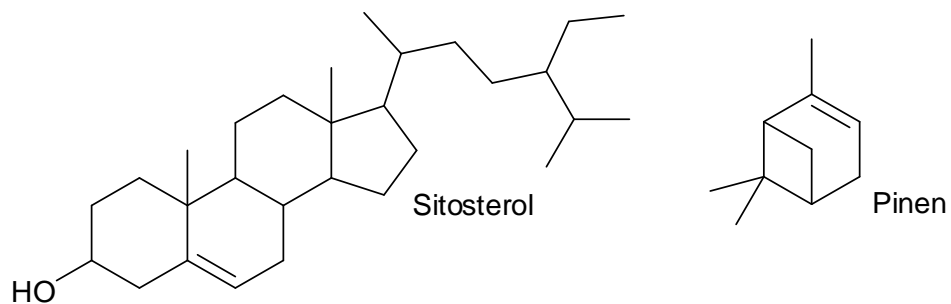


Abbildung 26: Beispiel für unverseifbare Bestandteile in Tallöl [64]

3 Material

In diesem Kapitel sind alle Materialien aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Ausgangsmaterial mit inhomogener Zusammensetzung wurde genauer klassifiziert und muss für spätere Versuchsauswertungen beachtet werden.

3.1 Geräte

- GC-MS: HP 6890 Series GC System mit DB-5ms UI Säule (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), Agilent 7683 Series Autosampler, HP 7689 Series Injektor und HP 5973 MSD.
- HT-GC-FID: HP 6890 Series GC System, HP 7683 Injektor, DB-HT-SIMDIS (5 m × 0,53 mm × 0,15 µm)
- Waagen: AND GR-200, Sartorius M-power, Sartorius 1219 MP und Sartorius BP3100.
- Rotavapor: Heidolph VV2000 + Heidolph WB2000 Wasserbad, VWR IKA RV10 digital + VWR IKA HB10 digital Wasserbad, Vacuubrand Membran-Vakuumpumpe CVC2, Vacuubrand Drehschieberölpumpe RZ2.
- Parr Instruments Company Series 4570 Hochdruck-/Hochtemperatur Reaktor (max. 350 bar bei 500°C) mit 500 mL Reaktionsgefäß und 4848B Reaktor-Controller.
- Mitsubishi Chemical Corporation TS-100 Total Schwefel/Stickstoff Analysator mit Schwefel-Detektor SD-100 und Stickstoff-Detektor ND-100, Automatic Boat Controller ABC-100, Vacuubrand Membran-Vakuumpumpe.
- Magnet-Heizrührplatte: IKA Labortechnik, RCT basic.
- Muffelofen: Heraeus Thermicon T.
- Kryostat: Lauda Proline RP1290 Thermostat.

3.2 Chemikalien

3.2.1 Probenmaterial

- n-Octadecan, tech., 90%, Alfa Aesar, 30 Bond Street, Ward Hill, MA 01835-8042, USA, LOT:F27Z047
- n-Octadecan, tech., 90%, Alfa Aesar, Zeppelinstraße 7b, 76185 Karlsruhe, Deutschland, LOT:W17A042
- n-Octadecan, 99%, Alfa Aesar, Zeppelinstraße 7b, 76185 Karlsruhe, Deutschland, LOT:J23Z063
- Rindertalg, Argent Energy (UK) Limited (Schottland).
- Roh-Tallöl (70% Fichte, 30% Kiefer), Zellstoff Pöls AG, Österreich

- Rizinusöl, Die Siederei, Wellenkamp 1, 29596 Nettelkamp, Deutschland, LOT:903220

3.2.2 Lösungsmittel

- Aceton (techn.), Brenntag CEE, Deutschland
- Diethylether, tech., Institut für Chemie, Universität Graz, Österreich
- n-Hexan, tech., 95%, Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland
- n-Hexan, HPLC-Grade, ≥ 97%, VWR Wien, Österreich

3.2.3 Reagenzien

- Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat, 98%, Alfa Aesar, Zeppelinstraße 7b, 76185 Karlsruhe, Deutschland, LOT:10188093
- Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat, ≥ 97%, Sigma-Aldrich, Riedstraße 2, 89555 Steinheim, Deutschland, LOT:BCBF2717V
- Ammonium-molybdat(para)-Tetrahydrat, 99%, Alfa Aesar, Zeppelinstraße 7b, 76185 Karlsruhe, Deutschland, LOT:61300258
- Ammonium-heptamolybdat-Tetrahydrat gepulvert reinst, 99%, 6100 Darmstadt, Deutschland, LOT:F324981
- Chloroplatinic acid solution, 8 wt% in H₂O, Sima-Aldrich, Riedstraße 2, 89555 Steinheim, Deutschland, LOT:MKBQ3932
- Natriumsulfat (Na₂SO₄), Roth, Deutschland

3.2.4 Festsäuren / Trägermaterial

- Tonsil Optimum 112 FF, Clariant Deutschland GmbH
- Tonsil Optimum 210 FF, Clariant Deutschland GmbH
- Tonsil Optimum 212 FF, Clariant Deutschland GmbH
- Kaolin PoleStar 450, Imerys, Frankreich
- Kaolin PoleStar 450 HP, Imerys, Frankreich
- Kaolin Suprex, Imerys, Frankreich
- Kaolin Hydrate RS-A, Imerys, Frankreich
- Kaolin Polestar 450, Pellet, 0,9% eines Polyvinylacetat, Imerys, Frankreich
- Kaolin Polesar 450HP, Pellet, 0,9% eines Polyvinylacetat, Imerys, Frankreich
- ZSM-5 (C38, Produktnummer:ZSM5C381Kg, ACS Material, LLC)

3.2.5 Rohstoff Spezifikation

3.2.5.1 Rindertalg (Tallow)

Der verwendete Rindertalg stammt aus einer Tierkörperverwertungsanlage in Schottland (Argent Energy Limited, Schottland). Aufgrund der variierenden Zusammensetzung wurde die Charge von der AG NAWARO klassifiziert [49] (Tabelle 13).

Tabelle 13: Rindertalg (Tallow) Zusammensetzung

Zusammensetzung Tallow		
Parameter	Einheit	Ergebnis
Freie Fettsäuren	% [m/m]	8,46
Unverseifbare Bestandteile	% [m/m]	1,86
Totalgehalt Fettsäuren	% [m/m]	92,90
Schwefelgehalt	mg/kg	46,00
Fettsäuren-Zusammensetzung		
C10:0	% [m/m]	0,10
C12:0	% [m/m]	0,12
C14:0	% [m/m]	2,61
C14:1	% [m/m]	0,44
C15:0	% [m/m]	0,51
C15:1	% [m/m]	0,18
C16:0	% [m/m]	24,10
C16:1	% [m/m]	2,24
C17:0	% [m/m]	1,21
C17:1	% [m/m]	0,73
C18:0	% [m/m]	20,60
C18:1	% [m/m]	38,90
C18:2	% [m/m]	2,98
C18:3	% [m/m]	0,62
C20:0	% [m/m]	0,21
C20:1	% [m/m]	0,28
Nicht Identifizierbar	% [m/m]	4,10

3.2.5.2 Roh-Tallöl (Talloel)

Die Zusammensetzung des Roh-Tallöls der Pöls AG wurde aufgrund schwankender Produktionsqualität bereits im Vorfeld der Arbeit bestimmt (Tabelle 14) [34].

Tabelle 14: Roh-Tallöl (Talloel) Zusammensetzung

Zusammensetzung Talloel		
Parameter	Einheit	Ergebnis
Totalgehalt Fettsäuren	% [m/m]	42,7
Totalgehalt Harzsäuren	% [m/m]	45,2
Unverseifbare Bestandteile	% [m/m]	17,6
Schwefelgehalt	mg/kg	948,0
Fettsäuren-Zusammensetzung		
C15:0	% [m/m]	0,3
C16:0	% [m/m]	3,8
C16:1	% [m/m]	0,3
C16:2	% [m/m]	0,5
C16:0 (Verzweigt)	% [m/m]	2,3
C18:0	% [m/m]	5,1
C18:1	% [m/m]	31,1
C18:2	% [m/m]	30,9
C18:3	% [m/m]	11,7
C18:4	% [m/m]	0,3
C18:0 (Verzweigt)	% [m/m]	3,6
C20:0	% [m/m]	1,0
C20:1	% [m/m]	1,0
C20:2	% [m/m]	1,5
C20:0 (Verzweigt)	% [m/m]	3,1
C22:0	% [m/m]	1,5
C22:0 (Verzweigt)	% [m/m]	1,0
C24:0	% [m/m]	1,0
Harzsäuren-Zusammensetzung		
Pimarsäure	% [m/m]	7,3
Isopimarsäure	% [m/m]	7,8
Tetrahydroabietinsäure	% [m/m]	0,4
Dehydroabietinsäure	% [m/m]	14,7
Abietinsäure	% [m/m]	24,9
Andere Harzsäuren	% [m/m]	44,9

3.2.6 Trägermaterial Spezifikation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 7 acide Feststoffe (Festsäuren), darunter meta-Kaolin und Tonsil, auf ihre Eignung als Katalysator-Trägermaterial untersucht. Genaue Daten und Bezeichnungen können Tabelle 15 entnommen werden, die entsprechenden Datenblätter der meta-Kaoline sind dem Anhang 2 - 6 zu entnehmen.

Tabelle 15: Übersicht Katalysator Trägermaterial

Klassifizierung Trägermaterial			
Bezeichnung	Trägermaterial	pH-Wert	Schüttdichte [g/l]
C1	Tonsil 112FF	2,0-4,0 ^[1]	380
C2	Tonsil 210FF	2,2-4,8 ^[1]	550
C3	Tonsil 212FF	3,3 ^[1]	533
C4	Kaolin Suprex	4,0-5,5 ^[2]	-
C5	Kaolin PS 450	4,7 ^[2]	235
C6	Kaolin PS 450 HP	4,4 ^[2]	147
C7	Kaolin Hydrite-RSA	-	-

^[1] Bemessen an einer 10%igen Lösung

^[2] Bemessen an einer 20%igen Lösung

4 Methoden

Im Methoden-Kapitel sind alle arbeitstechnischen Methoden vermerkt, die für die Durchführung der Versuche eingesetzt wurden und diese ermöglichen es die genauen Vorbereitungsschritte, Reaktionsbedingungen und eingesetzten Materialien für jede der Reaktion nachzuverfolgen.

4.1 Analytische Methoden

4.1.1 Bestimmung der Produktzusammensetzung mittels GC-MS

Die Produktidentifikation hinsichtlich Isomerisierungs- und Hydrierungsgrad erfolgte durch GC-MS Analyse. Dazu werden die Proben mit n-Hexan auf eine geeignete Konzentration verdünnt (Richtwert: 1-10 mg/ml) und mittels Vortex in einem GC-Vial vermengt. Bei dieser Analysemethode handelt es sich um keine präzise, quantitative Bestimmung, sie erlaubt es aber Richtwert hinsichtlich des Anteils an Crackingprodukten, Isomerisierungsgrad und Umsatz, unter Verwendung der Agilent MSD ChemStation E.02.02.1431 Software, zu ermitteln. Es kamen, abhängig vom Ausgangsprodukt, zwei Methoden zum Einsatz, die Tabelle 16 entnommen werden können.

Um im Falle der Auswertung die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Integration zu erhöhen, wurden Integrationsmasken programmiert welche die genauen Integrationsbereiche, abgestimmt auf die Produktzusammensetzung, festlegen. Versuche haben gezeigt, dass der geringe Fehler der dabei durch die Abweichungen der Retentionszeiten auftritt, geringer ausfällt als der Fehler durch händische Integration. Darüber hinaus kann eine Integration mittels Maske jederzeit reproduziert und nachverfolgt werden, ein großer Vorteil gegenüber händischer Auswertung. Die Integrationsmasken unterscheiden neben den Substraten auch noch typische Produkt-Muster, wie sie beispielsweise bei speziellen Katalysatoren auftreten und dementsprechend angepasst wurden. Die Bezeichnung der Integrations-Masken sind Tabelle 17 zu entnehmen, alle Details sind dem Anhang 1 zu entnehmen.

Tabelle 16: GC-MS Methoden

Methodenbezeichnung	A_MOD	A_REAL
Einsatzgebiet	Modellsubstrat	Real Substrat
GC Methode (Datenfile)	AS_new	Max_noSolv
Säule	Ultra Inert DB 5 ms	Ultra Inert DB 5 ms
Start Temperatur [°C]	50	50
Haltezeit [min]	3	3
Temperatur Gradient [°C/min]	10	10
Zieltemperatur [°C]	310	310
Haltezeit [min]	10	10
Dauer [min]	39	39
Trägergas	He	He
Gasfluss [ml/min]	1	1
Injektor Temperatur [°C]	250	250
Injektions Volumen [µl]	1	1
Split-Verhältniss	1:50	1:50
Lösungsmittel Verzögerung [min]	3,7	0,0
Transfer line [°C]	280	280
MS-Range [u]	20-700	20-700
Quadrupol [°C]	150	150
Source [°C]	230	230
EI Energie [eV]	70	70

Tabelle 17: Integrations-Masken

Maske	Auto_Integration	Anwendung:
M1	Areasum_NoSolv	Real Substrate ^[1]
M2	Areasum_WithSolv	Real Substrate ^[2]
M3	Areasum_WithSolv_CSsimple	Modellsubstrate ^[2] , Katalysator
M4	Areasum_WithSolv_CSsimple_shortC17	Modellsubstrate ^[2] , Träger-Blanks
M5	Areasum_WithSolv_Substrate	Substrat Blanks ^[2]

^[1] Messung ohne Lösungsmittel-Verzögerung

^[2] Messung mit Lösungsmittel-Verzögerung

4.1.2 Siedepunktverlauf (SIMDIS gemäß EN 15199-1)

Die simulierte Destillation der Produkte erfolgt durch GC-FID-SIMDIS Analyse. Dazu werden die Proben mit CS₂ auf eine Konzentration von 2% [m/m] verdünnt. Um Retentionszeiten ihren spezifischen Siedepunkten zuordnen zu können, wird ein zertifizierter n-Alkan Standard (C5-C40) als Referenzprobe vermessen. Die Berechnung und Auswertung erfolgen mittels SimDis Expert v8, und ermöglichen es eine simulierte Destillationskurve zu generieren. Als Vergleichssubstanzen wurden neben den Produkten der Arbeit auch Kraftstoffe fossilen und biologischen Ursprungs vermessen (Tabelle 18).

Tabelle 18: SIMDIS Parameter

SIMDIS	
Säule	DB-HAT-SIMDIS
Injektor Temperatur [°C]	100
Temperatur Gradient Injektor [°C/min]	15
Zieltemperatur Injektor [°C]	430
Starttemperatur Ofen [°C]	35
Haltezeit [min]	5
Temperatur Gradient Ofen [°C/min]	10
Zieltemperatur Ofen [°C]	430
Trägergas	He
Gasfluss [ml/min]	19
Detektor Temperatur [°C]	430
Injektions Volumen [µl]	1
Injektionsmethode	COC

4.1.3 Cloud Point (CP)

Der CP/CFPP wird mittels eines Kryostaten ermittelt. Da die zur Verfügung stehenden Probemengen mit durchschnittlich 20 ml nicht der benötigte Mindestmenge für eine automatische Durchführung (mindestens 45 ml) entsprechen, erfolgt die Messung und Auswertung händisch. Die Proben werden unverdünnt in 2 ml GC-Vials überführt und mittels Aluminium-Rack (zur gleichmäßigen Temperaturverteilung und Fixierung der Proben) in den Kryostaten eingebracht. Die Temperatur wird mit einem Gradienten von ca. 1°C/3 min reduziert, und die Proben durch Beobachtung auf einsetzende Trübung untersucht.

4.1.4 Schwefelgehalt

Die Bestimmung des in Rohstoffen und Proben enthaltenen Schwefelgehalts wurde gemäß EN ISO 20846 durchgeführt.

4.1.5 Aromatischer Anteil

Der aromatische Anteil wurde mittels NMR und GC/MS ermittelt. Im Fall der NMR Messung wurde dazu die integrierte Fläche der aromatischen H-Peaks mit der integrierten Gesamtfläche aller H-Peaks abgeglichen. Im Fall der GC/MS Messung wurde die Fläche aller integrierten Peaks mit einem m/z Verhältnis von 91.0 mit dem Integral der Gesamtfläche abgeglichen.

4.2 Hydrierung- und Isomerisierungsreaktionen

Die Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen werden in einem Hochdruck Autoklaven der Marke Parr durchgeführt. Neben dem Standard Aufbau wurde der Reaktor durch ein Probenahme-System erweitert, welches eine kontinuierliche Probennahme im Betrieb ermöglicht (Abbildung 28). Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich je nach gewünschtem Resultat hinsichtlich Druck, Temperatur, Reaktionsdauer und eingesetzten Mengen an Substrat und Katalysator.



Abbildung 27: Realer Reaktoraufbau (Uni Graz, März 2016)

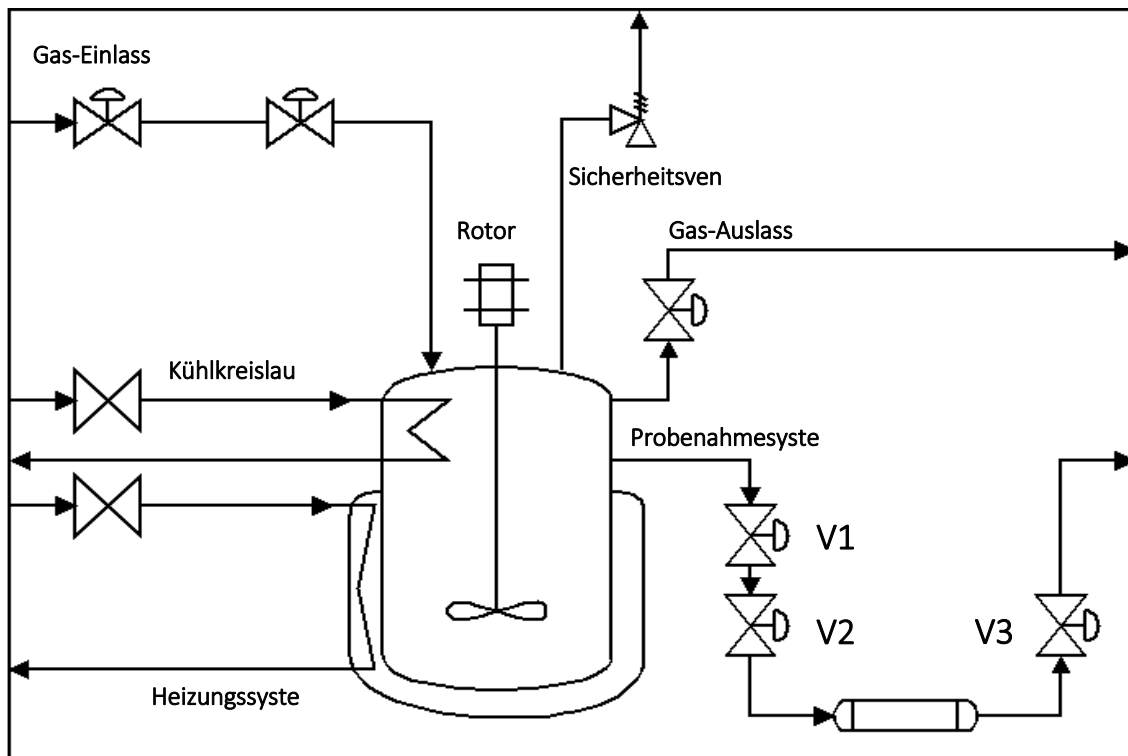


Abbildung 28: Aufbau Hochdruck-Autoklav

Tabelle 19: Legende Abbildung 34, Hochdruck-Autoklav

Bauteil	Bezeichnung
	automatisch gesteuertes Ventil
	händisch gesteuertes Ventil
	Kühl- oder Heizschlange
	Berstscheibe + Ablenkrohr
	Probenahmezylinder
V1	Ventil 1*
V2	Ventil 2*
V3	Ventil 3*

*Relevant für kontinuierliche Probenahme

4.2.1 Versuchsdurchführung Hochdruck Autoklav

Die Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen erfolgen abhängig von Substrat, Katalysator und Zweck des Screenings unter anderen Reaktionsbedingungen. Jede der beschriebenen Durchführungen benötigt allerdings die identischen Vorbereitungsschritte um den Autoklaven zu beladen und in Betrieb zu nehmen. Zunächst wird die Edelstahl-Dichtlippe des Reaktionsgefäßes mit Silikon-Öl bestrichen, um die Lebensdauer der wiederverwendbaren Graphitdichtung zu erhöhen. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß gemäß Handbuch am Parr-Hochdruckreaktor befestigt. Dazu wird das Gefäß durch eine Dichtungsmanschette mit dem Reaktor verbunden, und die entsprechenden Feststellschrauben unter Zuhilfenahme eines Drehmomentschlüssels über Kreuz gleichmäßig angezogen. Um die optimale Dichtheit zu gewährleisten und das Material zu schonen, erfolgt das Anziehen auf Drehmoment schrittweise. Die genauen Schritte und die damit verbundenen Drehmomenteinstellungen können Tabelle 20 entnommen werden. Um sicherzustellen, dass alle Schrauben befestigt sind und sich nicht durch Nachsetzen der Dichtung gelockert haben, muss der letzte Schritt gegebenenfalls wiederholt werden^[1]. Im Falle einer neuen Graphitdichtung empfiehlt es sich sogar eine weitere Wiederholung durchzuführen, da sich die noch nicht komprimierte Dichtung bei der ersten Anwendung stark verformt^[2].

Tabelle 20: Drehmomentangaben Reaktormontage

Schritt [#]	Drehmoment [kgxm]
1	Händisch
2	2,1
3	3,5
4	4,9
5	5,6
6	5,6 ^[1]
7	5,6 ^[2]

Anschließend wird der Heizmantel in Position gebracht und die fest montierte Berstscheibe mit einem Ablenkrohr versehen, um im Fall einer Fehlfunktion das Sicherheitsrisiko zu minimieren (sonst droht der Austritt des Inhalts bei Überdruck in Augenhöhe). Anschließend wird, um die Atmosphäre im Reaktor mit Wasserstoff zu sättigen und Fremdgase zu entfernen, 3 mal ein H₂-Druck von bis zu 15 bar aufgepresst und schließlich bis zu einem Druck von 3 bar wieder abgelassen. Die danach noch im Reaktor verbleibenden Fremdgase werden für alle weiteren Berechnungen und Überlegungen vernachlässigt. Danach wird der gewünschte Wasserstoff-Ladedruck bei Raumtemperatur (abhängig von Tages- und Jahreszeit zwischen 18-25°C, ist der entsprechenden LOG-Datei zu entnehmen) angelegt,

die Propellerrührung aktiviert und die Heizung gestartet (Heizung erfolgt mittels Proportional-Integral-Differential (PID) Modus über die digitale Reaktorsteuerung). Die Reaktionszeit wird ab dem Zeitpunkt an dem die gewünschte Reaktionstemperatur erstmalig erreicht wurde gemessen, und endet mit Einsetzen der aktiven Wasserkühlung wie in Abbildung 29 beschrieben. Die aktive Wasserkühlung wird manuell mittels On/Off-Modus in der digitalen Reaktorsteuerung aktiviert. Der Reaktor kann, je nach zu erwartender Produktzusammensetzung, ab ca. 70°C geöffnet werden. Für das Modellsubstrat empfiehlt es sich vor dem Öffnen eine Temperatur von ca. 55-65°C abzuwarten, bei Reaktionen bei denen bedingt durch Reaktionsparameter oder Katalysator ein besonders hoher Anteil von Cracking-Produkten erwartet wird, wird auf Temperaturen von 25-45°C gekühlt (ein sehr zeitintensiver Arbeitsschritt). Das Ablassen der entstandenen Gase erfolgt mittels Silikon-Schlauch direkt in den dafür vorgesehen Abzug um den Kontakt mit H₂S und anderen, möglicherweise toxischen Gasen zu vermeiden. Für die Berechnungen innerhalb dieser Arbeit wurden alle anfallenden Gase als Verlust betrachtet, da eine Rückgewinnung, um eine genaue Bestimmung am Modellreaktor durchzuführen, unter diesen Bedingungen nicht möglich war.

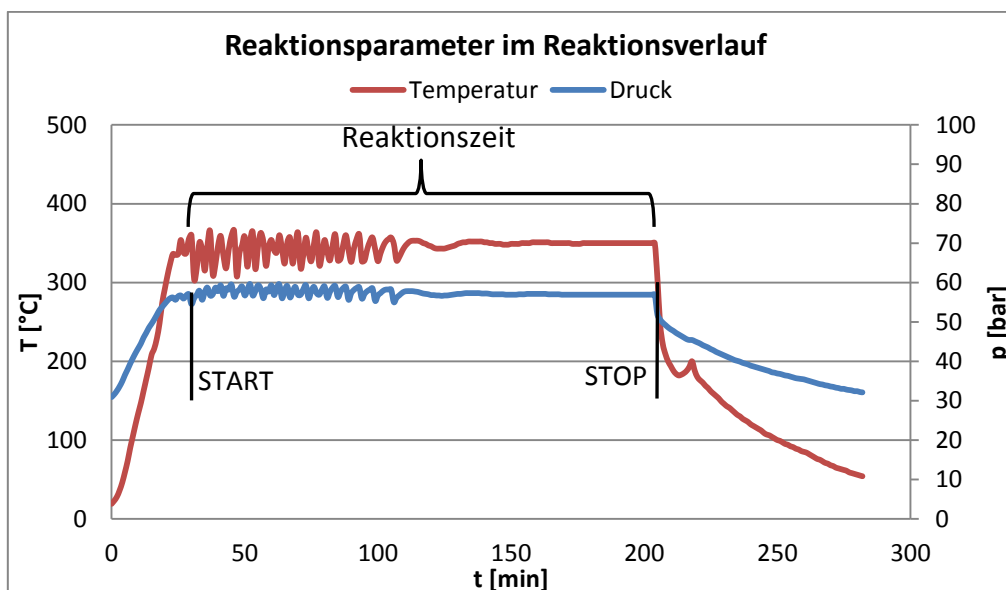


Abbildung 29: Reaktionsparameter im Reaktionsverlauf

4.2.1.1 Kontinuierliche Probennahme

Die kontinuierliche Probennahme erfolgte mittels des dafür vorgesehenen Probenahme-Systems, bestehend aus 3 Ventilen und einem Probenahme-Zylinders (Abbildung 34). Da der Probenauslass innerhalb des Reaktionsgefäßes mit einer Fritte (Porengröße: 10 Micron) versehen ist, darf die Probennahme nur bei Einsatz von pelletiertem Katalysator durchgeführt werden, um eine irreversible Verlegung der Fritte durch feine Partikel zu vermeiden. Dazu wird vorsichtig Ventil 1 geöffnet, ehe Ventil 2 geöffnet wird, um den Probenahme-Zylinder mit dem Reaktionsgemisch zu fluten.

Anschließend wird Ventil 1 geschlossen, und die Probe mittels Ventil 3 abgelassen. Die so isolierte Probemenge steht nur mehr unter geringem Druck und hat nur eine geringe Temperatur, was das sofortige und gefahrlose Ablassen der Probe per Hand erlaubt. Anschließend werden alle Ventile wieder geschlossen, und die Probennahme kann zu einem späteren Zeitpunkt wiederholt werden. Das Volumen der Probe kann durch das Wechseln des Probennahme-Zylinders variiert werden (standardmäßig wird ein 10 ml Zylinder eingesetzt, im Rahmen der Arbeit kamen Sonderanfertigungen mit 2 ml und 4 ml zum Einsatz). Die Hintereinanderschaltung von Ventil 1 und Ventil 2 erlaubt es die Probenahme-Apparatur abzumontieren und die Funktionstüchtigkeit des Reaktors dabei zu wahren.

4.2.1.2 Probenaufarbeitung

Die Proben werden am Ende der Reaktion mittels eines geeigneten Lösungsmittels überführt, und das Reaktionsgefäß, inklusive Katalysator, 3 mal nachgewaschen (als Lösungsmittel wurde vorwiegend Diethylether eingesetzt, n-Hexan führt bedingt durch den höheren Siedepunkt zu zusätzlichen Verlusten beim Abotieren des Lösungsmittels). Anschließend wird das Produkt mittels Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der verbleibende Rückstand 3 mal mit Diethylether nachgewaschen. Im Anschluss daran wird das Lösungsmittel mittels Rotavapor bei 45°C Wasserbadtemperatur vorsichtig abgezogen, und am Ende werden mittels angelegten Vakuums auch die letzten Ether-Rückstände entfernt. Der zurückbleibende Katalysator kann aufbereitet und wieder eingesetzt werden (siehe Recycling).

4.2.2 Reaktionsparameter Hydrierung- und Isomerisierungsreaktionen

In den folgenden Kapiteln sind alle Parameter der durchgeführten Screenings aufgeführt. Wenn im Laufe dieser Arbeit Parameter von den angegebenen Reaktionsparametern abweichen, ist dies immer explizit bei der Durchführung deklariert, so dass alle Versuche reproduzierbar sind. Da eine Hydrierung am Modellsubstrat (vollständig hydriert, n-Octadecan) nicht möglich war, wurden die ersten Versuchsreihen genutzt um die Isomerisierungseigenschaften, unabhängig von auftretenden Hydrierungsreaktionen, des Katalysators zu klassifizieren.

4.2.2.1 Substrat Hydrierung mit Katalysator (Raney-Nickel, RANEY)

Der Einsatz von Raney-Nickel als Katalysator bedeutet, dass der in wässrigem Medium gelagerte, hochreaktive Raney-Nickel zunächst von Wasser befreit werden muss. Dazu wird das feuchte Raney-Nickel Gemisch quantitativ in ein Becherglas überführt, und anschließend je 3 mal mit destilliertem Wasser, Aceton und n-Hexan gewaschen, ehe es mit n-Hexan in das Reaktionsgefäß überführt wird.

Im Reaktionsgefäß wird das überstehende n-Hexan schließlich vorsichtig mittels Pipette abgezogen. Da Raney-Nickel aufgrund von Brandgefahr nicht trockenlaufen darf, wird der Katalysator aus Sicherheitsgründen umgehend mit dem Substrat überschichtet. Die Standard Reaktionsbedingungen für diese Reaktion können Tabelle 21 entnommen werden.

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen RANEY

Reaktionsbedingungen	RANEY
Probenmenge [g]	50
Katalysatormenge [g]	1,5
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	90
Enddruck [bar]	150
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	350
Reaktionsdauer [h]	5

4.2.2.2 Modellsubstrat Isomerisierung mit Katalysator (Pulver, ISO_C)

Bei der Isomerisierung unter Einsatz eines gebrauchsfertigen pulverförmigen Katalysators, wird der Reaktor zunächst mit der gewünschten Menge Katalysator beladen und dieser anschließend mit dem Modellsubstrat überschichtet. Bei einer Umsetzung mit pulverförmigem Katalysator darf keine kontinuierliche Probennahme durchgeführt werden, da sonst eine irreversible Zerstörung der Fritte droht. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den von Alexander Studentschnig [65] bereits optimierten Screening-Bedingungen (Tabelle 22).

Tabelle 22: Reaktionsbedingungen ISO_C

Reaktionsbedingungen	ISO_C
Probenmenge [g]	30
Katalysatormenge [g]	0,75
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	30
Enddruck [bar]	60
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	360
Reaktionsdauer [h]	3

4.2.2.3 Modellsubstrat Isomerisierung mit Katalysator (Pellet, ISO_P)

Bei der Isomerisierung unter Einsatz eines pelletierten Katalysators wird der Reaktor wie gewohnt zunächst mit dem Katalysator beladen, und dieser anschließend mit dem Modellsubstrat überschichtet. Aufgrund der geringeren aktiven Oberfläche des pelletierten Katalysators, und der damit verbundenen geringeren Menge des oberflächlich verfügbaren Metallkatalysators, wird der pelletierte Katalysator im Vergleich zu einem pulverförmigen Katalysator überdosiert (Tabelle 23).

Tabelle 23: Reaktionsbedingungen ISO_P

Reaktionsbedingungen	ISO_P
Probenmenge [g]	30
Katalysatormenge [g]	5,0
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	30
Enddruck [bar]	60
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	360
Reaktionsdauer [h]	3

4.2.2.4 1-Schritt Hydrierung und Isomerisierung mit Katalysator (Raney-Nickel, RANEY2)

Da in diesem Fall Hydrierung und Isomerisierung bei gleichbleibender Reaktionszeit katalysiert werden sollen, werden Katalysatormenge und Reaktionsparameter ausgehend von den Reaktionsbedingungen RANEY1 angepasst (Tabelle 24).

Tabelle 24: Reaktionsbedingungen RANEY2

Reaktionsbedingungen	RANEY2
Probenmenge [g]	30
Katalysatormenge [g]	1,5
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	100
Enddruck [bar]	180
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	420
Reaktionsdauer [h]	3

4.2.2.5 1-Schritt Hydrierung und Isomerisierung mit Katalysator (Pellet, 1STEP_P)

Bei einer 1-stufigen Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktion unter Einsatz eines pelletierten Katalysators wird der Reaktor zunächst mit dem Katalysator beladen und dieser anschließend mit dem Substrat überschichtet. Aufgrund der geringeren aktiven Oberfläche des Katalysators, und der damit verbundenen geringeren Menge des oberflächlich verfügbaren Metallkatalysators, und der Tatsache, dass Hydrierung und Isomerisierung katalysiert werden sollen, wird der Katalysator sehr stark überdosiert (Tabelle 25).

Tabelle 25: Reaktionsbedingungen 1STEP_P

Reaktionsbedingungen	1STEP_P
Probenmenge [g]	30
Katalysatormenge [g]	7,5
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	100
Enddruck [bar]	180
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	420
Reaktionsdauer [h]	3

4.2.2.6 1-Schritt Hydrierung und Isomerisierung, kontinuierlich mit Katalysator (Pellet, KONT)

Bei einer 1-stufigen Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktion, unter Einsatz eines pelletierten Katalysators in Verbindung mit einer kontinuierlicher Probenahme, ist der mit den Probenahmen verbundene Schwund von Substrat und Druckabfall zu beachten. Um dies auszugleichen ist es nötig, das Probenvolumen zu anzupassen (Mindestfüllstand des Reaktors: 30 ml). Da mit einem hohen Volumen an reinem Substrat das ideale H₂:Substrat Verhältnis von 15,5:1 nicht mehr erreicht werden könnte, muss die Probe mit Lösungsmittel verdünnt werden. Hierbei ist auch die Druckzunahme durch erhöhtes Probenvolumen zu beachten, das bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen im Schnitt 170-210 bar nicht überschreiten sollte. Mit abnehmender Menge an Substrat wird auch die Menge an Katalysator reduziert. Es wurden eine Reihe von Temperatur-Druck Tests mit verschiedenen Substrat-Lösungsmittel Mischungen durchgeführt und schließlich folgende Reaktionsparameter ermittelt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Reaktionsbedingungen KONT

Reaktionsbedingungen	KONT
Probenmenge [g]	11
Lösungsmittelmenge [ml]	140
Katalysatormenge [g]	3,0
H ₂ Druck [bar]	65
Enddruck [bar]	170-210*
Rührung [rpm]	300
Reaktionstemperatur [°C]	420
Reaktionsdauer [h]	3

*Abnehmend mit Probenahme

4.3 Katalysator Herstellung

4.3.1 Trägermaterial – Pellet Herstellung

Erste Prototypen wurden im kleinen Maßstab händisch hergestellt. Dazu wurde das Trägermaterial mit Wasser, ohne Zusatz von Bindemittel, vermengt, bis sich eine plastische Masse gebildet hat. Diese wurde händisch in kleine Sphären (Ø 1-1,5 cm) geformt, getrocknet und gesintert (siehe Temperaturprogramme). Um die Oberfläche zu erhöhen, und die geringeren Maße bei mechanisch hergestellten Pellets (Ø 3 mm) zu simulieren, wurden die Sphären anschließend mittels Diamant-Mörser zerkleinert, gesiebt und weiterverarbeitet. Diese Pellets werden in der Arbeit als Granulat klassifiziert.

Das als Pellet klassifizierte Trägermaterial entspringt einer Kooperation mit Imerys (ZIAT IMERYS), und wurde nach Absprache mit einem Anteil von 0,9% Polyvinylacetat als Bindemittel gefertigt, um optimale und konstante Produkteigenschaften zu gewährleisten. Da sich Polyvinylacetat während des Sinterprozesses zersetzt, hat es keinen Einfluss auf die Reaktion und dient lediglich der Erleichterung der Produktion. Das so erhaltene Trägermaterial wird in dieser Arbeit als Pellet klassifiziert.

4.3.1.1 Trägermaterial – Pellet Sintern

Durch die Rührung im Reaktor muss der pelletierte Katalysator über eine minimale Festigkeit verfügen, um Abrieb während der Reaktion zu minimieren. Dieser Abrieb führt sonst, neben einem Schwund von Katalysator (mit negativen Auswirkungen auf die Recycling Eigenschaften) dazu, dass bei der kontinuierlichen Probenahme die Fritte irreversibel verlegt werden kann. Dabei gilt es zu beachten, dass die Sintertemperatur dem Material angepasst wird.

Zu hohe, oder langanhaltende Sinter Temperatur führt zu hoher Festigkeit, kann das Porenvolumen des Trägers allerdings drastisch reduzieren und den Träger damit unbrauchbar machen. Zu niedrige Temperaturen erhalten zwar das Porenvolumen, führen aber zu unzureichender Festigkeit. In den Realversuchen hat sich das Temperaturprogramm 1 (Abbildung 30) (Tabelle 27) bei 1150°C als ideal für den Einsatz im Hochdruck-Autoklaven erwiesen. Das Sintern mittels Temperaturprogramm wurde durch die Kooperation mit dem Institut für Geologie der Universität Graz und der ICTM der TU Graz ermöglicht.

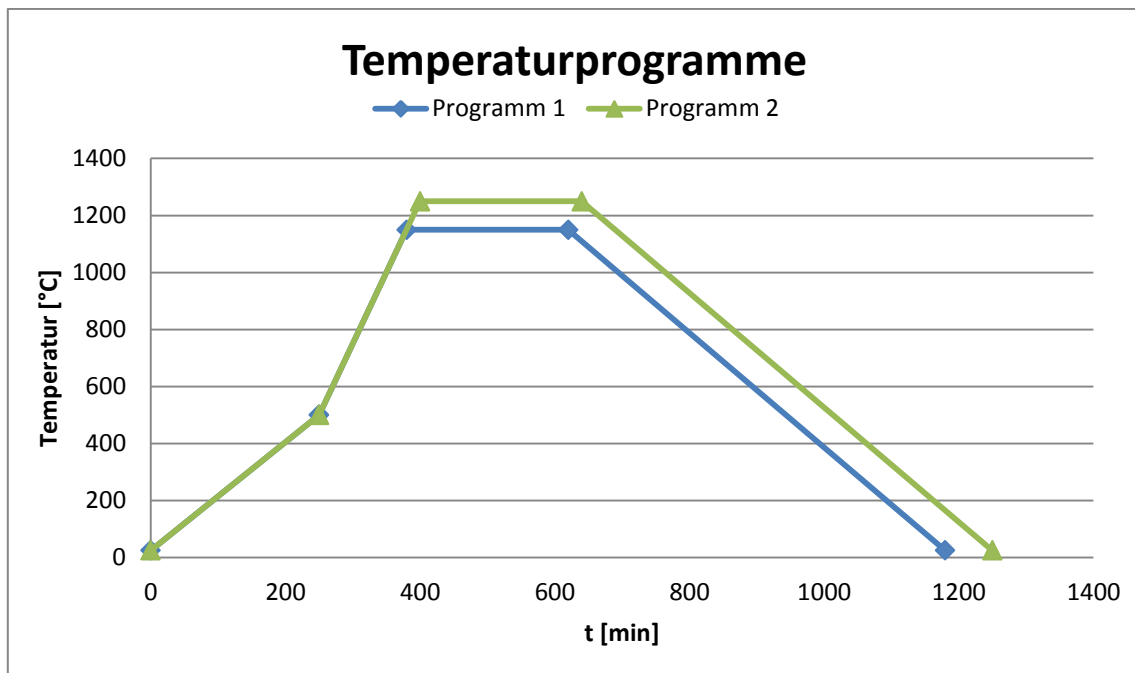


Abbildung 30: Temperaturprogramme - Sintern

Tabelle 27: Temperaturprogramm - Sintern

Programm	1	2
t_0 [min]	0	0
Start	25°C	25°C
t_1 [min]	250	250
T_1 [°C]	500	500
t_2 [min]	130	150
T_2 [°C]	1150	1250
t_3 [min]	240	250
T_3 [°C]	1150	1250
t_4 [min]	560	610
T_4 [°C]	25	25

Das Porenvolumen des gesinterten Materials kann Tabelle 28 entnommen werden. Es wurde gravimetrisch ermittelt nachdem die, bei 105°C getrockneten, wasserfreien Katalysator Pellets mit Wasser getränkt wurden. Hierbei kamen zwei Methoden zum Einsatz, zum einen wurde Vakuum eingesetzt, um das Porenvolumen vollständig zu sättigen, zum anderen wurde mit Temperatur (Kochen der Pellets in Wasser) gearbeitet. Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen überein. Aufgrund der höheren Aktivität wurden alle eingesetzten Pellets aus PS450HP hergestellt, da die Aktivität einem erhöhten Porenvolumen vorzuziehen war.

Tabelle 28: Porenvolumen (Gesintertes Katalysator)

Bezeichnung	Trägermaterial	Porenvolumen 1150°C [ml/100 g]
Pellet_PS450	PS450	42,28
C_Pellet	PS450HP	38,42

4.3.2 Beladen des Katalysators

Beim Beladen eines Katalysators kann generell zwischen zwei Methoden unterschieden werden, der Methode der überschüssigen Feuchtigkeit (Excessive Wetness Impregnation, EWI) und der, der einsetzenden Feuchtigkeit (Incipient Wetness Impregnation, IWI)

4.3.2.1 Beladen eines pulverförmiger Katalysators (EWI)

Beim Beladen pulverförmiger Katalysatoren wurde die Methode der überschüssigen Feuchtigkeit angewendet. Dazu wird das entsprechende Metallsalz in einem Überschuss von Wasser gelöst, der Träger zugegeben und das so entstandene Gemisch anschließend abgedeckt für ca. 1 h bei 90°C erhitzt, ehe der Deckel entfernt und die Feuchtigkeit bis zur oberflächlichen Trockenheit verdampft wird. Das so entstandene Katalysatorgemisch wird über Nacht (12-14 Stunden) im Trockenschrank bei 105°C gelagert und danach für 6 Stunden bei 400°C im Muffelofen kalziniert. Im Fall von Verklumpung wird der Katalysator mittels Mörser homogenisiert/gepulvert. Die verwendeten Metallsalze und genauen Mengen für Beladung, bemessen an 100 g Trägermaterial, können Tabelle 29 und Tabelle 30 entnommen werden. Die Menge an Wasser zur Herstellung sollte dabei stets so gewählt werden, dass sich das Salz optimal darin löst, überschüssiges Wasser wird ohnehin später wieder abgedampft und erhöht lediglich die Präparationszeit.

Tabelle 29: Metallsalze EWI

Salz	Trivialname	Formel	Löslichkeit [bei 25°C]
1	Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	940 [g/l]
2	Ammonium-heptamolybdat-Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	430 [g/l]

Tabelle 30: Katalysatorherstellung EWI

Beladung	Ni [m%]	Mo [m%]	Salz 1 [g]	Salz 2 [g]
Ni	5	-	24,78	-
NiMo 0,1	5	5	24,78	9,20
NiMo 0,2	5	7,5	24,78	13,80
NiMo 0,3	5	11,5	24,78	21,16
NiMo 0,4	5	20	24,78	36,81
NiMo 0,5	5	45	24,78	82,81
NiMo	11	19	54,51	34,96
NiMo_Ni	11	-	54,51	-
NiMo_Mo	-	19	-	34,96

4.3.2.2 Beladen eines pelletierten Katalysators (IWI)

Beim Beladen eines pelletierten Katalysators wird die Methode der einsetzenden Feuchtigkeit eingesetzt. Das bedeutet, dass dem Trägermaterial nur so viel wässriges Imprägnier-Gemisch zugesetzt wird, dass keine überstehende Flüssigkeit entsteht und das Porenvolumen des Trägers vollständig gesättigt ist. Dazu wird das Katalysatorsalz in der ermittelten Menge an Wasser gelöst und gegebenenfalls unter Erwärmen vollständig gelöst (es gilt auch das Eigenvolumen der Metallsalze einzukalkulieren das Tabelle 34 entnommen werden kann), ehe es mit dem Trägermaterial vermengt wird, um dieses unter Anlegen von Vakuum zu imprägnieren. Anschließend wird der Katalysator über Nacht (12-14 Stunden) im Trockenschrank bei 105°C gelagert und danach für 7 Stunden bei 400°C im Muffelofen kalziniert (die verlängerte Kalzinier-Dauer ergibt sich durch die kompaktere Form des Katalysators im Vergleich zu Pulver). Das bedeutet, dass das Beladen im Falle höherer Metallkonzentrationen schrittweise erfolgen muss, da selbst unter Erwärmen nur eine begrenzte Menge Metallsalz im Porenvolumen gelöst werden kann. Das Porenvolumen der hergestellten Pellets kann Tabelle 31 entnommen werden.

Tabelle 31: Pelletmaterial Porenvolumen

Bezeichnung	Pelletmaterial	Porenvolumen 1150°C
Pellet_PS450	PS450	42,28 [ml/100 g]
C_Pellet	PS450HP	38,42 [ml/100 g]
ZSM5	ZSM5	34,83 [ml/100 g]

Im Fall der pelletierten Katalysatoren musste Nickelnitrat aufgrund der zu geringen Löslichkeit durch Nickelchlorid ersetzt werden. Dieses ist zwar toxischer und geringfügig teurer, weist allerdings eine deutlich bessere Löslichkeit in Wasser auf und reduziert die nötigen Schritte zur Herstellung eines beladenen pelletierten Katalysators (Tabelle 32).

Tabelle 32: Metallsalze IWI

Salz	Trivialname	Formel	Löslichkeit [g/l bei 25°C]	Volumen Lsg. [ml/g]
2	Ammonium-heptamolybdat-Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	430	0,267*
3	Nickel(II)-chlorid-Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	2540	0,506*

* Das Eigenvolumen der Metallsalze in Lösung wurde experimentell volumetrisch ermittelt und entspricht dem Durchschnittswert von 4 Lösungen

Die eingesetzten Mengen an Metallsalz zur Herstellung der Katalysatoren können Tabelle 33 entnommen werden. Die Menge an Wasser zur Herstellung wird dabei mittels Eigenvolumen der Salze und maximaler Löslichkeit bei der Herstellungstemperatur ermittelt, und darf das Porenvolumen des Trägermaterials nicht überschreiten.

Tabelle 33: Katalysatorherstellung IWI

Beladung	Ni [m%]	Mo [m%]	Salz 2 [g]	Salz 3 [g]
NiMo	11	19	34,96	44,55

Nach dem Kalzinieren wird der pelletierte Katalysator händisch gesiebt, um nur oberflächlich haftendes Metallsalz und Verunreinigungen zu entfernen, die ansonsten mit in den Reaktor eingeschleppt werden würden, wo es trotz Einsatz des pelletierten Katalysators zu einer Verlegung der Fritte kommen könnte.

4.3.2.3 Pt Beladung

Für die Herstellung eines mit Platin beladenen Katalysators wird Hexachloroplatinsäure Hexahydrat Lösung (8%) und Trägermaterial unter Zugabe von einem Überschuss an Wasser vermengt und zunächst ca. 1 h zugedeckt bei 90°C erhitzt. Anschließend wird der Deckel entfernt, und die Lösung unter Rührung bis zur oberflächlichen Trockenheit eingedampft. Das so entstandene Katalysatorpulver wurde über Nacht (12-14 Stunden) im Trockenschrank bei 105°C gelagert und danach für 6 Stunden bei 400°C im Muffelofen kalziniert. Da dieser platinhaltige Katalysator verhältnismäßig teuer und daher unattraktiv für das Durchführen dieser Arbeit war, wurde nur ein Referenz-Katalysator mit dieser Methode hergestellt (Tabelle 34).

Tabelle 34: Pt Referenzkatalysator

Beladung	Pt [m%]	H ₂ PtCl ₆ ×6 H ₂ O [g]
Pt	2	5,31

4.3.3 Recycling

Beim Recycling wurde der Katalysator zunächst im Rahmen der Produktaufarbeitung gewaschen und gereinigt, ehe zwischen zwei Recyclingmethoden unterschieden wird: Dem Recycling durch einfache Trocknung (R1) und dem aufwendigeren Recycling durch Kalzinierung (R2) deren Parameter Tabelle 35 entnommen werden können.

Tabelle 35: Recyclingmethoden R1 und R2

Recyclingmethode	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Dauer [h]
R1	Diethylether	105	12-14
R2	Diethylether	400	4

4.4 Screenings

Die Screenings wurden aufbauend durchgeführt und dabei schrittweise neue Trägermaterialien, Beladungen und Parameter untersucht. Aufbauend auf den Resultaten der Vorversuche wurden die Folgeversuche immer wieder neu ausgerichtet.

4.4.1 Screening Modellsubstrat

Ehe mit pelletierten Katalysatoren an Realproben Versuche durchgeführt wurden, erfolgte eine Reihe von Screenings mittels Modellsubstrat (od90), um Trägermaterial und Beladung, ohne Einfluss von Verunreinigungen oder inhomogener Zusammensetzung, klassifizieren zu können.

4.4.1.1 Modellsubstrat-Nickel-Katalysator

Für das Screening der Trägermaterialien hinsichtlich ihrer Isomerisierungseigenschaften wird eine einstufige Isomerisierungsreaktionen durchgeführt. Dazu wurde für jedes Trägermaterial ein 5% Nickel Pulver-Katalysator hergestellt und od90 als Substrat eingesetzt. Anschließend wird das Produkt mittels GC-MS klassifiziert und auf seine Zusammensetzung untersucht (Tabelle 36).

Tabelle 36: Screening Nickel-Katalysator

Screening Nickel-Katalysator		
Substrat	Od90 (3.2.1)	
Analytik	A_MOD (4.1.1)	
Maske	M3 (4.1.1)	
Reaktion	ISO_C (4.2.2.2)	
Veränderte Parameter	Trägermaterial (3.2.6)	
Versuch	Träger	Beladung
1.1	C1	Ni
1.2	C2	Ni
1.3	C3	Ni
1.4	C4	Ni
1.5	C5	Ni
1.6	C6	Ni
1.7	C7	Ni

4.4.1.2 Modellsubstrat – Trägermaterial Blanks

Ausgehend des Screenings der Nickel-Katalysatoren wird ein Screening unter gleichbleibenden Bedingungen für das reine Trägermaterial der 3 vielversprechendsten Katalysatoren durchgeführt, um den Einfluss der Nickel-Beladung und den Blank-Effekt des Trägermaterials zu bestimmen (Tabelle 37).

Tabelle 37: Screening Trägermaterial

Screening Trägermaterial		
Substrat	Od90 (3.2.1)	
Analytik	A_MOD (4.1.1)	
Maske	M4 (4.1.1)	
Reaktion	ISO_C (4.2.2.2)	
Veränderte Parameter	Trägermaterial (3.2.6)	
Versuch	Beladung	Beladung
2.1	C1	-
2.2	C2	-
2.3	C6	-

4.4.1.3 Modellsubstrat – Reaktionszeit

Es wird ein Katalysator, in diesem Fall C2_Ni, ausgewählt, anhand dessen die optimale Reaktionszeit ermittelt werden sollte (Tabelle 38).

Tabelle 38: Screening Reaktionszeit

Screening Reaktionszeit			
Substrat	Od90 (3.2.1)		
Analytik	A_MOD (4.1.1)		
Maske	M3 (4.1.1)		
Reaktion	ISO_C (4.2.2.2)		
Veränderte Parameter	Reaktionszeit		
Versuch	Trägermaterial	Beladung	Reaktionszeit [h]
3.1	C2	Ni	1
3.2	C2	Ni	3
3.3	C2	Ni	5

4.4.1.4 Modellsubstrat – Nickel-Molybdän-Katalysator

Es werden 2 Trägermaterialien ausgewählt und die entsprechenden Nickel-Molybdän beladenen Pulver-Katalysatoren hergestellt und getestet. Der Katalysator C6_NiMo wird zudem nicht nur als Gemisch getestet, sondern auch jeweils in Nickel- und Molybdän-Reinform hergestellt, um den Einfluss der Kombination dieser beiden Metalle zu veranschaulichen (Tabelle 39).

Tabelle 39: Screening Nickel-Molybdän-Katalysator

Screening Nickel-Molybdän-Katalysator		
Substrat	Od90 (3.2.1)	
Analytik	A_MOD (4.1.1)	
Maske	M3 (4.1.1)	
Reaktion	ISO_C (4.2.2.2)	
Veränderte Parameter	Trägermaterial (3.2.6), Beladung (4.3.2.1)	
Versuch	Trägermaterial	Beladung
4.1	C2	NiMo
4.2	C6	NiMo
4.3	C6	NiMo_Ni
4.4	C6	NiMo_Mo

4.4.1.5 Modellsubstrat – Nickel-Molybdän-Katalysator Zusammensetzung

Aufgrund einer Publikation [66] und der daraus resultierenden Annahme, dass das Verhältnis von Nickel und Molybdän großen Einfluss auf die katalysierte Reaktion hat, werden Nickel-Molybdän Katalysatoren mit unterschiedlichem $\frac{Ni}{(Ni+Mo)}$ Verhältnis hergestellt, beziehungsweise getestet, um den Einfluss des Verhältnisses zu veranschaulichen und Optimierungspotential aufzuzeigen (Tabelle 40) [67].

Tabelle 40: Screening Nickel-Molybdän-Verhältnis

Screening Nickel-Molybdän Verhältnis		
Substrat	Od90 (3.2.1)	
Analytik	A_MOD (4.1.1)	
Maske	M3 (4.1.1)	
Reaktion	ISO_C (4.2.2.2)	
Veränderte Parameter	Beladung (4.3.2.1)	
Versuch	Trägermaterial	Beladung
5.1	C6	NiMo_0,1
5.2	C6	NiMo_0,2
5.3	C6	NiMo_0,3
5.4	C6	NiMo_0,4
5.5	C6	NiMo_0,5

4.4.2 Screening Pellets

Nachdem, bedingt durch die Screenings mit Modellsubstrat, ein Trägermaterial ausgewählt wurde, werden die entsprechenden Pellets hergestellt (Imerys), anschließend werden diese auf ihre Eigenschaften und optimalen Reaktionsbedingungen, zunächst am Modellsubstrat (od99) und anschließend an Realproben, getestet.

4.4.2.1 Pelletierter Katalysator – Screening Granulat

Für den Einfluss der Sintertemperatur auf die Katalysatoreigenschaften werden händisch Pellets hergestellt, bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert und anschließend auf ihre Isomerisierungseigenschaften getestet (Tabelle 41).

Tabelle 41: Screening Granulat

Screening Granulat			
Substrat		Od99 (3.2.1)	
Analytik		A_MOD (4.1.1)	
Maske		M3 (4.1.1)	
Reaktion		ISO_P (4.2.2.3)	
Veränderte Parameter		Sintertemperatur (4.3.1.1)	
Versuch	Trägermaterial	Beladung	Sintertemperatur [°C]
6.1	C6_Granulat	Ni	1150
6.2	C6_Granulat	Ni	1250

4.4.2.2 Pelletierter Katalysator – Screening Modells substrat und Recycling

Die erste Versuchsreihe mit pelletiertem Katalysator wird mit od99 als Substrat durchgeführt, wobei anschließend auch Recyclingschritte durchgeführt werden. Als Recyclingmethode wird der erneute Sintervorgang gewählt, dies dient dazu die Belastbarkeit, Nachsinterverhalten und Stabilität der Katalysatorpellets zu testen (Tabelle 42).

Tabelle 42: Screening Modells substrat + Recycling (Pellet)

Screening Modells substrat + Recycling (Pellet)			
Substrat		Od99 (3.2.1)	
Analytik		A_MOD (4.1.1)	
Maske		M3 (4.1.1)	
Reaktion		ISO_P (4.2.2.3)	
Veränderte Parameter		Recycling (4.3.3)	
Durchführung	Trägermaterial	Beladung	Recycling
7.1	C_Pellet	NiMo	R2
7.2	C_Pellet	NiMo	R2
7.3	C_Pellet	NiMo	-

4.4.2.3 Pelletierter Katalysator – Temperatureinfluss

Dieses Screening wird erstmalig am Realsubstrat durchgeführt und diente bereits zur Optimierung der Reaktionsparameter. Ziel des Screenings ist es, den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Produkt zu ermitteln (Tabelle 43).

Tabelle 43: Screening Temperatureinfluss Tallow

Screening Temperatureinfluss Tallow			
Substrat		TALLOW (3.2.5.1)	
Analytik		A_MOD (4.1.1)	
Maske		M2 (4.1.1)	
Reaktion		1STEP_P (4.2.2.5)	
Veränderte Parameter		Reaktionstemperatur	
Versuch	Trägermaterial	Beladung	Reaktionstemp. [°C]
8.1	C_Pellet	NiMo	360
8.2	C_Pellet	NiMo	400
8.3	C_Pellet	NiMo	410
8.4	C_Pellet	NiMo	420
8.5	C_Pellet	NiMo	430

4.4.2.4 Pelletierter Katalysator – Screening Mehrfachbestimmung Rindertalg

Für die vielversprechendsten Reaktionsparameter wurde eine Mehrfachbestimmung durchgeführt und so ein Mittelwert gebildet. Dieser setzt sich aus allen, während dieser Arbeit durchgeführten, Reaktionen mit diesen Reaktionsbedingungen zusammen (Tabelle 44).

Tabelle 44: Screening Mehrfachbestimmung Tallow

Screening Mehrfachbestimmung Tallow			
Substrat		TALLOW (3.2.5.1)	
Analytik		A_MOD, A_REAL (4.1.1)	
Maske		M1, M2 (4.1.1)	
Reaktion		1STEP_P (4.2.2.5)	
Veränderte Parameter		-	
Versuch	Trägermaterial	Beladung	
9.1-9.4	C_Pellet	NiMo	

4.4.2.5 Pelletierter Katalysator – Substrat Screening

Nachdem die Umsetzung von Rindertalg erstmalig erfolgreich durchgeführt wurde, wird anderes Real-Substrat auf seine Eignung als Ausgangsrohstoff getestet. Dazu wird das Substrat bei den optimalen Reaktionsbedingungen für Rindertalg umgesetzt und mit den entsprechenden Produkten verglichen (Tabelle 45).

Tabelle 45: Screening Substrat

Screening Substrat			
Substrat		TALLOEL (3.2.5.2), Rizinus (3.2.1)	
Analytik		A_REAL (4.1.1)	
Maske		M1 (4.1.1)	
Reaktion		1STEP_P (4.2.2.5)	
Veränderte Parameter		Substrat (3.2.1)	
Versuch	Katalysator	Beladung	Substrat
10.1	C_Pellet	NiMo	Rizinusöl
10.2	C_Pellet	NiMo	Tallöl
10.3	C_Pellet	NiMo	Tallöl

4.4.2.6 Pelletierter Katalysator – Screening Katalysatormenge Rindertalg

Da der pelletierte Katalysator aufgrund der deutlich verringerten Oberfläche und der daraus resultierenden stark verringerten katalytischen Wirkung stark überdosiert werden muss, wird ein Screening mit Variierung der Katalysatormenge durchgeführt. Ziel ist es die Mindestmenge an Katalysator für eine optimale Umsetzung experimentell zu ermitteln (Tabelle 46).

Tabelle 46: Screening Katalysatormenge Tallow

Screening Katalysatormenge Tallow			
Substrat		TALLOW (3.2.5.1)	
Analytik		A_REAL (4.1.1)	
Maske		M1 (4.1.1)	
Reaktion		1STEP_P (4.2.2.5)	
Veränderte Parameter		Katalysatormenge	
Versuch	Katalysator	Beladung	Katalysatormenge [g]
11.1	C_Pellet	NiMo	7,5
11.2	C_Pellet	NiMo	5
11.3	C_Pellet	NiMo	3,75

4.4.2.7 Pelletierter Katalysator – Screening Recycling

Im Rahmen dieses Screenings wird der Katalysator auf seine Wiederverwendbarkeit bzw. Recycling-Eigenschaften untersucht. Dazu wird er nach jeder Umsetzung bis zu 3 mal mit Diethylether gewaschen, und im Trockenschrank bei 105°C über Nacht (12-14 Stunden) getrocknet, ehe er in der Folgereaktion wieder eingesetzt wird. Nach 4 Zyklen mit R1 Recycling wird zudem ein R2 Recycling durchgeführt, um zu bestimmen, ob ein vollständiges Ausglühen zu einer Verbesserung der Katalysator-Eigenschaften nach wiederholtem Gebrauch führen kann (Tabelle 47).

Tabelle 47: Screening Recycling

Screening Recycling			
Substrat		TALLOW (3.2.5.1)	
Analytik		A_REAL (4.1.1)	
Maske		M1 (4.1.1)	
Reaktion		1STEP_P (4.2.2.5)	
Veränderte Parameter		Kontinuierliche Probennahme (4.2.1.1)	
Versuch	Katalysator	Beladung	Recycling
12.1	C_Pellet	NiMo	R1
12.2	C_Pellet	NiMo	R1
12.3	C_Pellet	NiMo	R1
12.4	C_Pellet	NiMo	R2
12.5	C_Pellet	NiMo	-

4.4.2.8 Pelletierter Katalysator – Kontinuierliche Messung

Nachdem die optimalen Parameter bestimmt wurden, wurden mit einem zeitlich kontinuierlichen Probenahme-Intervall von einer Stunde, Messung durchgeführt, um einen Überblick über den Reaktionsverlauf zu erhalten und auch für die Realsubstrate die optimale Reaktionszeit bestimmen zu können (Tabelle 48).

Tabelle 48: Screening Kontinuierlich

Screening Kontinuierlich			
Substrat	TALLOW (3.2.5.1)		
Analytik	A_REAL (4.1.1)		
Maske	M1 (4.1.1)		
Reaktion	KONT (4.2.2.6)		
Veränderte Parameter	Recycling (4.3.3)		
TALLOW			
Probe	Katalysator	Beladung	Zeit ab Start [h]
13.1	C_Pellet	NiMo	0
13.2	C_Pellet	NiMo	1
13.3	C_Pellet	NiMo	2
13.4	C_Pellet	NiMo	3
13.5	C_Pellet	NiMo	4
13.6	C_Pellet	NiMo	5
TALLOEL			
Probe	Katalysator	Beladung	Zeit ab Start [h]
14.1	C_Pellet	NiMo	0
14.2	C_Pellet	NiMo	1
14.3	C_Pellet	NiMo	2
14.4	C_Pellet	NiMo	3
14.5	C_Pellet	NiMo	4
14.6	C_Pellet	NiMo	5

4.4.2.9 Pelletierter Katalysator – Screening andere Katalysatoren

Als letztes durchgeführtes Screening dieser Arbeit wurde das Realsubstrat (Rindertalg) mit anderen Katalysatoren umgesetzt, um Vergleichswerte zu schaffen. Als Katalysatoren werden ein auf ZSM5 Pellets basierender Nickel-Molybdän Katalysator und reines Raney-Nickel eingesetzt. Die vergleichsweise geringe eingesetzte Menge von Raney-Nickel im Vergleich zu pelletiertem Katalysator beruht auf der hohen Konzentration von aktiver Metallbeladung von Raney-Nickel (100%) im Vergleich zu pelletiertem Katalysator (30%) (Tabelle 49).

Tabelle 49: Screening alternative Katalysatoren

Screening alternative Katalysatoren				
Substrat		TALLOW (3.2.5.1)		
Analytik		A-REAL (4.1.1)		
Maske		M1, M2 (4.1.1)		
Reaktion		(4.2.2.1), (4.2.2.4), (4.2.2.5)		
Veränderte Parameter		Katalysator, Reaktionstemperatur, H ₂ Druck		
Raney-Nickel				
Versuch	Katalysator	H ₂ Druck [bar]	Katalysatormenge [g]	Reaktionstemp. [°C]
14.1	Raney-Nickel	90	1,5	360
14.2	Raney-Nickel	100	1,5	420
ZSM5_NiMo Pellets				
Versuch	Trägermaterial	Beladung	Katalysatormenge [g]	Reaktionstemp. [°C]
14.3	ZSM5	NiMo	7,5	400
14.4	ZSM5	NiMo	7,5	420

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Analyse - Modellsubstrat

5.1.1 Octadecan (90%, od90)

n-Octadecan (90%, tech.) ist das reguläre Modellsubstrat für diese Arbeit. und die genaue Zusammensetzung kann Abbildung 31 und Tabelle 50 entnommen werden. Der bereits vorliegende Isomerisierungsgrad von knapp 25% wird bei allen späteren Berechnungen einkalkuliert. Die beiden verwendeten Abfüllungen weisen die identische Zusammensetzung auf, daher wird im Rahmen dieser Arbeit nicht zwischen Charge1 und Charge2 unterschieden.

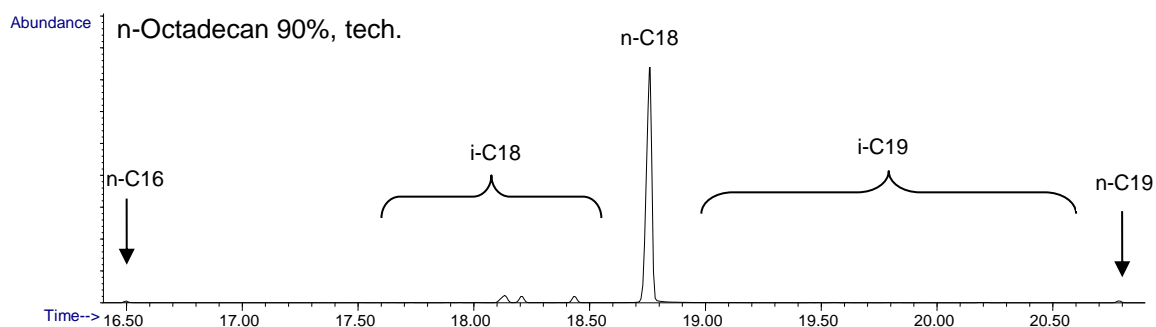


Abbildung 31: GC-Spektrum n-Octadecan 90%, tech.

Tabelle 50: Zusammensetzung n-Octadecan 90%, tech.

Zusammensetzung od90	
Bestandteil	Anteil [%]
n-C16	0,51
i-C18	8,70
n-C18	88,68
i-C19	1,40
n-C19	0,71

5.1.2 Octadecan (99%, od99)

Octadecan (99%) wurde erst im späteren Verlauf der Arbeit verfügbar und aus diesem Grund erst im späteren Verlauf der Versuchsdurchführungen eingesetzt. Die genaue Zusammensetzung ist Abbildung 32 und Tabelle 51 zu entnehmen.

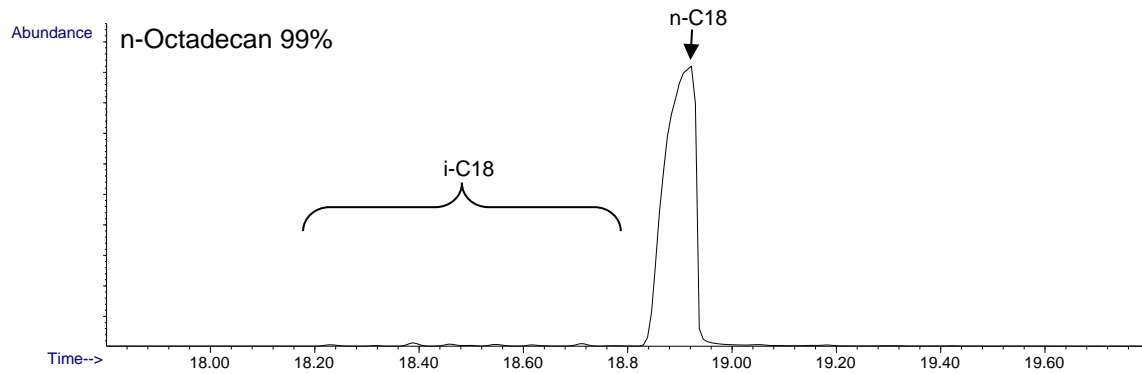


Abbildung 32: GC-Spektrum n-Octadecan 99%

Tabelle 51: Zusammensetzung n-Octadecan 99%

Zusammensetzung od99	
Bestandteil	Anteil [%]
n-C16	0,10
i-C18	1,98
n-C18	97,44
i-C19	0,48

5.2 Screenings - Pulverförmiger Katalysator

5.2.1 Screening 1: Modellsubstrat Octadecan – 5% Nickel-Katalysator

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.1.1 durchgeführt und ausgewertet. Ziel des Screenings ist es alle verfügbaren Trägermaterialien in Form eines pulverförmigen, mit 5% Nickel beladenen Katalysators an einem Modellsubstrat (n-Octadecan, 90%) hinsichtlich seiner Isomerisierungseigenschaften zu testen. Dazu wird mit den entsprechend hergestellten Katalysatoren, unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen, Od90 (Octadecan, 90% tech.) umgesetzt und anschließend werden der Isomerisierungsgrad (Σ Iso), der Crackinganteil (Σ Crack) und die Ausbeute der Produkte bestimmt. Die Reinheit des Substrats und der bereits vorliegende Isomerisierungsgrad werden für die Auswertung berücksichtigt (Σ Iso_kor beziehungsweise Σ Crack_kor).

5.2.1.1 Daten – Screening 1

Tabelle 52: Durchführungsparameter - Screening 1

Durchführungsparameter – Screening 1				
Probenmenge [g]	30			
Substrat	n-Octadecan (90%)			
Katalysatormenge [g]	0,75			
H2 Druck Aufschlag [bar]	30			
Reaktionstemperatur [°C]	360			
Reaktionsdauer [h]	3			
Versuchsbeschreibung – Screening 1				
Versuch	Träger	pH-Wert	Schüttdichte [g/l]	Beladung [m/m]
1.1	Tonsil 112FF	2,0-4,0	380	5% Ni
1.2	Tonsil 210FF	2,2-4,8	550	5% Ni
1.3	Tonsil 212FF	3,3	533	5% Ni
1.4	Kaolin Suprex	4,0-5,5	-	5% Ni
1.5	Kaolin PS 450	4,8	235	5% Ni
1.6	Kaolin PS 450 HP	4,4	147	5% Ni
1.7	Kaolin Hydrite-RSA	-	-	5% Ni

Tabelle 53: Daten – Screening 1

Parameter		4.4.1.1 Modellsubstrat Nickel-Katalysator						
Versuch		1.1 ^{db}	1.2 ^{db}	1.3	1.4	1.5	1.6 ^{db}	1.7
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,36	2,09	1,17	0,66	0,36	0,35	0,23	0,56
C8	3,95	1,03	1,26	0,97	1,17	0,97	0,90	1,48
i-C9	4,94	2,21	1,63	0,74	0,39	0,34	0,59	0,53
C9	5,93	1,27	1,55	1,35	1,73	1,50	1,39	2,06
i-C10	6,91	1,96	2,04	0,84	0,61	0,56	0,75	0,51
C10	7,87	1,49	1,70	1,66	2,24	1,89	1,74	2,59
i-C11	8,75	1,77	2,33	0,99	0,87	0,74	1,01	0,73
C11	9,63	1,59	1,71	1,80	2,45	2,13	1,92	2,80
i-C12	10,44	1,73	2,49	1,13	0,97	0,96	1,22	0,86
C12	11,25	1,73	1,69	1,93	2,69	2,40	2,09	3,07
i-C13	11,99	1,72	2,62	1,36	1,23	1,36	1,53	1,13
C13	12,73	1,70	1,60	1,95	2,73	2,61	2,19	3,15
i-C14	13,42	1,52	2,45	1,37	1,24	1,81	1,90	1,15
C14	14,12	1,75	1,59	2,06	2,96	3,08	2,51	3,33
i-C15	14,76	1,09	1,88	1,23	1,24	2,57	2,64	1,18
C15	15,41	1,81	1,44	2,04	3,24	3,86	3,10	3,63
i-C16	16,02	0,97	2,16	1,35	1,32	4,24	5,01	1,34
C16	16,62	1,70	1,55	2,08	3,04	5,33	4,47	3,24
i-C17	17,20	5,40	13,96	9,39	4,61	9,75	13,98	5,76
C17	17,77	0,78	2,03	1,73	2,01	7,83	7,12	2,58
i-C18	18,31	18,15	28,55	27,27	17,34	22,13	25,11	18,56
C18	19,00	43,61	20,24	33,52	42,19	21,45	17,15	36,91
i-C19	19,54	0,86	0,86	0,77	0,95	0,73	0,49	0,78
C19	19,91	0,12	0,11	0,11	0,18	0,21	0,15	0,15
i-C20	20,41	0,81	0,99	0,89	1,10	0,80	0,50	0,88
C20	20,91	1,16	0,43	0,81	1,15	0,42	0,31	1,04
Σ Iso		13,03	35,87	20,75	4,97	19,09	27,71	6,73
Σ Crack		32,39	45,91	33,72	34,17	51,36	53,38	38,77
Σ Iso_kor		40,28	63,12	48,00	32,22	46,34	54,96	33,98
Σ Crack_kor		35,30	48,82	36,63	37,08	54,27	56,29	41,68
Ausbeute		78,33	80,34	85,16	86,94	78,20	77,45	86,35
Cloud Point [°C]		-	9*	-	-	-	9*	-

^{db} Doppelbestimmung wurde durchgeführt und Ergebnisse gemittelt

* Cloud Point nur für die besten Ergebnisse der Reihe ermittelt

5.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion - Screening 1

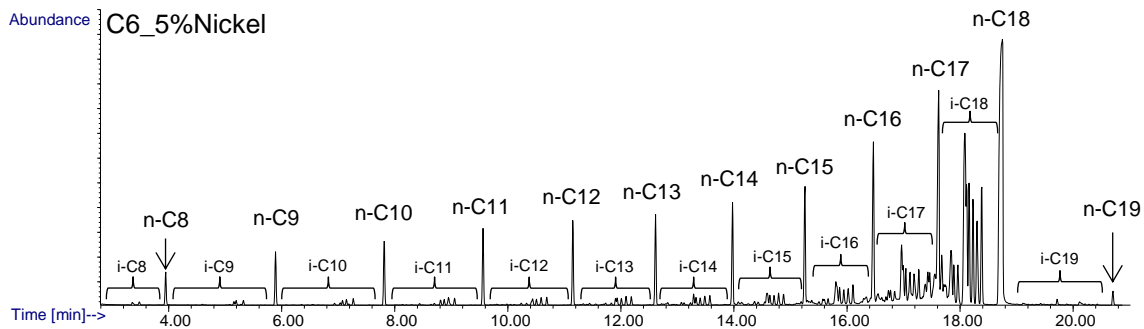


Abbildung 33: Beispiel GC-Chromatogramm von Od90-Iso (C6_Ni)

Screening 1 zeigt, dass pH-Wert, Schüttdichte und Zusammensetzung nicht in direktem Zusammenhang mit der Eignung als Katalysator-Träger stehen. Während sich vermeintlich ähnliche Trägermaterialien in ihrer Eignung erheblich unterscheiden (beispielsweise Isomerisierungsgrad C1 (30,18%) und C2 (51,35%)), weisen die zwei Trägermaterialien C2 (51,35%) und C6 (44,86%), trotz Abweichungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, das beste Isomerisierungsverhalten des Screenings auf (Abbildung 34). Auch die Untersuchung der Kälteeigenschaften der beiden Proben zeigt einen identen Cloud Point von +9°C.

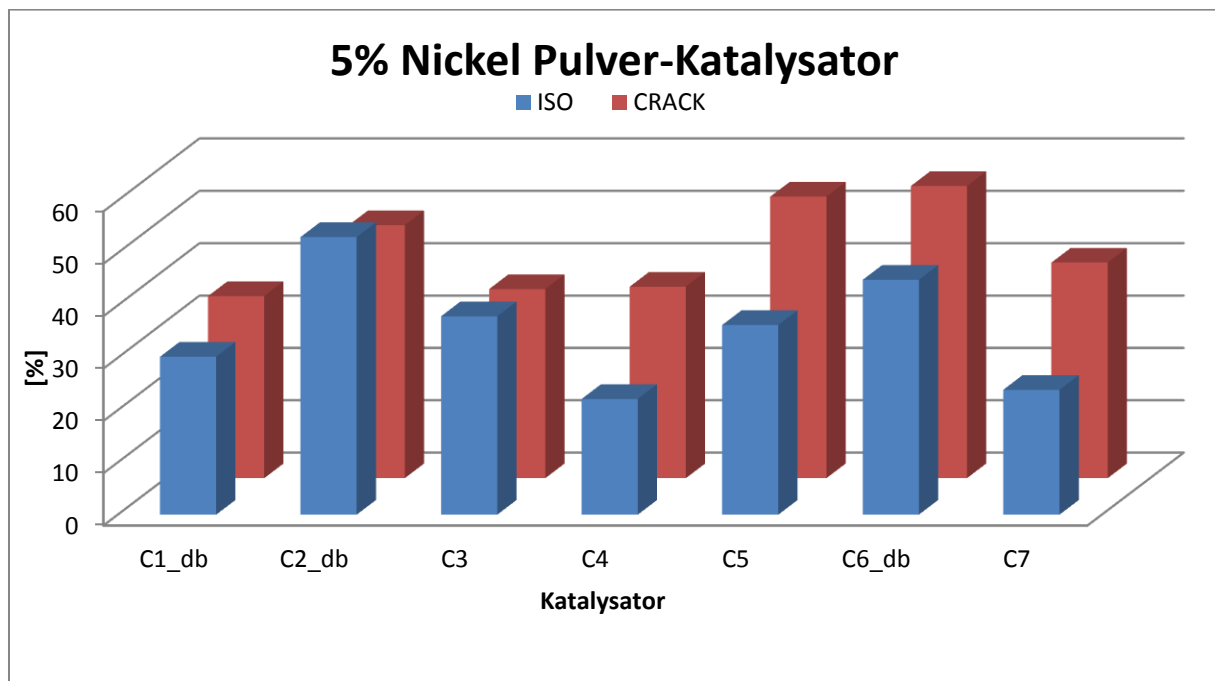


Abbildung 34: C1-C7 Iso/Crack Vergleich

Im Gegensatz dazu ist Trägermaterial C4 mit einem Isomerisierungsgrad von 22,12% das mit Abstand schlechteste getestete Trägermaterial. Anhand dieser Ergebnisse, werden die katalytischen Eigenschaften von C2 und C6 in den Folgeversuchen genauer untersucht, während C1 als Vergleichsträger, mit Ergebnissen im Mittelfeld, herangezogen wird.

5.2.2 Screening 2: Modellsubstrat - Trägermaterial und Reaktor Blanks

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.1.2 durchgeführt und ausgewertet. Zweck des Screenings ist es Trägermaterial- und Reaktor-Blanks für jene Katalysatoren zu untersuchen, die in Screening 1 gute Resultate geliefert haben. Dazu wird das unbehandelte Trägermaterial als Katalysator eingesetzt und auch rein thermisch umgesetztes Od90 (ohne Zugabe von Katalysator) zum Vergleich herangezogen. Diese Versuchsreihe ermöglicht es, den Einfluss der Metall-Imprägnierung auf das Trägermaterial zu bestimmen.

5.2.2.1 Daten – Screening 2

Tabelle 54: Durchführungsparameter - Screening 2

Durchführungsparameter – Screening 2		
Probenmenge [g]	30	
Substrat	n-Octadecan (90%)	
Katalysatormenge [g]	0,75	
H2 Druck Aufschlag [bar]	30	
Reaktionstemperatur [°C]	360	
Reaktionsdauer [h]	3	
Versuchsbeschreibung – Screening 2		
Versuch	Träger	Beladung [m/m]
2.0	Blank	-
2.1	Tonsil 112FF	-
2.2	Tonsil 210FF	-
2.3	Kaolin PS 450 HP	-

Tabelle 55: Daten - Screening 2

Screening Parameter		4.4.1.2 Modellsubstrat – Trägermaterial Blanks			
Versuch		2.0	2.1	2.2	2.3
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,49	n.n	0,48	0,46	0,09
C8	3,96	1,76	1,30	1,08	1,46
i-C9	4,94	n.n	0,86	1,19	1,30
C9	5,93	2,93	1,71	1,39	1,80
i-C10	6,91	1,45	2,48	2,37	2,62
C10	7,87	3,51	2,01	1,63	2,04
i-C11	8,75	1,65	2,57	2,50	2,32
C11	9,63	3,93	2,30	1,88	2,20
i-C12	10,44	1,61	2,76	2,61	2,11
C12	11,25	4,15	2,58	2,11	2,42
i-C13	11,99	1,80	2,81	2,75	1,99
C13	12,73	4,22	2,57	2,19	2,47
i-C14	13,41	1,80	2,77	2,86	1,82
C14	14,12	4,61	2,79	2,46	2,67
i-C15	14,76	1,67	2,51	2,77	1,54
C15	15,41	4,75	3,00	2,80	2,93
i-C16	16,02	1,48	2,03	2,62	1,24
C16	16,62	3,43	2,02	1,97	2,05
i-C17	17,20	1,25	1,80	2,52	2,32
C17	17,77	1,10	0,44	0,71	0,46
i-C18	18,31	10,70	12,90	12,52	15,11
C18	19,00	38,59	41,30	36,56	42,70
i-C19	19,54	1,55	0,97	1,38	0,94
C19	19,91	0,63	0,17	0,20	0,16
i-C20	20,41	1,81	1,32	6,85	1,23
C20	20,91	1,74	1,54	1,63	2,03
Σ Iso		26,76	36,26	43,39	34,62
Σ Crack		47,09	41,79	40,86	37,84
Σ Iso_kor		16,66	26,16	33,29	24,52
Σ Crack_kor		46,58	41,28	40,35	37,33
Ausbeute		76,32	80,46	78,79	59,77*
Cloud Point [°C]		-	-	>20**	>20**

* Verluste beim Abfüllen der Probe aus dem Reaktionsgefäß

** Cloud Point nur für die besten Ergebnisse der Reihe ermittelt

5.2.2.2 Ergebnisse und Diskussion - Screening 2

Screening 2 zeigt, dass während C2 zwar, wie zu erwarten, mit einem Isomerisierungsgrad von 33,29% weiterhin den Bestwert liefert, C6 mit lediglich 24,52% hinter Trägermaterial C1 mit 26,16% zurückfällt (Abbildung 35). Diese Ergebnisse lassen drauf schließen, dass Katalysatoren mit 5% Nickel Beladung nicht direkt mit dem Trägermaterial vergleichbar sind. Wäre ein direkter Zusammenhang gegeben, müsste die Reihenfolge aus Screening 1 hinsichtlich der Isomerisierungseigenschaften durch die Nickel Beladung erhalten bleiben.

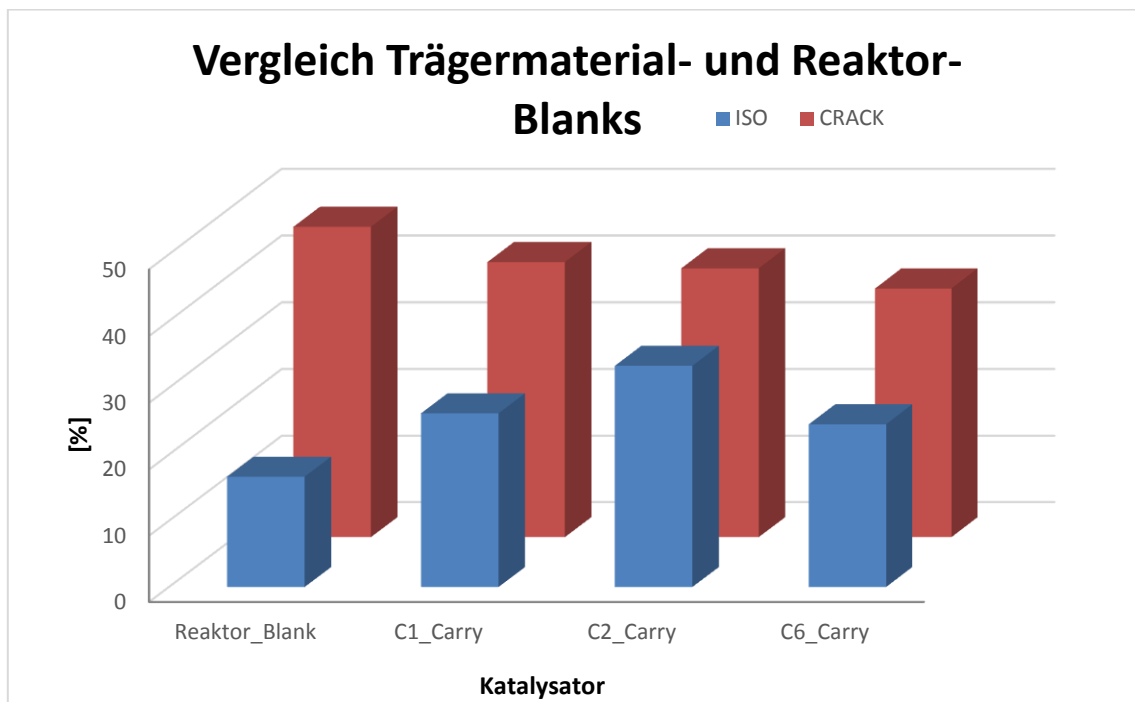


Abbildung 35: Vergleich Trägermaterial- und Reaktor-Blanks

Der direkte Vergleich zeigt also, dass nicht alle Katalysatoren gleich auf die Metallbeladung reagieren. Besonders offensichtlich wird dies im direkten Vergleich der beladenen und unbeladenen Trägermaterialien aus Screening 1 (Tabelle 56).

Tabelle 56: Gegenüberstellung Daten C_Ni und C_Carry

Gegenüberstellung		Trägermaterial-Blank vs. Trägermaterial_Nickel				
Versuch	2.1	1.1	2.2	1.2	2.3	1.6
Katalysator	C1_Carry	C1_5%Ni	C2_Carry	C2_5%Ni	C6_Carry	C6_5%Ni
	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Σ Iso_kor	26,16	30,18	33,29	53,02	24,52	44,86
Σ Crack_kor	41,28	34,79	40,35	48,31	37,33	55,78
Ausbeute	80,46	78,33	78,79	80,34	59,77	77,45
Cloud Point [°C]	-	-	>20*	9*	>20*	9*

* Cloud Point nur für die besten Ergebnisse der Reihe ermittelt

Anhand dieser Daten wird klar ersichtlich, dass Trägermaterial C2 und C6 durch die Beladung mit Nickel die signifikantesten Verbesserungen aufweisen. So gelingt es den Isomerisierungsgrad im Schnitt um knapp 20% durch die Beladung mit Nickel zu steigern. C1 ist mit einer Verbesserung von lediglich 4% durch die Nickelbeladung weit abgeschlagen und wird für weitere Screenings aus diesem Grund verworfen.

Zudem weist das unbehandelte Trägermaterial, speziell für C6_Carry (-17,68%), eine geringere Ausbeute auf. Ein Blick auf Abbildung 36 zeigt, dass das mit reinem Trägermaterial umgesetzte Produkt, einen höheren Anteil an kurzkettigen Crackingprodukten aufweist, was darauf schließen lässt, dass die Bildung leichtflüchtiger Produkte und deren Verlust bei Belüftung des Reaktors zu verminderter Ausbeute führt.

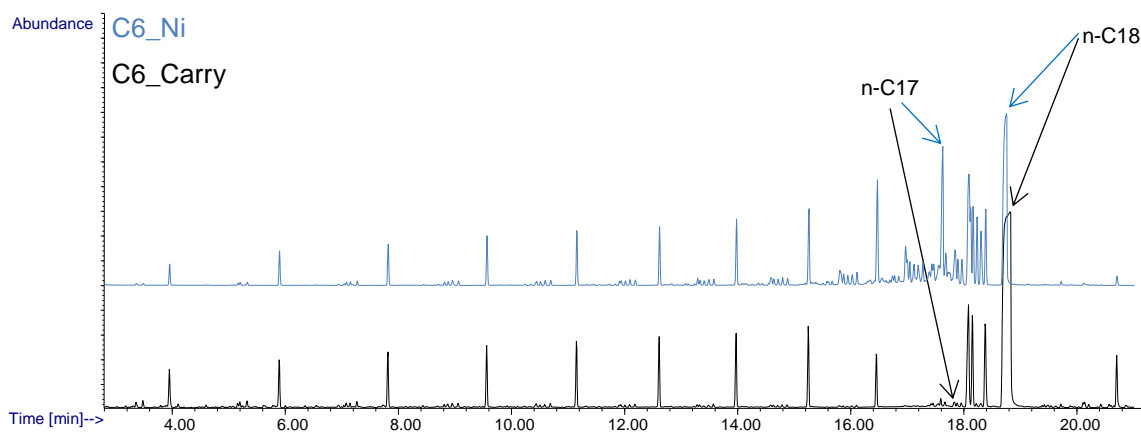


Abbildung 36: GC/MS-Chromatogramme Vergleich C6_Ni/C6_Carry

5.2.3 Screening 3: Modellsubstrat - Reaktionszeit

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.1.3 durchgeführt und ausgewertet. Nach ersten erfolgreichen Umsetzungen wird die Reaktionszeit variiert, um die bisherige Standard-Reaktionsdauer von 3 Stunden auf die Eignung für weitere Screenings zu untersuchen. Hierzu wird mit C2_Ni, der Katalysator mit dem bisher größten Isomerisierungspotential aus Screening 1 eingesetzt, und die Produkte unterschiedlicher Reaktionszeiten (1, 3 und 5 Stunden) werden untersucht.

5.2.3.1 Daten – Screening 3

Tabelle 57: Durchführungsparameter - Screening 3

Durchführungsparameter – Screening 3			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	n-Octadecan (90%)		
Katalysatormenge [g]	0,75		
H2 Druck Aufschlag [bar]	30		
Reaktionstemperatur [°C]	360		
Versuchsbeschreibung – Screening 3			
Versuch	Träger	Beladung [m/m]	Dauer [h]
3.1	Tonsil 210FF	5% Ni	1
3.2	Tonsil 210FF	5% Ni	3
3.3	Tonsil 210FF	5% Ni	5

Tabelle 58: Daten - Screening 3

Screening Parameter		4.4.1.3 Modellsubstrat - Reaktionszeit		
Versuch		3.1 ^{1b}	3.2	3.3
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,36	1,07	1,15	1,10
C8	3,95	1,31	0,85	0,99
i-C9	4,94	1,62	1,49	1,50
C9	5,93	1,66	1,03	1,17
i-C10	6,91	2,10	1,82	1,88
C10	7,87	1,86	1,14	1,28
i-C11	8,75	2,45	2,09	2,23
C11	9,63	1,89	1,17	1,31
i-C12	10,44	2,68	2,28	2,54
C12	11,25	1,88	1,19	1,29
i-C13	11,99	2,86	2,44	2,77
C13	12,73	1,82	1,14	1,27
i-C14	13,42	2,74	2,22	2,70
C14	14,12	1,81	1,11	1,26
i-C15	14,76	2,20	1,50	2,14
C15	15,41	1,67	0,92	1,11
i-C16	16,02	2,48	1,85	2,92
C16	16,62	1,72	1,19	1,36
i-C17	17,20	14,39	15,40	19,56
C17	17,76	2,44	1,74	2,23
i-C18	18,29	28,26	30,64	30,59
C18	19,01	16,86	23,19	14,55
i-C19	19,54	0,81	0,86	0,82
C19	19,91	0,11	0,10	0,10
i-C20	20,41	0,91	1,04	1,06
C20	20,91	0,39	0,45	0,29
ΣIso		64,58	64,78	71,80
ΣCrack		52,66	43,73	52,59
ΣIso_kor		54,48	54,68	61,70
ΣCrack_kor		52,15	43,22	52,08
Ausbeute		61,83	80,34	62,00

^{1b} Dreifachbestimmung wurde durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt

5.2.3.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 3

Die Untersuchung der Reaktionszeit zeigt, dass eine Reaktionsdauer von 3 h dem tatsächlichen Optimum entspricht. Eine zu lange Umsetzung führt neben dem erwünschten, höheren Isomerisierungsgrad (61,70%), im Gegenzug auch zu erhöhten Verlusten (38,00%), vermutlich bedingt durch vermehrt auftretende Cracking-Reaktionen (Abbildung 37). Bemerkenswert ist die Tatsache, dass eine Reaktionszeit von einer Stunde auch zu signifikant erhöhten Verlusten (37,17%) und höheren Anteilen an Cracking-Produkten führt, was darauf schließen lässt, dass im Laufe der Umsetzung mit zunehmender Reaktionsdauer auch katalytische Reforming-Prozesse stattfinden. Dies würde bedeuten, dass im Laufe der Reaktion kurzkettige Alkane (Crackingprodukte) wieder in verzweigte Alkane konvertiert werden (Isomerisierungsprodukt).

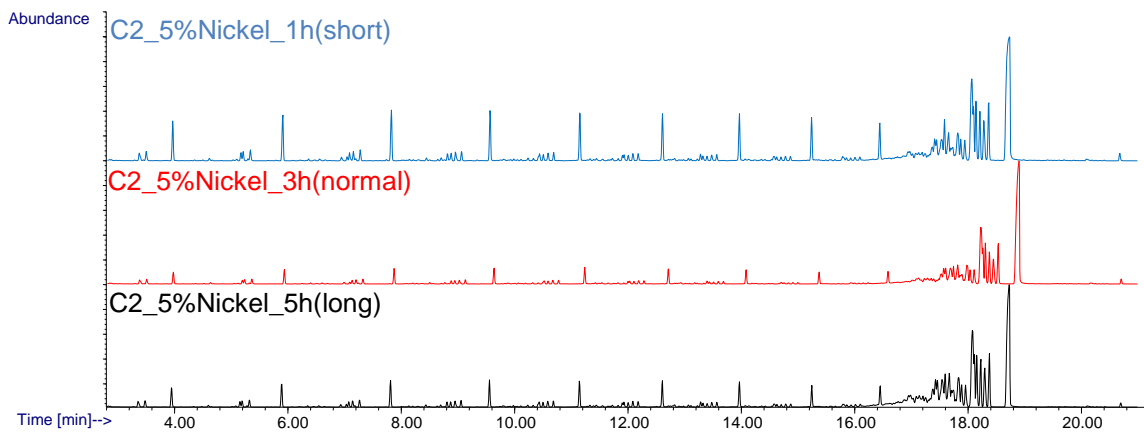


Abbildung 37: GC/MS-Chromatogramme Vergleich 1-5 h

Aus diesem Grund erscheinen Reaktionszeiten von 1 und 5 Stunden als ungeeignet, 3 Stunden bilden den optimale Kompromiss zwischen Isomerisierung, Cracking und Reforming, und dienen daher weiterhin als Standardzeit für alle weiteren Screenings.

5.2.4 Screening 4: Modellsubstrat - NiMo Katalysator und Bestandteile

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.1.4 durchgeführt und ausgewertet. Da geplant ist spätere Versuche am Real-Substrat mit Nickel-Molybdän Katalysatoren durchzuführen, werden die geeigneten Katalysatoren aus Screening 1 und 2 nun modifiziert und mit abweichender Beladung eingesetzt. Zusätzlich soll beobachtet werden, welchen Anteil die einzelnen Komponenten (Nickel 11%wt und Molybdän 19%wt) auf die Isomerisierung haben, und wie groß der Einfluss ihrer Kombination ist.

5.2.4.1 Daten – Screening 4

Tabelle 59: Durchführungsparameter - Screening 4

Durchführungsparameter – Screening 4		
Probenmenge [g]	30	
Substrat	n-Octadecan (90%)	
Katalysatormenge [g]	0,75	
H2 Druck Aufschlag [bar]	30	
Reaktionstemperatur [°C]	360	
Reaktionsdauer [h]	3	
Versuchsbeschreibung – Screening 4		
Versuch	Träger	Beladung [m/m]
4.1	Tonsil 210FF	11% Ni, 19% Mo
4.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo
4.3	Kaolin PS 450 HP	11% Ni
4.4	Kaolin PS 450 HP	19% Mo

Tabelle 60: Daten – Screening 4

Screening Parameter		4.4.1.4 Modellsubstrat – Nickel-Molybdän-Katalysator			
Versuch		4.1 ^{db}	4.3	4.4	4.2 ^{db}
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,36	1,79	0,49	0,13	0,83
C8	3,95	0,99	1,55	0,70	0,77
i-C9	4,94	2,09	0,65	1,08	1,20
C9	5,93	1,20	1,76	1,26	1,02
i-C10	6,91	2,13	0,70	1,74	1,46
C10	7,87	1,36	1,90	1,61	1,20
i-C11	8,75	2,24	0,72	1,77	1,87
C11	9,63	1,41	1,97	1,77	1,29
i-C12	10,44	2,35	0,83	1,84	2,30
C12	11,25	1,47	2,20	1,93	1,34
i-C13	11,99	2,44	1,15	1,97	2,71
C13	12,73	1,44	2,48	1,96	1,33
i-C14	13,42	2,21	1,46	1,98	2,85
C14	14,12	1,45	3,04	2,18	1,37
i-C15	14,76	1,52	1,98	1,61	2,76
C15	15,41	1,28	3,82	2,39	1,36
i-C16	16,02	1,68	3,30	1,59	4,74
C16	16,62	1,45	5,00	2,14	1,90
i-C17	17,20	13,64	9,02	5,75	20,28
C17	17,76	1,55	7,03	0,89	3,52
i-C18	18,29	28,77	21,19	18,70	30,21
C18	19,01	23,43	25,20	41,38	12,13
i-C19	19,54	0,70	0,85	0,98	1,05
C19	19,91	0,09	0,24	0,14	0,04
i-C20	20,41	0,77	0,77	0,94	0,26
C20	20,91	0,56	0,72	1,59	0,15
Σ Iso		62,33	43,09	40,07	72,51
Σ Crack		45,68	51,03	36,28	56,09
Σ Iso_kor		52,23	32,99	29,97	62,41
Σ Crack_kor		45,17	50,52	35,77	55,58
Ausbeute		71,31	54,81	59,85	70,04
Cloud Point [°C]		11,5 ^{db}	12,0	>20,0	1,5 ^{db}

^{db} Doppelbestimmung wurde durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt

5.2.4.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 4

In Kombination mit Nickel und Molybdän weist der C6 basierte Katalysator mit 62,41% Isomerisierung deutlich bessere Ergebnisse auf, als der C2 basierte Katalysator mit 52,23%. Auch die Kälteeigenschaften von C6 (CP 1,5°C) sind denen von C2 (11,5°C) überlegen. Wie bereits Screening 2 vermuten lässt, profitiert der Träger C6 damit offensichtlich deutlich mehr von Metallbeladungen, als ein vergleichbarer C2 Katalysator (Abbildung 38).

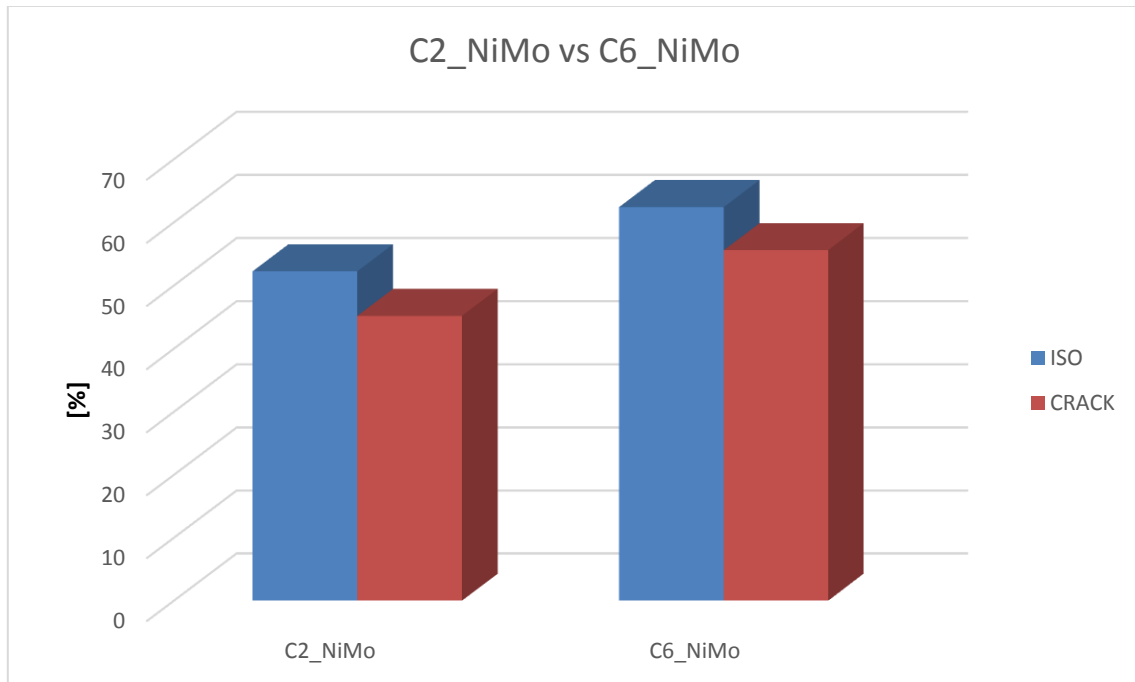


Abbildung 38: Vergleich C2_NiMo und C6_NiMo

Auch die Zusammensetzung von Nickel und Molybdän hat einen großen Einfluss auf die Ergebnisse, denn selbst kombiniert kommen die Ergebnisse des reinen Nickel- und Molybdän-Katalysators (32,99% und 29,97% im Vergleich zu 62,41%) nur auf vergleichbare Werte des kombinierten Katalysators (Abbildung 39)

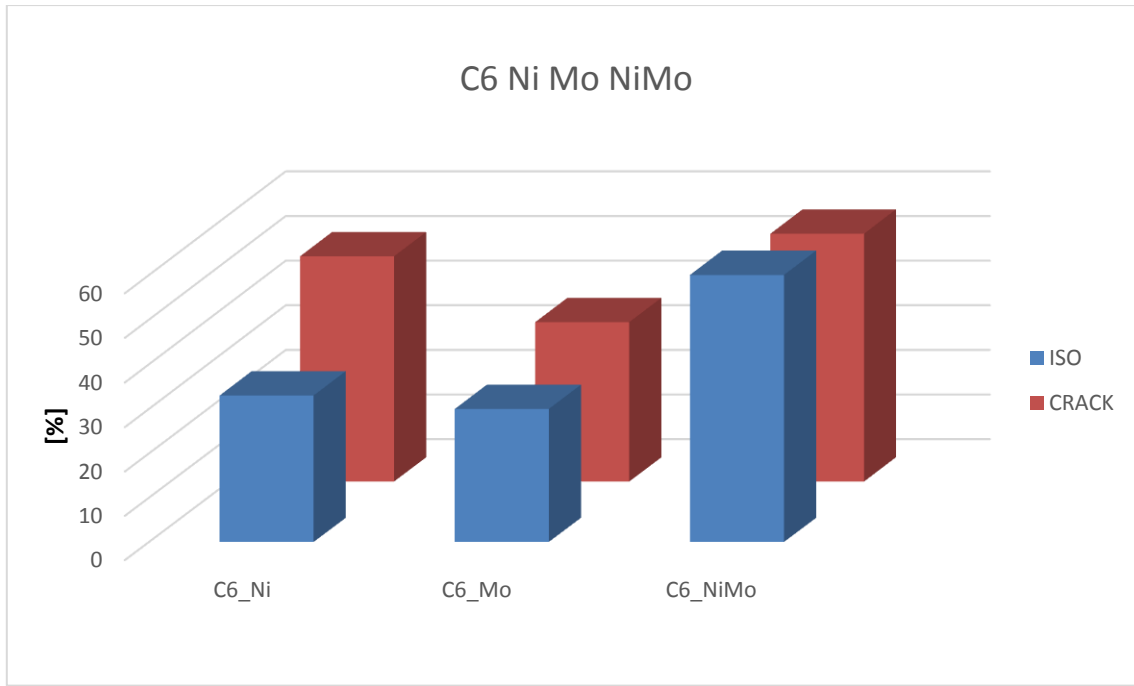


Abbildung 39: Vergleich C6_NiMo mit Bestandteilen

Dass der kombinierte Einsatz von Nickel und Molybdän zu deutlich besseren Ausbeuten (mindestens 10%) führt, als der Einsatz eines rein mit Nickel oder Molybdän imprägnierten Katalysators, kann mit dem Cracking-Verhalten erklärt werden. In Abbildung 40 ist klar ersichtlich, dass vor allem der mit Nickel imprägnierte Katalysator die Bildung kurzkettiger Crackingprodukte fördert, was auch der Grund für die schlechteste Ausbeute im Vergleich sein dürfte (54,81% im Vergleich zu 70,04%).

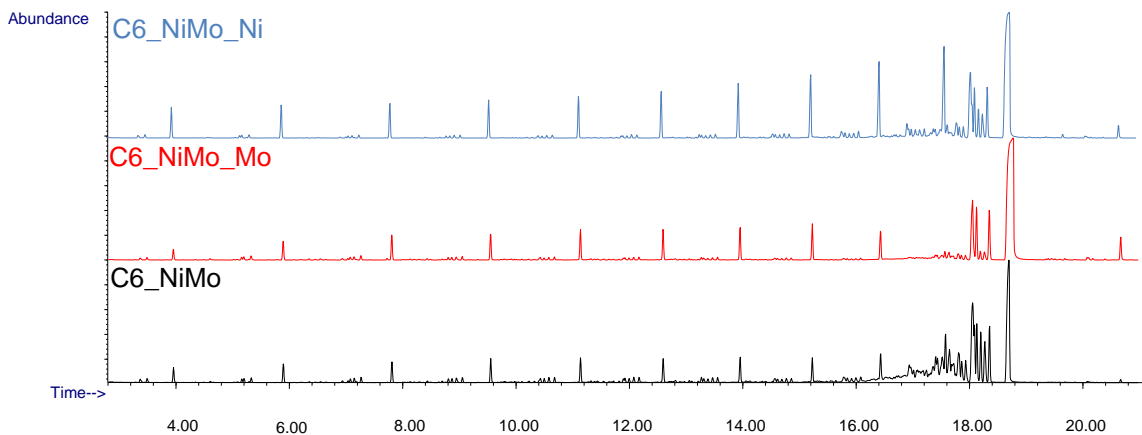


Abbildung 40: GC/MS-Chromatogramme von C6_NiMo/_Ni/_Mo

5.2.5 Screening 5: Modellsubstrat - NiMo Katalysator

Zusammensetzung

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.1.5 durchgeführt und ausgewertet. Nachdem Screening 4 klar gezeigt hat, dass Katalysatoren, die mit Nickel und Molybdän imprägniert wurden, zu bevorzugen sind, wurde das Verhältnis der beiden Metalle zueinander untersucht. Eine Publikation [66] ließ vermuten, dass die Eigenschaften des Metallkatalysators über einen Verhältnis-Bereich hin annähernd konstant verbleiben, und so wurde der Nickel-Molybdän-Katalysator auf Einsparungspotential hinsichtlich der Metallbeladung untersucht.

5.2.5.1 Daten - Screening 5

Tabelle 61: Durchführungsparameter - Screening 5

Durchführungsparameter – Screening 5		
Probenmenge [g]	30	
Substrat	n-Octadecan (90%)	
Katalysatormenge [g]	0,75	
H2 Druck Aufschlag [bar]	30	
Reaktionstemperatur [°C]	360	
Reaktionsdauer [h]	3	
Versuchsbeschreibung – Screening 5		
Versuch	Träger	Verhältnis Beladung $\frac{Ni}{Ni+Mo}$ [m/m]
5.0	Kaolin PS 450 HP	Kein Katalysator
5.1	Kaolin PS 450 HP	0,1
5.2	Kaolin PS 450 HP	0,2
5.3	Kaolin PS 450 HP	0,3
5.4	Kaolin PS 450 HP	0,4
5.5	Kaolin PS 450 HP	0,5
5.6	Kaolin PS 450 HP	1

Tabelle 62: Daten - Screening 5

Parameter		4.4.1.5 Nickel-Molybdän-Katalysator Zusammensetzung						
Versuch		5.0	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,36	n.n	n.n	2,54	3,80	2,01	0,74	0,49
C8	3,95	1,76	2,14	1,51	2,30	2,29	2,14	1,55
i-C9	4,94	n.n	0,79	3,10	4,09	1,83	1,12	0,65
C9	5,93	2,93	3,58	1,87	2,43	2,98	3,57	1,76
i-C10	6,91	1,45	1,16	2,46	2,64	0,85	1,20	0,70
C10	7,87	3,51	4,59	2,11	2,68	3,62	4,60	1,90
i-C11	8,75	1,65	1,49	2,50	2,30	1,22	1,49	0,72
C11	9,63	3,93	4,95	2,19	2,78	3,88	4,93	1,97
i-C12	10,44	1,61	1,57	2,67	2,14	1,34	1,55	0,83
C12	11,25	4,15	5,18	2,22	2,92	4,12	5,17	2,20
i-C13	11,99	1,80	1,83	2,93	2,12	1,51	1,79	1,15
C13	12,73	4,22	5,11	2,12	2,91	4,16	5,05	2,48
i-C14	13,42	1,80	1,75	2,90	1,96	1,44	1,70	1,46
C14	14,12	4,61	5,27	2,06	2,99	4,28	5,21	3,04
i-C15	14,76	1,67	1,68	2,27	1,59	1,38	1,63	1,98
C15	15,41	4,75	5,06	1,85	2,83	4,14	4,98	3,82
i-C16	16,02	1,48	1,30	2,44	1,33	1,16	1,22	3,30
C16	16,62	3,43	3,85	1,62	2,19	3,40	3,78	5,00
i-C17	17,20	1,25	3,62	13,82	5,97	4,92	3,51	9,02
C17	17,76	1,10	1,36	1,57	0,91	1,64	1,47	7,03
i-C18	18,29	10,70	14,32	27,18	17,34	19,23	13,80	21,19
C18	19,01	38,59	27,92	15,31	28,45	27,29	28,01	25,20
i-C19	19,54	1,55	0,43	0,27	0,33	0,34	0,40	0,85
C19	19,91	0,63	0,11	0,04	0,06	0,07	0,10	0,24
i-C20	20,41	1,81	0,39	0,26	0,32	0,30	0,33	0,77
C20	20,91	1,74	0,54	0,19	0,61	0,61	0,52	0,72
Σ Iso		26,76	30,33	65,34	45,93	37,53	30,48	43,09
Σ Crack		47,09	56,29	56,75	52,89	52,15	56,85	51,03
Σ Iso_kor		16,66	20,23	55,24	35,83	27,43	20,38	32,99
Σ Crack_kor		46,58	55,78	56,24	52,38	51,64	56,34	50,52
Ausbeute		76,32	24,72	73,43	81,87	75,15	82,90	54,81
Cloud Point [°C]		-	11	5	11	11	16	-

5.2.5.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 5

Die Resultate zeigen, dass ein $\frac{Ni}{Ni+Mo}$ Verhältnis von 0,2 bis 0,3 für weitere Versuchsdurchführungen geeignet ist (Abbildung 41).

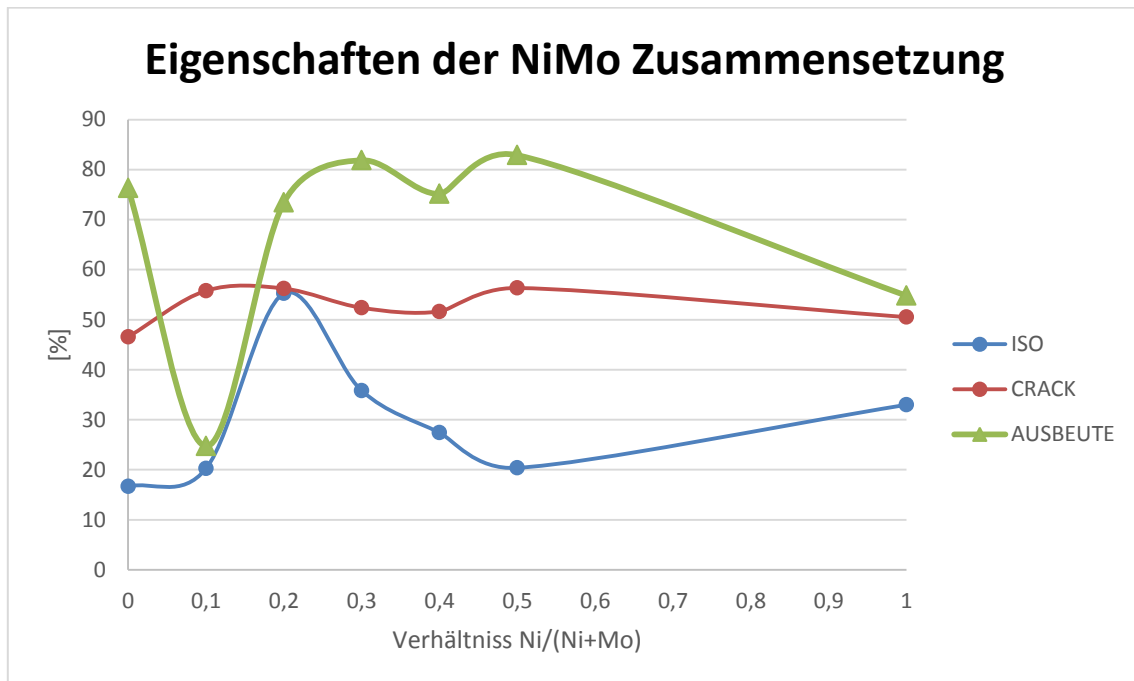


Abbildung 41: Diagramm Iso/Crack der NiMo-Zusammensetzung

Während ein Verhältnis von 0,2 den mit 55,24% höchsten Isomerisierungsgrad und mit einem CP von 5°C die besten Kälteeigenschaften aufweist, gehört es mit einem Anteil von 56,24% Crackingprodukten und einer Ausbeute von 73,43% eher zum Mittelfeld.

Das Verhältnis 0,3 weist mit 35,83% ein geringeres Isomerisierungspotential und mit einem CP von 11°C schlechtere Kälteeigenschaften auf, die Ausbeute von 81,87% und der Crackinganteil von 52,38% gehören dafür zu den besten Resultaten der Versuchsreihe (Abbildung 42).

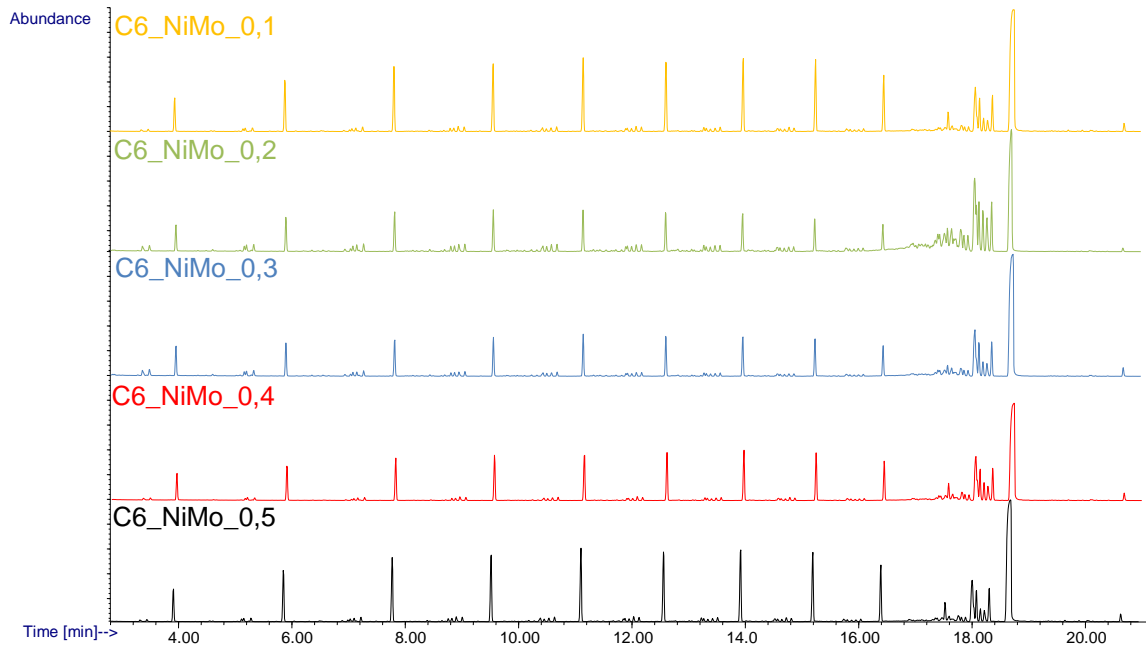


Abbildung 42: GC/MS-Chromatogramme – NiMo Zusammensetzung

Verglichen mit dem klassischen Nickel-Molybdän Verhältnis von 11:19 (entspricht einem Verhältnis von 0,36), zeigt sich aber, dass die Ergebnisse durchaus mit den Bestwerten der Verhältnisse 0,2 und 0,3 besonders in Anbetracht der Kälteeigenschaften konkurrieren können.

Tabelle 63: Daten Vergleich - Zusammenfassung NiMo Vergleiche

	C6_NiMo_0,2	C6_NiMo_0,3	C6_NiMo
Σ Iso	65,34	45,93	72,51
Σ Crack	56,75	52,89	56,09
Σ Iso_kor	55,24	35,83	62,41
Σ Crack_kor	56,24	52,38	55,58
Ausbeute	73,43	81,87	70,04
Cloud Point [°C]	5	11	1,5 ^{db}

Aus diesem Grund wird das Verhältnis 11:19 für Nickel:Molybdän Katalysatoren beibehalten, unter anderem aber auch um eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen Studien zu erreichen.

5.3 Screenings - Pelletierter Katalysator

5.3.1 Screening 6: Pelletierter Katalysator – Screening Granulat

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.1 durchgeführt und ausgewertet. In diesem Screening soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Sintertemperatur der Pellets auf die Katalysator-Eigenschaften des fertig pelletierten, gesinterten und beladenen Katalysators hat. Dazu wurde Granulat, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, hergestellt und mittels der Temperaturprogramme aus Kapitel 4.3.1.1 gesintert und anschließend beladen.

5.3.1.1 Daten – Screening 6

Tabelle 64: Durchführungsparameter - Screening 6

Durchführungsparameter – Screening 6			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	n-Octadecan (99%)		
Katalysatormenge [g]	5,0		
H2 Druck Aufschlag [bar]	30		
Reaktionstemperatur [°C]	360		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 6			
Versuch	Granulat	Beladung [m/m]	Sintertemperatur [°C]
6.1	Kaolin PS 450 HP	5% Ni	1150
6.2	Kaolin PS 450 HP	5% Ni	1250

Tabelle 65: Daten - Screening 6

Screening Parameter		4.4.2.1 Screening Granulat	
Versuch [#]		6.1	6.2
Peak	R.T	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]
i-C8	3,48	2,06	0,84
C8	3,95	5,00	5,19
i-C9	4,94	2,23	0,45
C9	5,94	4,99	5,37
i-C10	6,91	2,28	0,49
C10	7,87	5,23	5,83
i-C11	8,75	2,29	0,59
C11	9,63	5,20	5,90
i-C12	10,44	2,21	0,57
C12	11,25	5,19	6,06
i-C13	11,99	2,24	1,14
C13	12,73	4,94	5,64
i-C14	13,41	2,11	0,82
C14	14,12	4,93	6,03
i-C15	14,76	2,06	1,02
C15	15,41	4,83	5,87
i-C16	16,02	1,74	0,82
C16	16,62	3,67	5,08
i-C17	17,20	2,36	0,91
C17	17,77	2,73	4,31
i-C18	18,31	7,60	4,64
C18	18,89	20,31	28,03
i-C19	19,43	1,02	1,05
C19	19,91	0,26	0,34
i-C20	20,40	0,60	0,61
C20	20,89	0,42	0,56
i-C21	21,37	0,40	0,44
C21	21,86	0,14	0,20
i-C22	22,32	0,27	0,32
C22	22,76	0,08	0,14
i-C23	23,20	0,20	0,29
C23	23,64	0,06	0,10
i-C24	24,06	0,25	0,24
C24	24,48	0,08	0,09
i-C25	24,53	0,02	0,02
C25	24,59	n.n	0,01
Σ Iso		31,94	15,27
Σ Crack		68,28	62,93
Ausbeute		64,52	78,60

5.3.1.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 6

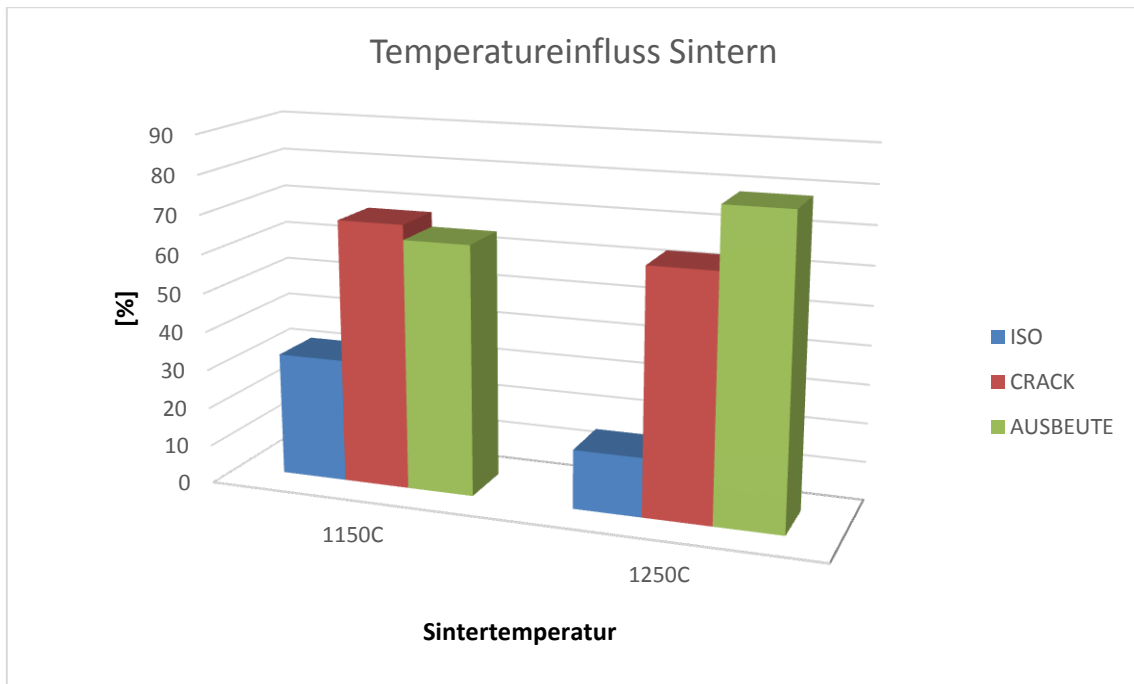


Abbildung 43: Einfluss der Sinterterperatur

Während der bei 1250°C gesinterte Katalysator eine um 14% höhere Ausbeute aufweist (78,60%), überzeugt der bei 1150°C gesinterte Katalysator hinsichtlich eines beinahe doppelt so hohen Isomerisierungsgrads von 31,94%. Grund dafür dürfte das durch die hohe Sinterterperatur verursachte Zusammensintern der Partikel, und die daraus resultierende geringere Oberfläche sein, die die katalytische Wirkung drastisch reduziert. Beweis dafür liefert ein Versuch, der anschließend mit einem feiner granulierten Katalysator durchgeführt wurde. Dabei zeigt sich, dass durch das Zerstoßen und damit das Vergrößern der aktiven Oberfläche, die Isomerisierungseigenschaften um knapp 15% verbessert werden können. Zudem können so auch die Eigenschaften hinsichtlich Ausbeute und Crackinganteil verbessert werden.

Tabelle 66: Granulat_Ni_1250°C grob und gemahlen

C6_Granulat_Ni_1250C	Grob [%]	Fein [%]
∑Iso	15,27	17,50
∑Crack	62,93	53,34
Ausbeute	78,60	82,05

Der Katalysator für die Anwendung soll in weiterer Folge mit einem typischen Pellet-Maß von 3mm Durchmesser eingesetzt werden, und weitere Zerkleinerungsschritte sind nicht vorgesehen. Darum wird im Laufe der Arbeit mit dem groben, bei 1150°C gesinterten, Katalysator gearbeitet.

5.3.2 Screening 7: Pelletierter Katalysator – Screening Modellsubstrat und Recycling

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.2 durchgeführt und ausgewertet. Ziel des Screenings ist es die Wiederverwendbarkeit und die langfristigen Katalysatoreigenschaften eines pelletierten Katalysators am Modellsubstrat Od99 zu klassifizieren. Dazu werden zwischen den wiederholten Umsetzungen des Substrats mit gleichbleibendem Katalysator, Recyclingschritte mit wiederholtem Kalzinierungsvorgang durchgeführt. Diese extremen Bedingungen sollen die Auswirkungen vom Ausglühen und Nachsintern auf den Katalysator zeigen.

5.3.2.1 Daten – Screening 7

Tabelle 67: Durchführungsparameter - Screening 7

Durchführungsparameter – Screening 7			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	n-Octadecan (99%)		
Katalysatormenge [g]	5,0		
H2 Druck Aufschlag [bar]	30		
Reaktionstemperatur [°C]	360		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 7			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Recycling T [°C]
7.1	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	400
7.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	400
7.3	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	-

Tabelle 68: Daten - Screening 7

Screening Parameter		Screening Modellsubstrat und Recycling		
Versuch		7.1	7.2	7.3
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,48	4,86	1,20	0,71
C8	3,95	1,35	1,32	1,52
i-C9	4,94	4,40	1,33	0,65
C9	5,94	1,13	1,34	1,61
i-C10	6,91	4,60	1,61	0,85
C10	7,87	1,03	1,40	1,72
i-C11	8,75	3,62	1,82	1,05
C11	9,63	0,99	1,44	1,81
i-C12	10,44	3,67	2,19	1,38
C12	11,25	0,94	1,45	1,85
i-C13	11,99	3,92	2,52	1,66
C13	12,73	0,87	1,44	1,93
i-C14	13,41	3,36	2,66	2,09
C14	14,12	0,76	1,44	2,04
i-C15	14,76	1,48	2,53	2,89
C15	15,41	0,60	1,40	2,33
i-C16	16,02	3,33	4,55	5,24
C16	16,62	0,92	1,63	2,80
i-C17	17,20	18,13	20,47	15,86
C17	17,77	1,55	2,99	4,86
i-C18	18,31	16,59	29,23	28,56
C18	18,89	19,78	13,53	15,71
i-C19	19,43	0,48	0,29	0,34
C19	19,91	0,03	0,01	0,01
i-C20	20,40	0,42	0,03	0,04
C20	20,89	0,03	n.n	n.n
i-C21	21,37	0,58	0,03	0,04
C21	21,86	0,04	0,01	0,01
i-C22	22,32	0,21	0,01	0,06
C22	22,76	0,02	0,00	0,01
i-C23	23,20	0,04	0,03	0,13
C23	23,64	0,01	0,01	0,02
i-C24	24,06	0,23	0,09	0,19
C24	24,48	n.n	0,01	0,02
i-C25	24,53	0,03	0,01	0,02
C25	24,59	n.n	0,01	0,01
ΣIso		69,94	70,58	61,76
ΣCrack		61,51	56,72	54,84
Ausbeute		64,97	81,18	83,70
Cloud Point [°C]		1	3	>5

5.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 7

Die Versuchsreihe zeigt, dass die katalytischen Eigenschaften des Katalysators durch wiederholtes Kalzinieren konstant abnehmen. Während sich durch zwei Kalzinierungsschritte der Isomerisierungsgrad des Produkts von 69,94% auf 61,76% reduziert, sinkt gleichzeitig auch der Crackinganteil von 61,51% auf 54,84% (Abbildung 44, Abbildung 45). Ganz wie zu erwarten, steigt damit aber auch die Ausbeute im Verlauf des Screenings von 64,97% auf 83,70% an (Abbildung 44).

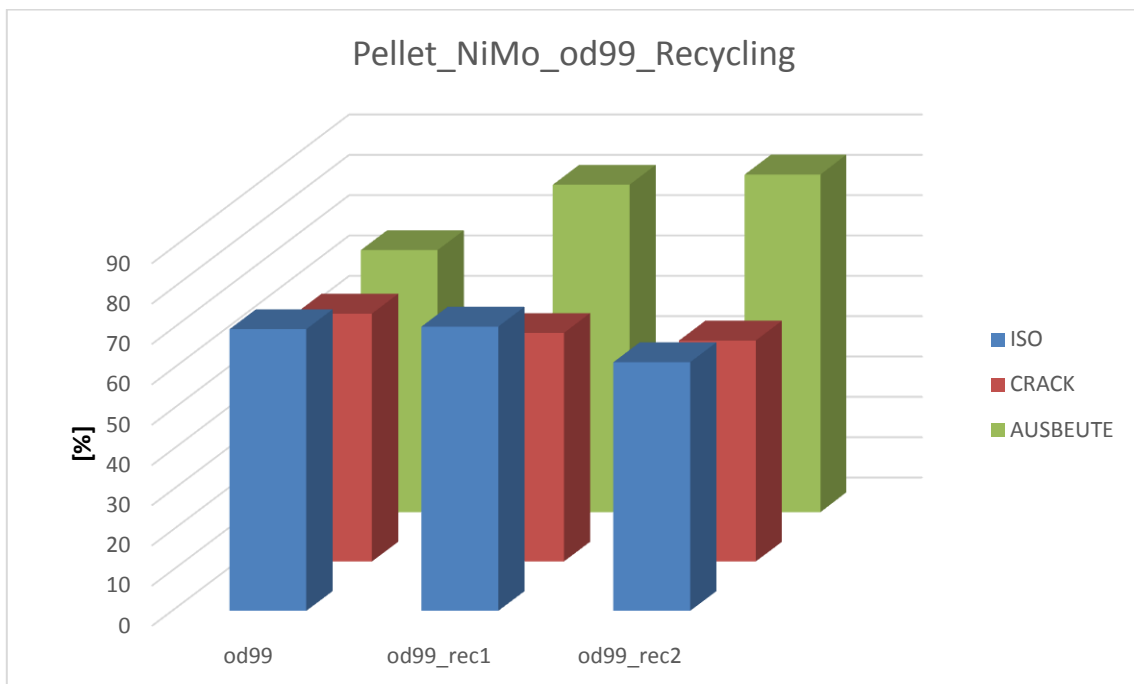


Abbildung 44: Pelletiertes Katalysator - Modellsubstrat Recycling

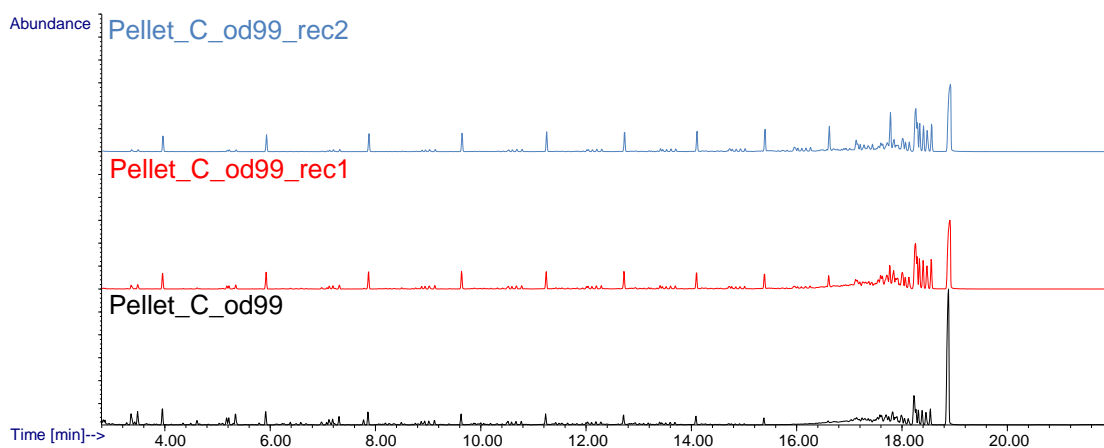


Abbildung 45: GC/MS-Chromatogramme Pelletierter Katalysator - Modellsubstrat Recycling

Auch die Kälteeigenschaften (CP) verschlechtern sich von 1°C auf über 5°C konstant. Dies dürfte auf zunehmenden Verlust von aktiver Oberfläche durch Abrieb im Katalysator,

Verunreinigung und Nachsintern des pelletierten Katalysators zurückzuführen sein. Da für das Recycling unter realen Bedingungen kein permanentes, vollständiges Ausglühen des Katalysators vorgesehen ist, ist die Belastbarkeit des Katalysators zufriedenstellend. In einem späteren Screening wird das Recycling unter realeren Bedingungen und bei der Umsetzung von Realsubstrat (Rindertalg) durchgeführt.

5.3.3 Screening 8: Pelletierter Katalysator – Temperatureinfluss

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.3 durchgeführt und ausgewertet. Dieses Screening soll die optimalen Temperaturbedingungen bei der Umsetzung von Realsubstrat (Rindertalg, Tallow) ermitteln. Dazu wird der identische Katalysator unter identischen Reaktionsbedingungen, lediglich unter variierender Reaktionstemperatur, zur Umsetzung von Rindertalg eingesetzt.

5.3.3.1 Daten – Screening 8

Tabelle 69: Durchführungsparameter - Screening 8

Durchführungsparameter – Screening 8			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	Tallow		
Katalysatormenge [g]	7,5		
H2 Druck Aufschlag [bar]	100		
Reaktionstemperatur [°C]	360-430		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 8			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Reaktionstemp. [°C]
8.1	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	360
8.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	400
8.3	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	410
8.4	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	420
8.5	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	430

Tabelle 70: Daten – Screening 8

Screening Parameter		Temperatureinfluss			
Versuch		8.2	8.3	8.4	8.5
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	2,82	0,56	0,79	2,246	3,59
C8	3,95	1,35	1,80	3,584	5,08
i-C9	4,94	0,91	1,31	3,074	5,42
C9	5,93	1,71	2,31	4,023	5,95
i-C10	6,91	1,31	2,04	3,813	6,57
C10	7,87	1,99	2,62	4,215	6,04
i-C11	8,75	1,73	2,59	4,162	6,60
C11	9,63	2,26	2,90	4,354	5,76
i-C12	10,44	2,00	2,89	4,213	6,09
C12	11,25	2,13	2,74	3,973	4,87
i-C13	11,99	2,36	3,14	4,045	5,03
C13	12,73	2,32	2,86	3,883	4,18
i-C14	13,42	2,94	3,58	4,074	4,27
C14	14,12	3,21	3,45	4,091	3,74
i-C15	14,76	3,71	4,14	4,282	3,86
C15	15,41	5,01	4,95	5,095	3,83
i-C16	16,02	5,24	5,25	4,994	3,78
C16	16,62	7,81	7,11	6,471	4,11
i-C17	17,20	6,73	5,92	4,834	2,89
C17	17,77	6,85	5,76	4,783	2,28
i-C18	18,31	8,90	7,21	5,349	2,40
C18	18,89	10,33	8,39	6,569	2,48
i-C19	19,43	3,61	3,00	1,348	0,25
C19	19,91	0,83	0,71	0,386	0,09
i-C20	20,41	3,18	2,56	0,794	0,10
C20	20,89	0,69	0,54	0,241	0,05
i-C21	21,37	2,75	2,25	0,471	0,06
C21	21,86	0,44	0,38	0,119	0,02
i-C22	22,32	2,09	2,08	0,221	0,24
C22	22,76	0,32	0,30	0,065	0,03
i-C23	23,20	1,97	2,02	0,113	0,22
C23	23,64	0,31	0,29	0,041	0,02
i-C24	24,06	1,91	1,71	n.n	0,05
C24	24,48	0,33	0,24	n.n	0,01
i-C25	24,52	0,12	0,10	n.n	0,03
C25	24,57	0,10	0,10	n.n	0,00
Σ Iso		52,01	52,56	48,03	51,47
Σ Crack		62,13	68,12	84,21	93,94
Ausbeute		66,12	62,26	53,06	33,48
Cloud Point [°C]		>5	-5	-16	-33

5.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 8

Das Produkt von Versuch 8.1, das bei 360°C umgesetzt wurde, wird verworfen (Abbildung 46). Der Rindertalg kann unter diesen Bedingungen nur unvollständig umgesetzt werden, weist eine bräunlich bis schwarze Färbung auf und ist bei Raumtemperatur fest und damit nicht als HVO geeignet. Er wurde aus diesem Grund als unbrauchbar eingestuft.

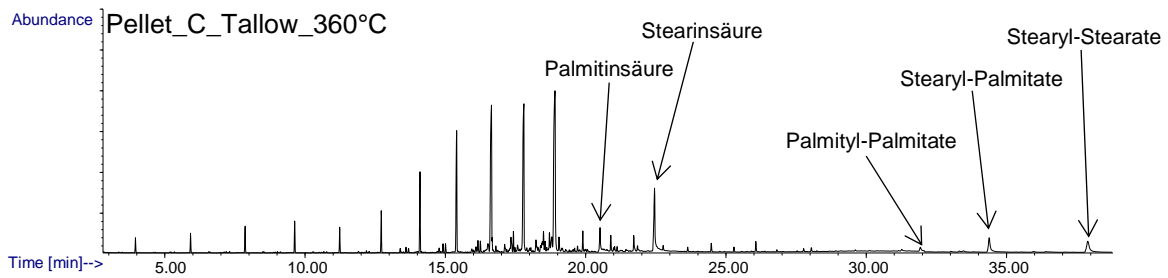


Abbildung 46: GC/MS-Chromatogramm Rindertalg umgesetzt bei 360°C

Die Ergebnisse belegen, dass durch erhöhte Reaktionstemperatur Kälteeigenschaften, Crackinganteil und Ausbeute gezielt beeinflusst werden können (Abbildung 47, Tabelle 70). Dies bedeutet, dass unter Einsatz desselben Herstellungsprozesses, mit Variation der Reaktionstemperatur, die Zusammensetzung des Produkts gesteuert und angepasst werden kann, um spezielle Anforderungen (beispielsweise Winterdieselnormen) zu genügen.

In dem getesteten Temperaturfenster von 400-430°C kann ein Isomerisierungsgrad von 48,03-52,01% bei einer Ausbeute von 33,48-66,12% erreicht werden. Zudem schwanken die Kälteeigenschaften (CP) von >5°C bis -33°C.

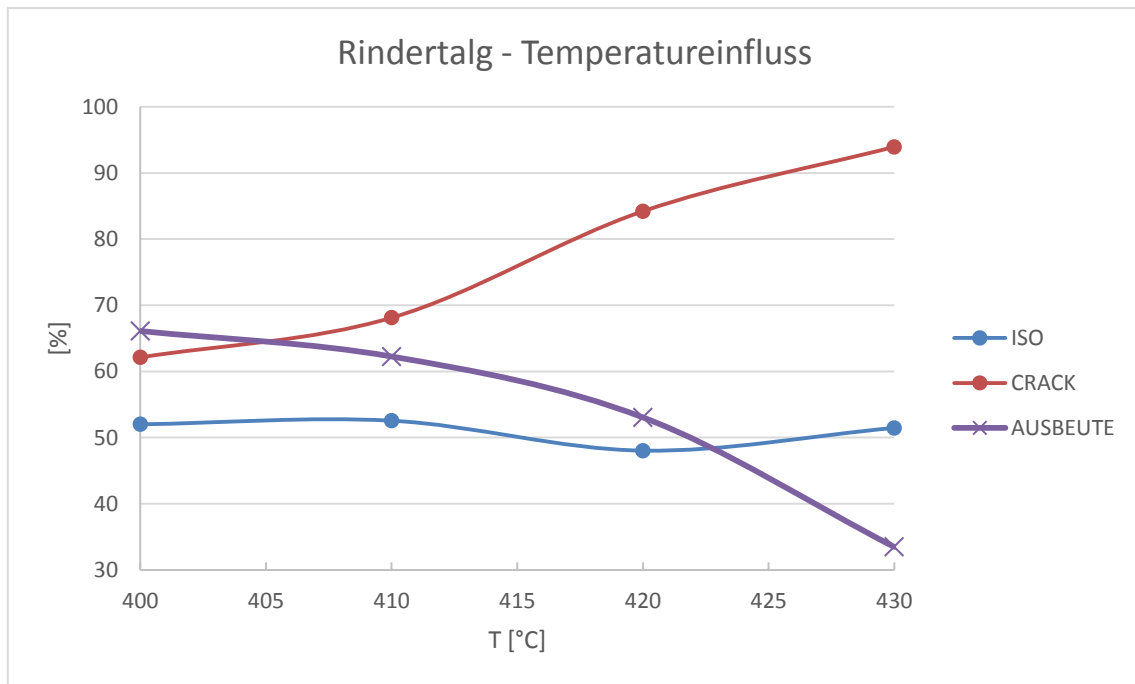


Abbildung 47: Temperatureinfluss auf Produkteigenschaften

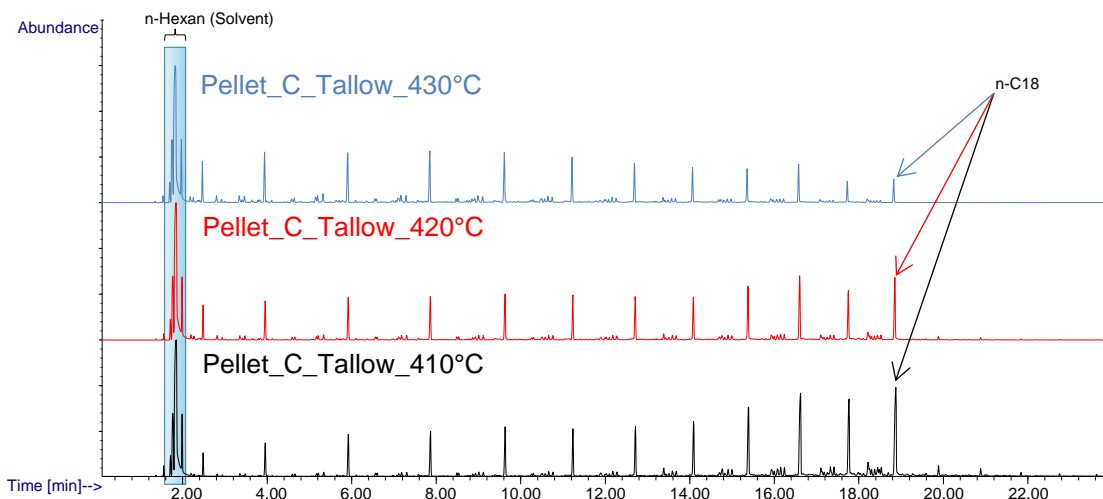


Abbildung 48: GC/MS Spektren – Beste Ergebnisse - Rindertalg umgesetzt bei 410-430°C

Sehr hohe Reaktionstemperaturen von 430°C eignen sich nicht für weitere Versuche, da das Produkt in keiner der Kategorien (Crack, Iso und Ausbeute) mit Bestwerten überzeugen konnte. Da die Umsetzung bei 420°C in der Literatur [5] favorisiert wird, und im Fall dieser Versuchsreihe nicht in ein erwartetes Muster fällt, wird diese Umsetzung in Screening 8 gezielt wiederholt und ein Mittelwert gebildet.

5.3.4 Screening 9: Pelletierter Katalysator – Mehrfachbestimmung Rindertalg

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.4 durchgeführt und ausgewertet. Dieses Screening dient zur Mehrfachbestimmung einer Umsetzung von Rindertalg bei einer Temperatur 420°C und soll Informationen über das Ergebnis aus Screening 7 liefern, da es Literaturwerten [5] zu widersprechen scheint.

5.3.4.1 Daten – Screening 9

Tabelle 71: Durchführungsparameter - Screening 9

Durchführungsparameter – Screening 9			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	Tallow		
Katalysatormenge [g]	7,5		
H2 Druck Aufschlag [bar]	100		
Reaktionstemperatur [°C]	420		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 9			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Reaktionstemp. [°C]
9.1 – 9.4	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	420

Tabelle 72: Daten - Screening 9

Screening Parameter		Mehrfachbestimmung Rindertalg				
Versuch		9.1	9.2	9.3	9.4	Mittelwert
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	2,82	2,25	1,49	1,22	1,67	1,66
C8	3,95	3,58	2,17	1,77	2,36	2,47
i-C9	4,94	3,07	2,46	2,82	2,79	2,79
C9	5,93	4,02	2,64	2,14	2,81	2,90
i-C10	6,91	3,81	3,36	3,72	3,61	3,63
C10	7,87	4,22	2,91	2,32	3,06	3,13
i-C11	8,75	4,16	3,75	4,33	3,98	4,06
C11	9,63	4,35	3,02	2,53	3,18	3,27
i-C12	10,44	4,21	3,99	4,71	4,18	4,27
C12	11,25	3,97	2,96	2,35	3,06	3,08
i-C13	11,99	4,05	3,78	4,74	3,96	4,13
C13	12,73	3,88	3,19	2,60	3,25	3,23
i-C14	13,42	4,07	4,13	4,91	4,24	4,34
C14	14,12	4,09	3,31	2,62	3,37	3,35
i-C15	14,76	4,28	4,86	5,44	4,93	4,88
C15	15,41	5,10	4,70	4,79	4,78	4,84
i-C16	16,02	4,99	6,58	6,32	6,47	6,09
C16	16,62	6,47	6,30	4,86	6,35	5,99
i-C17	17,20	4,83	6,53	6,42	6,24	6,00
C17	17,77	4,78	5,63	5,13	5,51	5,26
i-C18	18,31	5,35	7,10	5,83	6,67	6,24
C18	18,89	6,57	6,56	4,51	6,03	5,92
i-C19	19,43	1,35	3,03	2,87	3,03	2,57
C19	19,91	0,39	0,59	0,46	0,55	0,50
i-C20	20,41	0,79	1,55	2,16	1,32	1,45
C20	20,89	0,24	0,40	0,34	0,37	0,34
i-C21	21,37	0,47	1,13	1,84	0,89	1,08
C21	21,86	0,12	0,29	0,21	0,20	0,20
i-C22	22,32	0,22	0,64	1,57	0,47	0,72
C22	22,76	0,07	0,15	0,16	0,11	0,12
i-C23	23,20	0,11	0,41	1,46	0,29	0,57
C23	23,64	0,04	0,12	0,15	0,09	0,10
i-C24	24,06	n.n	0,26	1,38	0,16	0,45
C24	24,48	n.n	0,06	0,15	0,04	0,06
Σ Iso		48,03	55,01	61,72	54,89	54,92
Σ Crack		74,59	77,73	75,75	79,80	76,97
Ausbeute		53,06	55,63	57,42	57,25	55,84
Cloud Point [°C]		-16,0	-12,0	-12,0	-14,0	-13,5

5.3.4.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 9

Die Ergebnisse zeigen, dass die Resultate aus Screening 8 nicht repräsentativ sind und bei einer Reaktionstemperatur 420°C im Durchschnitt ein Isomerisierungsgrad von 54,92% erreicht wird, wobei der Wert zwischen 48,03% und 61,72% schwankt (Abbildung 49).

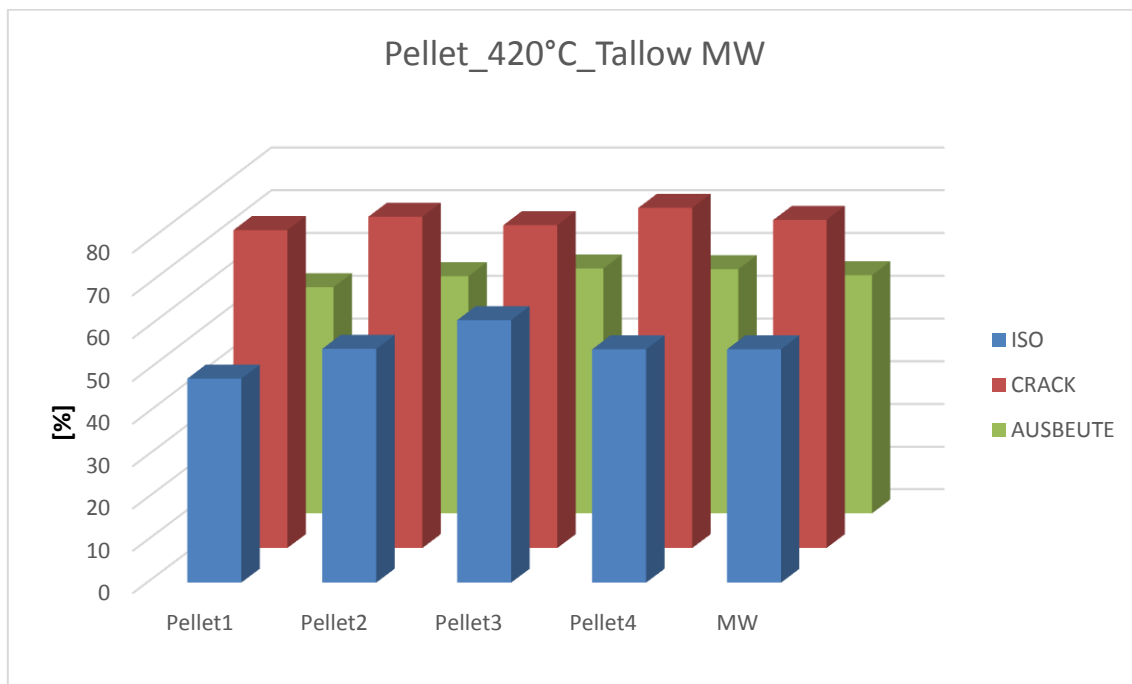


Abbildung 49: Mehrfachbestimmung Tallow 420°C

Auch die Kälteeigenschaften erstrecken sich über einen Bereich von -12 bis -16°C. Die Schwankung beruht vermutlich auf der inhomogenen Zusammensetzung des eingesetzten Katalysators, bedingt durch ungleichmäßiger Beladung und anderen, in kleinen Chargen, stark streuenden Faktoren. Es ist anzunehmen, dass in einem kontinuierlichen Reaktor bei Einsatz größerer Mengen Katalysator durch den so gebildeten Mittelwert eine solche Schwankungsbreite ausbleibt. Da die Isomerisierungswerte damit die besten bisher erreichten sind, und nun eine Mehrfachbestimmung vorliegt, wurde die Standardtemperatur von 420°C beibehalten. Sind jedoch höhere Ausbeuten und ein geringerer Isomerisierungsgrad (wenn beispielsweise geringere Ansprüche an das Kälteverhalten gestellt werden) gewünscht, empfiehlt sich weiterhin eine Reaktionstemperatur von 400-410°C beizubehalten.

5.3.5 Screening 10: Pelletierter Katalysator – Vergleich Rohstoffe

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.5 durchgeführt und ausgewertet. Ziel der Versuchsreihe ist es, andere Realsubstrate unter den für Rindertalg optimierten Reaktionsbedingungen umzusetzen. Dazu wird Tallöl und Rizinusöl gewählt, da Ausgangsmaterial für Biokraftstoff der 2.Generation getestet werden soll. Da Tallöl als Abfallprodukt der Zellstoffindustrie betrachtet wird, und Rizinusöl als ungenießbares Agrarprodukt gilt, sind bei diesen Rohstoffen die Voraussetzungen für einen Biokraftstoff der 2.Generation gegeben.

5.3.5.1 Daten – Screening 10

Tabelle 73: Durchführungsparameter - Screening 10

Durchführungsparameter – Screening 10			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	Tallöl, Rizinusöl		
Katalysatormenge [g]	7,5		
H ₂ Druck Aufschlag [bar]	100		
Reaktionstemperatur [°C]	420		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 10			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Substrat
10.1	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	Tallöl
10.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	Rizinusöl

Tabelle 74: Daten - Screening 10

Screening Parameter		Substrat Screening	
Versuch		10.1 ^{db}	10.2
Peak	R.T	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]
i-C7	2,33	0,79	0,48
C7	2,49	0,47	1,88
i-C8	3,21	3,48	1,14
C8	3,95	0,81	1,98
i-C9	4,94	5,28	2,71
C9	5,94	0,82	1,94
i-C10	6,91	6,72	3,67
C10	7,86	0,82	2,21
i-C11	8,74	6,96	5,11
C11	9,62	0,98	3,19
i-C12	10,43	7,61	5,11
C12	11,23	1,00	1,42
i-C13	11,97	6,87	5,21
C13	12,72	0,80	1,38
i-C14	13,41	5,85	5,14
C14	14,09	0,86	1,28
i-C15	14,73	6,00	5,10
C15	15,38	1,04	1,38
i-C16	15,99	7,34	5,40
C16	16,60	1,16	1,56
i-C17	17,18	9,41	7,59
C17	17,76	2,33	3,67
i-C18	18,31	7,80	8,35
C18	18,86	2,19	5,06
i-C19	19,38	4,63	4,29
C19	19,89	0,44	0,46
i-C20	20,39	2,61	3,21
C20	20,88	0,33	0,37
i-C21	21,37	1,37	2,76
C21	21,84	0,28	0,22
i-C22	22,30	0,92	2,28
C22	22,75	0,39	0,16
i-C23	23,19	0,68	2,08
C23	23,63	0,17	0,15
i-C24	24,05	0,48	1,91
C24	24,47	0,21	0,15
Σ Iso		84,81	71,54
Σ Crack		77,43	68,55
Ausbeute		84,44	53,84
Cloud Point [°C]		-14	-16

^{db} Doppelbestimmung wurde durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt

5.3.5.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 10

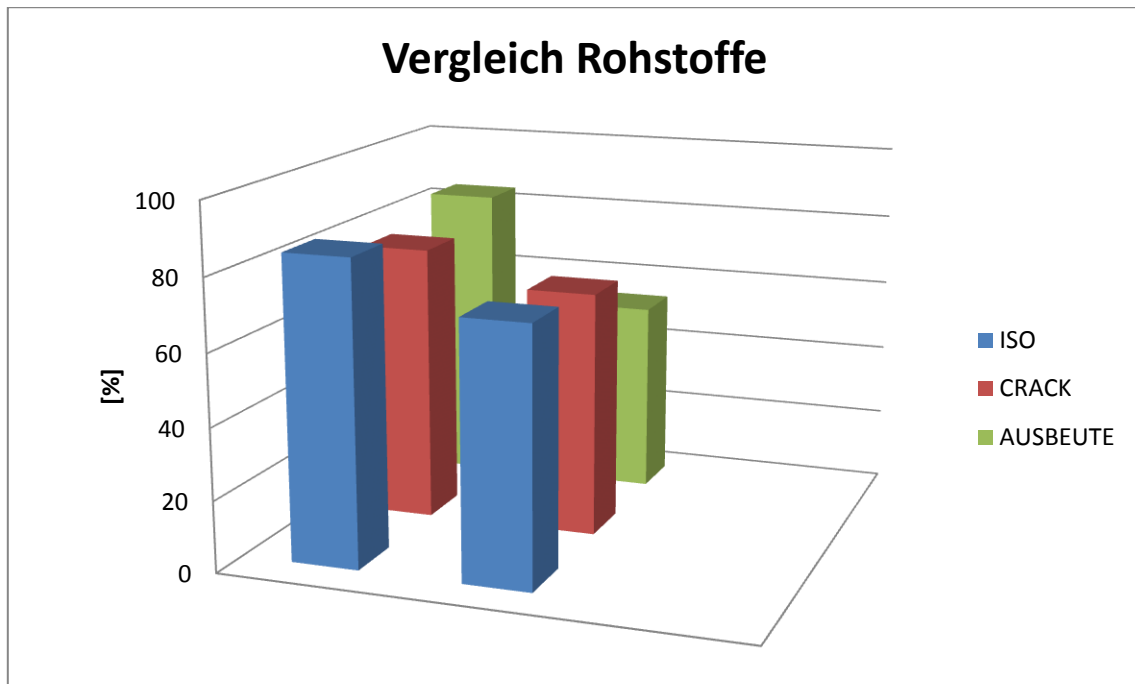


Abbildung 50: Vergleich Rohstoffe

Das Ergebnis zeigt, dass sowohl Rizinusöl als auch Tallöl als Alternative zu Rindertalg mit den ermittelten Reaktionsparametern und dem hergestellten Katalysator umgesetzt werden können. Das aus Tallöl gewonnene Produkt überzeugt durch Bestwerte in den Kategorien Isomerisierung (84,81%) und Ausbeute (84,44%) (Abbildung 50 und Abbildung 51).

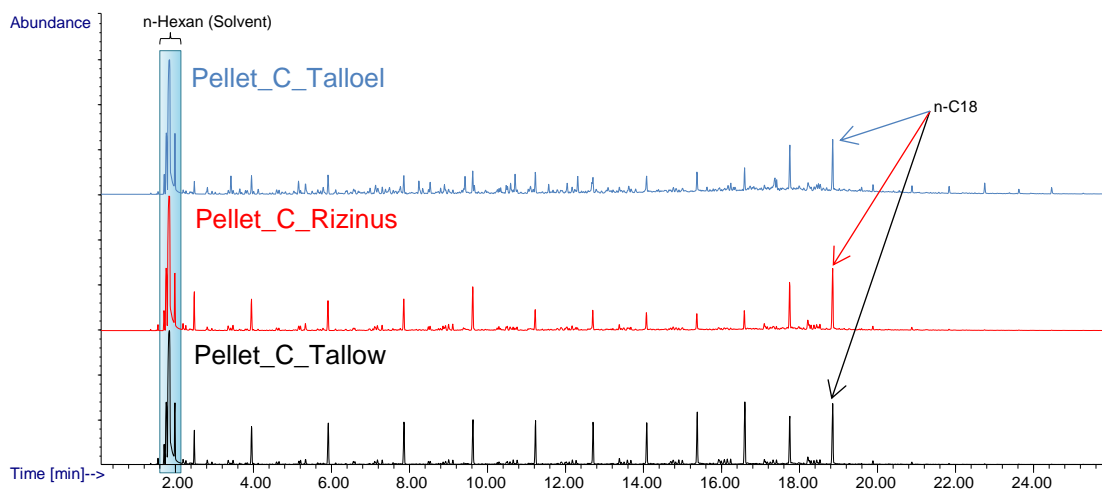


Abbildung 51: GC/MS-Chromatogramme Rohstoffe im Vergleich

Der negative Aspekt des aus Tallöl gewonnen Produkts ist der im Vergleich zu Rindertalg und Rizinusöl hohe Anteil an aromatischen Bestandteilen (NMR-Methode 2,60%, GC/MS-Methode 2,89% gemäß Kapitel 4.1.5), der auf den hohen Gehalt an Harzsäuren im Ausgangsprodukt zurückzuführen ist. Da die Werte aber nicht in einem problematischen Bereich (>10%) liegen, und damit die Rußbildung nicht übermäßig begünstigen [68], können die Resultate als zufriedenstellend bezeichnet werden (Abbildung 52).

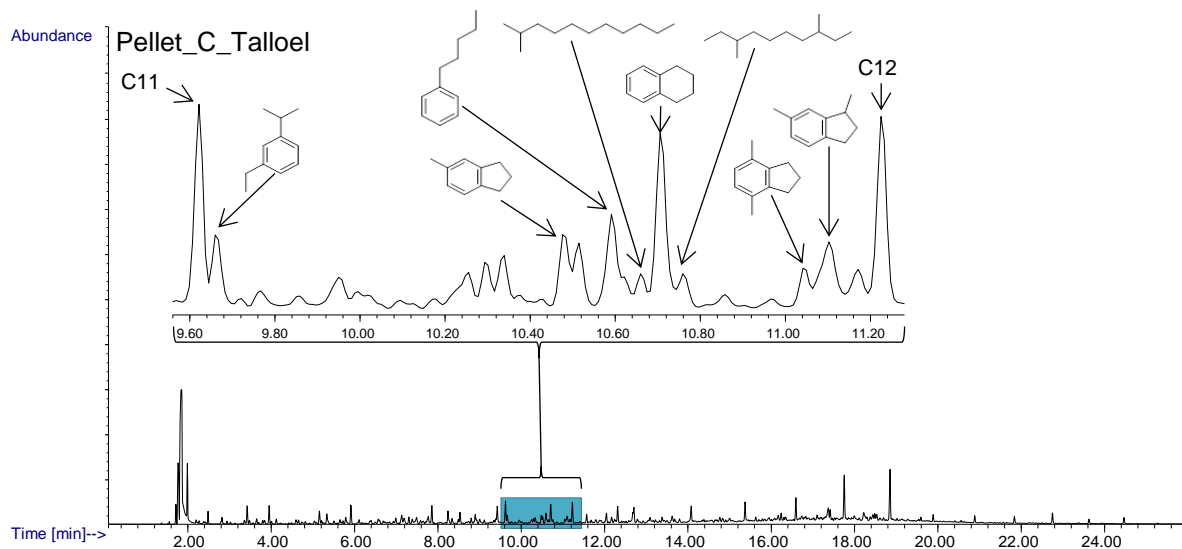


Abbildung 52: GC/MS-Chromatogramme Talloeel im Detail

5.3.6 Screening 11: Pelletierter Katalysator – Katalysatormenge Rindertalg

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.6 durchgeführt und ausgewertet. Da wie in Kapitel 4.2.2.5 bereits erläutert, der pelletierte Katalysator für die Versuchsdurchführungen stark überdosiert wurde, wird im Umfang von Screening 11 ermittelt, wie weit die Katalysatormenge reduziert werden kann, ohne die Produkteigenschaften zu stark zu beeinflussen. Dazu wird die Katalysatormenge unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen schrittweise reduziert.

5.3.6.1 Daten - Screening 11

Tabelle 75: Durchführungsparameter - Screening 11

Durchführungsparameter – Screening 11			
Probenmenge [g]		30	
Substrat		Tallow	
Katalysatormenge [g]		3,75 – 7,5	
H2 Druck Aufschlag [bar]		100	
Reaktionstemperatur [°C]		420	
Reaktionsdauer [h]		3	
Versuchsbeschreibung – Screening 11			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Katalysatormenge
11.1	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	3,75 g [50,0%]
11.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	5,00 g [66,6%]
11.3	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	7,50 g [100,0%]

Tabelle 76: Daten - Screening 11

Screening Parameter		Katalysatormenge Rindertalg		
Versuch		11.1	11.2	11.3
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]
i-C7	2,33	0,26	0,42	0,98
C7	2,50	1,26	1,30	1,74
i-C8	3,21	0,88	1,18	1,96
C8	3,95	2,15	2,22	2,53
i-C9	4,94	2,10	2,52	3,17
C9	5,94	2,36	2,42	2,85
i-C10	6,91	2,77	3,13	3,82
C10	7,87	2,50	2,55	3,01
i-C11	8,74	3,24	3,55	4,27
C11	9,62	2,67	2,74	3,07
i-C12	10,43	3,53	3,77	4,37
C12	11,23	2,49	2,57	3,03
i-C13	11,98	3,61	3,85	3,78
C13	12,72	2,75	2,80	3,20
i-C14	13,40	4,01	4,18	4,33
C14	14,09	2,96	3,00	4,01
i-C15	14,73	4,40	4,58	5,47
C15	15,38	5,11	5,13	5,84
i-C16	15,99	5,25	5,50	6,02
C16	16,60	5,85	5,81	5,93
i-C17	17,18	5,60	5,72	6,34
C17	17,76	5,61	5,56	6,05
i-C18	18,31	5,81	5,83	4,41
C18	18,86	5,65	5,66	3,35
i-C19	19,38	3,59	3,28	1,85
C19	19,90	0,66	0,64	0,43
i-C20	20,39	2,87	2,41	1,22
C20	20,89	0,51	0,48	0,30
i-C21	21,37	2,53	1,99	0,83
C21	21,84	0,31	0,30	0,16
i-C22	22,30	2,12	1,57	0,59
C22	22,75	0,27	0,23	0,12
i-C23	23,19	1,99	1,42	0,48
C23	23,63	0,24	0,20	0,08
i-C24	24,05	1,86	1,29	0,70
C24	24,47	0,26	0,20	0,11
ΣIso		56,41	56,18	54,60
ΣCrack		71,33	74,52	85,77
Ausbeute		61,04	60,59	55,84
Cloud Point [°C]		-9	-1	5

5.3.6.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 11

Die Versuchsreihe zeigt, dass auch geringere Katalysatormengen, bis zu einer Minimalmenge von 3,75 g (50% der ursprünglich kalkulierten Menge), hinsichtlich Isomerisierungsgrad, Crackinganteil und Ausbeute mit hohen Dosierungen an Katalysator annähernd konkurrieren können. Speziell der Anteil an Crackingprodukten kann durch Reduktion der Katalysatormenge um 50%, von 85,77% auf 71,33%, reduziert werden, was sich in einer rund 5,20% höheren Ausbeute niederschlägt (Abbildung 53).

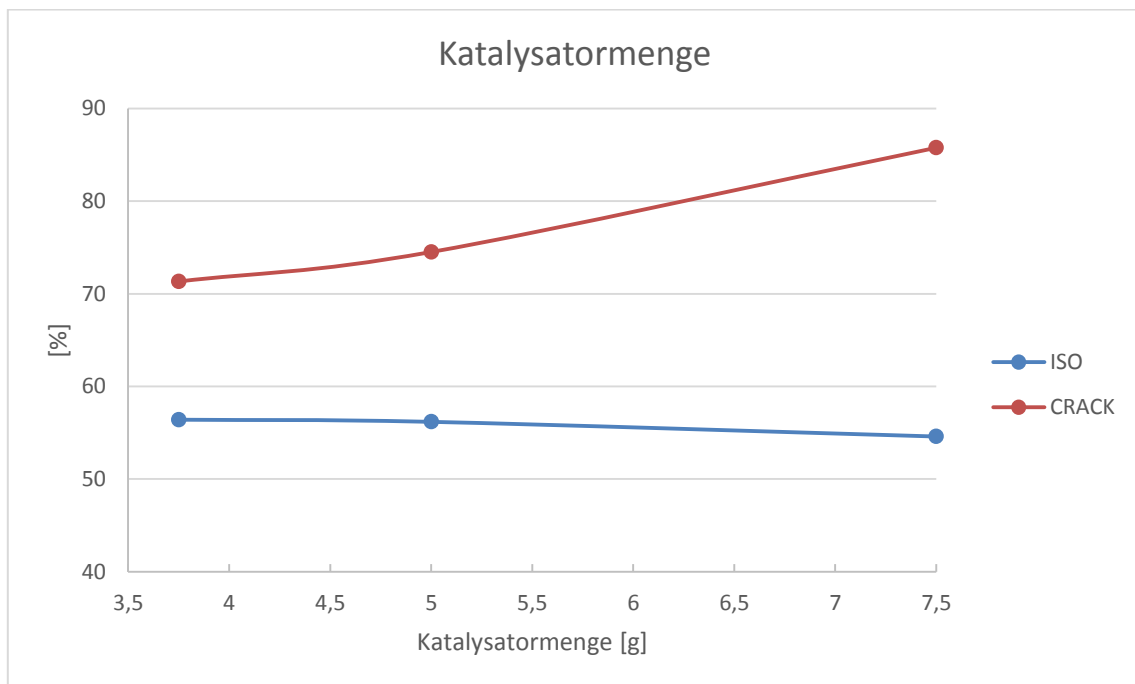


Abbildung 53: Eigenschaften abhängig von Katalysatormenge

Die Katalysatormenge ist damit ein weiterer Parameter, der variiert werden kann, um die Kraftstoffeigenschaften des Produkts zu steuern. Geringere Mengen erzielen höhere Ausbeuten, wohingegen mit größeren Mengen Katalysator bessere Kälteeigenschaften erzielt werden. In Kombination mit der Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Reaktionstemperatur ergeben sich somit einige wählbare Parameter, die sich direkt auf Herstellungskosten und Qualität des Produkts auswirken.

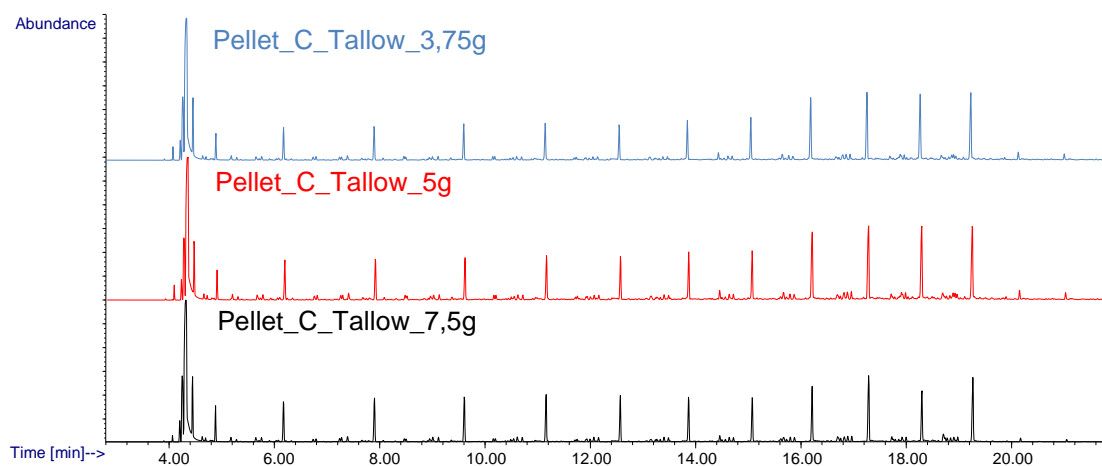


Abbildung 54: GC/MS-Spektren Katalysatormenge

5.3.7 Screening 12: Pelletierter Katalysator – Screening Recycling

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.7 durchgeführt und ausgewertet. Ausgehend von den Basisdaten aus Versuchsreihe 4.4.2.2 wurden die Recycling-Eigenschaften der Katalysator-Pellets unter Realbedingungen (Umsetzung von Rindertalg bei 420°C) getestet. Dies geschieht, mit Ausnahme des letzten Recycling-Schrittes, ohne erneutes Kalzinieren und dem damit verbundenen vollständigem Ausglühen der Probe. Der Katalysator wird vor erneutem Einsatz lediglich gewaschen und getrocknet (105°C).

5.3.7.1 Daten – Screening 12

Tabelle 77: Durchführungsparameter - Screening 12

Durchführungsparameter – Screening 12			
Probenmenge [g]	30		
Substrat	Tallow		
Katalysatormenge [g]	7,5		
H2 Druck Aufschlag [bar]	100		
Reaktionstemperatur [°C]	420		
Reaktionsdauer [h]	3		
Versuchsbeschreibung – Screening 12			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Recycling T [°C]
12.1	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	105
12.2	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	105
12.3	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	105
12.4	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	420
12.5	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	-

Tabelle 78: Daten - Screening 12

Screening Parameter		Recycling				
Versuch		12.1	12.2	12.3	12.4	12.5
Recycling [#]		0	1	2	3	4
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C7	2,33	n.n	n.n	n.n	0,27	0,06
C7	2,49	n.n	n.n	n.n	2,00	1,31
i-C8	3,48	1,67	0,77	3,07	0,17	0,24
C8	3,95	2,36	2,96	4,24	3,45	2,53
i-C9	4,94	2,79	1,29	1,12	0,94	0,92
C9	5,94	2,81	3,93	4,25	4,03	3,07
i-C10	6,91	3,61	1,11	1,24	1,10	1,38
C10	7,87	3,06	4,48	4,54	4,49	3,45
i-C11	8,75	3,98	1,20	1,13	1,21	1,77
C11	9,62	3,18	4,75	4,75	4,81	3,78
i-C12	10,43	4,18	1,79	1,09	1,25	1,99
C12	11,24	3,06	4,85	4,65	4,75	3,59
i-C13	11,98	3,96	1,75	1,06	1,25	2,19
C13	12,72	3,25	5,08	4,88	5,02	3,91
i-C14	13,40	4,24	2,08	1,28	1,51	2,62
C14	14,09	3,37	5,19	5,55	5,59	4,27
i-C15	14,73	4,93	2,89	1,66	1,98	3,13
C15	15,38	4,78	6,58	6,92	6,95	6,57
i-C16	15,99	6,47	3,64	2,27	2,30	3,62
C16	16,60	6,35	9,82	11,19	10,89	8,17
i-C17	17,18	6,24	4,01	2,64	2,75	4,40
C17	17,76	5,51	7,65	8,21	8,13	8,15
i-C18	18,31	6,67	5,23	3,83	3,61	4,94
C18	18,86	6,03	11,23	14,01	13,39	9,51
i-C19	19,38	3,03	3,45	2,37	3,09	3,32
C19	19,89	0,55	0,75	0,74	0,87	0,83
i-C20	20,39	1,32	0,97	0,82	1,07	2,39
C20	20,88	0,37	0,61	0,63	0,75	0,64
i-C21	21,36	0,89	0,73	0,66	0,85	2,06
C21	21,84	0,20	0,26	0,29	0,31	0,33
i-C22	22,30	0,47	0,33	0,27	0,40	1,52
C22	22,75	0,11	0,17	0,16	0,21	0,26
i-C23	23,19	0,29	0,18	0,19	0,26	1,35
C23	23,63	0,09	0,12	0,12	0,16	0,23
i-C24	24,05	0,16	0,12	0,17	0,15	1,28
C24	24,47	0,04	0,06	0,04	0,05	0,24
\sum Iso		54,89	31,52	24,85	24,15	39,15
\sum Crack		68,05	64,15	64,87	63,96	58,55
Ausbeute Produkt		57,57	59,46	63,70	64,73	63,86
Verlust Katalysator [%]*		-2,66	0,00	-1,09	0,83	-0,55

*Verluste werden, nach den entsprechenden Recyclingschritten, gravimetrisch bestimmt.

5.3.7.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 12

Der Recycling-Zyklus zeigt, dass durch wiederholtes Einsetzen des Katalysators die Isomerisierungseigenschaft abnimmt und nach dreifacher Wiederholung von 54,89% bereits auf 24,15% gesunken sind. Durch das vollständige Ausglühen des Katalysators ist es aber möglich dessen Isomerisierungsgrad wieder auf 39,15% zu steigern. Auch der Verlust von Katalysator ist während der ersten Durchführung mit 2,66% am stärksten, was sich dadurch erklären lässt, dass in diesem Schritt sämtliches, lose an der Oberfläche aufgebrachte Metalloxid abschert (Abbildung 55). Positive Ergebnisse bei den gravimetrisch bestimmten Katalysator-Verlusten, also Zunahme an Katalysatormenge nach einem Durchgang, sind vermutlich auf Ablagerungen und Ruß zurückzuführen und könnten durch längeres, mechanisches Sieben vor und nach den Recycling-Schritten reduziert werden.

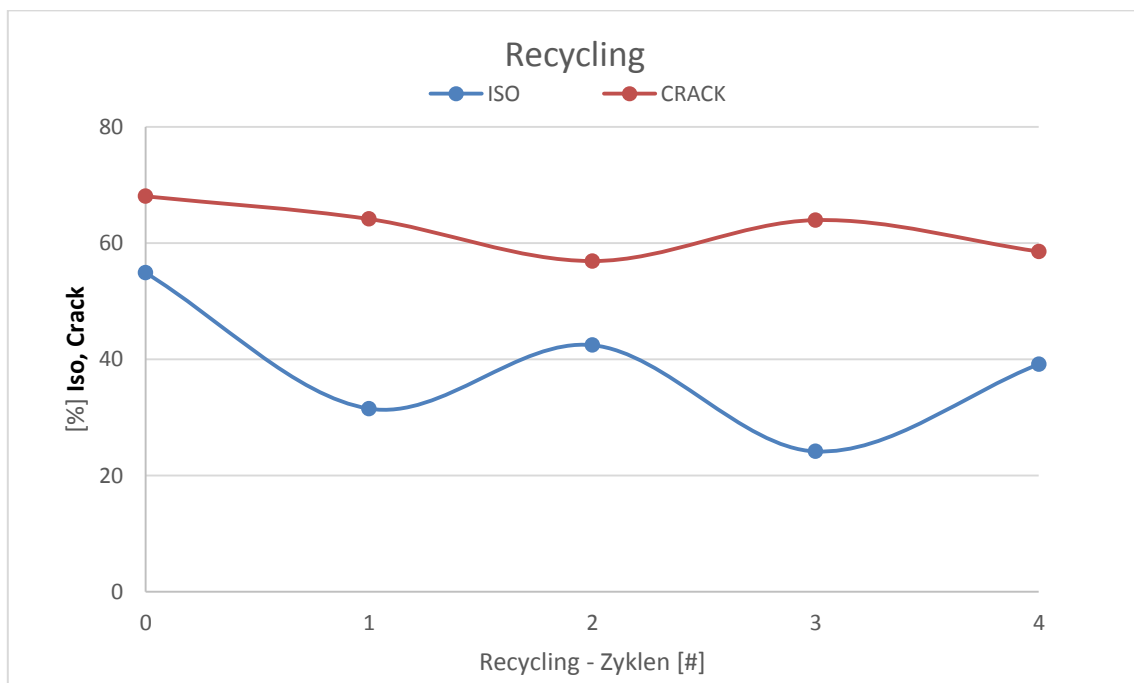


Abbildung 55: Eigenschaften abhängig von Recycling

Der Verlust von aktiver Oberfläche während der ersten Versuchsdurchführung ist vermutlich auch der Grund, warum die Katalysatoreigenschaften von Durchführung 1 (Versuch 12.1), selbst nach wiederholtem Ausglühen, nicht mehr erreicht werden können. Mit vorangegangenem, stärkerem Sieben, oder dem Einsatz in einem Festbettreaktor, in dem die mechanische Rührung und die damit verbundenen Scherkräfte entfallen, könnten diese Verluste, und die damit verbundenen Einbußen an katalytischer Wirkung, wahrscheinlich reduziert werden.

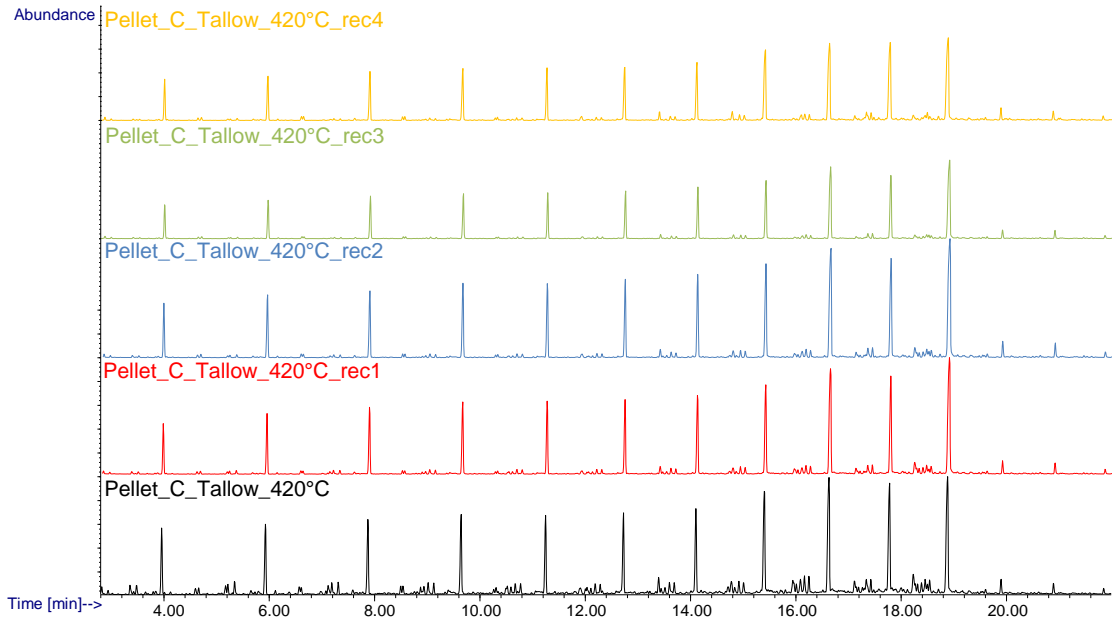


Abbildung 56: GC/MS Chromatogramme - Rindertalg Recycling

5.3.8 Screening 13: Pelletierter Katalysator – Kontinuierliche Messung

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.8 durchgeführt und ausgewertet. Ziel des Screenings ist es, die Produktzusammensetzung im Verlauf der Reaktion zu überwachen, und so Daten über den Reaktionsverlauf und die optimale Reaktionsdauer zu generieren. Die Zeitmessung beginnt nach dem Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur bei 0 h. Beginnend mit dem Startzeitpunkt wird jede Stunde eine Probe aus dem Reaktor genommen und analysiert.

5.3.8.1 Daten – Screening 13

Tabelle 79: Durchführungsparameter - Screening 13

Durchführungsparameter – Screening 13			
Probenmenge [g]	11		
Substrat	Tallow, Tallöl		
Hexan [ml]	140		
Katalysatormenge [g]	3,0		
H2 Druck Aufschlag [bar]	65		
Reaktionstemperatur [°C]	420		
Reaktionsdauer [h]	0 - 5		
Versuchsbeschreibung – Screening 13			
Versuch	Pellet [1150°C]	Beladung [m/m]	Probenahme [h]
13.1 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	0
13.2 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	1
13.3 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	2
13.4 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	3
13.5 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	4
13.6 [Tallow]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	5
14.1 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	0
14.2 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	1
14.3 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	2
14.4 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	3
14.5 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	4
14.6 [Tallöl]	Kaolin PS 450 HP	11% Ni, 19% Mo	5

Tabelle 80: Daten - Screening 13 (Tallow)

Screening Parameter		Kontinuierlich					
Versuch		13.1	13.2	13.3	13.4	13.5	13.6
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C8	3,49	1,03	1,41	1,36	3,24	2,58	2,75
C8	3,95	0,90	1,68	1,52	2,73	2,28	2,17
i-C9	4,94	0,64	1,73	1,77	3,75	3,25	3,48
C9	5,93	0,85	1,72	1,61	2,90	2,38	2,24
i-C10	6,91	0,74	1,68	2,11	4,34	3,35	3,74
C10	7,87	0,90	1,78	1,69	2,92	2,36	2,17
i-C11	8,75	0,75	1,12	2,08	3,39	3,04	3,88
C11	9,63	1,06	1,94	1,80	2,96	2,34	2,14
i-C12	10,44	0,63	1,02	2,35	3,20	3,28	4,47
C12	11,25	0,86	1,72	1,68	2,74	2,19	1,97
i-C13	11,99	0,52	1,00	2,65	3,18	3,59	4,94
C13	12,73	1,03	1,95	1,81	2,73	2,12	1,88
i-C14	13,42	0,85	1,45	3,24	3,63	4,06	5,52
C14	14,12	1,68	2,76	2,35	3,26	2,40	2,07
i-C15	14,76	1,23	2,29	4,18	4,76	4,88	6,26
C15	15,41	4,14	4,83	3,54	4,65	3,21	2,55
i-C16	16,02	2,76	4,40	5,95	6,74	6,22	7,21
C16	16,62	6,24	7,12	4,82	6,41	4,27	3,13
i-C17	17,20	3,39	5,75	7,12	7,69	6,78	7,57
C17	17,77	7,05	7,26	4,39	5,82	3,72	2,66
i-C18	18,31	4,68	6,91	7,76	7,60	6,50	7,18
C18	18,89	8,68	9,66	6,60	7,88	5,01	3,72
i-C19	19,43	1,12	1,51	2,87	1,20	2,82	4,80
C19	19,91	0,40	0,55	0,56	0,42	0,42	0,49
i-C20	20,41	12,46	7,03	4,72	0,53	2,96	5,22
C20	20,90	0,47	0,50	0,46	0,30	0,33	0,41
i-C21	21,37	3,75	2,77	3,10	0,43	3,01	5,36
C21	21,86	0,46	0,40	0,40	0,14	0,37	0,01
i-C22	22,32	24,94	12,96	7,56	0,19	2,96	0,01
C22	22,77	0,64	0,48	0,43	0,08	0,27	n.n
i-C23	23,20	3,82	1,95	3,66	0,05	3,03	n.n
C23	23,64	0,30	0,16	0,51	0,04	0,35	n.n
i-C24	24,06	0,94	0,39	2,75	0,05	2,99	n.n
C24	24,48	0,11	0,12	0,48	0,07	0,29	n.n
i-C25	24,51	n.n	n.n	0,14	n.n	0,19	n.n
C25	24,59	n.n	n.n	n.n	n.n	0,20	n.n
Σ Iso		17,22	28,76	40,57	53,95	65,50	72,39
Σ Crack		37,25	54,61	58,00	81,04	68,31	72,80
Umsatz		55,03	75,29	80,96	*98,81	*88,04	*89,41

*Über Integrationsmaske ermittelter Umsatz. In den Bereichen der Edukte liegen aber nur mehr isomerisierte/reformierte Produkte, daher wird in diesen Fällen ein Umsatz von 99,9 angenommen.

5.3.8.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 13 – Tallow

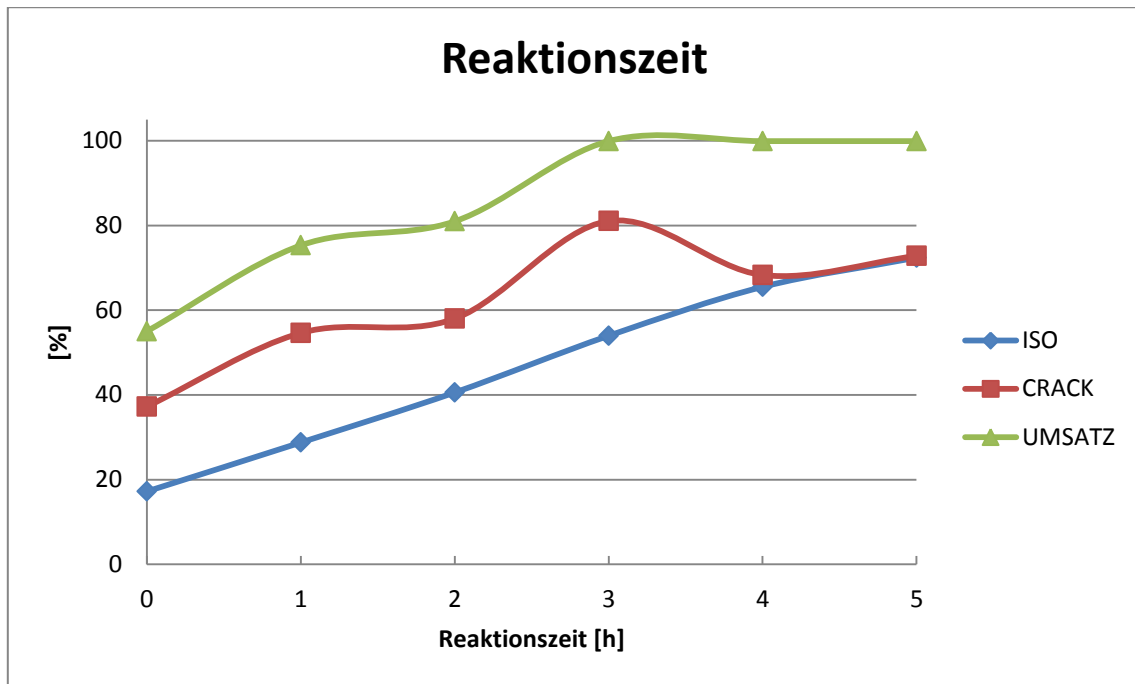


Abbildung 57: Kontinuierliche Messung Tallow (420°C)

Das Screening zeigt, dass mit zunehmender Reaktionszeit der Anteil an Isomerisierungsprodukten und auch Crackingprodukten zunimmt, wobei ab 3 Stunden ein geringeres Maß an Crackingprodukten nachweisbar ist. Dies lässt aber nicht direkt darauf schließen, dass vermehrt Reforming-Prozesse stattfinden. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Reaktionsdauer die Crackingprodukte zunehmend als gasförmige Nebenprodukte auftreten. Gasförmige Crackingprodukte sind aber aufgrund der Probenvorbereitung nicht mehr mittels GC/MS detektierbar und würden daher auch in hoher Konzentration in der Auswertung nicht mehr aufscheinen (Abbildung 58). Durch das zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel sind Isomerisierungsgrade erreichbar, die bei herkömmlicher, unverdünnter Umsetzung nicht zu beobachten sind.

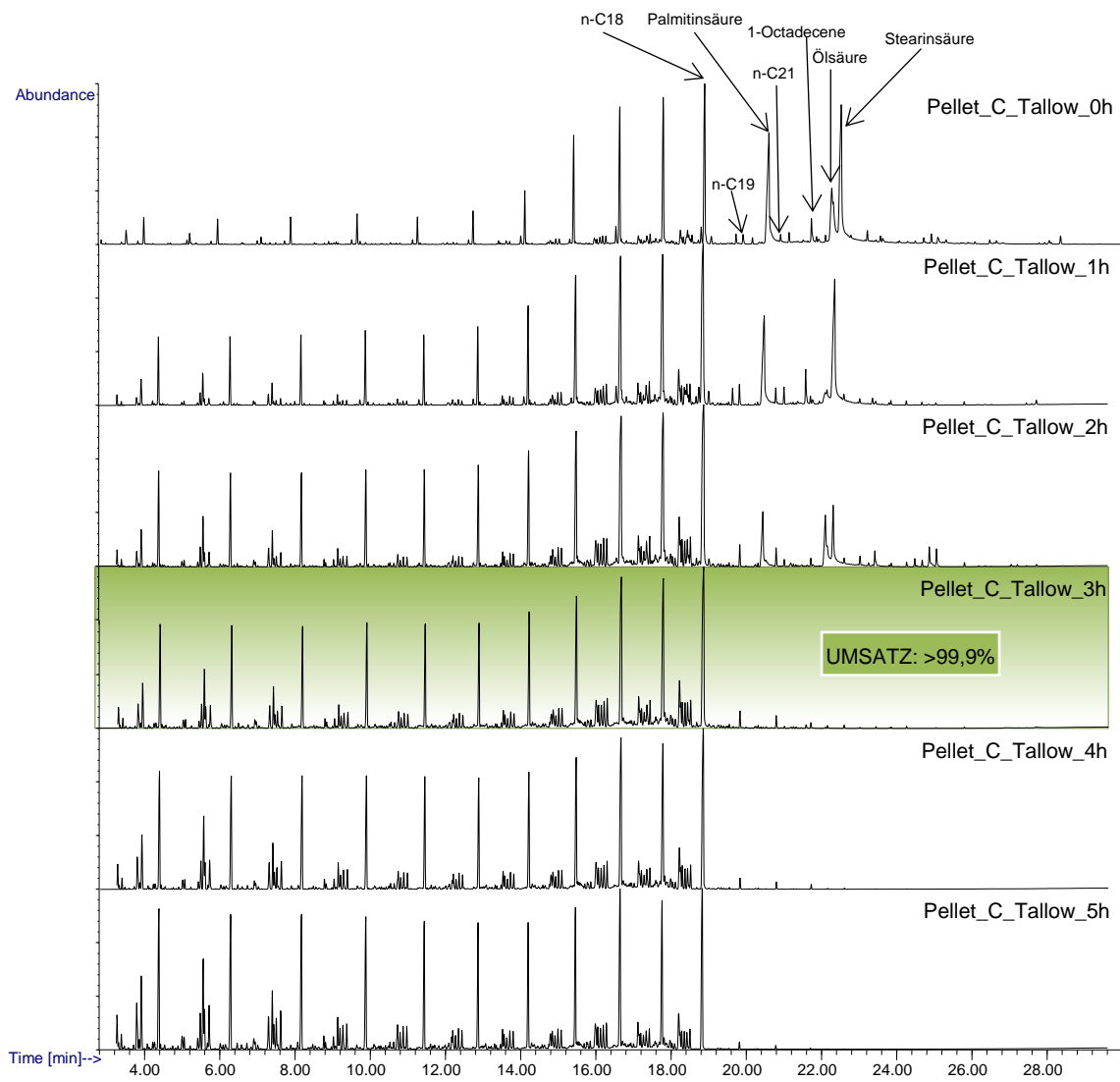


Abbildung 58: GC/MS Spektren - Kontinuierliche Messung Tallow

5.3.8.3 Ergebnisse und Diskussion Screening 13 – Tallöl

Die Spektren der kontinuierlichen Tallöl Messung konnten nicht mehr qualitativ ausgewertet werden, da eine Auswertung per Maske aufgrund der hohen Produktvarianz nicht mehr sinnvoll möglich war (Abbildung 59). Auch die Ergebnisse einer händische Integration wurden angesichts der Menge an überlagernden Peaks und der Unreproduzierbarkeit der Ergebnisse verworfen. Bei einfachem optischen Vergleich der Spektren ist jedoch ersichtlich, dass eine Reaktionszeit von 3 Stunden als ausreichend betrachtet werden kann, und im Falle von Isomerisierungsgrad und Crackinganteil ein ähnliches Muster vorliegen dürfte wie bei der kontinuierlichen Rindertalg Messung.

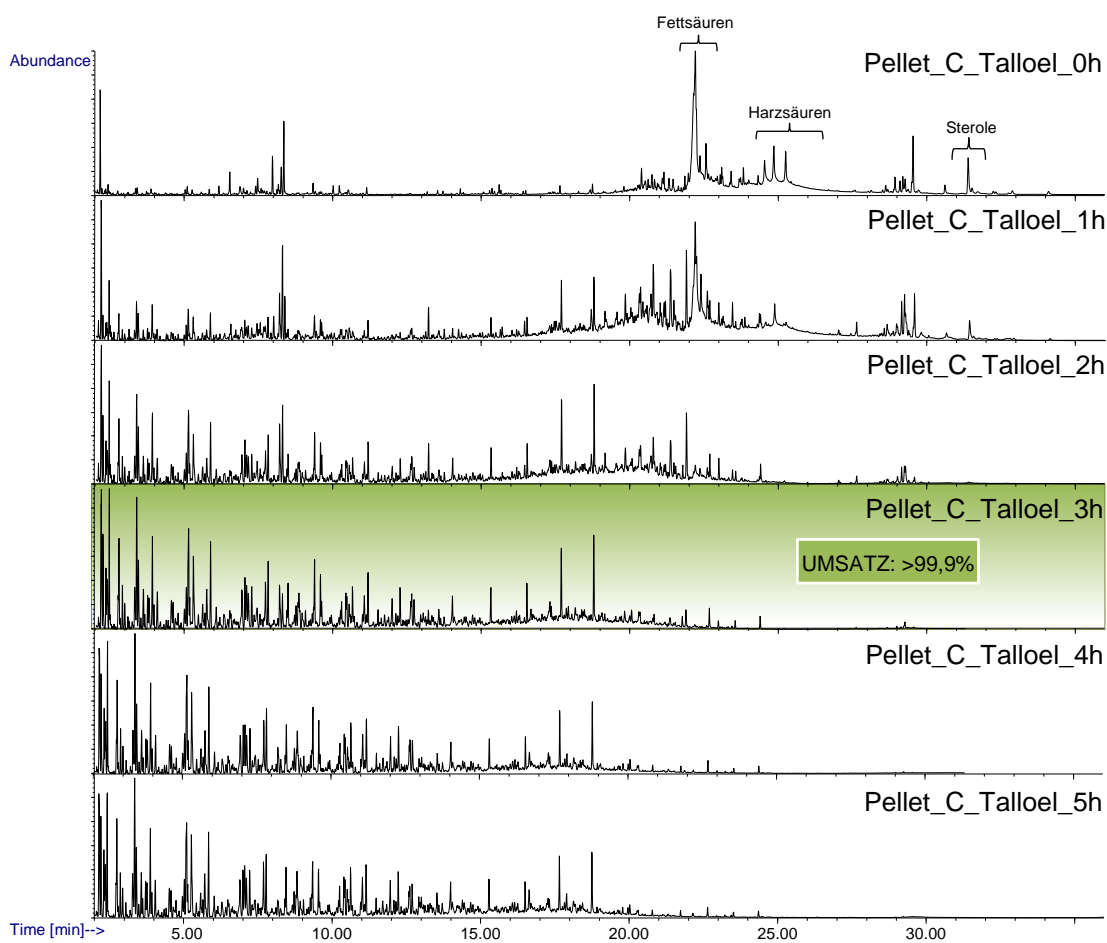


Abbildung 59: GC/MS Spektren - Kontinuierlich Talloeel

5.3.9 Screening 14: Realsubstrat – Andere Katalysatoren

Das Screening wird gemäß den Parametern aus Kapitel 4.4.2.9 durchgeführt und ausgewertet. Ziel des Screenings ist der direkte Vergleich, des durch die Vorversuche klassifizierten, auf meta-Kaolin (Pellet_C) basierten Katalysators mit den in der Praxis gängigen Katalysatoren auf Raney-Nickel und Zeolith (ZSM-5 Trägermaterial) Basis. Dazu wird Rindertalg unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen und variierender Temperatur umgesetzt, und die Produkte werden analysiert.

5.3.9.1 Daten – Screening 14

Tabelle 81: Durchführungsparameter - Screening 14

Durchführungsparameter – Screening 14			
Probenmenge [g]		30	
Substrat		Tallow	
Katalysatormenge [g]		1,5 [Raney-Ni], 7,5 [ZSM5]	
H2 Druck Aufschlag [bar]		100	
Reaktionstemperatur [°C]		360 - 420	
Reaktionsdauer [h]		3	
Versuchsbeschreibung – Screening 14			
Versuch	Katalysator	Beladung [m/m]	Reaktionstemp. [°C]
14.1	Raney-Nickel	-	360
14.2	Raney-Nickel	-	420
14.3	ZSM5 [Pellet]	11% Ni, 19% Mo	400
14.4	ZSM5 [Pellet]	11% Ni, 19% Mo	420

Tabelle 82: Daten – Screening 14

Screening Parameter		Screening alternativer Katalysator			
Versuch		14.1	14.2	14.3	14.4
Peak	R.T	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
[#]	[min]	[%]	[%]	[%]	[%]
i-C7	2,32	n.n	n.n	0,84	1,64
C7	2,50	n.n	n.n	n.n	n.n
i-C8	3,43	0,52	0,78	6,85	19,68
C8	3,95	2,11	5,42	0,09	0,21
i-C9	3,95	0,90	1,44	11,83	27,23
C9	4,90	2,76	7,42	0,05	n.n
i-C10	5,94	0,84	2,13	9,91	13,25
C10	6,91	3,31	8,10	0,12	0,04
i-C11	7,87	0,80	2,07	6,40	6,40
C11	8,74	3,85	8,14	0,27	0,18
i-C12	9,62	0,85	1,99	5,14	5,61
C12	10,43	4,36	7,89	0,17	0,06
i-C13	11,23	0,92	1,84	4,54	4,21
C13	11,98	6,02	8,15	0,29	0,34
i-C14	12,72	1,32	1,86	4,30	3,15
C14	13,40	6,30	7,51	0,22	0,19
i-C15	14,09	1,25	1,70	4,48	2,89
C15	14,73	13,98	10,38	0,28	0,20
i-C16	15,38	2,00	1,41	4,62	2,76
C16	15,99	8,34	6,10	0,42	0,31
i-C17	16,60	1,85	1,29	5,79	3,63
C17	17,18	22,56	10,53	0,42	0,27
i-C18	17,76	1,54	0,60	7,14	3,88
C18	18,31	3,82	1,73	0,41	0,13
i-C19	18,86	1,64	0,21	4,64	1,51
C19	19,38	1,88	0,46	0,21	0,05
i-C20	19,90	1,03	0,07	4,27	0,89
C20	20,39	1,13	0,19	0,25	0,03
i-C21	20,88	0,85	0,03	4,12	0,63
C21	21,37	0,55	0,09	0,23	0,01
i-C22	21,84	0,67	0,03	3,79	0,35
C22	22,30	0,37	0,04	0,20	0,01
i-C23	22,75	0,64	0,10	3,73	0,20
C23	23,19	0,24	0,03	0,20	0,01
i-C24	23,63	0,59	0,22	3,58	0,07
C24	24,05	0,23	0,06	0,23	n.n
Σ Iso		18,20	17,76	95,95	97,97
Σ Crack		84,84	96,16	67,02	92,22
Ausbeute		60,39	10,06	21,63	12,15
Cloud Point [°C]		>15	-15,00	<-35*	-33,00

* Ab einer Temperatur von -35°C führte der offene Betrieb des Kryostaten zu einer Fehlermeldung, was eine händische Messung bei tieferen Temperaturen verhinderte.

5.3.9.2 Ergebnisse und Diskussion Screening 12

Der direkte Vergleich zeigt, dass eine 1-stufige Hydrierung und Isomerisierung von Realsubstrat mit den getesteten Katalysatoren möglich ist. Der Einsatz von Raney-Nickel bei 420°C ermöglicht, neben einer vollständigen Hydrierung, aber nur einen geringen Isomerisierungsgrad (17,76%) und ist aufgrund der damit verbundenen geringen Ausbeuten (10,06%) nur mäßig für die 1-stufige Umsetzung geeignet. Der Einsatz von ZSM-5 basierten Katalysatoren führt hingegen zu den besten bisher erreichten Ergebnissen im Bereich der Isomerisierung (95,95-97,97%) und Kälteeigenschaften (-33°C). Gleichzeitig liefern die ZSM-5 Katalysatoren aber auch die bisher größten gemessenen Crackinganteile (67,02-92,22%) und extrem großen Verlusten (78,37-87,85%) (Abbildung 60 - Abbildung 62).

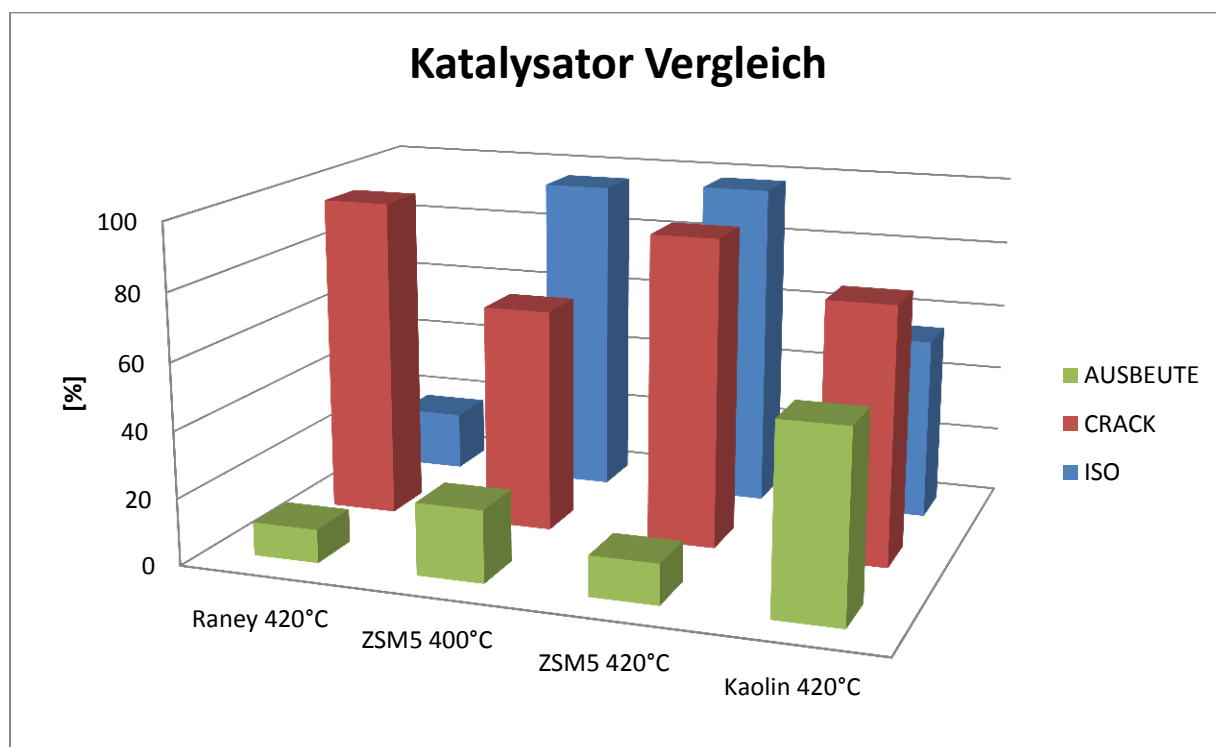


Abbildung 60: Katalysator Vergleich Screening 14 - Teil 1

Tabelle 83: Gesammelte Ergebnisse, Katalysator Vergleich

Katalysatorvergleich 420°C, 430°C				
Katalysator	Raney-Nickel	ZSM5	Pellet_C_NiMo	Pellet_C_NiMo
Reaktionstemperatur [°C]	420	420	420	430
∑Iso [%]	17,76	97,97	54,92	51,47
∑Crack [%]	96,16	92,22	76,97	93,94
Ausbeute [%]	10,06	12,15	55,84	33,48
Cloud Point [°C]	-15,0	-33,0	-13,5	-33,0

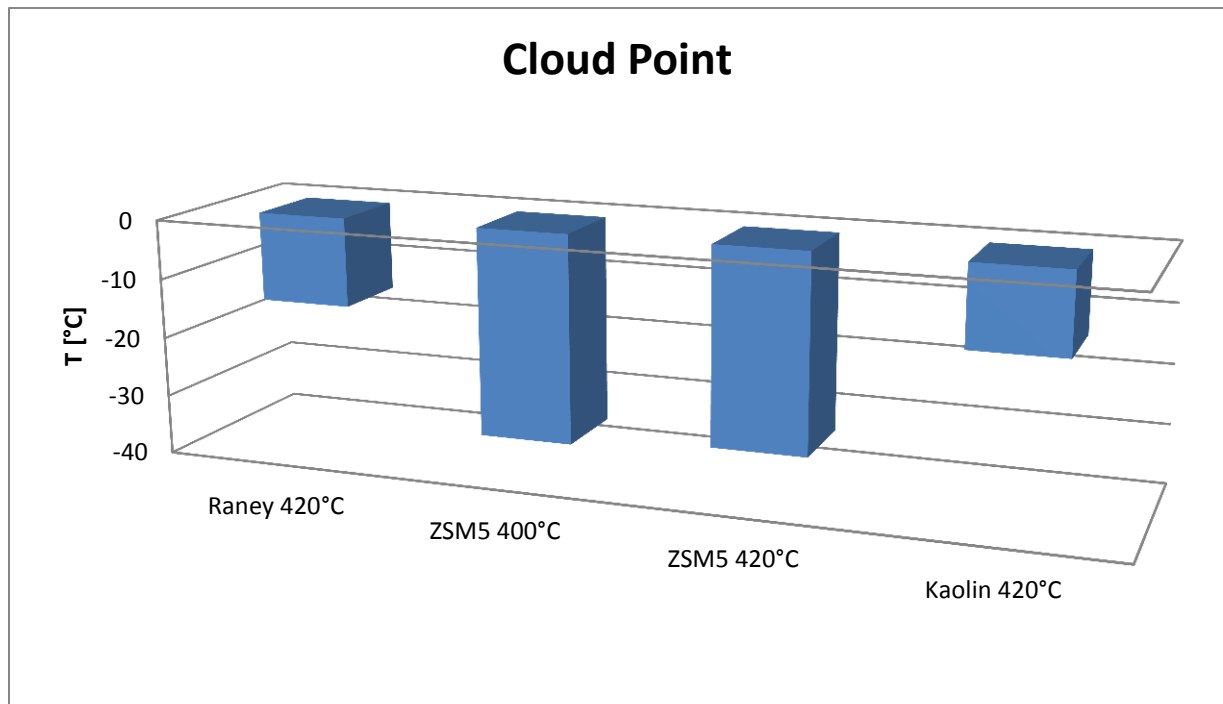


Abbildung 61: Katalysator Vergleich Screening 14 - Teil 2

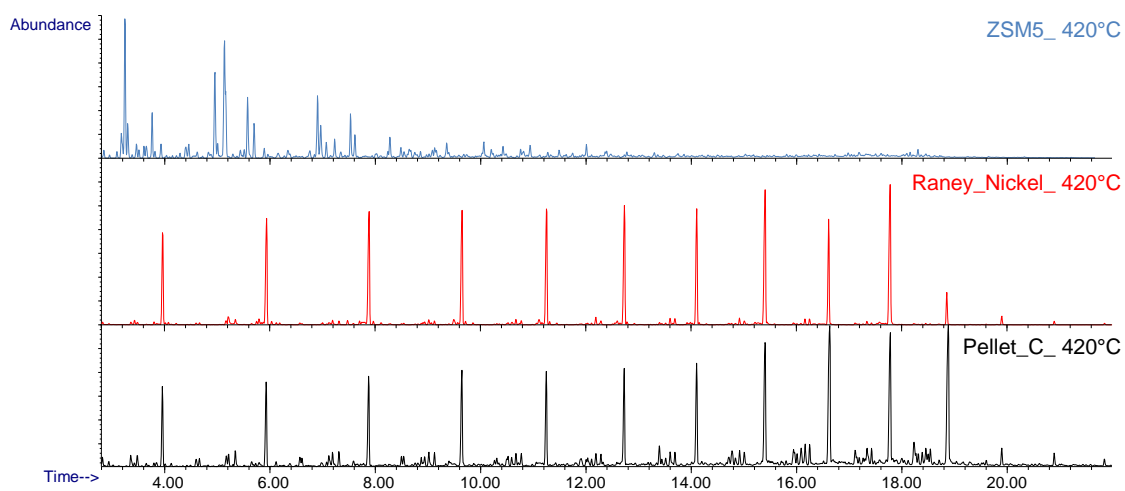


Abbildung 62: GC/MS-Spektren Katalysator Vergleich Screening 14

Die Umsetzung bei 430°C unter Einsatz von meta-Kaolin basierten Katalysatoren liefert identische Kälteeigenschaften, höhere Ausbeuten und einen reduzierten Crackinganteil (Abbildung 62). Aus diesem Grund ist der meta-Kaolin basierte Katalysator unter den getesteten Bedingungen eine preisgünstigere Alternative zu verhältnismäßig teuren Zeolith-Katalysatoren (300€/kg Roh-Pellets [69]).

5.4 Simulierte Destillation - Siedeverlauf

Der Siedeverlauf der einzelnen Produkte wurde mittels simulierter Destillation, wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben, durchgeführt. Die analysierten Proben können mittels Tabelle 84 den entsprechenden Screenings und Herstellungsparametern zugeordnet werden.

Tabelle 84: SimDis Proben Bezeichnungen

Probenbezeichnung	Screening	Versuch
Tallow_410	8	8.3
Tallow_420	12	12.1
Tallow_420_Rec1	12	12.2
Tallow_420_Rec2	12	12.3
Tallow_420_Rec3	12	12.4
Tallow_420_Rec4	12	12.5
Tallow_420_3,75g_Cat	11	11.1
Tallow_420_5,00g_Cat	11	11.2
Tallow_420_7,50g_Cat	11	11.3
Tallow_430	8	8.5
Talloeel_420	10	10.1.1
Rizinus_420	10	10.2
ZSM5_420	14	14.4
Referenz	Herkunft	
Fossiler Diesel	AG-NAWARO, Uni-Graz	
Biodiesel (FAME)	AG-NAWARO, Uni-Graz	
Green-Diesel	AG-NAWARO, Uni-Graz	
Benzin(Super95)	A1, Graz, Dezember 2015	
HVO(Neste)	Literaturwerte [70]	

Die Ergebnisse werden anschließend gruppiert, um einen bestmöglichen Überblick und Vergleich über die einzelnen Proben zu gewährleisten. Dieses Kapitel dient dem Überblick, und ermöglicht es, Ergebnisse aus den Kapiteln 5.2.1 bis 5.2.9 zu vergleichen und zu bewerten.

5.4.1 SimDis Reihe 1 – Temperaturscreening Rindertalg

Tabelle 85: SimDis Reihe1 - Daten

[%]	Tallow_410	Tallow_420(1)	Tallow_420(2)	Tallow_430
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	83,6	77,6	77,8	76,2
5	111,1	104,6	104,9	95,9
10	147,3	133,0	134,5	106,0
15	172,9	147,7	148,3	117,0
20	195,4	169,7	172,1	138,8
25	210,9	177,7	184,3	147,6
30	225,0	196,4	197,1	153,5
35	235,9	209,2	214,1	168,4
40	252,4	219,0	226,1	174,2
45	258,8	233,8	235,9	183,6
50	269,7	246,4	252,0	196,3
55	271,6	253,5	256,8	200,9
60	278,8	263,2	269,1	214,4
65	285,9	270,3	271,3	223,8
70	292,1	274,3	282,4	234,2
75	300,4	284,9	286,3	251,6
80	302,3	289,7	298,5	263,3
85	321,5	299,9	301,4	275,2
90	377,3	302,6	330,6	292,8
95	458,4	345,4	392,8	344,1
FBP; 100	744,1	418,5	477,7	457,2

5.4.1.1 SimDis Reihe 1 – Ergebnisse und Diskussion

Die SimDis Reihe 1 zeigt, dass der umgesetzte Rindertalg, unabhängig von der dabei herrschenden Temperatur, ähnliche Destillationskurven aufweist (Abbildung 63). Diese sind am ehesten mit der einer fossilen Dieseldieselkraftstoffprobe (Vergleichsreferenz siehe Kapitel 5.4.6) zu vergleichen. Das bedeutet, dass alle in SimDis Reihe 1 vermessenen Proben hinsichtlich ihres Siedeverlaufs als geeigneter Dieseldieselkraftstoff erscheinen.

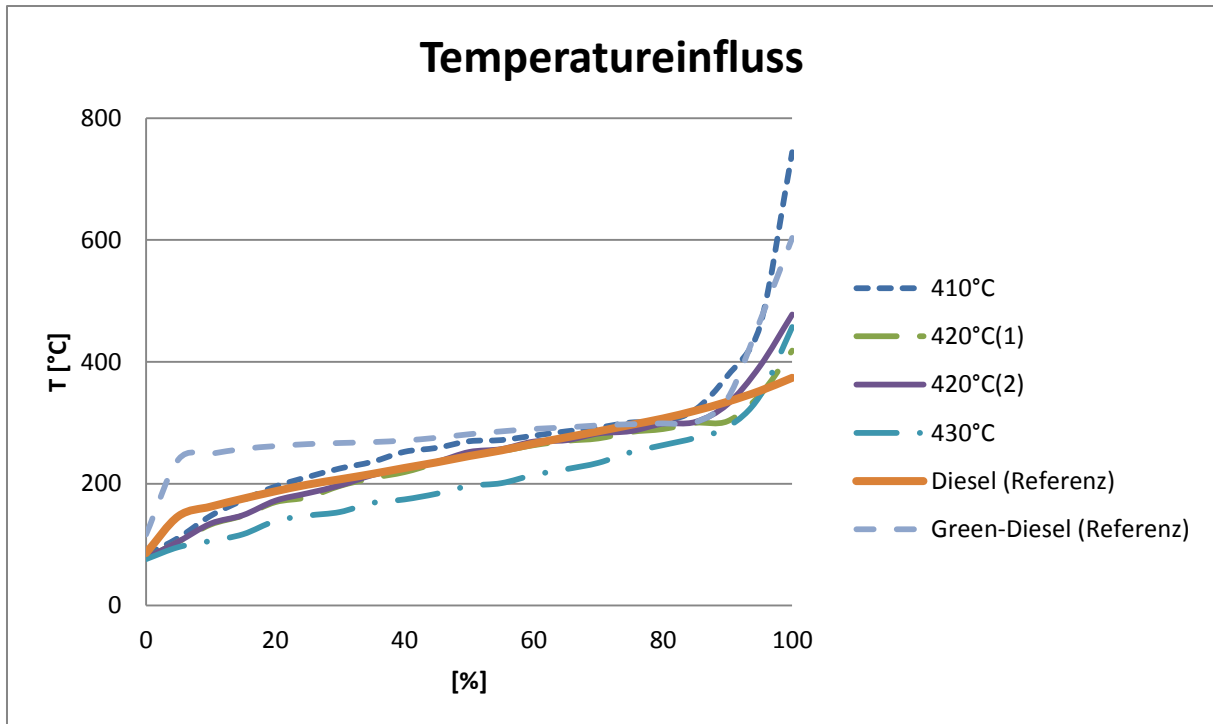


Abbildung 63: SimDis Reihe1 - Siedeverlauf

5.4.2 SimDis Reihe 2 – Katalysatormenge Rindertalg

Tabelle 86: SimDis Reihe2 - Daten

[%]	Tallow_420_3,75g_Cat	Tallow_420_5,00g_Cat	Tallow_420_7,5g_Cat ^(dB)
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	83,1	77,8	77,6
5	103,8	104,9	104,6
10	141,9	126,8	133,0
15	154,1	147,2	147,7
20	172,8	162,5	169,7
25	194,4	174,2	177,7
30	206,7	191,1	196,4
35	217,5	200,9	209,2
40	233,6	214,9	219,0
45	250,2	226,9	233,8
50	253,6	235,4	246,4
55	266,5	251,6	253,5
60	270,5	254,2	263,2
65	279,5	264,2	270,3
70	285,7	270,5	274,3
75	294,4	275,2	284,9
80	300,8	285,0	289,7
85	319,3	287,2	299,9
90	360,2	299,4	302,6
95	411,9	301,7	345,4
FBP; 100	518,3	325,8	418,5

5.4.2.1 SimDis Reihe 2 – Ergebnisse und Diskussion

Die SimDis Reihe 2 zeigt, dass der umgesetzte Rindertalg, unabhängig von der eingesetzten Menge an Katalysator (3,75 - 7,5 g), ähnliche Destillationskurven aufweist (Abbildung 64). Das lässt darauf schließen, dass die Menge des Katalysators keinen starken Einfluss auf den Siedeverlauf des Produkts hat. Der Siedeverlauf aller Proben ist am ehesten mit der einer fossilen Dieselkraftstoffprobe (Vergleichsreferenz siehe Kapitel 5.4.6) zu vergleichen.

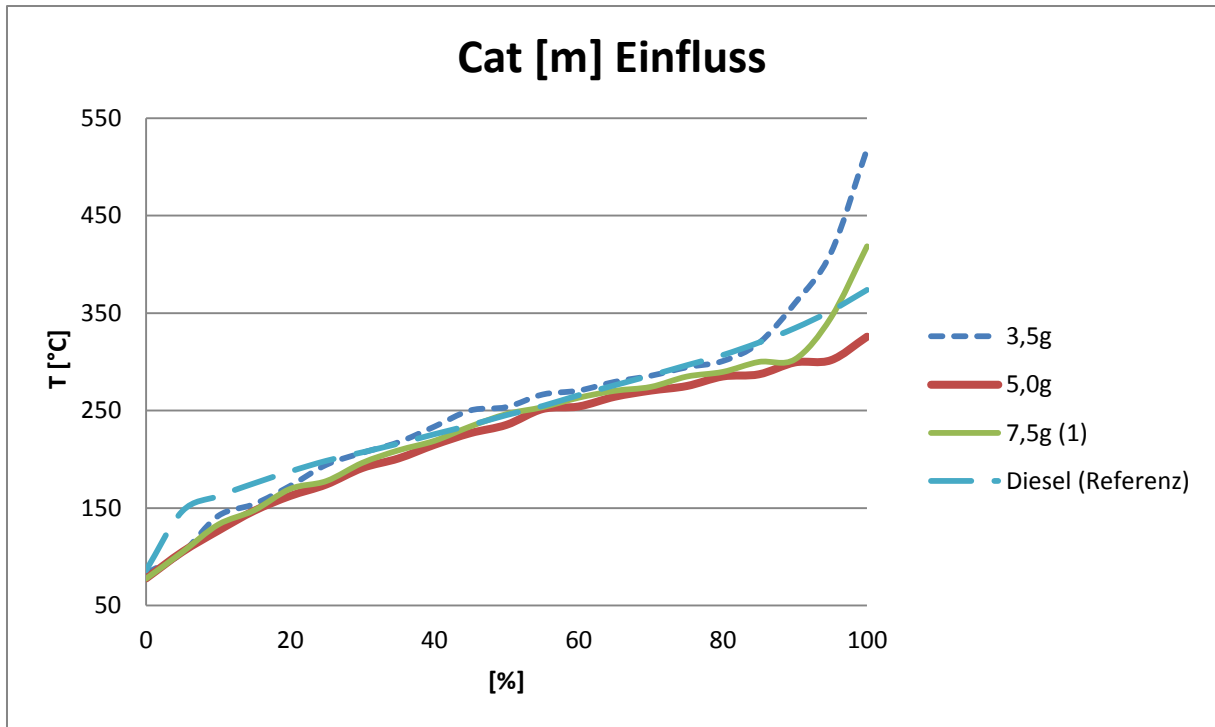


Abbildung 64: SimDis Reihe2 - Siedeverlauf

5.4.3 SimDis Reihe 3 – Katalysatorrecycling Rindertalg

Tabelle 87: SimDis Reihe3 - Daten

[%]	Tallow_420	Tallow_420 Rec1	Tallow_420 Rec2	Tallow_420 Rec3	Tallow_420 Rec4
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	77,6	82,5	81,8	84,5	81,9
5	104,6	107,0	106,9	107,4	106,0
10	133,0	146,4	146,3	147,4	146,0
15	147,7	164,8	163,5	172,7	170,4
20	169,7	174,6	174,5	189,4	175,3
25	177,7	196,8	196,7	199,7	196,8
30	196,4	213,9	212,9	214,9	214,2
35	209,2	223,4	218,8	234,1	226,5
40	219,0	234,9	234,5	250,1	234,9
45	233,8	252,2	250,8	254,2	252,0
50	246,4	257,6	254,0	269,6	254,1
55	253,5	270,1	268,8	271,6	266,8
60	263,2	271,8	271,1	275,2	270,5
65	270,3	283,2	272,3	285,9	271,8
70	274,3	286,5	284,6	293,5	283,7
75	284,9	299,2	286,7	301,2	286,2
80	289,7	301,7	299,1	302,8	287,5
85	299,9	303,1	301,5	303,9	299,6
90	302,6	330,9	302,8	337,0	301,6
95	345,4	402,4	304,3	407,9	302,8
FBP; 100	418,5	498,4	336,0	509,4	325,7

5.4.3.1 SimDis Reihe 3 – Ergebnisse und Diskussion

Die SimDis Reihe 3 zeigt, dass alle getesteten Proben, unabhängig davon, wie oft der eingesetzt Katalysator bereits recycelt wurde, ähnliche Destillationskurven aufweisen (Abbildung 65). Das zeigt, dass der getestete Katalysator für die durchgeführten Recyclingschritte geeignet ist, ohne Einbußen hinsichtlich der Qualität des Siedeverlaufs hinnehmen zu müssen.

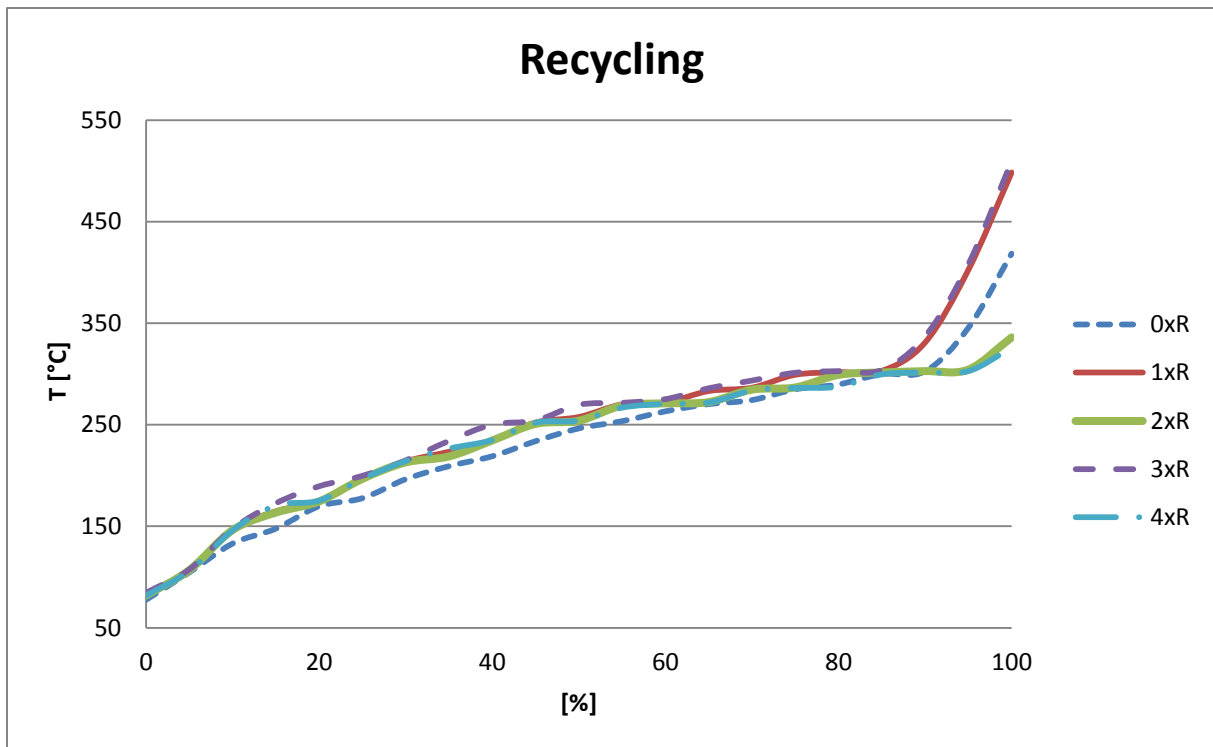


Abbildung 65: SimDis Reihe3 - Siedeverlauf

5.4.4 SimDis Reihe 4 – Substratscreening

Tabelle 88: SimDis Reihe4 - Daten

[%]	Tallow_420 ⁽¹⁾	Tallow_420 ⁽²⁾	Talloel_420	Rizinus_420 ⁽¹⁾	Rizinus_420 ⁽²⁾
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	77,6	77,8	78,5	77,3	77,3
5	104,6	104,9	94,7	101,5	102,0
10	133,0	134,5	123,3	114,3	115,9
15	147,7	148,3	137,2	139,0	141,3
20	169,7	172,1	152,9	148,5	149,6
25	177,7	184,3	166,3	162,7	163,4
30	196,4	197,1	177,5	173,3	173,6
35	209,2	214,1	190,6	176,6	177,8
40	219,0	226,1	202,3	190,2	193,2
45	233,8	235,9	214,7	200,8	202,4
50	246,4	252,0	228,1	213,8	217,7
55	253,5	256,8	241,4	224,6	227,5
60	263,2	269,1	253,1	237,3	240,5
65	270,3	271,3	263,7	252,1	254,3
70	274,3	282,4	272,0	266,0	269,0
75	284,9	286,3	280,9	276,1	278,5
80	289,7	298,5	287,8	284,5	285,5
85	299,9	301,4	297,8	288,3	291,6
90	302,6	330,6	306,6	296,7	299,8
95	345,4	392,8	334,9	301,2	301,9
FBP; 100	418,5	477,7	372,0	312,3	324,8

5.4.4.1 SimDis Reihe 4 – Ergebnisse und Diskussion

Die SimDis Reihe 4 zeigt, dass die getesteten Produkte, unabhängig von den Ausgangsrohstoffen, ähnliche Destillationskurven aufweisen (Abbildung 66). Dies lässt darauf schließen, dass es mit dem getesteten Katalysator problemlos möglich ist, unterschiedliche Rohstoffe umzusetzen und dabei Produkte mit ähnlichem Siedeverlauf zu erzeugen. Die getesteten Produkte ähneln der vermessenen fossilen Dieselprobe (Vergleichsreferenz siehe Kapitel 5.4.6).

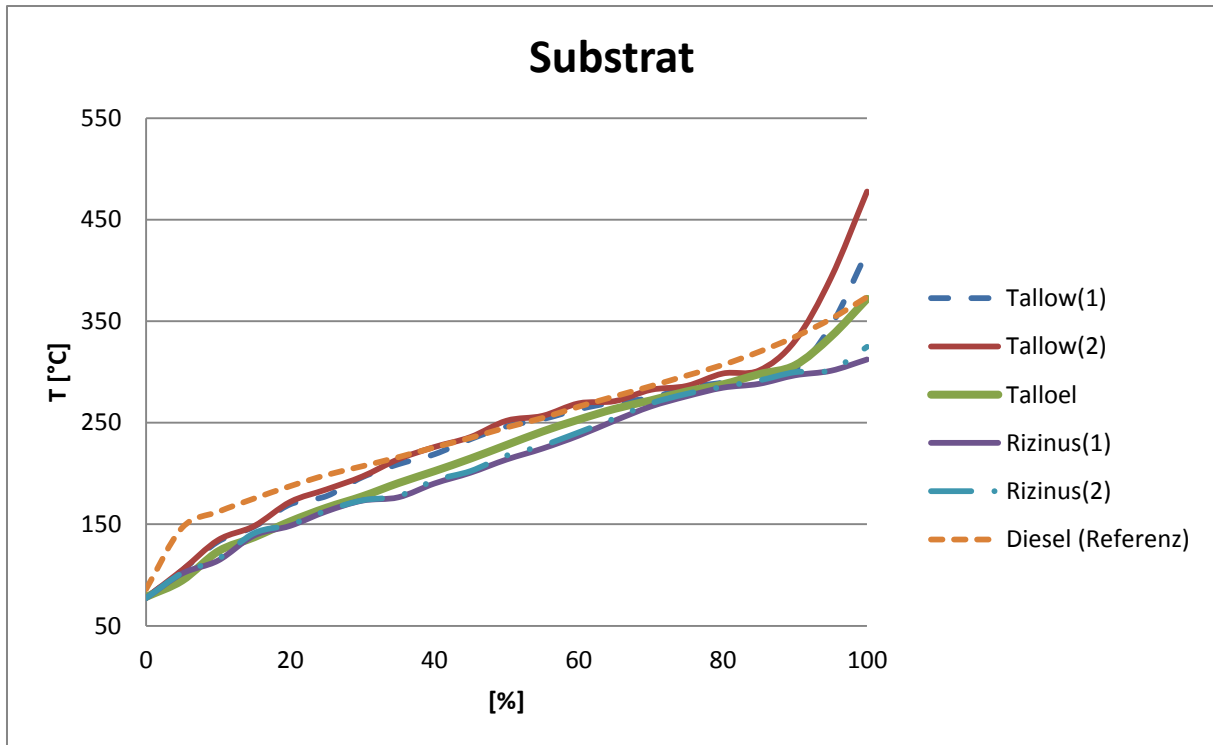


Abbildung 66: SimDis Reihe4 - Siedeverlauf

5.4.5 SimDis Reihe 5 – Katalysatorscreening

Tabelle 89: SimDis Reihe5 - Daten

[%]	Tallow_420(1)	Tallow_420(2)	ZSM5_420
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	77,6	77,8	75,9
5	104,6	104,9	86,5
10	133,0	134,5	91,7
15	147,7	148,3	94,8
20	169,7	172,1	97,7
25	177,7	184,3	103,3
30	196,4	197,1	126,7
35	209,2	214,1	133,3
40	219,0	226,1	142,2
45	233,8	235,9	157,2
50	246,4	252,0	171,5
55	253,5	256,8	186,0
60	263,2	269,1	201,9
65	270,3	271,3	219,0
70	274,3	282,4	239,9
75	284,9	286,3	261,7
80	289,7	298,5	280,4
85	299,9	301,4	296,1
90	302,6	330,6	325,8
95	345,4	392,8	378,7
FBP; 100	418,5	477,7	519,1

5.4.5.1 SimDis Reihe 5 – Ergebnisse und Diskussion

Die SimDis Reihe 5 zeigt, dass sich die getesteten Produkte, abhängig von der Zusammensetzung des eingesetzten Katalysators, hinsichtlich ihrer Destillationskurve stark unterscheiden (Abbildung 67). Während die, mit einem auf Kaolin basierenden Katalysator umgesetzten Proben, weitgehend der Dieselreferenzprobe entsprechen, zeigt das mit ZSM5 umgesetzte Produkt einen Siedeverlauf der eher einer Mischung aus Diesel- und Benzinreferenz (Super95) entspricht (Vergleichsreferenz siehe Kapitel 5.4.6). Die dürfte auf den höheren Crackinganteil, und die damit verbundene höhere Konzentration leicht flüchtiger Komponenten, in der mit ZSM5 umgesetzten Probe zurückzuführen sein.

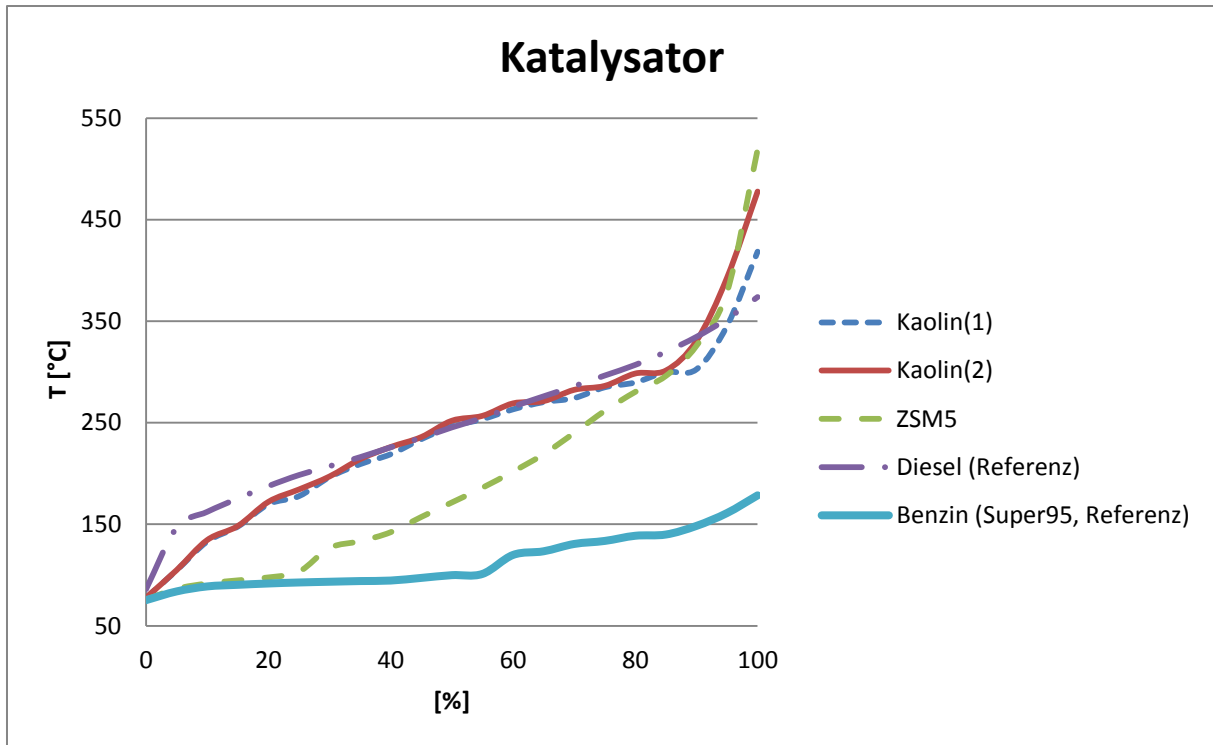


Abbildung 67: SimDis Reihe5 – Siedeverlauf

5.4.6 SimDis Reihe 6 – Referenzproben

Tabelle 90: SimDis Reihe6 - Daten

[%]	Fos. Diesel	Biodiesel	Green Diesel	Benzin(Super)	HVO(Neste)
	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)	BP(°C)
IBP; 0	86,1	312,5	116,7	75,3	190,0
5	146,6	321,1	239,6	83,9	239,0
10	162,3	339,7	249,0	88,8	256,2
15	175,4	341,5	257,1	90,4	-
20	187,6	342,8	261,7	91,7	267,6
25	198,5	343,9	265,0	92,7	-
30	207,2	344,8	266,8	93,4	272,7
35	216,1	345,5	268,3	94,1	-
40	225,8	346,2	270,9	94,6	275,9
45	235,1	346,9	275,4	97,2	-
50	245,4	347,5	281,2	99,9	277,7
55	254,7	348,0	285,9	101,1	-
60	265,8	348,6	289,9	119,8	279,9
65	276,0	349,1	292,3	123,4	-
70	286,0	349,6	295,7	130,6	282,8
75	296,5	350,0	297,6	133,6	-
80	307,0	350,5	299,0	138,7	285,6
85	319,8	350,9	300,7	139,9	-
90	334,6	351,3	339,9	148,4	290,2
95	352,3	351,7	466,6	161,1	293,6
FBP; 100	373,8	364,3	603,4	178,5	301,8

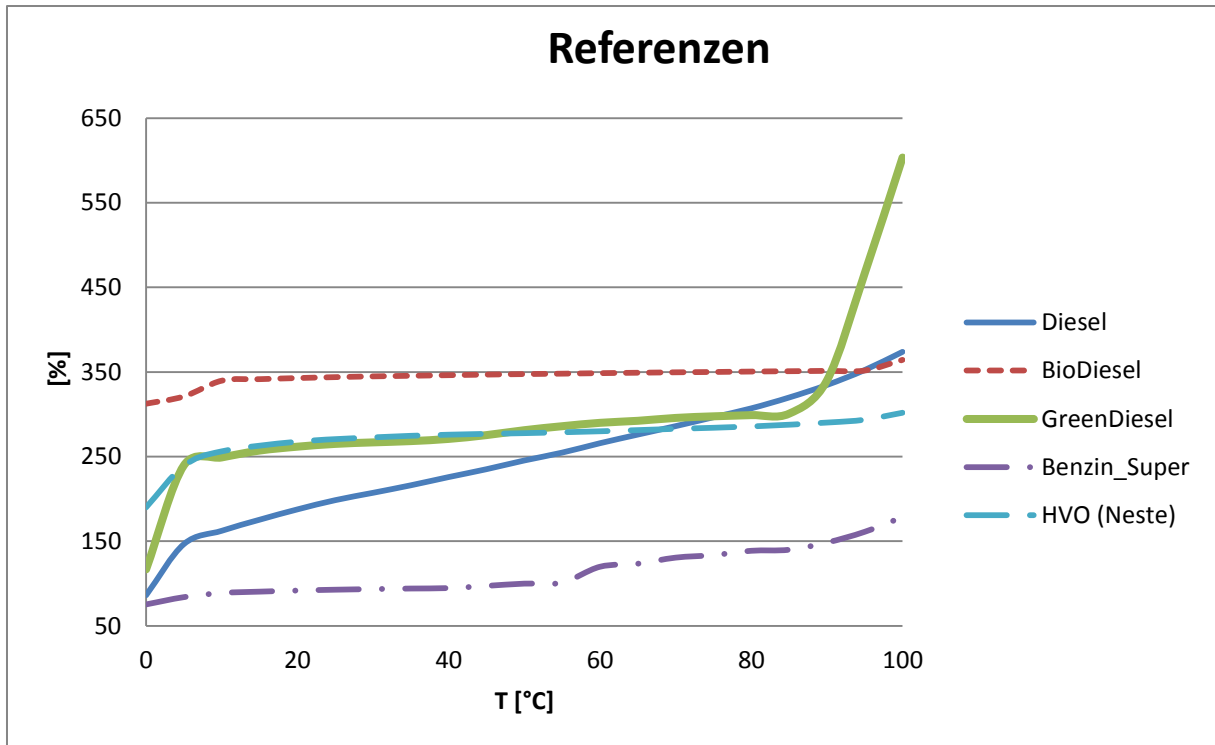


Abbildung 68: SimDis Reihe6 - Siedeverlauf

5.4.7 SimDis – Ergebnisse und Diskussion

Die simulierten Destillationen zeigen, dass die einzelnen Versuche untereinander, unabhängig von Reaktionstemperatur (SimDis Reihe 1), oder Katalysatormenge (SimDis Reihe 2), nicht zu stark voneinander abweichen. Auch unterschiedliche Substrate (SimDis Reihe 4) liefern überraschend idente Siedeverlaufs-Kurven unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. Da sich Rindertalg, der bei 420°C umgesetzt wird, als Standardprodukt dieser Arbeit ergeben hat, wird er mit den Referenzproben in Vergleich gesetzt (Abbildung 69).

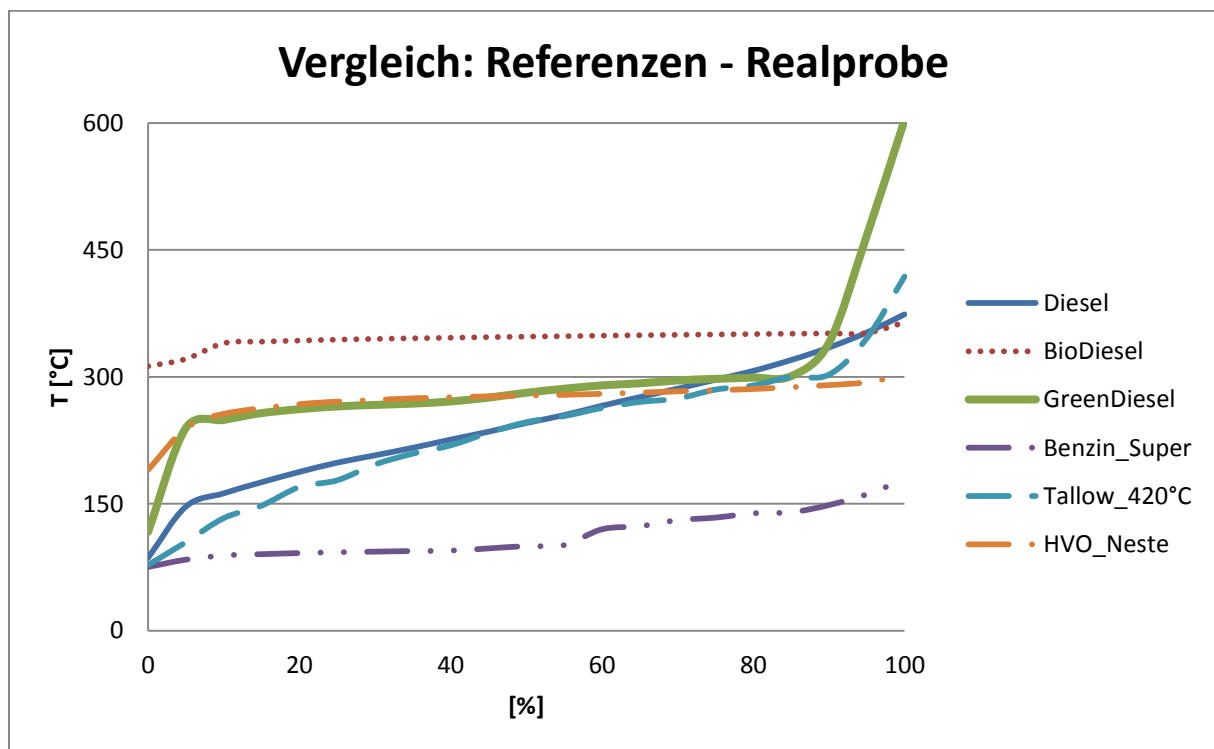


Abbildung 69: Tallow_420 im Vergleich

Die Ergebnisse zeigen, dass das erzeugte Produkt, und damit auch die meisten abgewandelten Reaktionsbedingungen davon (Katalysatormenge, Recycling, Substrat, Reaktionstemperatur), die im 1-stufigen Verfahren hydriert und isomerisiert wurden, dem Destillationsverlauf eines herkömmlichen Dieselkraftstoffs am ähnlichsten sind. Sie unterscheiden sich damit von typischem HVO (Neste) oder Green-Diesel. Dies lässt darauf schließen, dass sowohl die Wahl der 1-stufigen Synthese, als auch die Wahl eines neuen Katalysatorträgers, Auswirkungen auf die Produkteigenschaften hat, unabhängig von den anderen gewählten Parametern.

5.5 Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt der Produkte wurde gemäß 4.1.4 ermittelt, die Ergebnisse können Tabelle 91 und Tabelle 92 entnommen werden.

Tabelle 91: Schwefelgehalt Substrat - Zusammenfassung

Substrat	Schwefelgehalt [ppm]
Tallow	21
Talloel	1000
Rizinusöl	8

Tabelle 92: Schwefelgehalt Produkt - Zusammenfassung

Produkt	Versuch	Schwefelgehalt [ppm]
Tallow_400	8.2	1
Tallow_410	8.3	1
Tallow_420	12.1	1
Tallow_420_Rec1	12.2	<1
Tallow_420_Rec2	12.3	<1
Tallow_420_Rec3	12.4	<1
Tallow_420_Rec4	12.5	<1
Tallow_420_3,75g_Cat	11.1	<1
Tallow_420_5,00g_Cat	11.2	<1
Talloel_420	10.1	1
Rizinus_420	10.2	<1

5.5.1 Ergebnisse und Diskussion - Schwefelgehalt

Die Ergebnisse zeigen in allen Fällen eine Reduktion des Schwefelgehalts auf einen Maximalgehalt von 1 ppm. Das bedeutet, dass jedes Produkt die Anforderungen der EU an Kraftstoff erfüllt (Kapitel 2.6.1), und der Katalysator hinsichtlich der Entschwefelung für die Herstellung von Biokraftstoffen geeignet ist. Die Reduktion des Schwefelgehalts geht neben der Bildung von Schwefelwasserstoff während der Reaktion vermutlich auch auf die Sulfidierung der Katalysatoroberfläche zurück. Die Sulfidierung der Katalysatoroberfläche könnte bei Überladung durch ein erneutes Kalzinieren des Katalysators unter Sauerstoffatmosphäre rückgängig gemacht werden, und beeinflusst die Recyclingeigenschaften des Katalysators daher nicht.

5.6 Elementanalyse - Katalysator

Die Elementanalyse wird an der Uni Graz durchgeführt. Alle erhaltenen Daten sind Tabelle 93 und Tabelle 94 zu entnehmen.

Tabelle 93: Elementanalyse - Katalysator (Parameter)

Proben (C_Pellet)	Katalysator Träger: meta-Kaolin Imprägniert: NiCl ₂ , (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄
Untersuchte Parameter	Ni [% m/m], Mo [% m/m]
Probenvorbereitung	Ein Aliquot der Probe (250 mg) wurde mit 5 ml HNO ₃ und 0,3 ml HCl im MLS Ultraclave aufgeschlossen. Rampe bis 250°C, danach 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Für die Analyse mit dem ICPMS wurde die Probe entsprechend verdünnt.
Bestimmungsmethode	ICPMS (Agilent 7700ce)
Kommentar	Der Aufschluss der Probe war nicht vollständig! Die Ergebnisse sind der Mittelwert und die einfache Standardabweichung aus drei unabhängigen Bestimmungen.

Tabelle 94: Daten Elementanalyse - Katalysator

Katalysator	Reaktions T [°C]	Recycling	Ni [% m/m]	Mo [% m/m]
C_Pellet_NiMo	-	-	6,9 + 0,1	1,6 + 0,8
C_Pellet_NiMo	1 x 420	1 x R1	6,0 + 0,1	5,2 + 1,0
C_Pellet_NiMo	1 x 420	1 x R1, 1 x R2	5,5 + 0,1	4,2 + 1,0
C_Pellet_NiMo	3 x 420	3 x R1, 3 x R2	6,0 + 0,1	3,3 + 0,5
C_Pellet_NiMo	5 x 420	4 x R1, 1 x R2	5,9 + 0,1	3,3 + 0,6

5.6.1 Ergebnisse und Diskussion Elementanalyse

Die Daten zeigen, dass das für die Herstellung eingesetzte Nickel:Molybdän Verhältnis von 19:11 [% m/m] in keinem der Fälle erreicht wurde, sondern im Schnitt nur ein Verhältnis von 6,1:3,5 [% m/m] nachweisbar ist. Grund für die Abweichungen der Ergebnisse ist wahrscheinlich das Herstellungsverfahren, und die damit verbundene inhomogene Imprägnierung des Katalysators, was sich durch die geringe Probenmenge (250 mg) stark auswirkt. Die geringen Massenanteile an Nickel und Molybdän lassen sich durch einen unvollständigen Aufschluss der Probe erklären, was darauf schließen lässt, dass nicht die gesamte Imprägnierung des Katalysators an der Oberfläche während der Reaktion verfügbar ist. Zudem treten während der Herstellungsschritte, durch Rückstände an den Reaktionsgefäßen, und durch das Sieben der getrockneten Katalysatorproben, Verluste auf.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Aufgabenstellung der Arbeit lautete, die 1-stufige Hydrierung und Isomerisierung von Fettderivaten durch heterogene Katalyse zu untersuchen. Im Laufe der Arbeit wurde der dafür benötigte pelletierte Katalysator hergestellt und beladen. Mit dem hergestellten Katalysator konnte die 1-stufige Hydrierung und Isomerisierung von verschiedenen Rohstoffen anschließend mit Erfolg durchgeführt werden. Neben Rindertalg der Klasse 3 konnten dabei auch Roh-Tallöl und Rizinusöl vollständig umgesetzt und entschwefelt werden.

Die Herstellung des pelletierten Katalysators auf der Basis von meta-Kaolin verlief erfolgreich. Er konnte durch Kooperation mit Imerys pelletiert werden, und eine geeignete Sintertemperatur (1150 - 1250°C) wurde ermittelt. Der so gesinterte Träger konnte anschließend mittels der IWI Methode mit Übergangsmetallen beladen werden (Eingesetzte Mengen: Ni 11% [m/m], Mo 19% [m/m]; Elementanalyse Produkt: Ni 6,1% [m/m], Mo 3,5% [m/m]). Die hergestellten Pellets behielten, auch nach mehrfachem Einsatz und den damit verbundenen Recyclingschritten bei hohen Temperaturen (105 - 400°C) einen Großteil ihrer Aktivität. Die erreichte, mechanische Belastbarkeit reicht aus, um den Abrieb durch die Rührung im Batch-Reaktor auf ein Minimum zu reduzieren, was die Haltbarkeit weiter erhöhte.

Der Katalysator weist noch Verbesserungspotential bei der Art der Beladung auf, so könnte durch das Herstellen nach dem sogenannten "Eggshell-Prinzip" die benötigte Menge an Nickel- und Molybdänsalz, sowie die gesamte eingesetzte Katalysatormenge reduziert werden. Dies würde die Wirtschaftlichkeit des Katalysators verbessern, da diese Reduktion zu niedrigeren Kosten, aber nicht zwangsweise zu einer Verminderung der Produktqualität führen würde. In weiteren Untersuchungen kann zudem die Auswahl anderer Metallsalze in Verbindung mit dem gewählten Trägermaterial (beispielsweise Cobalt- oder Kupfersalze) getestet werden, da im Umfang dieser Arbeit ausschließlich Molybdän- und Nickelsalze in Kombination mit den hergestellten Pellets zum Einsatz kamen.

Die Produkte, die aus Rindertalg, Roh-Tallöl und Rizinusöl bei geeigneten Reaktionsparametern gewonnen wurden, erfüllten die gewünschten Erwartungen. So konnte neben einer vollständigen Hydrierung auch ein Isomerisierungsgrad von bis zu 94% in einem einzigen Reaktionsschritt erreicht werden.

Dabei haben Reaktionstemperatur (400 - 430°C), Reaktionsdauer (0 – 5 h) und die eingesetzte Katalysatormenge (3,75 - 7,5 g) einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeute (33 - 66%), und die Kälteeigenschaften (Cloud Point +5 °C bis -33°C) des Produkts, die so gezielt gesteuert werden können. Ein Zusammenhang konnte bei allen Reaktionsparametern festgestellt werden, und so die für diese Arbeit geltenden allgemein günstigsten Reaktionsbedingung bestimmt werden (420°C, 3 h, 100 bar H₂ Druck).

Der Schwefelgehalt aller getesteten Produkte beträgt nach ihrer Umsetzung unter geeigneten Reaktionsparametern maximal 1 ppm. Dies ist hinsichtlich einer Ausgangskonzentration von bis zu 1000 ppm Schwefel im Ausgangsrohstoff (Roh-Tallöl) für eine 1-stufige Versuchsdurchführung sehr positiv. Das bedeutet, dass auch Biokraftstoff, der aus Roh-Tallöl gewonnen wird, ohne weitere Entschwefelungsschritte bereits die von der EU gestellten Anforderungen für Dieselkraftstoff erfüllt.

Die hergestellten Produkte entsprechen hinsichtlich ihrer Destillationskurven am ehesten fossilem Dieselkraftstoff und unterscheiden sich dabei deutlich von konventionellem Biodiesel (FAME). Durch das gezielte Mischen der einzelnen Produkte kann das Destillationsverhalten weiter optimiert und an die Produkthanforderungen angepasst werden.

Mit weiteren Screenings könnte das Optimum hinsichtlich Ausbeute und Kälteeigenschaften genauer ermittelt werden. Der Einsatz eines kontinuierlichen Reaktors könnte zudem weitere Einblicke in die Eigenschaften eines unter wirtschaftlicheren Bedingungen erzielten Produkts liefern. Auch das Hochskalieren der eingesetzten Mengen wäre interessant, ist aufgrund der verfügbaren Reaktorgröße im Umfang dieser Arbeit aber nicht möglich gewesen. Neue Rohstoffquellen sind eine weitere Möglichkeit um Informationen über die allgemeine Eignung der Reaktionsparameter und des Katalysators zu sammeln, wobei spezielles Augenmerk auf Rohstoffe, die Herstellung von Biokraftstoff der zweiten Generation geeignet sind, gelegt werden sollte.

Der steigende Bedarf an biologischen Kraftstoffen macht dieses Forschungsgebiet auch in Zukunft attraktiv. Speziell die Möglichkeit, Designerkraftstoffe durch Zusammenhänge der Reaktionsparameter mit den Produkteigenschaften herzustellen, birgt viele interessante Ansätze und Einsatzmöglichkeiten der untersuchten Parameter.

Literaturverzeichnis

- [1] United Nations, "Adoption of the Paris agreement, Proposal by the President," Paris, 2015.
- [2] United Nations, Framework Convention on Climate Change, „newsroom.unfccc.int,“ [Online]. Available: <http://newsroom.unfccc.int/paris/>. [Zugriff am 16 Januar 2016].
- [3] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, „Renewables 2015 Global Status Report,“ REN21, Paris, 2015.
- [4] C. McGlade und P. Ekins, „The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C,“ *Nature*, pp. 187-190, 8 Januar 2015.
- [5] P. Simacek, D. Kubicka, I. Kubickova, F. Homola, M. Pospisil und J. Chudoba, „Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil,“ *Fuel (90)*, pp. 2473-2479, 2011.
- [6] M. Mittelbach und M. Meissner, *Bekanntgabe einer Masterarbeit, Chemische Modifikation von Fettderivaten durch heterogene Katalyse*, Graz: Uni Graz, 2015.
- [7] United States Department of Agriculture, Economic Research Service, „Economic Research Service United States Department of Agriculture,“ [Online]. Available: <http://www.ers.usda.gov/data-products/us-bioenergy-statistics.aspx>. [Zugriff am 20 Januar 2016].
- [8] R. Sims, M. Taylor, J. Saddler und W. Mabee, „From first to second generation biofuel technologies, an overview of current industrie and RD&D activities,“ International Energy Agency, 2008.
- [9] M. Mittelbach, „Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives,“ *European Journal of Lipid Science and Technology* 117, pp. 1832-1846, 2015.
- [10] A. Vyas, J. Verma und N. Subrahmanyam, „A review on FAME production processes,“ *Fuel, Volume 89*, pp. 1-9, January 2010.
- [11] A. P. H. S. V.-O. K. A. Salam, „Algal FAME Production With A NOVEL Surfactant Based Catalyst In A Reactive Extraction,“ 13AICHE, 2013.
- [12] Neste Oil, *Neste Oil & Renewable LPG*, Automechanika, 2014.
- [13] S. Bezergianni und A. Dimitriadis, „Comparison between different types of renewable diesel,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21, pp. 110-116, 2013.
- [14] Honeywell UOP, „uop.com,“ [Online]. Available: <http://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-jet-fuel/>. [Zugriff am 20 Januar 2016].

- [15] Neste Oil, Hydrotreated vegetable oil (HVO) - premium renewable biofuel for diesel engines, Espoo: Neste Oil Proprietary publication, 2014.
- [16] Scania Australia, „scania.com,“ [Online]. Available: <http://www.scania.com.au/buses-coaches/environment/alternative-fuels/biofuels.aspx>. [Zugriff am 11 März 2016].
- [17] G. Team, „Is HVO the Holy Grail of the world biodiesel market?“, Greenea, 2015.
- [18] ENI Refining&Marketing, „eni.com,“ [Online]. Available: https://www.eni.com/en_IT/attachments/innovazione-tecnologia/focus-tecnologico/green-refinery/GreenRefinery-ENG.pdf. [Zugriff am 02 Februar 2016].
- [19] N. Rettenmaie, S. Köppen, S. Gärtner und G. Reinhardt, „Screening Life Cycle Assessment of Hydrotreated Jatropha Oil, Final Report,“ Daimler A, Stuttgart, 2008.
- [20] Europäischen Union, *Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates der Europäischen Union*, Amtsblatt der Europäischen Union, 2009.
- [21] BP, „BP Statistical Review of World Energy June 2015,“ BP, 2015.
- [22] European Biodiesel Board, „ebb-eu.org,“ [Online]. Available: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. [Zugriff am 20 Januar 2016].
- [23] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, „Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2015, Gesamtbericht,“ Im Auftrag des Bundesministeriums, Stubenbastei 5, 1010 Wien, 2015.
- [24] CHEMIE.DE Information Service GmbH, „chemie.de,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Fetth%C3%A4rtung.html>. [Zugriff am 15 März 2016].
- [25] Spektrum Akademischer Verlag, „spektrum.de,“ [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/ernaehrung/fetthaertung/2954>. [Zugriff am 15 März 2016].
- [26] C. Mortimer und U. Müller, Chemie; Das Basiswissen der Chemie (7.Auflage), Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2001.
- [27] J. Gasteiger und A. Schunk, „chemie.uni-erlangen.de,“ [Online]. Available: <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/kinetik/katalyse2.html>. [Zugriff am 20 Januar 2016].
- [28] A. Lee und K. Wilson, „Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel,“ *Catalysis Today*, 242, pp. 3-18, 2015.
- [29] H. Spektrum Akademischer Verlag, „spektrum,“ 20 Januar 2016. [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/katalyse/4803>.
- [30] M. S. Silberberg, Principles of General Chemistry, McGraw-Hill, 2009.

- [31] S.-Y. No, „Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review,“ *Fuel, Volume 115*, pp. 88-96, Januar 2014.
- [32] P. Šimáček, D. Kubičková, I. Kubičková, F. Homolab, M. Pospíšila und J. Chudoba, „Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil,“ *Fuel, Volume 90, Issue 7*, p. 2473–2479, Juli 2011.
- [33] F. Zaccheria, N. Ravasio, C. E. Chan-Thaw, N. Scotti und P. Bondioli, „A Bifunctional Copper Catalyst for the One Pot-One Step Esterification + Hydrogenation for Fatty Acids,“ *Topics in Catalysis 55*, pp. 631-636, 2012.
- [34] F. Raffler, Tallöl als erneuerbarer Rohstoff - Herstellung von Treibstoff aus Tallöl, Graz: NAWI Graz - Masterarbeit, 2015.
- [35] Breitmaier und Jung, Organische Chemie, 4. überarbeitete Auflage, Stuttgart: Thieme Verlag, 2001.
- [36] Beyer und Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, 24. Auflage, Stuttgart: Hirzel Verlag, 2004.
- [37] T. Choudhary und C. Phillips, „Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation,“ *Applied Catalysis A: General, 397*, pp. 1-12, 2011.
- [38] P. Knuutila, J. Nousiainen und A. Rissanen. US Patent US20130072730 A1, 2013.
- [39] J. Mikulec, A. Kleinová, J. Cvengroš, L. Joríková und M. Banič, „Catalytic Transformation of Tall Oil into Biocomponent of Diesel Fuel,“ *International Journal of Chemical Engineering, Volume 2012*, pp. Article ID 215258, 9 pages, 2012.
- [40] J. Lopez-Ruiz, H. Pham, A. Datye und R. Davis, „Reactivity and stability of supported Pd nanoparticles during the liquid-phase and gas-phase decarbonylation of heptanoic acid,“ *Applied Catalysis A: General*, p. 13, 2015.
- [41] C. Yang, R. Nie, J. Fu, Z. Hou und X. Lu, „Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil,“ *Bioresource Technology, 146*, pp. 569-573, 2013.
- [42] S. Heck, H. Pritchard und J. Griffiths, „Cetane number vs. structure in paraffin hydrocarbons,“ *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 94/12*, pp. 1725-1727, 1998.
- [43] Y. Ono, „A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes,“ *Catalysis Today, 81*, pp. 3-16, 2003.
- [44] A. Pfitzner, „uni-regensburg,“ 20 Januar 2016. [Online]. Available: http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-pfitzner/medien/data-demo/2013-2014/sose2013/chemisches_gleichgewicht_tktw.pdf.

- [45] E. C. f. S. (CEN), „Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren“. EU Patent EN 14214:2012+A1:2014-01, 2014.
- [46] CEN, „Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods“. EU Patent EN 590:2013-09+AC:2014-03, 2014.
- [47] E. K. F. NORMUNG, „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Paraffinischer Dieseldieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren - Anforderungen und Prüfverfahren“. Patent CEN/TS 15940:2012, September 2012.
- [48] Wirtschaftskammer Niederösterreich - Abteilung Umwelt, Technik und Innovation , „Lagerräume für brennbare Flüssigkeiten,“ Wirtschaftskammer Niede, St. Pölten, Jänner.
- [49] K. Strohmeier, Chemical Modification of Different Slaughterhouse Waste Materials, PhD Thesis, Graz: Renewable Resources Group, Institute of Chemistry, University of Graz, 2014.
- [50] A. Studentschnig, T. Telser, S. Schober und M. Mittelbach, „Hydrotreating of non-food feedstocks over Raney nickel for the production of synthetic diesel fuel,“ *Biofuels*, Jänner 2016.
- [51] S. Woodgate und J. van der Veen, „The role of fat processing and rendering in the European Union animal production industry,“ *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 8 (4), p. 283–294, 2004.
- [52] C. Schüssel, „KuhParadies,“ 21 Januar 2016. [Online]. Available: http://www.kuhparadies.de/kuh/cliparts_4.php.
- [53] I. Gerasimchuk, „Biofuel Policies and Feedstock in the EU,“ Chatham House, EU, London, 2013.
- [54] S. Alberici, G. Toop und U. Weddige, „Status of the tallow (animal fat) market,“ ECOFYS by order of: Department for Transport, London, 2013.
- [55] B. Geringer und W. Tober, „auto-umwelt.at,“ [Online]. Available: http://www.auto-umwelt.at/_kraftstoffe/ks_altern.htm. [Zugriff am 02 Februar 2016].
- [56] W. Heimann, Fette und Lipoide (Lipids), Berli: Springer-Verlag, 1969.
- [57] CHEMIE.DE Information Service GmbH, „chemie.de,“ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Fetts%C3%A4ure.html>. [Zugriff am 21 Januar 2016].
- [58] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., „dgfett.de,“ [Online]. Available: <http://www.dgfett.de/material/fszus.php>. [Zugriff am 21 Januar 2016].

- [59] F. Andrawes, T. Chang und R. Scharrer, „Analysis of Volatiles in Tall Oil by Gas Chromatography, Flame-Photometric Detection, Flame-Ionization Detection and Mass Spectrometry,“ *Journal of Chromatography*, 458, pp. 145-155, 1989.
- [60] Sandermann, Naturharze . Terpentinöl . Tallöl - Chemie und Technologie, Berlin: Springer-Verlag, 1960.
- [61] Zobelein, Dictionary of Renewable Resources, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- [62] Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte. Band I – Allgemeiner Teil, Berlin: Springer-Verlag, 1958.
- [63] Zellstoff Pöls AG, „zellstoff-poels.at,“ [Online]. Available: <http://www.zellstoff-poels.at/produkte/production/>. [Zugriff am 2 März 2016].
- [64] H. Wansbrough, „New Zealand Institute of Chemistry,“ 21 Januar 2016. [Online]. Available: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/forestry/4G.pdf>.
- [65] A. Studentschnig, „Hochdruckreaktionen an oleochemischen Zwischenprodukten - Isomerisierung von n-Octadecan als Modellsubstanz für aus Fetten und Ölen gewonnene Alkane,“ Uni Graz, 2014.
- [66] D. Kubička und L. Kaluža, „Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts,“ *Applied Catalysis A: General*, pp. 199-208, 15 January 2010.
- [67] M. Hochegger, „Preparation and testing of isomerisation catalysts using octadecane,“ Uni Graz, IfC, 2015.
- [68] J. Bacha, J. Freel, A. Gibbs, L. Gibbs, G. Hemighaus, K. Hoekman, J. Horn, A. Gibbs, M. Ingham, L. Jossens, D. Kohler, D. Lesnini, J. McGeehan, M. Nikanjam, E. Olsen, R. Organ, B. Scott, M. Sztenderowicz und A. Tiedemann, „Diesel Fuels Technical Review,“ Chevron Corporation, 2007.
- [69] ACS MATERIAL, Advanced Chemicals Supplier, „acsmaterial.com,“ [Online]. Available: <http://www.acsmaterial.com/product.asp?cid=33&id=116>. [Zugriff am 15 März 2016].
- [70] B. Stengel und J. H. Vium, „Synthesis, Characterization, and Use of Hydro-Treated Oils and Fats for Engine Operation,“ International Energy Agency – Motor Fuels Agreement, University of Rostock (Germany), 2015.
- [71] M. Otto, Analytische Chemie, Wiley-VCH-Verlag, 2000.
- [72] R. F. Venn, Principles and Practice of Bioanalysis (Second Edition), CRC Press, 2008.
- [73] E. D. Hoffmann, Mass Spectrometry: Principles and Applications, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [74] M. McMaster, GC / MS: A Practical User's Guide, Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2008.

- [75] Sheffield Hallam University, „teaching.shu.ac.uk,“ Sheffield Hallam University, [Online]. Available: <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/fid.gif>. [Zugriff am 2 März 2016].
- [76] T. Seilnacht, „seilnacht.com,“ [Online]. Available: <http://www.seilnacht.com/versuche/chroma2.gif>. [Zugriff am 2 März 2016].
- [77] Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, „spektrum.de,“ [Online]. Available: <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/gaschromatographie/5544>. [Zugriff am 21 Januar 2016].
- [78] McGraw-Hill Education , „mhhe.com,“ [Online]. Available: http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/graphics/carey04oc/ref/ch13n_mr.html. [Zugriff am 21 Januar 2016].
- [79] H. Lohninger, J. Fröhlich, B. Mizaikoff und E. Rosenberg, „vias.org,“ [Online]. Available: http://www.vias.org/tmanalytik_germ/hl_elektronenstoss_ionisat.html. [Zugriff am 21 Januar 2016].
- [80] Technische Universität Chemnitz, „tu-chemnitz.de,“ [Online]. Available: https://www.tu-chemnitz.de/physik/FPRAK/F-Praktikum/Versuche_alt/v31a.pdf. [Zugriff am 21 Januar 2016].
- [81] H. Friebolin, Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2013.
- [82] B. Kolb, Gaschromatographie in Bildern: Eine Einführung, Wiley-VCH, 2003.
- [83] S. Naik, V. Goud, P. Rout und A. Dalai, „Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review,“ *Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 578-597, 2010.
- [84] W.-C. Wang, N. Thapaliya, A. Campos, L. F. Stikeleather und W. L. Roberts, „Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and therm o-catalytic decarboxylation,“ *Fuel* 95, pp. 622-629, 2012.
- [85] B. Donnis, R. Egeberg, P. Blom und K. Knudsen, „Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes,“ *Topics in Catalysis (Volume 52, Issue 3)*, pp. 229-240, April 2009.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kraftstoffkategorien und Spezifizierung (S.N. Naik, 2010).....	5
Abbildung 2: Umesterungsprozess (FSME), Reaktionsschema.....	6
Abbildung 3: HVO Produktionsstätten und Output in der EU	8
Abbildung 4: Weltweite Biodieselproduktion 2014 nach Anteil.....	9
Abbildung 5: Energieschema, Katalyse [27]	10
Abbildung 6: Hydrierungsmechanismus [29].....	11
Abbildung 7: HVO (1) Decarboxylierung (2) Hydrodeoxygenierung (3) Decarbonylierung	13
Abbildung 8: Hydrierung ungesättigter Verbindungen, Reaktionsschema.....	14
Abbildung 9: Hydrodesoxygenierung, Reaktionsschema	14
Abbildung 10: Hydrodesulfurierung, Reaktionsschema.....	14
Abbildung 11: Hydrodenitrifizierung, Reaktionsschema	14
Abbildung 12: Decarbonylierung, Reaktionsschema.....	15
Abbildung 13: Decarboxylierung, Reaktionsschema.....	15
Abbildung 14: Cracking, Reaktionsschema	16
Abbildung 15: Isomerisierung, Reaktionsschema	16
Abbildung 16: Schmelzpunkterniedrigung durch Isomerisierung.....	17
Abbildung 17: Cetanzahländerung durch Isomerisierung [42].....	17
Abbildung 18: Rindertalgproduktion, Fließschema [51] [52].....	25
Abbildung 19: Biodieselproduktion aus Rindertalg nach Kategorie	27
Abbildung 20: Rindertalganteil im Rohstoffmix für die HVO Produktion [55]	28
Abbildung 21: Tierkörperverwertung zur Rindertalgproduktion [51].....	29
Abbildung 22: Zellstoffgewinnung / Tallölgewinnung (modifiziert) [63]	31
Abbildung 23: Roh-Tallöl-Gewinnung aus Tallseife [64].....	32
Abbildung 24: Häufige Harzsäuren in Tallöl [64]	34
Abbildung 25: Häufige Fettsäuren in Tallöl [64]	34
Abbildung 26: Beispiel für unverseifbare Bestandteile in Tallöl [64]	34
Abbildung 27: Realer Reaktoraufbau (Uni Graz, März 2016)	44

Abbildung 28: Aufbau Hochdruck-Autoklav.....	45
Abbildung 29: Reaktionsparameter im Reaktionsverlauf.....	47
Abbildung 30: Temperaturprogramme - Sintern.....	53
Abbildung 31: GC-Spektrum n-Octadecan 90%, tech.	68
Abbildung 32: GC-Spektrum n-Octadecan 99%.....	69
Abbildung 33: Beispiel GC-Chromatogramm von Od90-Iso (C6_Ni).....	72
Abbildung 34: C1-C7 Iso/Crack Vergleich.....	72
Abbildung 35: Vergleich Trägermaterial- und Reaktor-Blanks.....	75
Abbildung 36: GC/MS-Chromatogramme Vergleich C6_Ni/C6_Carry.....	76
Abbildung 37: GC/MS-Chromatogramme Vergleich 1-5 h	79
Abbildung 38: Vergleich C2_NiMo und C6_NiMo	82
Abbildung 39: Vergleich C6_NiMo mit Bestandteilen	83
Abbildung 40: GC/MS-Chromatogramme von C6_NiMo/_Ni/_Mo.....	83
Abbildung 41: Diagramm Iso/Crack der NiMo-Zusammensetzung.....	86
Abbildung 42: GC/MS-Chromatogramme - NiMo_Zusammensetzung.....	87
Abbildung 43: Einfluss der Sintertemperatur.....	90
Abbildung 44: Pelletiertes Katalysator - Modellsubstrat Recycling.....	93
Abbildung 45: GC/MS - Pelletierter Katalysator - Modellsubstrat Recycling.....	93
Abbildung 46: GC/MS-Chromatogramm Rindertalg umgesetzt bei 360°C	96
Abbildung 47: Temperatureinfluss auf Produkteigenschaften	97
Abbildung 48: GC/MS Spektren – Beste Ergebnisse - Rindertalg (410-430°C).....	97
Abbildung 49: Mehrfachbestimmung Tallow 420°C	100
Abbildung 50: Vergleich Rohstoffe.....	103
Abbildung 51: GC/MS-Chromatogramme Rohstoffe im Vergleich.....	103
Abbildung 52: GC/MS-Chromatogramme Talloel im Detail	104
Abbildung 53: Eigenschaften abhängig von Katalysatormenge	107
Abbildung 54: GC/MS-Spektren Katalysatormenge	108
Abbildung 55: Eigenschaften abhängig von Recycling.....	110
Abbildung 56: GC/MS Chromatogramme - Rindertalg Recycling.....	111

Abbildung 57: Kontinuierliche Messung Tallow (420°C).....	114
Abbildung 58: GC/MS Spektren - Kontinuierliche Messung Tallow	115
Abbildung 59: GC/MS Spektren - Kontinuierlich Talloel	116
Abbildung 60: Katalysator Vergleich Screening 14 - Teil 1	119
Abbildung 61: Katalysator Vergleich Screening 14 - Teil 2	120
Abbildung 62: GC/MS-Spektren Katalysator Vergleich Screening 14	120
Abbildung 63: SimDis Reihe1 - Siedeverlauf	123
Abbildung 64: SimDis Reihe2 - Siedeverlauf	125
Abbildung 65: SimDis Reihe3 - Siedeverlauf	127
Abbildung 66: SimDis Reihe4 - Siedeverlauf	129
Abbildung 67: SimDis Reihe5 – Siedeverlauf	131
Abbildung 68: SimDis Reihe6 - Siedeverlauf	133
Abbildung 69: Tallow_420 im Vergleich.....	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Regionale Verteilung der vor 2050 unverbrennbaren Reserven	1
Tabelle 2: Dieselkraftstoff nach Ausgangsrohstoff und Zusammensetzung	4
Tabelle 3: Vergleich FAME:HVO [9]	8
Tabelle 4: EU Biokraftstoffproduktion nach Land [22]	9
Tabelle 5: Katalysierte Verfahren, typische heterogene Katalysatoren [29]	12
Tabelle 6: HVO Reaktionen, Reaktionsbedingungen und Parameter [34].....	13
Tabelle 7: HVO Reaktionen, Stoffmengen.....	18
Tabelle 8: HVO Kraftstoffeigenschaften und Normen [15]	23
Tabelle 9: Biokraftstoff Emissionseinsparung nach Rohstoff [53].....	27
Tabelle 10: Glycerid-Zusammensetzung von Rindertalg [56].....	30
Tabelle 11: Trivialnamen der Fettsäuren [57] und Zusammensetzung von Rindertalg [58] ...	30
Tabelle 12: Herkunft spezifische Tallöl-Zusammensetzung [34]	33
Tabelle 13: Rindertalg (Tallow) Zusammensetzung	37
Tabelle 14: Roh-Tallöl (Talloel) Zusammensetzung.....	38
Tabelle 15: Übersicht Katalysator Trägermaterial	39
Tabelle 16: GC-MS Methoden	41
Tabelle 17: Integrations-Masken	41
Tabelle 18: SIMDIS Parameter.....	42
Tabelle 19: Legende Abbildung 34, Hochdruck-Autoklav.....	45
Tabelle 20: Drehmomentangaben Reaktormontage	46
Tabelle 21: Reaktionsbedingungen RANEY	49
Tabelle 22: Reaktionsbedingungen ISO_C.....	49
Tabelle 23: Reaktionsbedingungen ISO_P	50
Tabelle 24: Reaktionsbedingungen RANEY2	50
Tabelle 25: Reaktionsbedingungen 1STEP_P.....	51
Tabelle 26: Reaktionsbedingungen KONT.....	52
Tabelle 27: Temperaturprogramm - Sintern.....	53

Tabelle 28: Porenvolumen (Gesinterter Katalysator)	54
Tabelle 29: Metallsalze EWI	54
Tabelle 30: Katalysatorherstellung EWI	55
Tabelle 31: Pelletmaterial Porenvolumen	55
Tabelle 32: Metallsalze IWI	56
Tabelle 33: Katalysatorherstellung IWI	56
Tabelle 34: Pt Referenzkatalysator	57
Tabelle 35: Recyclingmethoden R1 und R2	57
Tabelle 36: Screening Nickel-Katalysator	58
Tabelle 37: Screening Trägermaterial	59
Tabelle 38: Screening Reaktionszeit	59
Tabelle 39: Screening Nickel-Molybdän-Katalysator	60
Tabelle 40: Screening Nickel-Molybdän-Verhältnis	61
Tabelle 41: Screening Granulat	62
Tabelle 42: Screening Modellsubstrat + Recycling (Pellet)	62
Tabelle 43: Screening Temperatureinfluss Tallow	63
Tabelle 44: Screening Mehrfachbestimmung Tallow	63
Tabelle 45: Screening Substrat	64
Tabelle 46: Screening Katalysatormenge Tallow	64
Tabelle 47: Screening Recycling	65
Tabelle 48: Screening Kontinuierlich	66
Tabelle 49: Screening alternative Katalysatoren	67
Tabelle 50: Zusammensetzung n-Octadecan 90%, tech.	68
Tabelle 51: Zusammensetzung n-Octadecan 99%	69
Tabelle 52: Durchführungsparameter - Screening 1	70
Tabelle 53: Daten – Screening 1	71
Tabelle 54: Durchführungsparameter - Screening 2	73
Tabelle 55: Daten - Screening 2	74
Tabelle 56: Gegenüberstellung Daten C_Ni und C_Carry	76

Tabelle 57: Durchführungsparameter - Screening 3	77
Tabelle 58: Daten - Screening 3	78
Tabelle 59: Durchführungsparameter - Screening 4	80
Tabelle 60: Daten – Screening 4	81
Tabelle 61: Durchführungsparameter - Screening 5	84
Tabelle 62: Daten - Screening 5	85
Tabelle 63: Daten Vergleich - Zusammenfassung NiMo Vergleiche	87
Tabelle 64: Durchführungsparameter - Screening 6	88
Tabelle 65: Daten - Screening 6	89
Tabelle 66: Granulat_Ni_1250°C grob und gemahlen	90
Tabelle 67: Durchführungsparameter - Screening 7	91
Tabelle 68: Daten - Screening 7	92
Tabelle 69: Durchführungsparameter - Screening 8	94
Tabelle 70: Daten – Screening 8	95
Tabelle 71: Durchführungsparameter - Screening 9	98
Tabelle 72: Daten - Screening 9	99
Tabelle 73: Durchführungsparameter - Screening 10	101
Tabelle 74: Daten - Screening 10	102
Tabelle 75: Durchführungsparameter - Screening 11	105
Tabelle 76: Daten - Screening 11	106
Tabelle 77: Durchführungsparameter - Screening 12	108
Tabelle 78: Daten - Screening 12	109
Tabelle 79: Durchführungsparameter - Screening 13	112
Tabelle 80: Daten - Screening 13 (Tallow).....	113
Tabelle 81: Durchführungsparameter - Screening 14	117
Tabelle 82: Daten – Screening 14	118
Tabelle 83: Gesammelte Ergebnisse, Katalysator Vergleich.....	119
Tabelle 84: SimDis Proben Bezeichnungen.....	121
Tabelle 85: SimDis Reihe1 - Daten.....	122

Tabelle 86: SimDis Reihe2 - Daten.....	124
Tabelle 87: SimDis Reihe3 - Daten.....	126
Tabelle 88: SimDis Reihe4 - Daten.....	128
Tabelle 89: SimDis Reihe5 - Daten.....	130
Tabelle 90: SimDis Reihe6 - Daten.....	132
Tabelle 91: Schwefelgehalt Substrat - Zusammenfassung	135
Tabelle 92: Schwefelgehalt Produkt - Zusammenfassung	135
Tabelle 93: Elementanalyse - Katalysator (Parameter).....	136
Tabelle 94: Daten Elementanalyse - Katalysator	136

Abkürzungsverzeichnis

BtL	Biomass to Liquid (Biomasseverflüssigung)
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CP	Cloud Point
CRACK	Crackinganteil
CtL	Coal to Liquid (Kohleverflüssigung)
EN	Europäischen Norm
EUR	Euro
EWI	Excessive Wetness Impregnation
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FSME	Fettsäuremethylester
GC	Gaschromatographie
GPL	Liquefied Petroleum Gas
GtL	Gas to Liquid (Gasverflüssigung)
HVO	Hydrogenated oder Hydrotreated Vegetable Oils
ISO	Internationale Organisation für Normung
IWI	Incipient Wetness Impregnation
MS	Massenspektrometrie
Od90	Octadecan (90%, tech.)
Od99	Octadecan (99%)
SimDis	Simulated Distillation

Anhang

Anhang 1: Integrationsmasken	154
Anhang 2: Datenblatt Hydrite® RS-A	156
Anhang 3: Datenblatt PoleStar™ 450.....	157
Anhang 3: Datenblatt PoleStar™ 450HP.....	158
Anhang 4: Datenblatt Suprex™	159

Anhang 1: Integrationsmasken

Maske	M1	M2	M3	M4	M5
INITIAL AREA REJECT	0	0	0	0	0
INITIAL PEAK WIDTH	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
SHOULDER DETECTION	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF
INITIAL TRESHHOLD VALUE	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AREASUM OFF	0,001	-	-	-	0,001
INTEGRATOR OFF	0,001	-	-	-	0,001
INTEGRATOR ON	2,170	0,001	0,001	0,001	15,455
AREASUM ON	2,170	0,001	0,001	0,001	15,455
AREASUM OFF	2,461	3,892	3,892	3,892	16,568
AREASUM ON	2,462	3,893	3,893	3,893	16,569
AREASUM OFF	2,515	3,987	3,987	3,987	16,660
AREASUM ON	2,516	3,988	3,988	3,988	16,661
AREASUM OFF	3,897	5,874	5,874	5,874	17,721
AREASUM ON	3,898	5,875	5,875	5,875	17,722
AREASUM OFF	3,988	5,982	5,982	5,982	17,806
AREASUM ON	3,989	5,983	5,983	5,983	17,807
AREASUM OFF	5,878	7,827	7,827	7,827	18,796
AREASUM ON	5,879	7,828	7,828	7,828	18,797
AREASUM OFF	5,982	7,903	7,903	7,903	19,200
AREASUM ON	5,983	7,904	7,904	7,904	19,201
AREASUM OFF	7,821	9,583	9,583	9,583	19,866
AREASUM ON	7,822	9,584	9,584	9,584	19,867
AREASUM OFF	7,897	9,667	9,667	9,667	19,941
AREASUM ON	7,898	9,668	9,668	9,668	19,942
AREASUM OFF	9,580	11,201	11,201	11,201	20,857
AREASUM ON	9,581	11,202	11,202	11,202	20,858
AREASUM OFF	9,654	11,278	11,278	11,278	20,950
AREASUM ON	9,655	11,279	11,279	11,279	-
AREASUM OFF	11,190	12,690	12,690	12,690	-
AREASUM ON	11,191	12,691	12,691	12,691	-
AREASUM OFF	11,264	12,751	12,751	12,751	-
AREASUM ON	11,265	12,752	12,752	12,752	-
AREASUM OFF	12,674	14,065	14,065	14,065	-
AREASUM ON	12,675	14,066	14,066	14,066	-
AREASUM OFF	12,746	14,161	14,161	14,161	-
AREASUM ON	12,747	14,162	14,162	14,162	-

AREASUM OFF	14,050	15,352	15,352	15,352	-
AREASUM ON	14,051	15,353	15,353	15,353	-
AREASUM OFF	14,111	15,454	15,454	15,454	-
AREASUM ON	14,112	15,455	15,455	15,455	-
AREASUM OFF	15,340	16,568	16,568	16,568	-
AREASUM ON	15,341	16,569	16,569	16,569	-
AREASUM OFF	15,409	16,660	16,660	16,660	-
AREASUM ON	15,410	16,661	16,661	16,661	-
AREASUM OFF	16,553	17,721	17,721	17,721	-
AREASUM ON	16,554	17,722	17,722	17,722	-
AREASUM OFF	16,639	17,806	17,806	17,780	-
AREASUM ON	16,640	17,807	17,807	17,781	-
AREASUM OFF	17,713	18,796	18,796	18,796	-
AREASUM ON	17,714	18,797	18,797	18,797	-
AREASUM OFF	17,791	18,971	19,200	19,200	-
AREASUM ON	17,792	18,972	19,201	19,201	-
AREASUM OFF	18,813	19,866	19,866	19,866	-
AREASUM ON	18,814	19,867	19,867	19,867	-
AREASUM OFF	18,891	19,941	19,941	19,941	-
AREASUM ON	18,892	19,942	19,942	19,942	-
AREASUM OFF	19,858	20,857	20,857	20,857	-
AREASUM ON	19,859	20,858	20,858	20,858	-
AREASUM OFF	19,917	20,920	20,950	20,950	-
AREASUM ON	19,918	20,921	-	-	-
AREASUM OFF	20,850	21,809	-	-	-
AREASUM ON	20,851	21,810	-	-	-
AREASUM OFF	20,906	21,898	-	-	-
AREASUM ON	20,907	21,899	-	-	-
AREASUM OFF	21,812	22,721	-	-	-
AREASUM ON	21,813	22,722	-	-	-
AREASUM OFF	21,860	22,791	-	-	-
AREASUM ON	21,861	22,792	-	-	-
AREASUM OFF	22,722	23,595	-	-	-
AREASUM ON	22,723	23,596	-	-	-
AREASUM OFF	22,768	23,676	-	-	-
AREASUM ON	22,769	23,677	-	-	-
AREASUM OFF	23,601	24,438	-	-	-
AREASUM ON	23,602	24,439	-	-	-
AREASUM OFF	23,646	24,508	-	-	-
AREASUM ON	23,647	-	-	-	-
AREASUM OFF	24,440	-	-	-	-
AREASUM ON	24,441	-	-	-	-
AREASUM OFF	24,486	-	-	-	-
INTEGRATOR OFF	24,495	24,600	20,950	20,950	20,950

Anhang 2: Datenblatt Hydrite® RS-A

Hydrite® RS-A

Product Description

Hydrite® RS-A is a non-predispersed kaolin pigment that has been water-fractionated to a controlled particle size distribution. Hydrite RS-A has a good whiteness, is free of coarse particles, and has a medium oil demand. Hydrite RS-A is in the form of a fine micro-bead. Hydrite RS-A finds application in paint, polymer and rubber systems where a controlled acid pH is required.

Hydrite RS-A is found in applications such as:

- Interior Emulsion Paints • Primer Systems • Universal Tints • Water Base Adhesives

TYPICAL PROPERTIES

Brightness	(G.E % of MgO)	86
Particle Size	(Median, μm)	0.45
Oil Absorption	(g/100g)	41
Free Moisture	(wt. %)	1.0
Surface Area	(B.E.T. Nitrogen, m^2/g)	10
Residue	(325 mesh screen, wt. %)	0.03
Specific Gravity		2.58
Refractive Index		1.56
Weight per Gallon	(lbs)	21.7

IMERYS Kaolin

100 Mansell Court East
Suite 300, Roswell, GA 30076
United States
Tel: +1 (770) 594 0660
Fax: +1 (770) 645 3384

Customer Service:

Tel: +1 (888) 277 9636
Fax: +1 (770) 645 3631
www.imerys-kaolin.com

IMERYS is a business name of
IMERYS Pigments, Inc.,
IMERYS Kaolin, Inc. and
IMERYS Marble, Inc.
Registered in the USA

©IMERYS 2014
Seventh edition, November 2014
CAS No. 1332-58-7

ISO9001
CERTIFIED

The data quoted here is believed to be correct. Every precaution is taken to ensure the products conform to our published data, but since the products are based on naturally occurring raw materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. All recommendations and sales are made on the condition that we will not be held liable for any damages resulting from their use. This provision may not be changed by any of our representatives.



Anhang 3: Datenblatt PoleStar™ 450

PoleStar™ 450

PoleStar®450 is a dehydroxylated aluminium silicate produced by a controlled, high-temperature heating of a water-fractionated kaolin. PoleStar 450 was specifically designed for use as a filler in polyvinyl chloride electrical insulation.

PoleStar 450 predominately meta-kaolin, greatly improves the volume resistivity of polyvinyl chloride insulation compounds under both wet and dry conditions. PoleStar 450 is found in applications such as:

- Electrical Grade PVC
- Urethanes

IMERYS Kaolin

100 Mansell Court East
Suite 300, Roswell, GA 30076
United States
Tel: +1 (770) 594 0660
Fax: +1 (770) 645 3384

Customer Service:

Tel: +1 (888) 277 9636
Fax: +1 (770) 645 3631
www.imerys-kaolin.com

IMERYS is a business name of
IMERYS Pigments, Inc.,
IMERYS Kaolin, Inc. and
IMERYS Marble, Inc.
Registered in the USA

©IMERYS 2012

Seventh Edition June 2012
CAS No. 92704-41-1

ISO9001
CERTIFIED

TYPICAL PROPERTIES

Source	Sandersville, GA	
Brightness	(GE % of MgO)	85
Median Particle Size	(micron)	1.5
pH	(20% Solids)	4.7
Free Moisture	(wt. %)	1.0
Specific Gravity	(g/cm ³)	2.62
Refractive Index		1.62
Residue on 325 Mesh screen	(%)	0.03
Oil Absorption	(g/100g)	60
Bulk Density	(lbs/cu ft)	
Loose		9.2
Packed		12.2

The data quoted here is believed to be correct. Every precaution is taken to ensure the products conform to our published data, but since the products are based on naturally occurring raw materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. All recommendations and sales are made on the condition that we will not be held liable for any damages resulting from their use. This provision may not be changed by any of our representatives.



Anhang 3: Datenblatt PoleStar™ 450HP

PoleStar™ 450HP

Production Description

PoleStar®450HP is a dehydroxylated aluminium silicate produced by a controlled, high-temperature heating of a water-fractionated kaolin. PoleStar 450 was specifically designed for use as a filler in polyvinyl chloride electrical insulation.

PoleStar 450HP predominately meta-kaolin, greatly improves the volume resistivity of polyvinyl chloride insulation compounds under both wet and dry conditions.

PoleStar 450HP is found in applications such as:

- Electrical Grade PVC
- Urethanes

TYPICAL PROPERTIES

Source	Sandersville, GA	
Brightness	(GE % of MgO)	86.2
Particle Size	(Median, micron)	1
pH	(20% Solids)	4.4
Free Moisture	(wt. %)	0.2
Specific Gravity	(g/cm ³)	2.62
Refractive Index		1.62
Bulk Density	(lbs/cu ft)	
	Loose	14.7
	Packed	18.2

IMERYS Kaolin

100 Mansell Court East
Suite 300, Roswell, GA 30076
United States
Tel: +1 (770) 594 0660
Fax: +1 (770) 645 3384

Customer Service:

Tel: +1 (888) 277 9636
Fax: +1 (770) 645 3631
www.imerys-kaolin.com

IMERYS is a business name of
IMERYS Pigments, Inc.,
IMERYS Kaolin, Inc. and
IMERYS Marble, Inc.
Registered in the USA

©IMERYS

First edition, May 2015
CAS No. 92704-41-1

ISO9001
CERTIFIED

The data quoted here is believed to be correct. Every precaution is taken to ensure the products conform to our published data, but since the products are based on naturally occurring raw materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. All recommendations and sales are made on the condition that we will not be held liable for any damages resulting from their use. This provision may not be changed by any of our representatives.



Anhang 4: Datenblatt Suprex™

KAOLIN

Suprex™

The hard kaolin, Suprex, has gained worldwide acceptance as the premier kaolin filler for the rubber industry. Higher modulus, tensile strength, tear resistance, abrasion resistance, and green strength are just a few of the benefits from using Suprex.



January 2013
©IMERYS Minerals Ltd 2013

Third Edition

TYPICAL PROPERTIES

CHEMICAL ANALYSIS

SiO ₂	(%)	45.1
Al ₂ O ₃	(%)	38.1
Fe ₂ O ₃	(%)	1.6
TiO ₂	(%)	1.5
K ₂ O	(%)	0.2
Na ₂ O	(%)	Trace
CaO	(%)	0.02
MgO	(%)	Trace
LOI	(% at 950°C)	13.5
Zinc	(%)	27.0
SO ₃	(%)	0.5
P ₂ O ₅	(%)	0.1

PHYSICAL PROPERTIES

Raw Color		White
pH		4.0 – 5.5
Specific Gravity	(%)	2.6

PARTICLE SIZE

Median	(microns)	0.3
+325 Mesh	(% retained)	0.25 Max
% < 20	(microns)	99
% < 10	(microns)	99
% < 5	(microns)	97
% < 2	(microns)	93
% < 1	(microns)	86
% < 0.5	(microns)	72

Production Site
IMERYS Minerals
385 Huber Clay Rd
P.O. Box 1370
Langley, SC. 29834
United States
Tel: +1 803 593 2511
Fax: +1 803 593 8974

Commercial Office
IMERYS Minerals
100 Mansell Court East
Suite 300 Roswell
GA 30076, United States
Tel: +1 770 594 0660
Fax: +1 770 645 3460
Customer Service Number:
Tel: +1 800 472 2529

The data quoted are determined by the use of Imerys Standard Test Methods, copies of which will be supplied on request. Every precaution is taken in production to ensure the products conform to our published data. Since the products are based on naturally occurring materials, we reserve the right to change these data should it become necessary. Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied upon request.

