



Julia Ausserleitner, BSc.

Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, November 2017

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen und mich unterstützt haben.

Zu Beginn möchte ich mich bei meinem Betreuer Nikolaus Schwaiger für die ausgezeichnete Unterstützung durch sein kompetentes Fachwissen bedanken. Auch in Situationen, die ein andere wohl als aussichtslos bezeichnet hätte, hat er es immer geschafft, mich durch seine Freude und Motivation für das Projekt zu begeistern.

Weiters bedanke ich mich bei Professor Matthäus Siebenhofer, der mit seiner chemischen und verfahrenstechnischen Expertise so manchen Hinweis von außerhalb der BtL Gruppe liefern konnte.

Besonders möchte ich mich bei meinen Diplomarbeitskollegen, Berndt und Anna, sowie Klara für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die unterhaltsame Zeit bedanken. Weiters möchte ich mich bei unseren Vorgängern Roland und Klaus für die leichte Übergabe der Anlage und ihrer gewonnenen Erfahrungen bedanken, oft auch nach ihrer aktiven Zeit als Diplomanten.

Ich danke meinen Studienkollegen, die im Lauf der Zeit zu sehr guten Freunden wurden, für die wunderbare Studienzeit in Graz, und dass sie während des Verfassens dieser Arbeit die ein oder andere Kaffeepause sehr kurzweilig machten.

Meinem Freund Manfred danke ich dafür, dass er, sich in einer sehr ähnlichen Situation befindend, mich immer durch seine aufbauenden Worte unterstützt und motiviert hat.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Max und Klaudia, die es mir überhaupt erst ermöglicht haben, diese wundervolle Zeit in Graz zu verbringen. Danke dass ihr bei meinen Entscheidungen stets hinter mir gestanden habt. Ich möchte mich auch herzlich bei meiner ganzen Familie für die Unterstützung während des Studiums bedanken.

Deutsche Fassung:

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

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Für die Herstellung von Biokraftstoffen zweiter Generation stellt lignozellulose Biomasse aufgrund ihrer großen Verfügbarkeit und ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung einen vielversprechenden Rohstoff dar. Die Umsetzung von Holz zu Sekundärenergieträgern erfolgt im bioCRACK-Prozess über die Flüssigphasenpyrolyse (FPP). Die entstehende wässrige Phase, das Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO), muss für die Verwendung als Treibstoff im bioBOOST^{Plus}-Projekt aufgewertet werden. Die Aufwertung zu einem biogenen Treibstoff erfolgt über eine kontinuierliche Hydrodeoxygenierung.

Die Hydrodeoxygenierung wird einstufig in einem kontinuierlichen Rohrreaktor im Labormaßstab durchgeführt. Bei optimaler Temperatur und Raumgeschwindigkeit wird die Sulfidierung eines CoMo-Katalysators untersucht. Die Dauer der Sulfidierung eines Katalysators und ihr Einfluss auf die HDO von PYO ist Thema dieser Arbeit. Dazu werden vier Versuche mit unterschiedlicher Sulfidierungsdauer durchgeführt und die gebildeten Produkte analysiert. Drei Experimente mit sulfidiertem Katalysator werden einem Experiment mit nicht sulfidiertem Katalysator gegenübergestellt. Alle Experimente werden bei einer Maximaltemperatur von 400 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 1 h⁻¹ betrieben. Die Dauer der Experimente beträgt 36 Stunden stationäre Versuchszeit.

Aus den Ergebnissen wird gezeigt, dass die Sulfidierung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der gebildeten Produkte hat. Wird der Katalysator nicht sulfidiert, entstehen Produkte mit schlechterer Qualität. Auch die Dauer der Sulfidierung hat Einfluss auf die Stabilität des Katalysators und die Eigenschaften der Produkte. Die besten Eigenschaften werden mit einer Sulfidierungsdauer von fünf Stunden erreicht.

Abstract

Lignocellulosic biomass is a promising feedstock for the production of 2nd generation biofuels, due to its high availability and diverse composition. The conversion of wood to secondary energy sources takes place in the bioCRACK process via liquid phase pyrolysis (FPP). The resulting aqueous phase, the liquid phase pyrolysis oil (PYO), has to be upgraded in the bio-BOOST^{Plus} project. Otherwise it can't be used as a biofuel for automotive applications. The upgrading to a biofuel is realized via continuous hydrodeoxygenation.

Hydrodeoxygenation is accomplished in a single-step process, using a plug flow reactor at laboratory scale. Sulfidation of a CoMo catalyst is investigated at optimal temperature and space velocity. The duration of Sulfidation of a catalyst and its influence on the HDO of PYO is interest of this work. For this purpose, four experiments are carried out with various sulfidation durations. The formed products are analyzed. Three experiments with sulfided catalysts are compared to an experiment with a non-sulfided catalyst. All experiments are operated at a maximum temperature of 400 ° C and a space velocity of 1 h⁻¹. The duration of the experiments is 36 hours stationary operation.

The results show that sulfidation has a big impact on the properties of the formed products. If the catalyst is not sulfided, products of lower quality are formed. The duration of sulfidation also affects the stability of the catalyst and the properties of the products. The best properties are achieved with a longer sulfidation time.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	2
2	Grundlagen	3
2.1	Holz als Wertstoff	3
2.1.1	Zellulose	5
2.1.2	Hemicellulose	6
2.1.3	Lignin	6
2.2	BiomassPyrolysisRefinery (BPR)	8
2.3	Hydrodeoxygenierung	10
3	Sulfidierung des Katalysators	12
3.1	Gasphasenaktivierung	16
3.2	Flüssigphasenaktivierung	18
3.3	Unsulfidisierte Katalysatoren	19
3.4	HDO an sulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren	20
4	Analytik	22
4.1	Bestimmung des Wasserwerts nach Karl Fischer	22
4.2	Dichte- und Viskositätsbestimmung	22
4.3	Säurezahlbestimmung	23
4.4	Elementaranalyse	23
4.5	Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (TOC)	24
4.6	Gaschromatographische Analysen	24
4.6.1	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie- Kopplung (GC– MS)	25
4.6.2	Bestimmung der bei Raumtemperatur gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem Gaschromatographen Gaschromatographie (Micro– GC)	26
4.6.3	Simulierte Destillation (SimDis)	27
4.6.4	Wassergehalt mit GC– WLD	27
4.7	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	27
5	Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl	28
5.1	Versuchsaufbau	28
5.2	Eingangsströme, Produktströme und Katalysatoren	31
5.2.1	Eingangsströme	31
5.2.2	Produktströme	32
5.2.3	Katalysatoren	32
5.3	Versuchsvorbereitung	33
5.3.1	Mahlen des Katalysators	34

5.3.2	Befüllen des Reaktors.....	34
5.3.3	Überprüfen des Versuchsaufbaus auf Dichtheit.....	36
5.4	Versuchsdurchführung.....	36
5.4.1	Sulfidisierung des Katalysators.....	36
5.4.2	Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.....	38
5.4.3	Versuchsnachbereitung.....	39
6	Bewertung der Versuchsergebnisse.....	41
6.1	Massenbilanz.....	41
6.1.1	Gesamtmassenbilanz.....	41
6.1.2	Elementbilanz.....	42
6.1.3	Coking.....	43
6.2	Kennzahlen der Hydrodeoxygenierung.....	44
6.2.1	Kohlenstofftransfer.....	44
6.2.2	Ausbeuten.....	44
6.2.3	H/C– Verhältnis.....	44
6.2.4	Dichte und Viskosität der flüssigen Produktphasen.....	45
6.2.5	Wassergehalt.....	45
6.2.6	Heizwert.....	45
6.2.7	Hydrierrate.....	46
6.2.8	Decarboxylierungsrate.....	46
6.2.9	Siedeverlauf der organischen Produktphase.....	47
6.2.10	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie.....	48
6.2.11	Abgaszusammensetzung.....	48
7	Ergebnisse und Diskussion.....	49
7.1	Versuchsnachbereitung.....	50
7.2	Gesamtmassenbilanz.....	51
7.3	Sauerstoffgehalt der organischen Produktphase.....	54
7.4	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase.....	54
7.5	Produktausbeuten.....	55
7.6	Zusammensetzung der gasförmigen Produktphase.....	56
7.7	Decarboxylierungsrate.....	58
7.8	Hydrierrate.....	58
7.9	H/C– Verhältnis.....	59
7.10	Kohlenstofftransfer.....	60
7.11	Säurezahl.....	62
7.12	Heizwert.....	62
7.13	Dichte und Viskosität.....	63
7.14	Wassergehalt der organischen Produktphase.....	64

7.15	Simulierte Destillation	65
7.16	Gaschromatographie mit Massenspektrometer	66
8	Komplikationen während der Sulfidisierung	71
8.1	Diskussion der EDX– Analyse	73
8.1.1	Vergleich der Katalysatorklassen untereinander	73
8.1.2	Eigenschaften der Katalysatorklasse 1	74
8.1.3	Eigenschaften der Katalysatorklasse 2	76
8.1.4	Eigenschaften der Katalysatorklasse 3	77
8.1.5	Eigenschaften der Katalysatorklasse 4	78
8.2	Vermeidungsstrategien.....	79
9	Zusammenfassung und Ausblick	80
10	Anhang.....	82
10.1	Literaturverzeichnis	82
10.2	Abbildungsverzeichnis.....	85
10.3	Tabellenverzeichnis.....	87

Symbole und Abkürzungen

%	Prozent
° C	Grad Celsius
BPR	BiomassPyrolysisRefinery
C	Kohlenstoff
C ₃	Kohlenstoffkette mit 3 Kohlenstoffatomen
CH ₄	Methan
Co	Kobalt
CoMo	Kobalt – Molybdän
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CoMo/Al ₂ O ₃	Kobalt-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
DMDS	Dimethyldisulfid
DTBDS	Ditertiärbutyldisulfid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FELMI	Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik an der TU Graz
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC – MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
h	Stunde
H	Wasserstoff
HHV	Higher Heating Value
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDN	Hydrodenitrifizierung
HDS	Hydrodesulfurierung
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
K	Kelvin
kg	Kilogramm
LHSV	liquid hourly space velocity
IN	Normliter
MFC	MassFlowController (Gasdurchflussgerät)

Micro- GC	Mikrogaschromatographie
min	Minute
Mo	Molybdän
mol	Stoffmenge
N _i	Nickel
NiMo/Al ₂ O ₃	Nickel-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
O	Sauerstoff
p	Druck
PYO	(Flüssigphasen)Pyrolyseöl
R	universelle Gaskonstante
S	Schwefel
SimDis	Simulierte Destillation
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TOC	total organic carbon .- gesamter organischer Kohlenstoffgehalt
v%	Volumsprozent
VGO	Vakuumgasöl
w%	Massenprozent
WW	Wasserwert
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ε	Porosität
η	dynamische Viskosität
v	kinematische Viskosität
ρ	Dichte

1 Einleitung

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des Projektes bioBOOST^{Plus} am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik mit dem Kooperationspartner BDI – BioEnergy International AG erstellt. Von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH wurde das Projekt finanziell unterstützt.

1.1 Motivation

Energie aus nachwachsenden Rohstoffen und erneuerbaren Energieformen sind seit einigen Jahren Thema intensiver Forschung. Ziel dieser Energieformen ist es, den globalen CO₂- Ausstoß zu senken und die geopolitische Abhängigkeit von erdölexportierenden Staaten zu verringern. Beim Verbrauch fossiler Brennstoffe spielt vor allem der Verkehr eine große Rolle. Daher ist der Ersatz fossiler durch erneuerbare Treibstoffe für die Verringerung der Treibhausgase notwendig.

Innerhalb der EU trägt der Verkehr mit einem Anteil von 25% maßgeblich zu den von Menschen verursachten Treibhausgasemissionen bei. [1] Im Zeitraum von 1990 – 2013 sind die gesamten Treibhausgasemissionen um 19,2% gesunken. Im Gegensatz dazu nahmen in diesem Zeitraum die Emissionen im Bereich Transport um 20,6% zu. [2] In der zweiten Verpflichtungsperiode (von 2013 - 2020) des Kyoto– Protokolls haben sich 38 Industrieländer, darunter die EU, dazu verpflichtet, ihre Treibhausgasemissionen im Vergleich zu 1990 um mindestens 18% zu senken. Das Pariser Abkommen vom Jahr 2015 wird dem Kyoto– Protokoll ab 2021 nachfolgen. Ziel dieses Abkommens ist es, den globalen Temperaturanstieg unter 2 °C zu halten, wobei ein Anstieg von maximal 1,5 °C über vorindustriellem Level angestrebt wird. [2] Gesetztes Ziel der EU ist es, laut Pariser Abkommen bis zum Jahr 2030 die Treibhausgasemissionen um 40% im Vergleich zum 1990er Niveau zu reduzieren. [3] In einer Richtlinie der EU (2009/28/EG) wurde zudem festgelegt, dass bis zum Jahr 2020 im Verkehrssektor mindestens 10% des Energiebedarfs durch erneuerbare Energien gedeckt werden soll. [4]

Aufgrund der genannten Ziele ist es nötig, die Produktion von Kraftstoffen aus Biomasse voranzutreiben. Bei der Herstellung von Biokraftstoffen wird zwischen erster, zweiter und dritter Generation unterschieden. Biokraftstoffe erster Generation werden direkt aus der Nutzpflanze produziert. Als Rohstoff dient oft Getreide, Zuckerrohr oder Soja, es handelt sich dabei um essbare Pflanzen. [5] Aufgrund der Konkurrenz mit der Lebensmittelproduktion rufen Biokraftstoffe erster Generation das Phänomen „Indirect Land Use Change“ hervor, was nach EU–

Verordnung vermieden werden soll. [4] Wenn Pflanzen für Biokraftstoffe auf bestehenden landwirtschaftlichen Flächen angebaut werden, nehmen diese Pflanzen die Anbaufläche von Lebens- und Futtermitteln weg. Dadurch werden Landnutzungsänderungen impliziert, indem beispielsweise Wald in landwirtschaftlich genutzte Fläche umgewandelt wird. Durch diese Entwicklung wird eine beträchtliche Menge an CO₂ in die Atmosphäre freigesetzt. Dieser Vorgang wird als „Indirect Land Use Change“ definiert. [6] Daher wurden Biokraftstoffe zweiter Generation entwickelt. Bei der Produktion werden nicht essbare Rohstoffe wie Holz, organischer Abfall und auch Abfall von Nutzpflanzen verwendet. [7] Zieht man in Betracht, dass in Österreich etwa die Hälfte des Landes mit Wald bedeckt ist, liegt die Verwendung von Holz als nachwachsender Rohstoff nahe. Da in Österreich der Holzbestand auch jährlich anwächst, wäre der Waldbestand durch die Verwendung des Holzes für die Produktion von Biokraftstoffen nicht gefährdet. [8]

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die kontinuierliche Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl kann am ICVT einstufig durchgeführt werden. Im Zuge vorangegangener Arbeiten wurde eine Anlage zur kontinuierlichen HDO entwickelt und in Betrieb genommen. Die Einflussfaktoren Temperatur, Verweilzeit und Katalysator wurden bereits untersucht. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einflussfaktor der Sulfidierungszeit auf die Produktqualität und Stabilität des Verfahrens zu untersuchen. Es wurden Experimente mit variierender Sulfidierungszeit von Übergangsmetallkatalysatoren untersucht. Es werden auch aufgrund von Sulfidierung entstehende Komplikationen diskutiert.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit näher erläutert. Die Ausgangsmaterialien sowie die grundlegenden Verfahren werden nachfolgend kurz beschrieben.

2.1 Holz als Wertstoff

Der Rohstoff Holz bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit behandelten Verfahren und Produkte. Holz findet seit langem breite Anwendung, sei es als Baustoff, Rohstoff für die Papierindustrie oder als Energieträger. In dieser Arbeit dient Holz als Rohstoff für die Erzeugung eines Biokraftstoffes zweiter Generation.

Holz besteht primär aus den drei Bestandteilen Zellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese drei Gruppen machen über 95% der Holztrockenmasse aus. Der Restgehalt besteht aus Extraktstoffen (Fette und Harze) und Asche. In Tab. 2-1 sind exemplarisch einige Holzarten nach ihrer Zusammensetzung aufgelistet. [9]

Tab. 2-1: Molekulare Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [9]

Zusammensetzung Holzart [w%]	Zellulose	Hemicellulose	Lignin	Harze/Fette	Asche
Fichte	41,0	24,3	30,0	k.A	k.A.
Tanne	42,3	22,5	28,6	2,3	1,2
Buche	45,4	22,2	22,7	0,7	1,6
Pappel	48,4	18,2	21,6	2,4	1,3

Betrachtet man die Zusammensetzung von Holz auf elementarer Ebene, besteht Holz in erster Linie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Hauptbestandteile stammen vor allem aus der Wasseraufnahme und der Kohlenstoffdioxid-Assimilation. Die wichtigsten Nährstoffe sind neben den Hauptbestandteilen C, H und O in Tab. 2-2 aufgelistet. Neben diesen Elementen beinhaltet Holz noch einen geringen Anteil an Spurenelementen. [9]

Tab. 2-2: Elementare Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [9]

Zusammensetzung Holzart [w%]	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
Steinkohle	92,2	3,3	3,37	0,15	-	-	-	-	0,98	-
Fichte mit Rinde	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,7	0,08	0,03	0,015	0,005
Buche mit Rinde	47,9	6,2	45,2	0,22	0,15	0,29	0,04	0,04	0,015	0,006
Pappel,Kurzumtrieb	47,5	6,2	44,1	0,42	0,35	0,51	0,05	0,1	0,031	0,004

Auf makroskopischer Ebene betrachtet, stellt Holz ein Mikroverbundstoffwerkstoff dar, da in Holz verschiedene Komponenten räumlich verteilt und untereinander vernetzt sind. Abb. 2-1 zeigt den Aufbau eines Holzstammes, ausgehend von der Makrostruktur des Stammes, über die Mikro- und Makrofibrillen bis hin zum molekularen Aufbau. Aus dieser Darstellung lässt sich die teilweise kristalline und parakristalline Struktur der Zellulose, sowie der amorphe Charakter von Hemicellulose und Lignin erkennen. Diese drei Bestandteile finden sich in der Mikrofibrille wieder, in der die Zelluloseketten von Hemicellulosen und Lignin umgeben sind. Das Wasser und die niedermolekularen Extraktstoffe befinden sich in den Hohlräumen der makromolekularen Gerüste. [10]

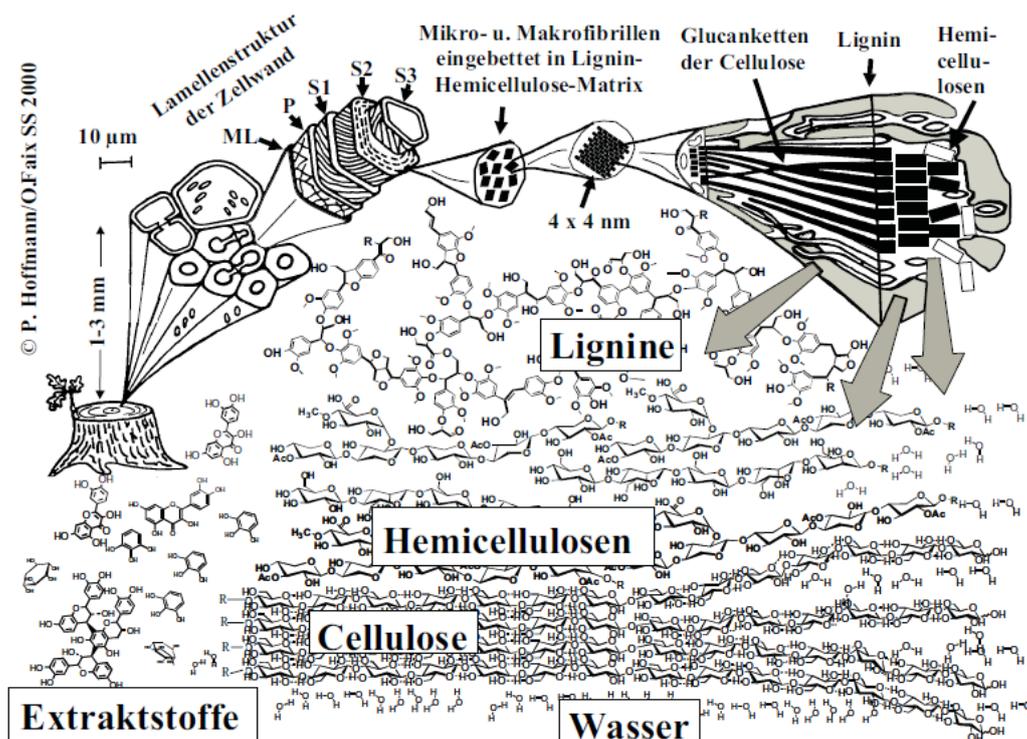


Abb. 2-1: Verbundwerkstoff Holz [10]

2.1.1 Zellulose

Den Hauptbestandteil lignozelluloser Biomasse bildet das lineare, unverzweigte Polymer Zellulose. Zellulose wird aus β -D-Glukoseeinheiten aufgebaut, die über β -1,4-glycosidische Verbindungen zu einem Polysaccharid verknüpft werden. Abb. 2-2 zeigt die Verbindung über die β -Stellung der OH-Gruppe und ihrer Verknüpfung mit der OH Gruppe an der 4er-Position eines weiteren Monomers. Der Polymerisierungsgrad von Zellulose ist mit bis zu 15 000 Einheiten pro Kette sehr hoch, und zählt zu den längsten bekannten Polysacchariden. [11]

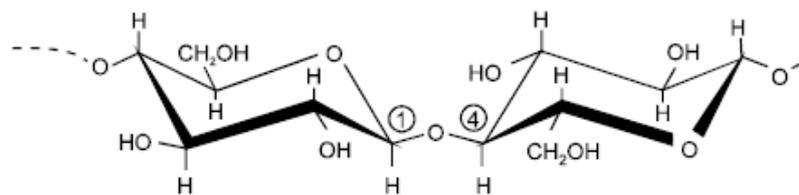


Abb. 2-2: Glucosemonomere β -1,4-glycosidische verknüpft

Eine alleinstehende Glucankette beschreibt noch keine Zellulose. Erst durch Zusammenlagerung mehrerer Ketten durch starke intra- und intermolekulare Wechselwirkung entstehen Elementar- bzw. Mikrofibrillen. [10] Diese Wasserstoffbrücken bilden sich zwischen den OH-Gruppen von C₂ und C₅ und dem Sauerstoffatom des Rings mit der OH-Gruppe von C₃ aus. Abb. 2-3 zeigt schematisch diese Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten. [11]

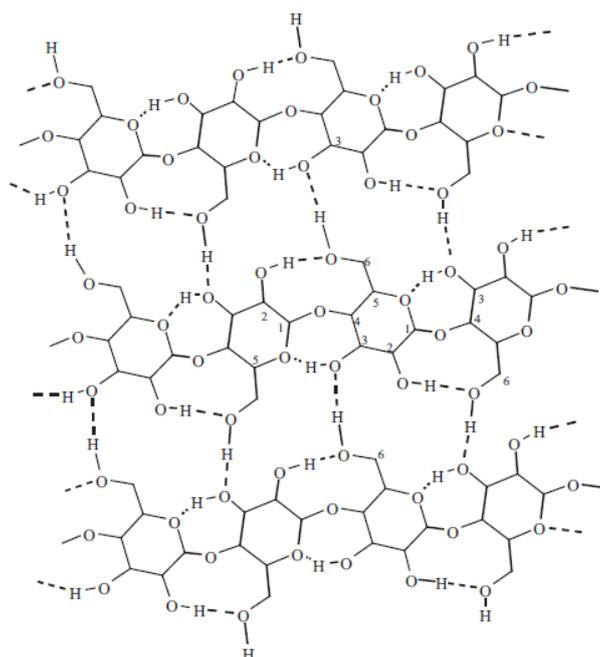


Abb. 2-3: Wasserstoffbrückenbindungen in Zelluloseketten [11]

2.1.2 Hemicellulose

Der Begriff Hemicellulose fasst die zweite wichtige Gruppe der Biopolymere in Holz zusammen. Hemicellulosen sind verzweigte Polysaccharide, die aus unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind, sie bilden also Heteropolymere. Die Monomereinheiten bestehen vor allem aus Hexosen (Glucose, Mannose und Galactose), Pentosen (Arabinose, Xylose), Desoxyhexosen und verschiedene Hexuronsäuren. Die Funktionen von Hemicellulose in der Pflanze reichen von Stützwirkungen in der Zellmembran bis zur Quell- und Klebstoffwirkung für die Verkittung der Zellwände. [9] Durch Einwirkung von Säuren können Hemicellulosen relative leicht zu ihren Monomeren hydrolysiert werden. Der Polymerisierungsgrad von Hemicellulose liegt bei etwa 200. Die Zusammensetzung von Hemicellulose variiert je nach Holzart. Bei Weichhölzern überwiegt der Anteil an Glucose und Mannose, bei Harthölzern der Xyloseanteil. [12] Die Monomere sind in Abb. 2-4 dargestellt.

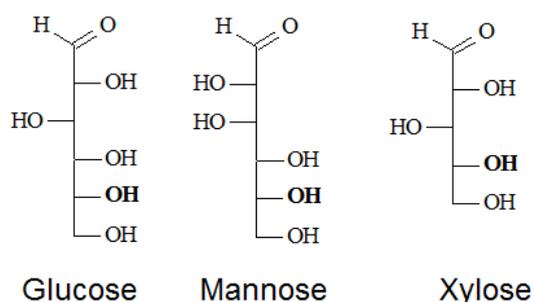


Abb. 2-4: Wichtige Monomere der Hemicellulose

2.1.3 Lignin

Lignin leitet sich von dem lateinischen Wort „lignum“ ab und bedeutet Holz. Zellulose sorgt in den Zellwänden für Zugfestigkeit, Lignin hingegen sorgt für die Druckfestigkeit. [10] Lignin ist der eigentliche Füllstoff von lignocelluloser Biomasse und weist verkittende und versteifende Eigenschaften auf. Dadurch ist es für die Druckfestigkeit verantwortlich. [9] Lignin ist ein komplexes, hochmolekulares Polymer aus Phenylpropan- Einheiten. Im Gegensatz zu Zellulose oder Hemicellulose ist Lignin kein Kohlenhydrat. Lignin ist sehr stabil, schwer zu isolieren und tritt in einer Vielzahl von Formen auf. Aufgrund dieser Komplexität ist die exakte Struktur noch nicht vollständig erforscht. [13] In Abb. 2-5 ist die mögliche Struktur von Nadelholzlignin dargestellt. Lignin ist aus den drei Hauptmonomeren Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol aufgebaut. Abb. 2-6 zeigt die Struktur dieser Monomere. Alle drei sind Propylphenolderivate, welche sich durch ihre Anzahl an Methoxygruppen am Ring unterscheiden.

In Weichholz überwiegt der Anteil an Coniferylalkohol (über 95%). In Hartholz stellen Sinapylalkohol und Coniferylalkohol den Hauptbestandteil von Lignin dar. [11]

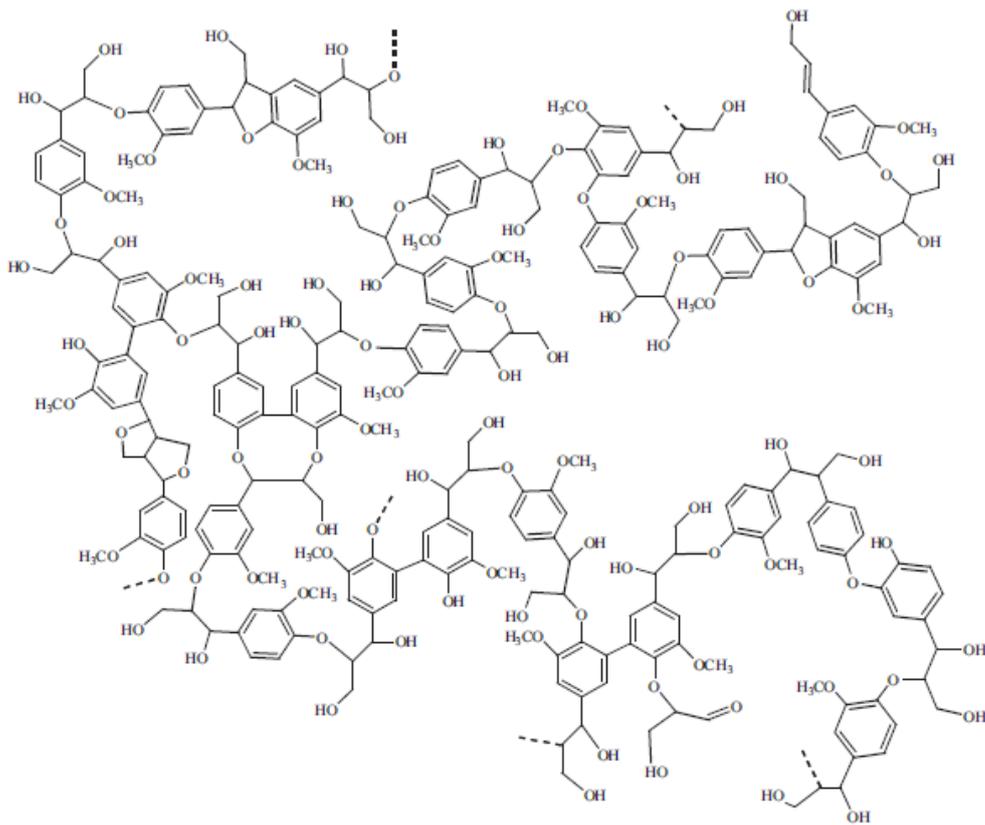


Abb. 2-5: Mögliche Struktur von Lignin in Weichholz [11]

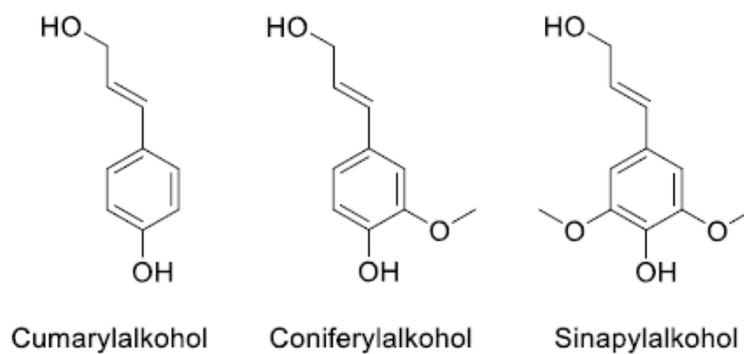


Abb. 2-6 : Hauptmonomere von Lignin [11]

Sand verwendet. [16] Ein Vorteil der Flüssigphasenpyrolyse gegenüber der schnellen Pyrolyse ist die Abwesenheit von Partikeln wie Kohle oder Asche, da diese im Trägeröl gebunden bleiben. Die FPP findet bei Atmosphärendruck statt. Die Pyrolysetemperatur ist durch die Zersetzungstemperatur des Trägermediums und dessen Siedepunkt begrenzt. [14] Diese Temperaturgrenze führt zu einer größeren Menge an Biokohle und einer geringeren Menge an Flüssigphasenpyrolyseöl im Vergleich zu der schnellen Pyrolyse. Das produzierte Flüssigphasenpyrolyseöl weist eine hohe Säurezahl und einen hohen Wasserwert auf. [15] Es werden vier Produktströme gebildet. Es entstehen eine polare Phase (Flüssigphasenpyrolyseöl), eine unpolare VGO-Phase, Pyrolysekohle und Pyrolysegas [17]

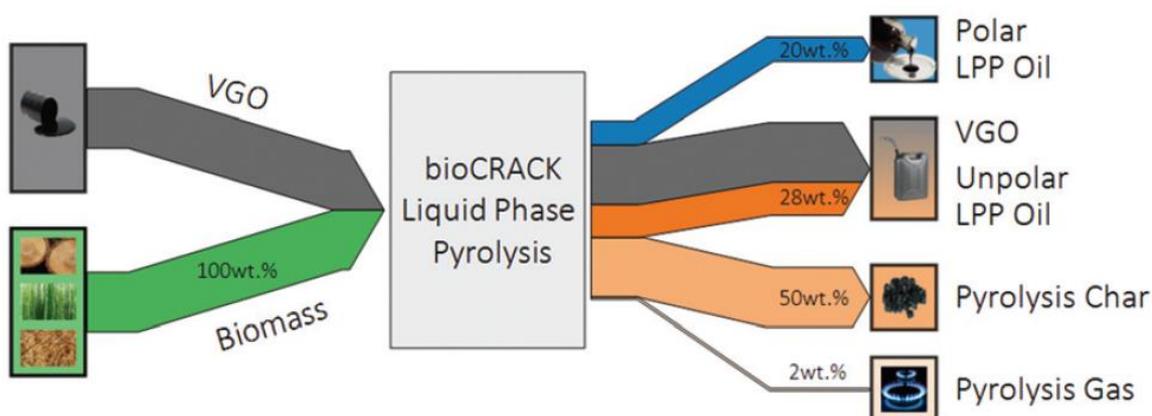


Abb. 2-8: Schema der Flüssigphasenpyrolyse – Biogene Kohlenstoffbilanz für FPP [17]

Der Stoffstrom Pyrolysegas kann direkt thermisch verwertet werden. Das Gas enthält Methan, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. [18] Die entstehende Pyrolysekohle kann über ein Aufwertungsverfahren zu biogenem Treibstoff verflüssigt werden oder direkt als fester Brennstoff eingesetzt werden. [14] Der flüssige Produktanteil wird in zwei Phasen unterteilt. Die unpolare Phase ist als eine homogene Mischung aus dem Wärmeträger VGO und dem unpolarem FPP- Öl charakterisiert. Letzteres kann abgetrennt werden und direkt als biogener Treibstoff eingesetzt werden. [18] 20% der eingesetzten Biomasse wird zu polarem Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) umgewandelt. [14] Es ist eine schwarze, nach Lagerfeuer riechende, wässrige Mischung aus sauerstoffreichen, organischen Verbindungen. Um es in einen bestehenden Raffinerieprozess einzugliedern, muss ein Aufwertungsschritt, die Hydrodeoxygenierung (HDO), durchgeführt werden. Durch HDO kann der polare Stoffstrom in biogenen Kraftstoff umgewandelt werden. [14] Im nachfolgenden Kapitel wird die HDO näher erläutert.

2.3 Hydrodeoxygenierung

Es gibt eine Vielzahl an Methoden für die Aufwertung von Pyrolyseöl. Die Verbesserung der Pyrolyseölqualität und dessen physikalische und chemische Eigenschaften, also die Produktion von Pyrolyseölen mit hoher Qualität, sind Ziel der Aufwertungsmethoden. Diese Methoden beinhalten das katalytische Hydroprocessing, die Veresterung, die Olefinierung, die katalytische Pyrolyse, die Hydrodeoxygenierung, die Dampfreformierung, die Decarbonylierung und die Decarboxylierung. Alle Methoden basieren auf der Entfernung des Sauerstoffs aus dem Pyrolyseöl. Für die Umwandlung von Pyrolyseöl zu flüssigen Kohlenstoffen wurde vor allem die HDO ausgiebig untersucht. [19]

Hydrodeoxygenierung ist ein Teil des Hydrotreating- Prozesses und ist für die Formierung von Kohlenwasserstoffen und Wasser, sowie für die Sättigung von Doppelbindungen oder aromatischen Ringen durch Hydrierung zuständig. [20] Hydrotreating an sich ist ein Kernprozess der modernen Erdölraffination. Es beinhaltet die Schritte der Hydrodesulfurierung (HDS), Hydrodenitrifizierung (HDN), und HDO um Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff zu entfernen. Bei der Erdölaufbereitung wurde die HDO im Vergleich zur HDS wenig betrachtet, da der Sauerstoffgehalt in fossilen Treibstoffen sehr gering ist ($<0,3$ wt.%).[20] Die Europäische Union hat sich dazu verpflichtet, vermehrt nachhaltige Treibstoffe aus nicht essbarer lignozellulöser Biomasse, also Treibstoffe zweiter Generation herzustellen. [4] Diese Rohstoffe weisen im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen einen hohen Sauerstoffgehalt auf. Je nach Art der Biomasse und deren Umwandlungsprozess haben sie einen Sauerstoffgehalt zwischen 20 und 55 %. In den entstehenden Ölen sind viele sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, wie Säuren, Aldehyde, Alkohole und Phenolverbindungen enthalten. [21] Die sauerstoffhaltigen Komponenten führen zu hoher Viskosität, geringer Flüchtigkeit und Korrosivität. Die Unmischbarkeit mit fossilen Treibstoffen und die Tendenz, unter Einwirkung von Luft zu polymerisieren sind weitere Nachteile von sauerstoffhaltigen Komponenten im Pyrolyseöl. Diese Stoffeigenschaften des Pyrolyseöls sind für die Anwendung als biogener Kraftstoff nachteilig. [21] Daher erfordert die Pyrolyseölaufbereitung zu flüssigen Brennstoffen eine Sauerstoffentfernung durch katalytische Hydrodeoxygenierung (HDO). Bei der HDO wird der Sauerstoff in Form von Wasser und/oder Kohlenstoffoxiden unter hohem Wasserstoffdruck entfernt. [22] Während der HDO wird der Sauerstoffgehalt in Pyrolyseölen durch Hydrierung der C=O-Bindung, Spaltung der C-O-Bindung und Bildung von C-H-Bindungen (Deoxygenierung) reduziert. Dabei fällt Wasser als Nebenprodukt an. [20] Die HDO ist den HDS- Prozessen der Erdölindustrie sehr ähnlich.

Sowohl HDO als auch HDS nutzen Wasserstoff, um Heteroatome aus organischen Verbindungen in Form von beispielsweise H_2S oder H_2O zu entfernen. Während der HDO laufen unterschiedliche Reaktionen ab, wobei die Hauptreaktion die namensgebende Hydrodeoxygenierung darstellt. Die verschiedenen Reaktionen sind in Abb. 2-9 dargestellt. [23]

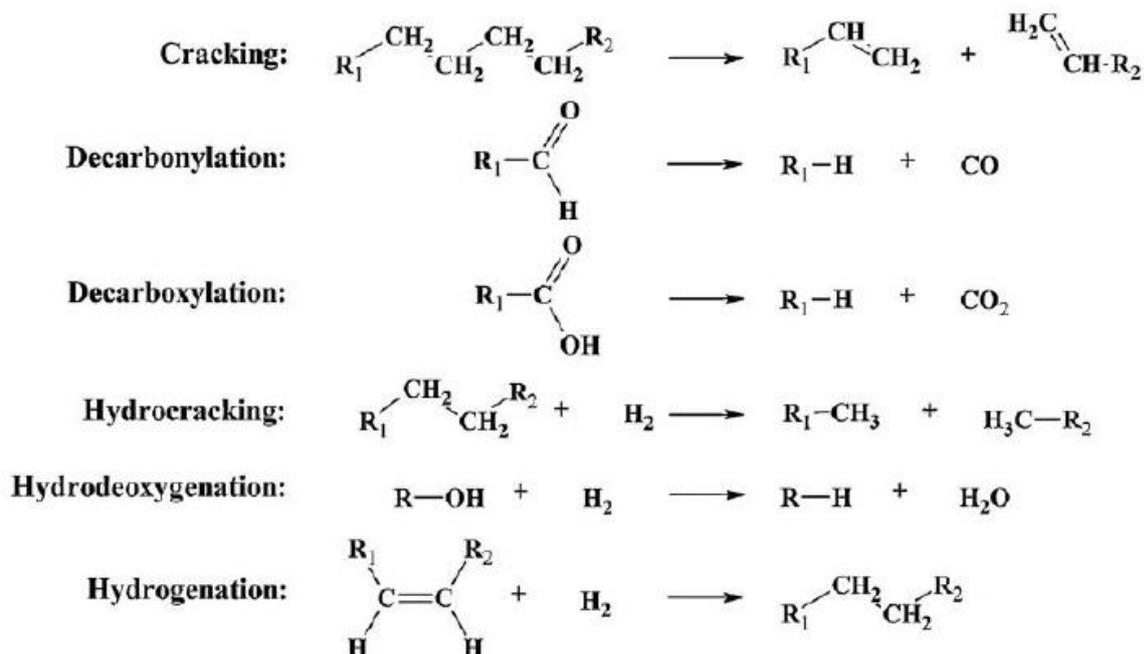


Abb. 2-9: Reaktionsmechanismen der katalytischen Hydrodeoxygenierung [23]

Für die Beschreibung der Reaktion definierte Mortensen [23] eine gemittelte Zusammensetzung des Pyrolyseöls und erhielt eine auf Kohlenstoff genormte Summenformel von $CH_{1,4}O_{0,4}$. Damit formulierte er eine allgemeine Reaktionsformel laut Gleichung (2-1), hier steht $[CH_2]$ für eine unspezifizierte aliphatische Kohlenwasserstoffkette. [23]



Als Katalysator für die HDO werden vor allem sulfidierte CoMo und NiMo Katalysatoren verwendet. Diese Katalysatoren werden seit Jahrzehnten als industrielle Hydrotreating- Katalysatoren in der Raffinerie verwendet. Oft muss dem Feed Schwefel beigemischt werden, um die sulfidierte Form des Katalysators zu erhalten und so vor Deaktivierung zu schützen. [20]

3 Sulfidierung des Katalysators

Für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl werden in dieser Arbeit sulfidierte Katalysatoren und nicht sulfidierte Katalysatoren verwendet. Für die Experimente mit Sulfidierung des Katalysators wird ein Cobalt- Molybdän Katalysator auf Aluminiumoxid verwendet. Für Experiment ohne Sulfidierung des Katalysators wird ein Nickel- Molybdän Katalysator auf Aluminiumoxid verwendet. Die Sulfidierung des Katalysators dient in erster Linie zu dessen Aktivierung. Aufgrund ihrer Fähigkeit Sauerstoff zu entfernen und Pyrolyseöl zu cracken, wurden sulfidierte $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatoren bereits ausgiebig untersucht. [19, 24]

Ein Forschungsteam des Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) führte Versuche an Biomasseverflüssigungsprodukten durch und überprüfte 22 Katalysatoren auf ihre Leistung. Dabei wurde festgestellt, dass die sulfidierte Form der CoMo- und NiMo- Katalysatoren aktiver sind als ihre Oxidform. [19, 24] Von den mit Phenolkomponenten getesteten Katalysatoren war die sulfidierte Form des CoMo- Katalysators am aktivsten. Unter Anwendung dieses Katalysators wurde ein Produkt mit 33,8% Benzen und 3,6% Cyclohexan hergestellt. Die sulfidierte Form des NiMo- Katalysators produzierte hingegen nur 8% Cyclohexan und 0,4% Benzen. Bei der Verwendung von o- Kresol und Naphtalen als Modellkomponenten, erwies sich ein NiMo- Katalysator mit phosphatiertem Al_2O_3 - Träger als aktivster in Bezug auf Sauerstoffentfernung und Wasserstoffaddition. Ist Hydrodeoxygenierung das vorrangige Ziel, soll ein CoMo Katalysator aufgrund seiner hohen Selektivität verwendet werden. [25]

Daher müssen die Katalysatoren für die HDO entweder vorsulfidiert, oder während des Betriebs durch Zugabe eines Sulfidierungsmittels zum Feed sulfidiert werden. Das Sulfidierungsmittel kann Schwefelwasserstoff oder eine kohlenstoffhaltige Schwefelverbindung sein. [26] Die höhere Aktivität von sulfidiertem CoMo- oder NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kann man auf die Formierung einer aktiven $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ Phase zurückführen. Diese besteht aus hoch dispergierten MoS_2 Kristalliten die mit Co- oder Ni- Atomen bedeckt sind. Die Co- oder Ni- Atome verhalten sich als Promoter, wenn die Oxidform einem Sulfidierungsverfahren unterworfen wurde. [27] Die Sulfidierung verändert die Oberflächenstruktur des Katalysators und erzeugt aktive Zentren mit verschiedenen Konfigurationen und energetischen Eigenschaften. Die Schwefelanionen- Leerstellen (ungesättigte Stellen), welche sich am Rand von MoS_2 - Nanoclustern befinden, fungieren als katalytische Stellen. Diese Lücken werden in Gegenwart eines Sulfidierungsmittels und Wasserstoff gebildet. Die Leerstellen zeigen Lewis- Säure- Charakter und

können Atome mit ungepaarten Elektronen adsorbieren. So können die Schwefelanion- Leerstellen eine Rolle beim Aufbrechen von Kohlenstoff- Heteroatom-Bindungen spielen. [26]

Die aktive Phase spielt eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Katalysatoraktivität und der Katalysatorstabilität während der Reaktion. Die Sulfidisierung des Katalysators führt zur monometallischen Sulfidform (MoS_2 , Co_9S_8 , Ni_3S_2) sowie zur CoMoS/NiMoS - Phase. Da die Sulfidisierung ein exothermer Prozess ist, muss die Temperatur beobachtet werden, um ungewünschte Nebenreaktionen wie Metalloxidreduktionen durch Wasserstoff und Koksbildung zu vermeiden. Unter Koksbildung versteht man alle Reaktionen, die die Aktivität des Katalysators durch Abscheidung kohlenstoffreicher Verbindungen reduzieren. Die Sulfidisierung wird zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $400\text{ }^\circ\text{C}$, flüssig oder gasförmig, unter Wasserstoffdruck und in Anwesenheit eines Sulfidierungsmittels durchgeführt. Die gasförmige Aktivierung mit einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ - Mischung ist vor allem auf den Labormaßstab begrenzt. In der Erdölraffinerie wird der Flüssigphasenprozess bevorzugt. [28]

Um den Mechanismus der Sulfidisierung besser zu verstehen, führten Lipsch und Schuit [29] Untersuchungen betreffend der Struktur und der katalytischen Eigenschaften eines Hydrodesulfurierung (HDS)- Katalysators durch. Für die Untersuchungen wurde ein $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator mit 4% CoO und 12% MoO_3 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einer Partikelgrößenverteilung von 0,2- 0,25 μm herangezogen. Die Struktur besteht aus CoAl_2O_4 welches in dem Bulk aus dem Trägermaterial Aluminiumoxid verteilt ist. MoO_3 breitet sich möglicherweise als monomolekulare Schicht über die Aluminiumoxidoberfläche aus.[29] Als Vertreter der am häufigsten vorkommenden Klasse von schwefelhaltigen Verbindungen wurde Thiophen ausgewählt. Basierend auf den Schlussfolgerungen betreffend der Katalysatorstruktur wurde ein Reaktionsmechanismus erstellt. [29] Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass der Katalysator als Oxid vorliegend, inaktiv ist. Erst durch die Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff wird dieser aktiviert. Abb. 3-1 zeigt die Entstehung der aktiven Stellen. In diesem Experiment wurde keine weitere Aktivierung durch Sulfidisierung festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Versuche bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden. Erst bei höherem Druck wird die Sulfidisierung für die Katalysatoraktivierung vorteilhaft.

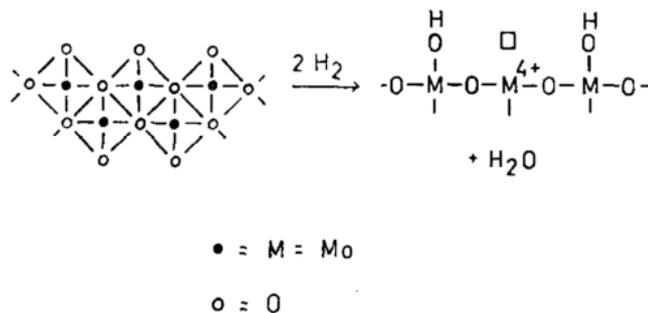


Abb. 3-1: Bildung der aktiven Stellen [29]

Aus Abb. 3-1 ist zu erkennen, dass ein Sauerstoffatom entfernt wird und eine Anionenlücke entsteht. Ein Wasserstoffmolekül adsorbiert an den benachbarten Sauerstoffatomen und bildet dadurch zwei OH- Gruppen. Aus den Ergebnissen zeigte sich, dass dieselben Anionenlücken für die Desulfurierung von Thiophen und von Butan aktiv sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Hydrodesulfurierung und die Hydrierung von Olefinen an den gleichen Oberflächenstellen stattfinden. Die Schlussfolgerung deckt sich mit der Tatsache, dass bei Beobachtungen im Hochtemperaturbereich festgestellt wurde, dass Adsorption und Inhibition der Hydrierung von Buten und die Desulfurierung von Thiophen parallel verlaufen. Für den Hochtemperaturbereich kann der Mechanismus bei unsulfidiertem Katalysator laut Abb. 3-2 erklärt werden. [29]

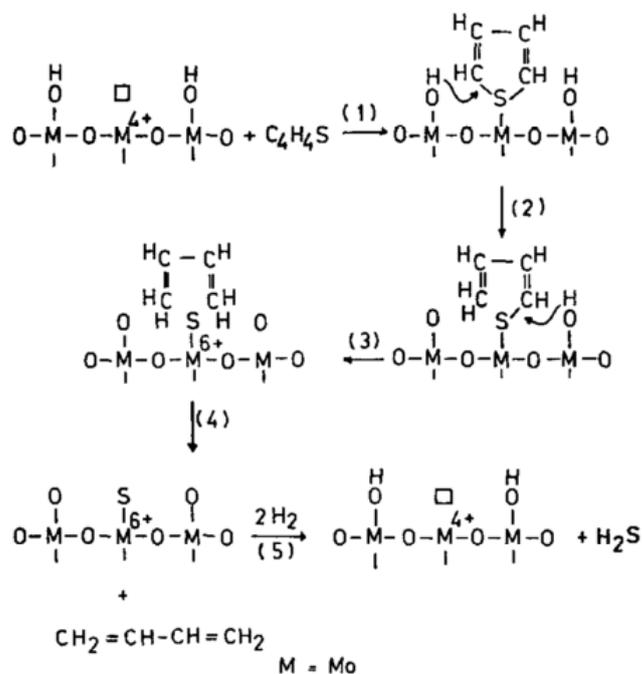


Abb. 3-2: Reaktionsmechanismus der Hydrodesulfurierung von Thiophen [29]

Hier wird im ersten Schritt Thiophen an die Anionenlücke adsorbiert. Das Schwefelatom bindet sich hierbei an das Molybdänatom. Im nächsten Schritt wird ein Wasserstoffatom von der benachbarten OH-Gruppe zum adsorbierten Molekül übertragen und eine C- S- Bindung aufgebrochen. Dieser Schritt wird mit einem weiteren Wasserstoffatom wiederholt und ein 1,3- Butadien desorbiert. Die nun mit einem Schwefelatom besetzte aktive Stelle wird durch Reaktion mit Wasserstoff und der daraus folgenden Desorption von H₂S wiederhergestellt. Wenn das Molybdän in sulfidierter Form als Molybdänsulfid vorliegt, werden die Wasserstoffatome anstatt von OH- Gruppen von SH- Gruppen übertragen. [29]

Parapati [19] stellte einen Vergleich zwischen reduziertem und sulfidiertem CoMo/ γ - Al₂O₃ Katalysator auf. Er betrachtete das Hydroprocessing von vorbehandeltem Pyrolyseöl (VBPO) in einem einstufigen, kontinuierlichen Festbettreaktor. Die Versuche wurden bei 103 bar und 350 °C durchgeführt. In Tab. 3-1 sind die Eigenschaften der Kohlenwasserstofffraktion (KWF) aus dem Hydroprocessing von VBPO dargestellt. Um die Eigenschaften zwischen reduziertem und sulfidiertem Katalysator besser zu vergleichen, wurden auch vom Ausgangsmaterial VBPO dieselben Analysen durchgeführt und aufgelistet. [19]

Tab. 3-1: Vergleich von Eigenschaften und Ausbeuten zwischen VBPO und KWF's erhalten durch reduzierten bzw. sulfidierten Katalysator [19]

Eigenschaften	Kontrolle (VBPO)	reduziert CoMo/γ-Al₂O₃	sulfidiert CoMo/γ-Al₂O₃
Säurezahl (mg KOH/g)	223,0	2,1	0,5
HHV, MJ/kg	19,0	43,1	44,4
Wassergehalt (%)	21,0	0,2	0,1
Elementaranalyse (%)			
C	43,1	86,3	86,7
H	8,9	13,4	13
N	0,2	0,4	0,4
O	47,8	0,1	0
KWF Ausbeute (g/g Feed, basierend auf Trockengewicht Biomasse)	NA	0,02	0,23

Die Säurezahl ist beim sulfidierten Katalysator um 1,6 mg KOH/g niedriger als beim reduzierten. Beim Heizwert (HHV) und beim Wasserwert lieferten beide Katalysatormodifikationen ähnlich gute Ergebnisse. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen war unter Verwendung des sulfidierten Katalysators mit 0,23 g/g Feed deutlich höher als mit Nutzung des reduzierten Katalysators mit 0,02 g/g Feed. Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass durch Sulfidieren die besten Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Qualität (HHV, SZ, WW) erzielt werden. [19]

Tab. 3-2 zeigt die Gasanalyse der nicht kondensierbaren Gase, die während der Versuche produziert wurden. Aus den Ergebnissen erkennt man, dass bei den sulfidierten Experimenten mehr Wasserstoff verbraucht wird. Dies weist darauf hin, dass mehr Sauerstoff entfernt wird. Dadurch sind die besseren Eigenschaften der KWF von sulfidiertem gegenüber dem reduzierten Katalysator erklärbar. [19]

Tab. 3-2: Gasanalyse des reduzierten/sulfidierten CoMo/ γ -Al₂O₃ [19]

Katalysator	H ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₆ (%)
reduzierter CoMo/γ-Al₂O₃	69,8	0,3	0,7	5,7	0,2	1,7	0,9
sulfidierter CoMo/γ-Al₂O₃	64,4	1,2	3,8	1,5	0,05	2,7	1,1

Der Vergleich zeigt, dass der sulfidierte CoMo/ γ -Al₂O₃ gegenüber dem reduzierten CoMo/ γ -Al₂O₃ besser für das Hydroprocessing von vorbehandeltem Bioöl geeignet ist [19].

3.1 Gasphasenaktivierung

Wie bereits erwähnt kann die Sulfidierung des Katalysators gasförmig oder flüssig erfolgen. Am häufigsten findet die Gasphasensulfidierung im Labormaßstab statt. Dabei erfolgt die Aktivierung durch eine H₂/H₂S- Mischung. Die Zusammensetzung und die Morphologie der sulfidierten Phase werden durch die Arbeitsbedingungen bestimmt. Dabei sind die Hauptparameter die Temperatur, sowie die Art und Menge des eingesetzten Sulfidierungsmittels. Thermodynamisch gesehen ist bei Hydrierbedingungen die einzige stabile Phase MoS₂. MoS₃ zerfällt etwa bei 300 °C und Mo₂S₃ tritt erst bei Temperaturen von über 600 °C auf. [28] Glasston [30] stellte fest, dass der Sulfidierungsgrad bis zu einer Temperatur von 300 °C steigt,

und ab höheren Temperaturen etwa gleich bleibt. Er analysierte den Sulfidierungsgrad von Raumtemperatur bis hin zu 500 °C. Der Sulfidierungsgrad wird als $S/(Co+Mo)$ Atomradius beschrieben. Als Analysemethoden verwendete er Elementaranalyse, EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie), XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und TPO (temperaturprogrammierte Oxidation) Techniken. Das in

Abb. 3-3 beobachtete Plateau entspricht einer vollständigen Sulfidierung des Katalysators mit der Annahme von $S/Mo = 2$ und $S/Co = 8/9$. Eine signifikante Menge an Schwefel von 44 % wird bereits bei Raumtemperatur in den Feststoff eingebunden. Es wurde auch die katalytische Aktivität des Katalysators der HDS mit Thiophen und der Hydrierung mit Tetralin bestimmt und in Abb. 3-4 dargestellt. Die katalytische Aktivität steigt mit der Sulfidierungstemperatur bis zu 400 °C an und bleibt danach annähernd konstant. [30]

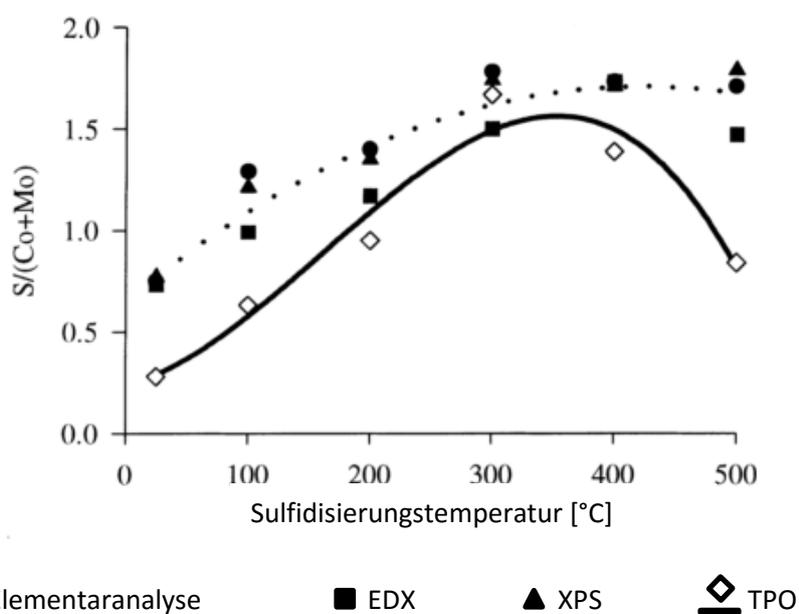


Abb. 3-3: Atomradius $S / (Co + Mo)$ gegen Sulfidierungstemperatur [30]

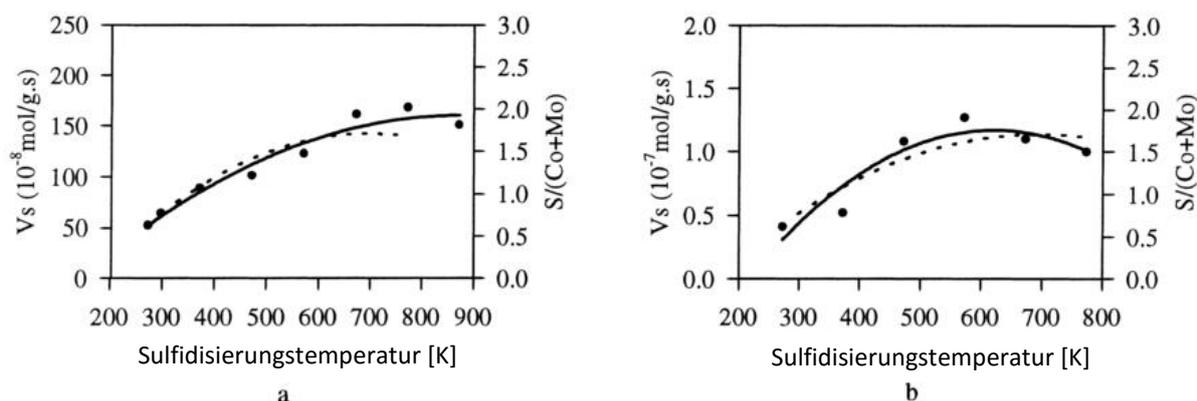


Abb. 3-4: Atomradius $S/(Co + Mo)$ (gepunktete Linie) und spezifische Aktivität (dunkle Punkte und Linie) gegen Sulfidierungstemperatur in: (a) Thiophene HDS, und (b) Tetralin Hydrierung [30]

Der Vergleich der Daten aus

Abb. 3-3 mit jenen aus Abb. 3-4 zeigt, dass sich sowohl die katalytischen Eigenschaften, wie auch die Katalysatorstöchiometrie im Bezug zur Sulfidierungstemperatur, gleich entwickeln. Die katalytische Aktivität steht im Zusammenhang mit dem Sulfidierungsgrad des Katalysators. [30] Die Einlagerung des Schwefels in den Feststoff ist auf den schnellen Austausch des Sauerstoffs durch Schwefel in die Koordinationssphäre des Molybdäns zurückzuführen. Dies führt zur Bildung sogenannter Oxysulfide. [28]

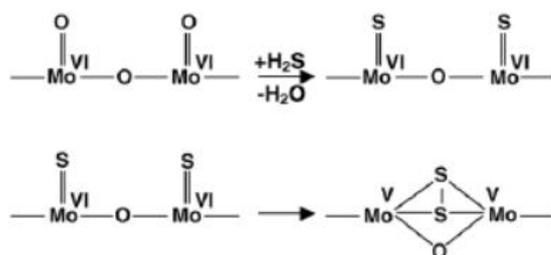


Abb. 3-5: O- S- Austausch und intermolekulare Redoxreaktion während des Sulfidierens [28]

3.2 Flüssigphasenaktivierung

Die Flüssigphasenaktivierung wird im industriellen Maßstab genutzt. Bei diesem Prozess wird der Katalysator bei niedrigen Temperaturen mit dem mit schwefelangereicherten Feed benetzt. Dies dient zur Kontaktherstellung zwischen den Schwefelkomponenten und der umzuwandelnden Sauerstoffphase. Ist der Katalysator vollständig benetzt, wird die Temperatur schrittweise unter Wasserstoffstrom auf Reaktionstemperatur gebracht. Um die Zersetzung des Sulfidierungsmittels in Schwefelkomponenten wie H_2S zu fördern, muss die Steigerung der Temperatur langsam erfolgen. Ein Sulfidierungsmittel ist eine schwefelhaltige organische

Verbindung, die H_2S bei geringeren Temperaturen freisetzt, als jene Schwefelkomponenten, die im Feed enthalten sind. Dimethyldisulfid (DMDS) wird aufgrund seines geringen Dampfdrucks, seiner geringen Entflammbarkeit und seiner geringen Zersetzungstemperatur industriell verwendet. Die ausreichende Konzentration an Schwefel schützt den Katalysator auch vor der Reduzierung durch den vorhandenen Wasserstoff. [28]

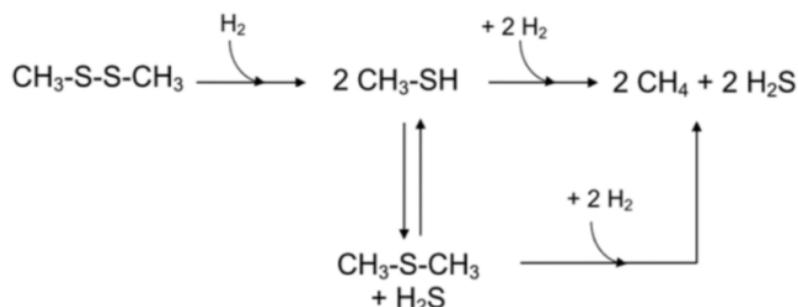


Abb. 3-6: Zersetzungsmechanismus von DMDS [28]

Während der Zersetzung des Sulfidierungsmittels kann die Sulfidierung in zwei Teile unterteilt werden. Der erste Teil ist die Niedertemperatursulfidierung, in welcher hauptsächlich Methylmercaptan auftritt. Der zweite Teil ist die Hochtemperatursulfidierung, in welcher in erster Linie H_2S vorliegt. Die Sulfidierung des Katalysators resultiert aus dem Kontakt zwischen Sulfidierungsmittel und Sauerstoff und der Bildung einer Schwefelphase an der Oberfläche. Diese Phase initiiert die Zersetzung des DMDS und des Methylmercaptans, was zum Auftreten von CH_4 und H_2S in der Gasphase führt.

3.3 Unsulfidierte Katalysatoren

Bei unsulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren unterscheidet sich der Mechanismus der HDO im Vergleich zur Verwendung von sulfidierten Katalysatoren, wie CoMoS_2 oder NiMoS_2 . Das Trägermaterial spielt in der unsulfidierten Form eine große Rolle. Es dient als Koordinationspartner für die Sauerstoffatome. Es dient als Elektronenakzeptor und muss dementsprechend Valenzen aufweisen. Kationische Stellen oder Oxide von Übergangsmetallkatalysatoren können dafür zu Verfügung stehen. Das Metall muss fähig sein, Wasserstoff durch die Adsorption an die Metalloberfläche zu aktivieren. Der Mechanismus der HDO mit unsulfidierten Katalysatoren ist in Abb. 3-7 am Beispiel einer Carbonsäure dargestellt. Es wird die Carbonylgruppe durch Koordination an das Trägermaterial aktiviert. Dann kann ein adsorbiertes Wasserstoffatom nucleophil am Kohlenstoff angreifen. In weiterer Folge wird Wasser abgespalten und das gebildete Aldehyd desorbiert vom Katalysator. [23]

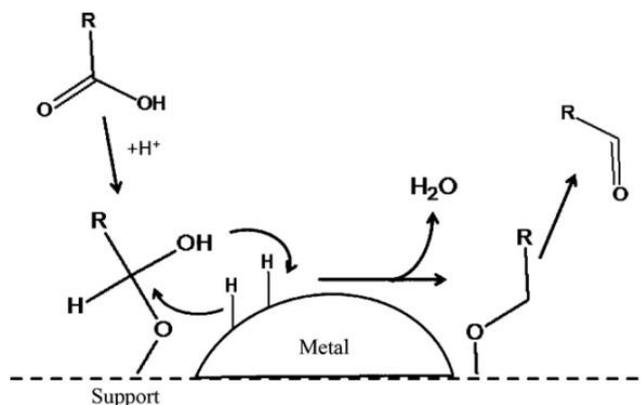


Abb. 3-7: Mechanismus der HDO über unsulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren [23]

3.4 HDO an sulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren

Der Reaktionsmechanismus der HDO hängt vom verwendeten Katalysator sowie vom jeweiligen Edukt ab. In Abb. 3-8 ist der Mechanismus der HDO an einem sulfidierten Katalysator mit dem Edukt 2-Ethylphenol dargestellt. Dadurch konnte Romero [21] den Mechanismus der Hydrierung sowie der direkten HDO an MoS₂-Katalysatoren beschreiben. Molybdän-Katalysatoren werden hauptsächlich in Kombination mit Kobalt oder Nickel als Promotoren eingesetzt. Diese beiden Elemente schwächen die Mo-S-Bindung, da sie als Elektronendonoren wirken. Als Folge der Entfernung eines Schwefelatoms aus der Katalysatorstruktur entsteht eine Leerstelle und somit das aktive Zentrum des Katalysators. [23] Über diese Leerstelle läuft der Mechanismus der HDO, wie in Abb. 3-8 gezeigt, ab.

Neben der direkten HDO kann am Katalysator auch ein sogenannter Hydrierzyklus ablaufen. Bei dieser Reaktion sind Doppelbindungen reaktiver als Säuren oder Alkohole, wodurch sich der Mechanismus von jener der direkten HDO unterscheidet. Für die Hydrierung sind zwei Leerstellen nötig. Romero betrachtete die Hydrierung am Beispiel von 2-Ethylphenol. Zuerst werden die Doppelbindungen des Aromaten reduziert und anschließend wird die OH-Gruppe als Wasser abgespalten. Ob der Mechanismus der direkten HDO oder der Hydrierung bevorzugt wird, hängt vom eingesetzten Katalysator ab. Bei der Verwendung von Kobalt als Promotor wird die direkte HDO bevorzugt. Unter Verwendung von Ni bleibt der Einfluss auf den Mechanismus im Vergleich zu reinem MoS₂ unverändert. [21]

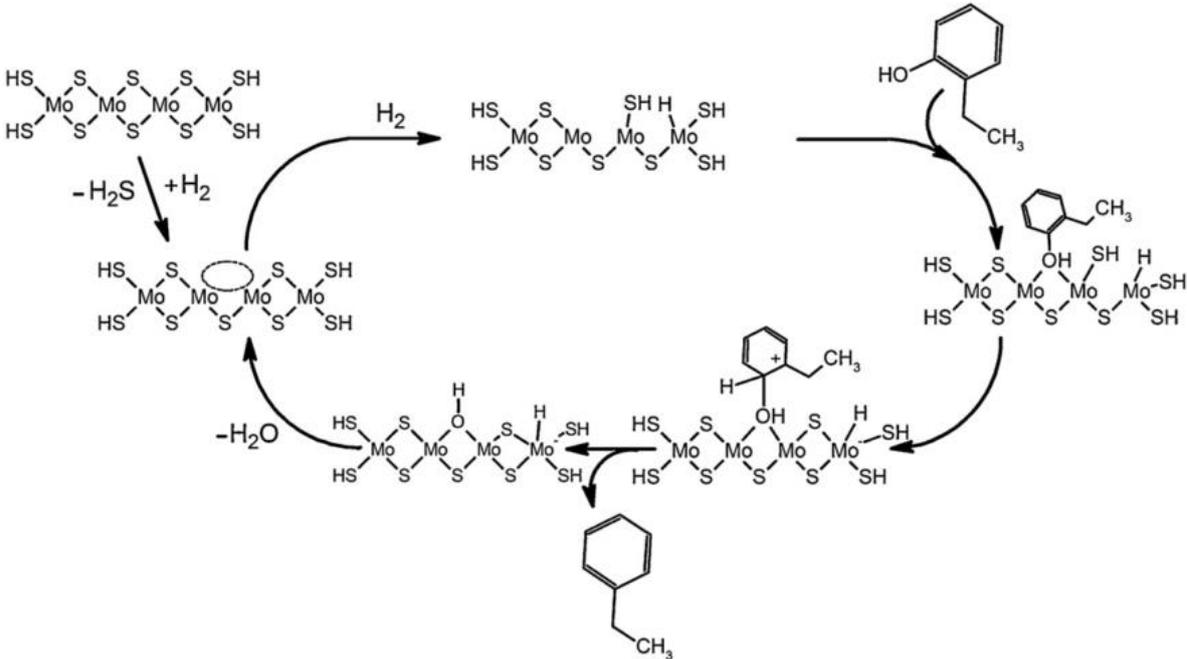


Abb. 3-8: Mechanismus der HDO an sulfidisierten Übergangsmetallkatalysatoren [23]

4 Analytik

Für die Charakterisierung der aus der HDO entstehenden Produkte und ihrer Ausgangsstoffe werden verschiedene Analysen durchgeführt. Die meisten der angeführten Analysen werden am ICVT durchgeführt. Der Projektpartner BDI führt die Bestimmung der Elementarzusammensetzung, die Simulierte Destillation und die Ermittlung des Wasserwerts der wässrigen Phase durch. Für die Charakterisierung des Katalysators wurde eine EDX- Analyse am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalyse der TU Graz (FELMI) durchgeführt.

4.1 Bestimmung des Wasserwerts nach Karl Fischer

Zur Bestimmung von Wasser in organischen Lösungen hat sich das Karl– Fischer– Verfahren etabliert. Der Vorteil in diesem Verfahren liegt darin, dass die verwendete Maßlösung ein Reduktionsmittel (SO_2) und ein Oxidationsmittel (I_2) gemeinsam enthält. Erst in Gegenwart von Wasser können beide entsprechend der Gleichung (4-1) miteinander reagieren.



Wenn das vorhandene Wasser verbraucht ist, tritt neben I_2 auch I^- auf, somit kann ein Äquivalenzpunkt erreicht werden. Für die Titration wird ein Karl– Fischer– Reagenz verwendet, welches aus einer Lösung aus elementarem Iod und Schwefeldioxid in einem Gemisch aus Pyridin und Methanol besteht. [31] Für die Wasserbestimmung der organischen Proben wird das Gerät „TitroLine KF“ der Firma Schott verwendet. Die Endpunktsbestimmung erfolgt vollautomatisch mit elektrochemischen Methoden. Für die Titration wird das Zweikomponentenreagenz „Two-Component Reagents for Volumetric Karl Fischer Titration“ der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Es besteht aus Reagenz und Solvent.

4.2 Dichte- und Viskositätsbestimmung

Die Bestimmung der Dichte und der Viskosität erfolgt bei der wässrigen und der organischen Produktphase. Die Messung wird an einem Stabinger Viskosimeter SVM 3000, einem kombiniertem Dichte– und Viskositätsmessgerät der Firma „Anton Paar“, durchgeführt. Die Ermittlung der Dichte erfolgt nach dem Biegeschwingerprinzip. Dazu wird ein U- Rohr mit der zu bestimmenden Flüssigkeit befüllt und in Schwingung versetzt. Aus der entstehenden Kreisfrequenz lässt sich auf die Dichte der Probe rückschließen.

Die Bestimmung der dynamischen Viskosität erfolgt mit einem Rotationsviskosimeter nach dem Stabinger Prinzip.

Durch die Kenntnis von Dichte und dynamischer Viskosität wird die kinematische Viskosität nach Gleichung (4-2) berechnet. [32]

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (4-2)$$

ν ... kinematische Viskosität [m²/s]

μ ... dynamische Viskosität [Pa*s]

ρ ... Dichte [kg/m³]

4.3 Säurezahlbestimmung

Die Säurezahl (SZ) ist eine genormte Kennzahl und gibt Aufschluss über die freien Säuren in Fetten und Ölen und dient somit ihrer Charakterisierung. Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch und ist als jene Masse an Kalilauge (mg) definiert, die nötig ist, um die Säuren in einem Gramm Probe zu neutralisieren. Die Säurezahl wird nach Gleichung (4-3) berechnet. [33]

$$SZ = \frac{MW_{KOH} * V_{KOH} * C_{KOH} * 1000}{m_p} \quad (4-3)$$

SZ ... Säurezahl [mg/g]

MW_{KOH} ... Molmasse Kalilauge [g/mol]

V_{KOH} ... Verbrauch Kalilauge [l]

C_{KOH} ... Konzentration der Kalilauge [mol/l]

m_p ... Probenmasse [g]

4.4 Elementaranalyse

Bei der Elementaranalyse werden die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt. Der Differenzwert auf 100 %, also der nicht detektierbare Anteil, wird bei dieser Analysemethode dem Sauerstoff zugeordnet. Die Elementarzusammensetzung wird vom Pyrolyseöl und von der wässrigen und der organischen Produktphase bestimmt.

Für die Analyse wurde das Gerät „Vario Macro CHN“ der Firma Elementar verwendet. Die Proben werden in Zinnkapseln eingewogen und anschließend bei hohen Temperaturen verbrannt. Dabei entstehen die Moleküle CO_2 , H_2O und N_2 die in weitere Folge von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert werden. Die Elementarzusammensetzung wird über die Fläche der Peaks bestimmt. [34]

4.5 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (TOC)

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch TOC– Messung (TOC– engl. total organic carbon) wird bei wässrigen Proben mit geringem Kohlenstoffgehalt durchgeführt. Der Elementaranalysator stößt im Bereich kleiner 1% an seine Nachweisgrenze, deshalb wird auf die TOC– Bestimmung zurückgegriffen.

Für die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs (OC– engl. organic carbon) wird der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC– engl. total carbon) und der anorganische Kohlenstoffgehalt (IC– engl. inorganic carbon) ermittelt. Der OC– Gehalt wird aus der Differenz der beiden Werte TC und IC errechnet.

Für die TC– Messung werden die vorliegenden Kohlenstoffverbindungen in einem Sauerstoffstrom vollständig zu CO_2 oxidiert. Der als Carbonat vorliegende anorganische Kohlenstoff wird durch Zugabe von Säure ebenfalls in CO_2 umgewandelt. Die beiden CO_2 – Ströme werden quantifiziert und für die Berechnung des TC– Wertes verwendet. Die Analyse der Proben wurde mit dem Gerät „TOC– L“ und Verwendung eines Autosamplers „ASI- L“ der Firma „Shimadzu“ durchgeführt. [35]

4.6 Gaschromatographische Analysen

Bei der Gaschromatographie erfolgt die Auftrennung der Komponenten über eine gasförmige mobile Phase und eine flüssige oder feste stationäre Phase. Als Trägergas der mobilen Phase wird meist Helium, Stickstoff oder Wasserstoff verwendet. Als stationäre Phase können gepackte Säulen oder Kapillarsäulen verwendet werden. Für analytische Zwecke wird meist eine Kapillarsäule verwendet, bei der die stationäre Phase als dünner Film oder dünne Schicht an der Säulenwand haftet. Grundvoraussetzung für die Analyse der Proben am GC ist, dass das zu untersuchende Substanzgemisch unzersetzt verdampfbar ist. Die Trennsäule befindet sich in einem Säulenofen, der mit einem Temperaturprogramm geregelt wird. [36]

4.6.1 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie- Kopp- lung (GC– MS)

Um die molekulare Zusammensetzung der organischen Produktphase zu charakterisieren, erfolgt eine Analyse mit Hilfe eines GC- MS. Die Probe wird zuerst in den Gasraum überführt, wo die neutralen Moleküle in der Gasphase ionisiert werden. Im nächsten Schritt werden die Ionen und ihre durch Zerfall entstehenden Fragmente entsprechend ihrem Masse/Ladungsverhältnis detektiert und in Form eines Massenspektrums dokumentiert. Die Anregung der Moleküle erfolgt bei dem verwendeten GC- MS über eine Elektronenstoß-Ionisation. Für die Quantifizierung der Moleküle in der Probe ist eine Kalibration der zu bestimmenden Verbindungen nötig. Die kalibrierten Komponenten sind die am häufigsten und mengenmäßig höchsten auftretenden Komponenten in der organischen Produktphase. Sie wurden im Zuge einer früheren Arbeit von Nagl [37] identifiziert und ausgewählt. In Tab. 4-1 sind die kalibrierten Komponenten aufgelistet. Der Aufbau des GC- MS ist in seinen Bestandteilen in Tab. 4-2 angeführt.

Tab. 4-1: Kalibrierte Komponenten für GC- MS

Kalibrierte Verbindungen
Pentan
2 – Methylpentan
Hexan
Methylcyclohexan
Ethylcyclohexan
Octan
Toluol
Ethylcyclohexan
Propylcyclohexan
Decan
Fluoranthen– interner Standard

Tab. 4-2: GC- MS Aufbau

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Gaschromatograph	Shimadzu	GC 2010
Massendetektor	Shimadzu	GCMS QP 2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC – 5000
Säule	Agilent	VF – 1701 MS 60 m; Ø 0.25 mm; Wand-

4.6.2 Bestimmung der bei Raumtemperatur gasförmigen Reaktionsprodukte mit einem Gaschromatographen Gaschromatographie (Micro– GC)

Um die Gaszusammensetzung während des Versuchs zu beobachten, werden nach definierten Zeitabständen Gasproben gezogen und diese analysiert. Für die Analyse steht das Micro-GC „Agilent 3000A“ der Firma „Inficon“ zur Verfügung. Die Gasprobe wird mit einer Gasaus aus dem Produktgasstrom gezogen und kann mit dem Micro- GC analysiert werden.

Für die Bestimmung der Gaszusammensetzung stehen zwei Säulen zur Verfügung. Erstens eine unpolare Molsiebsäule, bei der die Trennung aufgrund der Molekülgröße erfolgt und somit vor allem zur Analyse von kleinen Molekülen wie H_2 und N_2 dient. Zweitens eine polare „Plot + U“– Säule bei der die Auftrennung aufgrund unterschiedlicher Polarität erfolgt und somit für verschiedenen Kohlenwasserstoffe geeignet ist. Die polare Säule verwendet Helium, die unpolare Säule Argon als Trägergas. Die Detektion der Moleküle erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Für die Bestimmung der gasförmigen Komponenten im Trägergas sind folgende Moleküle kalibriert: H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 und C_2H_2 . Es können somit nur Kohlenwasserstoffverbindungen mit maximal 2 Kohlenstoffatomen bestimmt werden. Alle „höheren“ Kohlenwasserstoffe werden zwar als Peak erkannt, können aber quantitativ nicht bestimmt werden oder werden beim Spülen der Kolonne als „Backflush“ detektiert und als gemeinsamer Peak am Ende des Spektrums ausgegeben. Das führt in den Auswertungen der Experimente zur Erhöhung des Massenbilanzfehlers.

4.6.3 Simulierte Destillation (SimDis)

Mit der Analysenmethode der simulierten Destillation, kurz SimDis, werden die Siedeverläufe von Stoffgemischen bestimmt. Der Siedeverlauf der organischen Produktphase wird ermittelt und mit Referenzwerten verglichen. Als Detektor dient in diesem Fall ein Flammenionisationsdetektor (FID). Als Gaschromatograph steht der „GC 7890 A“ der Firma „Agilent“ mit Verwendung einer „MXT- 2887 10m x 0,530mm x 2,65µm“ Säule des Herstellers „Restex“ zur Verfügung. Die Injektion der Probe erfolgt bei dieser Analysenmethode „Cool on column“.

4.6.4 Wassergehalt mit GC– WLD

Die Bestimmung des Wassergehalts der wässrigen Produktphase erfolgt in einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Bei dieser Analysenmethode erfolgt die Injektion im „Split/Splitless“-Modus. Die Bestandteile dieses Aufbaus sind in Tabelle Tab. 4-3: GC-WLD Aufbau dargestellt.

Tab. 4-3: GC- WLD Aufbau

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Gaschromatograph	Agilent	GC 7890 A
Autosampler	Agilent	7683 Series
Säule	Agilent	HP Innowax 30 m x 0.530 mm x 1µm
Detektor		Wärmeleitfähigkeitsdetektor

4.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Katalysatoroberfläche wurde mit Hilfe der EDX– Analyse bestimmt. EDX ist eine Methode der Elektronenstrahlmikroanalyse. Es wird ein Festkörper mit Elektronen beschossen, welcher in weiterer Folge Röntgenstrahlen emittiert. Durch diesen charakteristischen Röntgenstrahl werden die in der Probe enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ bestimmt. Für das Verfahren ist ein fokussierter Elektronenstrahl erforderlich. Ein Primärelektron trifft auf die Probe auf und schlägt aus einem der kernnahen Energieniveaus ein Elektron heraus. Die entstehende Lücke wird von einem Elektron aus einem höheren Niveau gefüllt. Dabei wird ein Röntgenquant frei. Die freiwerdende Energie entspricht der Differenz der beiden Energieniveaus und ist für jedes Element charakteristisch. [38]

5 Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Nachfolgend werden die verwendeten Ausgangsstoffe, der Aufbau der Versuchsanlage, die entstehenden Produktströme und der prinzipielle Ablauf der Experimente spezifiziert.

5.1 Versuchsaufbau

Die Experimente für die Hydrodeoxygenierung von PYO werden vollständig am Versuchsstand des ICVT in dessen Reaktionstechniklabor durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde im Zuge zweier Masterarbeiten [39, 40] aufgebaut und in Betrieb genommen. Zwei weitere Masterarbeiten beschäftigten sich mit der Optimierung der Betriebsbedingungen [41] und der Katalysatorauswahl [37], um die Produktausbeute und Produktqualität zu maximieren. Die Versuchsanlage ist in Abb. 5-1 dargestellt.



Abb. 5-1: Aufbau der Versuchsanlage: (1) Massendurchflussregler, (2) Druckregelungsventil, (3) Thermosensor, (4) Rohrreaktor, (5) Heizmantel, (6) Produktbehälter, (7) Kühler, (8) Hochdruckpumpe, (9) Expansionsbehälter

Das Kernstück der Anlage bildet der Rohrreaktor, der durch einen Innendurchmesser von $d_i = 3/8''$ (0,95 cm), einen Außendurchmesser von $d_a = 1/2''$ (1,27 cm) und einem Leerrohrvolumen von etwa 40 ml charakterisiert ist. Die beheizte Zone des Rohrreaktors hat eine Länge von 38 cm und wird mit einem elektrisch betriebenen Heizmantel mit einer Maximalleistung von 1,2 kW umschlossen und beheizt. Für die Temperaturregelung wird ein 3-stelliges Fe-CuNi (J)-Thermoelement verwendet, das sich innerhalb des Reaktors befindet. Während des Experiments wird die Temperatur an drei Stellen gemessen: am Reaktoreintritt (T_{Top}), in der Mitte der Reaktionszone (T_{Middle}) und am Reaktoraustritt (T_{Bottom}). Der Thermosensor wurde daher so montiert, dass sich die Messstelle T_{Middle} in der Mitte der beheizten Zone des Rohrreaktors befindet. Da der Heizmantel nur aus einer Heizzone besteht, wird T_{Middle} für die Regelung herangezogen. Zusätzlich befindet sich im Heizmantel eine weitere Messstelle (T_{Heater}), welche die Temperatur an der Reaktoraußenwand misst. Die Regulierung der Heizleistung erfolgt über das Prozessleitsystem SpecView der Firma Honeywell. Abb. 5-2 stellt ein vereinfachtes Verfahrensschema im Prozessleitsystem über SpecView dar. Die Überwachung und Steuerung sämtlicher Systemparameter des Versuchsaufbaus erfolgt mit dieser Software.

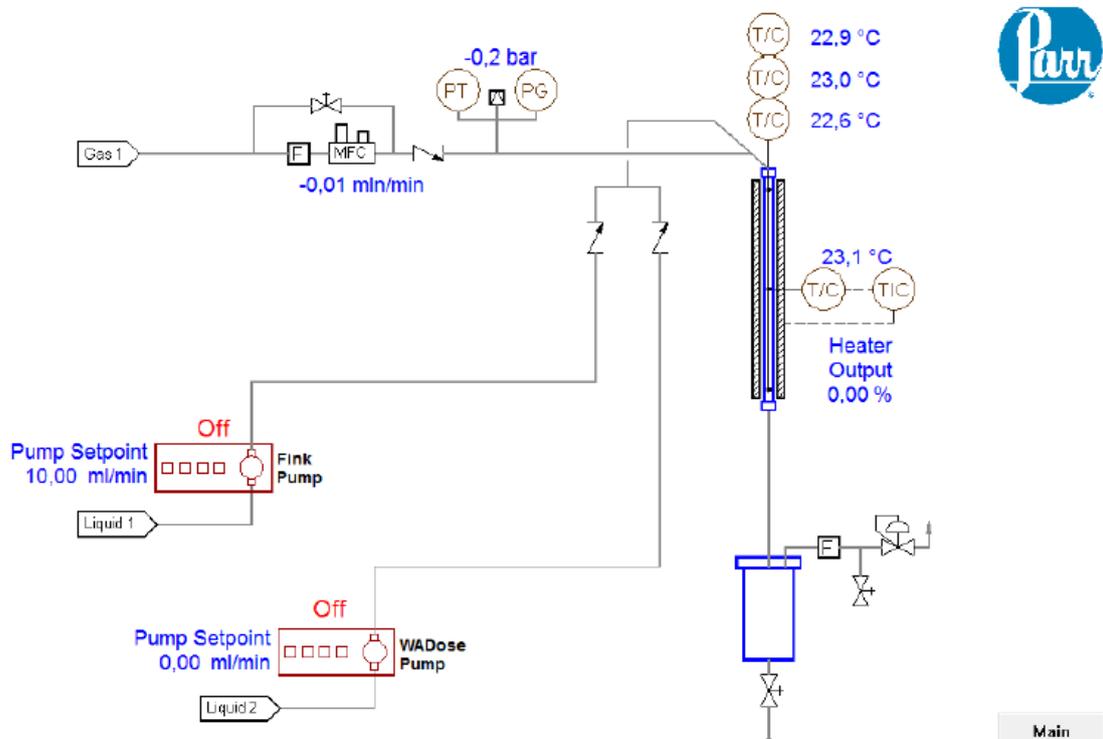


Abb. 5-2: Verfahrensschema der Anlage, dargestellt über die Software SpecView

Die flüssigen Einsatzströme werden über eine Hochdruckpumpe der Firma FINK Chem+ Tec GmbH & Co. KG in das System eingebracht. Der Massenstrom wird über eine Waage ermittelt, um die reale geförderte Menge festzustellen.

Die Flüssigzuleitung in das unter Wasserstoff stehende System ist durch ein Rückschlagventil gesichert. Die Versorgung des Systems mit Wasserstoff erfolgt über eine 300 bar Druckflasche. Der Druck wird über ein Druckregelungsventil in der Zuleitung auf 150 bar reduziert und über einen zweiten Druckminderer weiter auf 135 bar reduziert. Die Anlage kann über ein Purgeventil oder einen Massendurchflussregler (MFC) der Firma Bronkhorst mit Wasserstoff versorgt werden. Das Purgeventil dient dazu, die Anlage schnell auf Betriebsdruck zu bringen. Während des Betriebs wird der Gasfluss über den MFC geregelt. Dieser ist auf Volumenströme von 0,2– 10 l_N/min Wasserstoff kalibriert. Der Betriebsdruck wird über einen Nachdruckregler am Ende des Versuchsaufbaus eingestellt und mit 121 bar begrenzt. Die Messstelle für den Systemdruck ist vor dem Rohrreaktor montiert. Da die Druckregelung des Betriebsdrucks nach dem Reaktor erfolgt, erkennt man Plugging am steigenden Druckverlust über den Reaktor.

Am Ende des Reaktors wird das entstandene Produktgemisch mit einem Gegenstromkühler auf 3 °C gekühlt. Der Großteil der Komponenten kondensiert dabei aus, diese werden im nachfolgenden Produktbehälter gesammelt. Die bei Raumtemperatur gasförmigen Komponenten werden dadurch von den flüssigen Produkten getrennt. Der Produktbehälter hat ein Volumen von 0,8 l, in dem die Produkte des stationären Betriebs aufgefangen werden. Im System ist ein zweiter Produktbehälter mit einem Volumen von 1,9 Liter installiert. Dieser wird als instationärer Behälter bezeichnet und dient für die Produkte der Vorlaufzeit und der Sulfidierung. Die gasförmige Produktphase wird gemeinsam mit dem überschüssigen Wasserstoff über das Druckregelventil abgetrennt. Dort wird sie auf Umgebungsdruck entspannt und über einen Trommelgaszähler der Firma Ritter geleitet. Nach der Gasuhr ist ein Ventil installiert, über das Gasproben entnommen werden können.

Durch den Betriebsdruck von 121 bar sind regelungstechnische und apparative Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Regelungstechnisch werden ab einem definierten Druck die Heizung, die Flüssigkeits- und die Gaszufuhr abgeschaltet. Apparativ wird das System durch die Absicherung aller Zu- und Ableitungen mit Rückschlagventilen und der Montage einer Berstscheibe gesichert. Die Berstscheibe ist auf 207 bar ausgelegt und entspannt im Falle eines Ansprechens in einen 3,1 l großen Expansionsbehälter.

5.2 Eingangsströme, Produktströme und Katalysatoren

Die Einsatzströme sowie die Produktströme werden nachfolgend genauer beschrieben.

5.2.1 Eingangsströme

Sulfidierungsmittel

Als Sulfidierungsmittel wird ein Gemisch aus Dekan und Di-tert-butyl-disulfid (DTBDS) mit einem Massenverhältnis 65/35 verwendet. Das Sulfidierungsmittel dient der Aktivierung des Katalysators für die anschließende Hydrodeoxygenierung.

Pyrolyseöl

Für die Experimente wurde ein Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) verwendet, das gemäß Kapitel 2.2 in der BioCRACK- Pilotanlage in Schwechat hergestellt wurde. Als biogener Rohstoff dienen Fichtenholzpellets. Es wurde von der Firma BDI- BioEnergy zur Verfügung gestellt. Abb. 5-3 zeigt eine Probe des Einsatzstoffes PYO. Da sich die Sulfidschicht des Katalysators während des Experiments langsam abbaut, werden dem PYO 1000 ppm DTBDS (massenbezogen) zugesetzt. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators über eine möglichst lange Versuchsdauer gewährleistet. Das eingesetzte PYO setzt sich aus 21,3 % Kohlenstoff, 9,4 % Wasserstoff, 69,0 % Sauerstoff und 0,3 % Stickstoff zusammen. Der Wassergehalt beträgt 57,0 %.



Abb. 5-3: Flüssigphasenpyrolyseöl

Wasserstoff

Der verwendete Wasserstoff hat einen Reinheitsgrad von 5.0 (99,999% Reinheit) und dient als Hydrierungsmittel. Er wird aus 300 bar Hochdruckflaschen der Firma Air Liquide bezogen.

5.2.2 Produktströme

Als Produkte der HDO von PYO fallen zwei nicht mischbare flüssige Produktphasen und eine gasförmige Produktphase an.

Organische Produktphase

Die organische Phase stellt das Hauptprodukt der HDO dar. Ziel ist es, möglichst viel Kohlenstoff in diese Phase zu transferieren und ihre Produkteigenschaften zu optimieren. Die Bewertung der Sulfidierungsdauer erfolgt vor allem über die Qualität der organischen Produktphase. Die organische Phase wird gemeinsam mit der wässrigen im stationären Produktbehälter gesammelt und alle 12 Stunden entnommen.

Wässrige Produktphase

Die wässrige Phase enthält das im Pyrolyseöl gebundene Wasser, sowie das im Zuge der HDO-Reaktion gebildete Wasser. Der enthaltene Kohlenstoff liegt vor allem in Form polarer Verbindungen vor. Im Idealfall sollte der Anteil sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe bei 0 liegen. Die wässrige Produktphase ist die größte Fraktion der gebildeten Produktströme.

Gasförmige Produktphase

Die gasförmige Produktphase besteht aus den gebildeten flüchtigen Komponenten der HDO und dem überschüssigen Wasserstoff. Durch Decarboxylierungsreaktionen wird Sauerstoff in Form von CO_2 abgespalten. Die weiteren Komponenten sind hauptsächlich Methan und Ethan. Weiters wird ein Gemisch an Kohlenwasserstoffen gebildet, welches aufgrund der verwendeten Analysenmethode nicht quantitativ bestimmt werden kann. Da der Versuch mit einem sehr hohen stöchiometrischen Wasserstoffüberschuss betrieben wird, besteht die Gasphase zu etwa 97 % aus Wasserstoff.

5.2.3 Katalysatoren

Bei den Experimenten der HDO von PYO am kontinuierlichen Rohrreaktor wird die Reaktion heterogen katalysiert. Die Katalysatoren liegen somit als Feststoff in unterschiedlichen Partikelgrößen vor.

Variation der Sulfidisierungsdauer

Für die Variation der Sulfidisierungsdauer wurden zwei Katalysatoren verwendet. Für die Versuche, bei denen der Katalysator einer Sulfidisierung unterworfen wird, wurde ein CoMo-Katalysator verwendet. [41] Dieser hatte sich in den vorhergegangenen Arbeiten zur HDO als Standard etabliert. Der Katalysator wird von der Firma AlfaAesar hergestellt. Als Trägermaterial dient Aluminiumoxid (Al_2O_3). Tab. 5-1 fasst die wichtigsten Eigenschaften des Katalysators zusammen. In der Arbeit über die Katalysatorvariation von Nagl [37] bestätigte sich die Auswahl des CoMo-Katalysators, da er bei vergleichsweise niedrigem Preis ähnlich gute oder bessere Produktqualitäten wie andere Alternativen aufwies. Daher findet dieser Katalysator für diese Experimente auch weiterhin Anwendung.

Tab. 5-1: CoMo/ Al_2O_3 – Katalysatoreigenschaften

Kobalt	Molybdän	Schüttdichte	Porosität
[w%]	[w%]	[g/cm ³]	[v%]
3,4 – 4,5	11,5 – 14,5	0,67	60,9

Der Katalysator wird als Oxid bezogen und gelagert. Vor den Experimenten muss er gemahlen und inline im Reaktor sulfidisiert werden.

Unsulfidierter Katalysator

Für die Variation der Sulfidisierungsdauer wurde auch ein Experiment ohne Sulfidieren des Katalysators vorgenommen. Für diesen Versuch wurde ein NiMo Katalysator auf Al_2O_3 verwendet. Der Grund dafür war, dass Nickel in seiner Oxidform als besserer Hydrierkatalysator gilt als Cobalt in seiner Oxidform. [24]

5.3 Versuchsvorbereitung

Bevor das eigentliche Experiment durchgeführt werden kann, sind einige Vorbereitungsschritte nötig. Diese sind im Zuge vorangegangener Arbeiten standardisiert worden und werden in diesem Kapitel beschrieben.

5.3.1 Mahlen des Katalysators

Die Katalysatoren werden als Extrudat mit einer Länge von etwa 2-5 mm bezogen. In dieser Form ist der Katalysator für den Einsatz im Reaktor nicht geeignet, da er eine zu geringe Oberfläche und Schüttdichte aufweist. Um die spezifische Oberfläche zu erhöhen und damit Porendiffusionslimitierung zu vermeiden, wird eine Zerkleinerung durchgeführt. Der geforderte Partikeldurchmesser in der Reaktionszone soll im Bereich von 200- 600 μm liegen.

Um diese Partikelgröße herzustellen wird der Katalysator mit einer Zentrifugalmühle mit Trapezlochung (Durchmesser 1 mm) bei 6000 U/min zerkleinert. Für die Klassierung wird ein Retsch- Siebturm verwendet. Es fallen 3 Fraktionen an: das Grobgut (> 600 μm), die Mittelfraktion (200– 600 μm) und das Feingut (< 200 μm). Die Mittelfraktion stellt den Hauptteil des Katalysatorbetts im Reaktor dar. Das Grobgut wird in den Randbereichen des Hauptkatalysatorbetts verwendet und dient zur gleichmäßigen Verteilung der flüssigen Einsatzströme. Weiters wird dadurch das Austreten feiner Katalysatorpartikel nach unten hin verhindert. Abb. 5-4 zeigt beispielhaft die verschiedenen Fraktionen des CoMo/Al₂O₃ Katalysators.

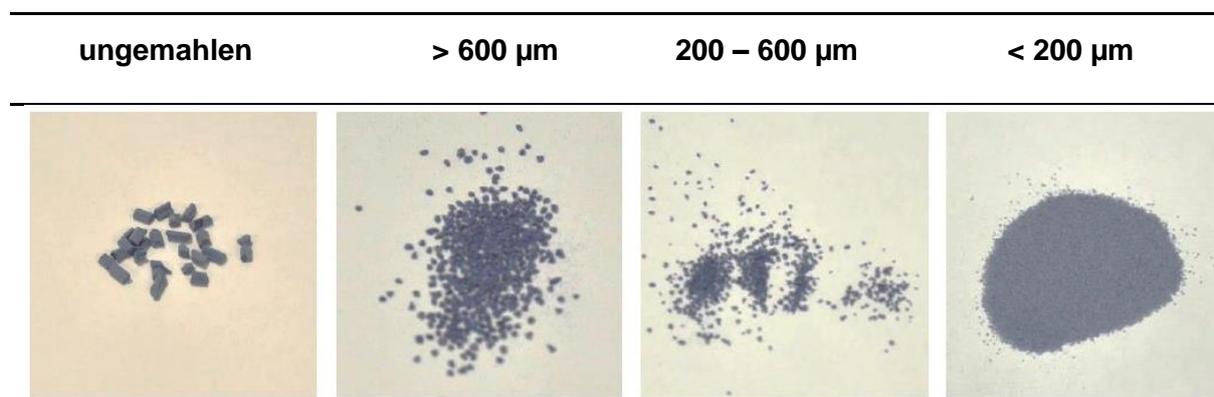


Abb. 5-4: Katalysatorfraktionen unterschiedlicher Korngrößen

5.3.2 Befüllen des Reaktors

Zum Befüllen des Reaktors wird dieser mit eingebautem Thermosensor inklusive T-Stück um 180°C gedreht und in ein Stativ eingespannt. Die Befüllvorrichtung mit Trichter sowie die Schichtdicke der Katalysatorfraktionen über die Reaktorlänge wird in Abb. 5-5 dargestellt. Vor dem Befüllen wird der Reaktor samt Sieb und Endstück gewogen. Um zu verhindern, dass während des Befüllens Katalysatorpartikel über das T-Stück austreten, wird dieses mit Glaswolle verschlossen. Die erste Schicht Katalysator besteht aus etwa 4,5 g des originalen Katalysators. Darauf folgen etwa 1 g der Fraktion > 600 μm . Diese beiden Schichten gewährleisten eine gute Verteilung des eingesetzten Pyrolyseöls. Als nächste Schicht folgen etwa 17 g der

Mittelfraktion mit einer Partikelgröße von 200– 600 μm . Damit ist die gesamte beheizte Zone befüllt. Um das Austreten der Kernschicht in den Reaktorauslass zu vermeiden, folgt eine letzte Fraktion von etwa 0,5 g des groben Katalysators ($>600 \mu\text{m}$). Um die Bildung von Hohlräumen oder Brücken zu vermeiden, wird das Katalysatorbett durch leichtes Klopfen verdichtet. Der Reaktorauslass wird zusätzlich mit einem engmaschigen Metallsieb, wie in Abb. 5-6, verschlossen und mit dem Endstück verschraubt.

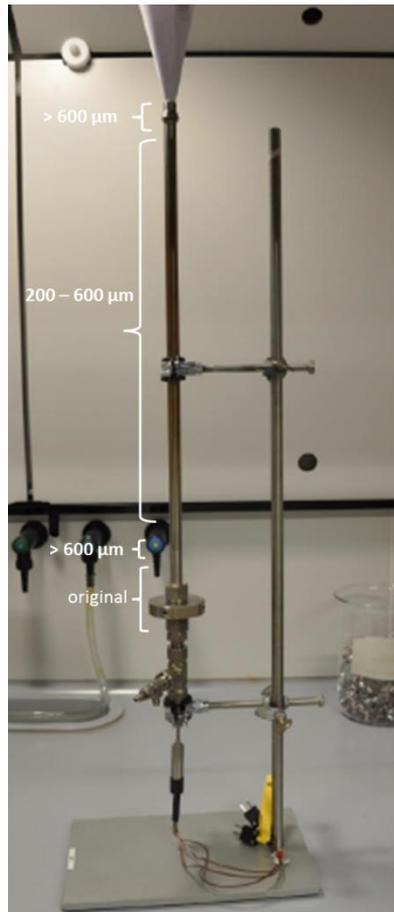


Abb. 5-5: Befüllvorgang des Reaktors

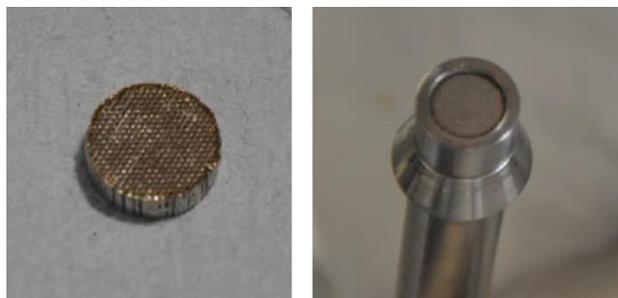


Abb. 5-6: Metallsieb zum Verschließen des Rohrreaktors

Für die Bestimmung der gesamt eingewogenen Menge an Katalysator wird der Reaktor erneut mit Sieb und Endstück gewogen. Durch die Differenz dieses Gewichtes vor und nach der Reaktion wird in weiterer Folge auch die Katalysatorzunahme durch Coking abgeschätzt.

5.3.3 Überprüfen des Versuchsaufbaus auf Dichtheit

Vor Beginn jedes Experiments ist es notwendig, den Reaktor und den ganzen Versuchsaufbau auf Dichtheit zu überprüfen. Für die Dichteprüfung wird die Anlage mit Wasserstoff auf den Betriebsdruck von 121 bar gebracht. Sämtliche Zu- und Ableitungen werden geschlossen und der Druck beobachtet. Das System benötigt mehrere Minuten um das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung zu erreichen. In dieser instationären Phase sinkt der Druck stetig ab. Nach der Einstellung des Gleichgewichts sollte sich ein konstanter Druck einstellen. Wenn sich der Druck etwa 20 Minuten lang nicht verändert, kann der Versuchsaufbau als dicht angesehen werden und die Dichtheitsprobe ist abgeschlossen. Nimmt der Druck stetig ab, muss das System mit Lecksuchspray kontrolliert werden. Ist eine Leckstelle identifiziert, muss diese bei Atmosphärendruck abgedichtet werden. Dies geschieht meist durch Nachziehen von Schraubverbindungen. Danach wird die Dichtheitsprobe von neuem begonnen.

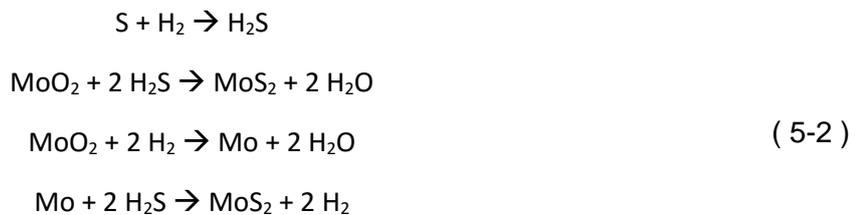
5.4 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird der Ablauf der Experimente beschrieben. Ein Experimentdurchlauf teilt sich in die Sulfidisierung, die Vorlaufzeit und die stationäre Versuchszeit auf. Die stationäre Versuchszeit beträgt 36 Stunden und wird in 3 Versuchsabschnitte zu je 12 Stunden aufgeteilt.

5.4.1 Sulfidisierung des Katalysators

Wie bereits beschrieben, liegt der Katalysator vor Beginn des Experiments in seiner Oxidform vor. Um die Metalloxide in Metallsulfide zu überführen wird durch Schwefelzugabe in situ sulfidiert. Das Verfahren wurde in Anlehnung an Schwaiger [15] entwickelt und eingesetzt. Der Schwefel wird dem System in Form von DTBDS zugeführt. Dazu wird ein Sulfidierungsmittel hergestellt, welches aus einer Mischung aus DTBDS/Dekan mit einem Massenverhältnis von 35/65 besteht. Im Reaktor reagiert das DTBDS unter Wasserstoffatmosphäre zu Schwefelwasserstoff (H_2S), das als primäres Sulfidierungsmittel fungiert. Aufgrund seiner giftigen Eigenschaften und der sicherheitstechnischen Herausforderungen wird H_2S nicht direkt verwendet, sondern es wird auf Schwefel in Form von DTBDS zurückgegriffen.

Bei der Sulfidierung wird das im Katalysator vorhandene MoO_3 in Anwesenheit von H_2 und H_2S zu MoS umgewandelt. Die dazugehörigen Reaktionsgleichungen sind nachfolgend in den Formeln (5-1) und (5-2) dargestellt. [42]



Im Gegensatz zu Molybdän wird Cobalt unter Vorliegen von Wasserstoff bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ zu Co_9S_8 , einem schwefelreichen Sulfid, reduziert. [43] Die Reaktion erfolgt laut Gleichung (5-3).



Das Sulfidierungsprozedere ist standardisiert. Der Wasserstofffluss beträgt $0,5\text{ IN/min}$ und die Fördermenge des Sulfidierungsmittels wird auf 6 g/h eingestellt. Der Reaktor wird zuerst auf eine Temperatur von $T_{\text{Mitte}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Über eine Temperaturrampe von $66,6\text{ }^\circ\text{C/h}$ wird die Temperatur im Reaktor auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Zuletzt wird bei hoher Heizleistung auf die endgültige Sulfidierungstemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Ab dem Erreichen der Zieltemperatur wird dieser Zustand für die Dauer der vorgesehenen Sulfidierung gehalten. Der Verlauf einer fünfstündigen Sulfidierung ist in Abb. 5-7 dargestellt. Die entstehenden Produkte, hauptsächlich Reaktionswasser, werden im instationären Produktbehälter gesammelt und verworfen.

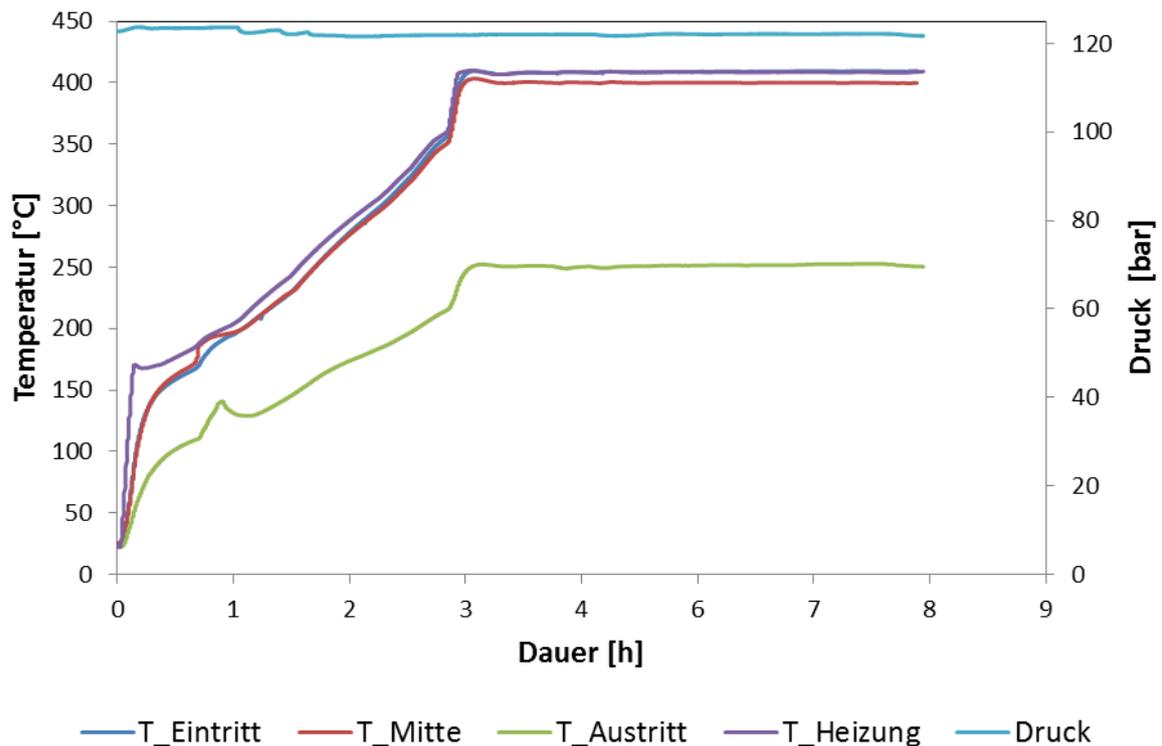


Abb. 5-7: Temperatur und Druckprofil während des Sulfidierens

5.4.2 Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Nach Abschluss der Sulfidierung wird anstatt des Sulfidierungsmittels Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) in den Reaktor gefördert. Die Fördermenge an PYO wird auf 20 g/h eingestellt, was einer Raumgeschwindigkeit von 1 h^{-1} entspricht. In dieser Arbeit wird die Raumgeschwindigkeit als LHSV (liquid hourly space velocity) bezeichnet und entspricht dem Flüssigvolumenstrom pro Leerrohrvolumen. Die LHSV beschreibt die Durchflussgeschwindigkeit eines Rohrreaktors und kann aus dem Kehrwert der Verweilzeit laut (5-4) gebildet werden. In einer früheren Arbeit wurde eine LHSV – Variation durchgeführt [41], aus welcher hervorging, eine LHSV von 1 einzustellen.

$$LHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{V}_{\text{Flüssig}}}{V_{\text{leer}}} \quad (5-4)$$

τ	...	Verweilzeit [h]
$\dot{V}_{\text{Flüssig}}$...	Flüssigvolumenstrom PYO [m^3/h]
V_{leer}	...	Leerrohrvolumen des Reaktors [m^3]

Ab dem Zeitpunkt des Eintritts von PYO in den Reaktor startet die Hydrodeoxygenierung mit einer fünfstündigen Vorlaufzeit. Der Wasserstoffstrom wird auf 1,0 IN/min erhöht. Ziel der Vorlaufzeit ist es, den gewünschten Feedmassenstrom konstant zu halten, und die Temperaturen stationär auf 400 °C zu halten. Die Produkte der Vorlaufzeit werden im instationären Behälter gesammelt und verworfen. Nach Ablauf der 5 Stunden wird auf den stationären Produktbehälter umgeschaltet und der 36- stündige Versuch beginnt. Der Versuch wird in drei Abschnitte zu je 12 Stunden gegliedert. Am Ende jedes Abschnitts wird die gebildete flüssige Phase aus dem stationären Produktsammelbehälter entnommen. Die Probenahme erfolgt langsam, über einen Zeitraum von etwa 45 Minuten, um übermäßigen Druckabfall zu vermeiden.

Aus dem Abgasstrom werden alle 4 Stunden Gasproben entnommen. Nach der Gasuhr wird ein Gassammelrohr zwischengeschaltet, in welches der Abgasstrom etwa 10 Minuten durchgeleitet wird. Die Gasprobenahme hat dadurch keinen Einfluss auf die Gasbilanz des Systems. Die erste Probenahme erfolgt zu Beginn der stationären Phase. Für die Analyse der flüchtigen Bestandteile dient ein Micro- GC. Während des Versuchs werden alle Versuchsparameter ständig mit SpecView überwacht und protokolliert.

Die Messung des PYO-Stroms erfolgt über stündliches Wiegen des Vorlagebehälters. Die Messung des Abgasstroms erfolgt über einen Trommelgaszähler und wird stündlich dokumentiert. Der zugeführte Wasserstoffstrom wird automatisch vom Massendurchflussregler aufgezeichnet.

Nach Ablauf von 36 Stunden stationäre Versuchszeit ist das Experiment beendet. Die Heizung wird deaktiviert und der Heizmantel für schnelleres Abkühlen des Systems geöffnet. Sobald die Temperatur im Reaktor unter 100 °C fällt, wird statt Pyrolyseöl Aceton gefördert und der Flüssigkeitsstrom kontinuierlich erhöht. Die Pumpe und die Zuleitungen werden dadurch gereinigt, das Katalysatorbett mit Aceton gewaschen und somit das restliche, in Aceton lösliche, Pyrolyseöl entfernt. Ist der Reaktor auf etwa 40 °C abgekühlt, wird zweimal inertisiert. Im Anschluss kann der Reaktor ausgebaut werden.

5.4.3 Versuchsnachbereitung

Um die Massenzunahme des Katalysators während des Versuchs zu bestimmen, wird der gesamte Reaktor nach dem Versuch gewogen. Anschließend wird der Katalysator aus dem Reaktor entfernt. Aufgrund seiner Positionen im Reaktor und der unterschiedlichen Partikelgrößen wird der ausgetragene Katalysator in etwa 5 Fraktionen unterteilt. Die Aufteilung erfolgt

über optische Beurteilung und nach der Beschaffenheit des Katalysators bezüglich Festigkeit und Austragbarkeit aus dem Reaktor. Im Vergleich zum Ausgangszustand ist der Katalysator aufgrund der Sulfidisierung größtenteils schwarz geworden. Nur die Partikel im oberen Bereich, welche keiner Sulfidisierung (aufgrund zu geringer Temperatur, da außerhalb des Heizmantels) ausgesetzt waren, haben größtenteils noch die Ursprungsfarbe. Der gesamte Katalysator wird gewogen und bei einer Temperatur von 100 °C für 24 getrocknet. Die Trocknung dient zur Entfernung leicht flüchtiger Komponenten wie beispielsweise Aceton, welches zum Waschen verwendet wurde. Der Trocknungsverlust wird bei der Massenzunahme während des Experiments und in weiterer Folge des Cokings miteinbezogen.

6 Bewertung der Versuchsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Analysen und Auswertungen der Experimente beschrieben. Die Auswertung dient zur Beschreibung und Beurteilung der Experimente. Die Daten werden bei unterschiedlicher Sulfidisierungsdauer miteinander verglichen. Dadurch können die Produkteigenschaften abhängig von der Sulfidisierung betrachtet werden. In diesem Kapitel werden die Auswerteverfahren genauer beschrieben. Für jedes Experiment werden die Massenbilanz und die Eigenschaften der gasförmigen sowie der flüssigen Produktphasen beurteilt. Für die organische Produktphase werden Standardeigenschaften von Diesel und Benzin als Vergleichswert verwendet, da diese Phase als Biokraftstoff Verwendung finden soll.

6.1 Massenbilanz

Für die Massenbilanz werden die Eingangsströme den Ausgangsströmen gegenübergestellt, wodurch eine verfahrenstechnische Bilanz erstellt wird. Die Ströme werden nach ihrer Gesamtmasse und nach den Elementen bilanziert.

6.1.1 Gesamtmassenbilanz

Als Ausgangspunkt für die Bewertung der Versuche dient die Gesamtmassenbilanz. Da im Bilanzraum chemischen Reaktionen stattfinden, kann nicht auf Basis von Molekülen bilanziert werden. Der Eingangsstrom setzt sich aus der eingesetzten Menge an Pyrolyseöl (m_{PYO}) und dem verwendeten Wasserstoff (m_{H_2}) zusammen. Der Ausgangsstrom beinhaltet die gebildete Menge organische Phase (m_{org}), wässrige Phase ($m_{wässr.}$) und Gasphase (m_{gas}). Die Gasphase sind die bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte. Zudem wird die Massenzunahme am Katalysator durch Coking (m_{Coking}) miteinbezogen. Das Coking wird näherungsweise als reiner Kohlenstoff behandelt. Da es sich in dieser Arbeit um ein reales System handelt, tritt ein Massenbilanzfehler auf. Der Massenbilanzfehler wird in dieser Arbeit als „Verlust“ bezeichnet und laut Gleichung (6-1) berechnet.

$$m_{Verlust} = m_{PYO} + m_{H_2} - (m_{org} + m_{wässr.} + m_{gas} + m_{Coking}) \quad (6-1)$$

Die Massen der flüssigen Komponenten erhält man aus den gesammelten Flüssigproben aus den drei Versuchsabschnitten des Experiments. Das Coking wird gravimetrisch ermittelt. Die Gasphasen werden volumetrisch über eine Durchflussmessung bestimmt. Über die ideale

Gasgleichung werden die jeweiligen Massen berechnet. Dies ist möglich, da der Eingangsstrom aus reinem Wasserstoff besteht und der Produktstrom etwa 95 % Wasserstoff beinhaltet. Über die Zusammensetzung des Gases und die jeweiligen Molmassen der Komponenten können die Massen berechnet werden. Der Berechnungsweg ist in den Gleichungen (6-2) – (6-4) zusammengefasst.

$$n_i = \frac{p \cdot V_i}{R \cdot T} \quad (6-2)$$

$$m_i = n_i \cdot M_i \quad (6-3)$$

$$m_{gas} = \sum_i m_i \quad (6-4)$$

n_i	...	Stoffmenge der jeweiligen Komponente i [mol]
p	...	Betriebsdruck [Pa]
V_i	...	Volumen der jeweiligen Komponente i [m ³]
R	...	Universelle Gaskonstante [kg·m ² /(s ² ·mol·K)]
T	...	Umgebungstemperatur [K]
m_i	...	Masse der jeweiligen Komponente i [kg]
M_i	...	Molmasse der jeweiligen Komponente i [kg/mol]
m_{gas}	...	Masse des Gasstroms mit i Komponenten [kg]

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden mit dem Micro- GC bestimmt. Ab einer Kettenlänge von C₃ ist das GC nicht kalibriert und daher ist keine quantitative Bestimmung dieser Komponenten möglich. Alle längerkettigen Kohlenwasserstoffe (ab Propan) im Produktgas werden somit nicht in der Massenbilanz berücksichtigt und sind Bestandteil des Verlustterms.

6.1.2 Elementbilanz

Mit einem Elementaranalysator wird der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Stickstoffgehalt der flüssigen Proben ermittelt. Der Sauerstoffgehalt wird als Differenz auf 100 Prozent angenommen. Dadurch kann eine elementbezogene Massenbilanz aufgestellt werden. Die Masse des jeweiligen Elements (m_i) wird über den Massenanteil des Elements (w_i) und der Gesamtmasse des Abschnitts (m_k) berechnet. Für die Gesamtbilanz wird über alle Abschnitte k , laut Gleichung (6-5), aufsummiert. Der Index i steht für das jeweilige chemische Element.

$$m_i = \sum_k m_k * w_i \quad (6-5)$$

Im Produktgas liegen nur Komponenten vor, die aus den Elementen C, H und O aufgebaut sind. Allgemein formuliert kommen nur Komponenten der Summenformel $C_xH_yO_z$ vor. Daher können die elementaren Massen der Gasphase nach den Gleichungen (6-6)- (6-8) berechnet werden.

$$m_C = n_{C_xH_yO_z} * x * M_C \quad (6-6)$$

$$m_H = n_{C_xH_yO_z} * y * M_H \quad (6-7)$$

$$m_O = n_{C_xH_yO_z} * z * M_O \quad (6-8)$$

m	...	Masse des Elements (C,H,N) [kg]
$n_{C_xH_yO_z}$...	Stoffmenge der Komponente $C_xH_yO_z$ [mol]
M	...	Molmasse des Elements (C,H,N) [g/mol]

Über die elementare Zusammensetzung der Stoffe kann nun für jedes Element eine Bilanz aufgestellt werden. Der Verlustterm wird laut Gleichung (6-9) analog zur Gesamtmassenbilanz berechnet.

$$m_{i,Verlust} = m_{i,PYO} + m_{i,H_2} - (m_{i,org} + m_{i,wässr.} + m_{i,gas} + m_{i,Coking}) \quad (6-9)$$

i	...	Element (C, H, N) gefolgt von jeweiliger Phase
-----	-----	--

6.1.3 Coking

Coking bezeichnet die Ablagerung von kohlenstoffreichen Komponenten am Katalysator. Dies führt in weitere Folge zu einer Verminderung der Aktivität des Katalysators. Coking wird näherungsweise als elementarer Kohlenstoff angenommen. Die Masse der Ablagerung setzt sich aus der Differenz des befüllten Reaktors vor und nach dem Versuch zusammen. Die durch Trocknung bedingte Gewichtsabnahme des Katalysators nach dem Versuch wird aliquot vom Endgewicht des Reaktors abgezogen.

$$m_{\text{Coking}} = (m_{\text{Reaktor,nach}} - m_{\text{trocken}}) - m_{\text{Reaktor,vor}} \quad (6-10)$$

m_{Coking}	...	Masse Coking [g]
$m_{\text{Reaktor,nach}}$...	Masse des befüllten Reaktors nach dem Versuch [g]
m_{trocken}	...	Massenabnahme des Katalysators durch Trocknung [g]
$m_{\text{Reaktor,vor}}$...	Masse des befüllten Reaktors vor dem Versuch [g]

6.2 Kennzahlen der Hydrodeoxygenierung

Um den Grad der Hydrodeoxygenierung festzustellen und die Experimente untereinander zu vergleichen, werden bestimmte Kennzahlen ermittelt. Über diese Daten können die Experimente charakterisiert werden.

6.2.1 Kohlenstofftransfer

Die Analyse des Kohlenstofftransfers zeigt, in welche Produktphasen sich der eingesetzte Kohlenstoff aus dem Pyrolyseöl verteilt hat. Ziel der HDO ist es, einen möglichst großen Anteil des Kohlenstoffes aus dem Feed in die organische Produktphase zu transferieren.

6.2.2 Ausbeuten

Die Ausbeuten werden für die einzelnen Abschnitte und die jeweiligen Phasen direkt aus der Massenbilanz erhalten. Die Ausbeute bezieht sich entweder auf die produzierte Menge organischer Phase oder auf die eingesetzte Menge Pyrolyseöl. Ziel der HDO ist es hier, die Ausbeute der organischen Phase zu maximieren.

6.2.3 H/C– Verhältnis

Die Kenngröße des H/C– Verhältnisses ist ein Maß für die Hydrierung und ein Qualitätskriterium von Treibstoffen. Je mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu gesättigten umgewandelt werden, desto größer wird das H/C– Verhältnis. Es ergibt sich aus dem Quotienten der Stoffmenge von Wasserstoff zu Kohlenstoff. Ziel ist es, ein möglichst hohes H/C– Verhältnis zu erreichen. Als Vergleichswert dient Diesel mit einem Wert von 1,9. [44] Ein unendlich langes Alkan würde sich dem Wert 2 annähern. Über die Zeit betrachtet kann über das H/C- Verhältnis auch eine Aussage über die Stabilität des Katalysators und seine Hydrierfähigkeit getroffen werden.

6.2.4 Dichte und Viskosität der flüssigen Produktphasen

Eine schnelle Beurteilung der Produktqualität der organischen Phase kann über die Dichte erfolgen, da sie mit anderen Produkteigenschaften zusammenhängt. Die Dichte- bzw. Viskositätsveränderung über die Versuchsdauer gibt Aufschluss über die Stabilität des Katalysators. Steigende Werte sind ein Indiz für schlechter werdende Produkteigenschaften. Die Dichte und die Viskosität werden für beide flüssigen Produktphasen bestimmt.

6.2.5 Wassergehalt

Der Wassergehalt wird von beiden flüssigen Produktphasen bestimmt. Jener der wässrigen Phase wird durch GC–WLD–Messung, jener der organischen Phase über Karl–Fischer–Titration ermittelt.

Der Wassergehalt der organischen Phase ist ein Qualitätsmerkmal. Bei Dieselkraftstoffen darf er einen Wert von 0,02% nicht überschreiten. [45] Sauerstoffhaltige, polare Komponenten in der organischen Phase können die Wasserlöslichkeit begünstigen. Ein hoher Wassergehalt in der organischen Phase hängt mit einer unvollständigen Hydrodeoxygenierung zusammen. Sinkt der Wassergehalt der wässrigen Phase, lösen sich sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe in diese Phase. Je höher der Wassergehalt ist, desto weniger Kohlenstoff geht in Form polarer Verbindungen in die wässrige Phase verloren.

6.2.6 Heizwert

Der Heizwert der organischen Phase wird rechnerisch nach der Formel von Boie ermittelt. [44] Die Formel ist in Gleichung (6-11) abgebildet.

$$H_U = 35 * c + 94,3 * h - 10,8 * o + 10,4 * s + 6,3 * n - 2,44 * w \quad (6-11)$$

H_U	...	Heizwert [MJ/kg]
c, h, o, s, n	...	Massenanteil Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff [kg/kg]
w	...	Massenanteil Wasser [kg/kg]

Der Heizwert drückt den Energiegehalt der organischen Phase aus und soll maximiert werden. Ziel ist es, einen Wert in der Größenordnung von Diesel, welcher bei 42,5 MJ/kg [44] liegt, zu erreichen. In einer vorangegangenen Arbeit wurde die Anwendbarkeit dieser Formel für das verwendete Stoffgemisch untersucht [41]. Eine bombenkalorimetrische Untersuchung wurde

durchgeführt und mit dem Ergebnis der Berechnung laut Formel (6-11) verglichen. Die Abweichung zwischen den beiden Werten betrug 0,1%. Aufgrund dessen kann die Formel nach Boie als gute Näherung für die Bestimmung des Heizwertes herangezogen werden. [41]

6.2.7 Hydrierrate

Die Hydrierrate ist eine Rechengröße, die die tatsächlich für die Hydrierung und Hydrodeoxygenierung benötigte Menge Wasserstoff abschätzt. Diese wird auf die eingesetzte Menge Pyrolyseöl bzw. auf die Menge der organischen Produktphase bezogen. Die Hydrierrate kann auf zwei Arten berechnet werden. Die erste Methode ist die Berechnung aus der Differenz des ein- und austretenden, nicht umgesetzten Wasserstoffs. Die zweite Methode erfolgt über die Berechnung über die Elementaranalyse der flüssigen Ströme und der Produktgaszusammensetzung. Der Wasserstoffbedarf errechnet sich aus der Differenz des Wasserstoffanteils der Produktströme (flüssig und gasförmig) zum im Feed (PYO) enthaltenen Wasserstoff.

Das Problem bei der Anwendung der zweiten Berechnungsmethode ist die Mikro- GC- Analyse des Abgases. Die Analyse ist auf eine Kettenlänge von C₂ beschränkt, Kohlenwasserstoffe ab einer Kettenlänge von C₃ können nicht quantifiziert werden. Aus externen Analysen ist jedoch bekannt, dass größere Mengen an Propan und Butan im Produktgas enthalten sind. [41] Die Anwendung dieser Methode würde zu einer niedrigeren berechneten Hydrierrate führen.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffs im Abgas können durch das Micro- GC bedingte Messunsicherheiten auftreten. Beim eintretenden Wasserstoffstrom können Ungenauigkeiten durch etwaige Schwankungen der Fördermenge des Massendurchflussreglers auftreten. Da der Überschuss an Wasserstoff sehr groß ist, und im Vergleich dazu nur wenig Wasserstoff verbraucht wird, können schon kleine Ungenauigkeiten die berechnete Hydrierrate beeinflussen. Daher können beide Berechnungswege die Hydrierrate nur näherungsweise beschreiben.

6.2.8 Decarboxylierungsrate

Eine weitere Kenngröße für die Bewertung der Katalysatorstabilität ist die Decarboxylierungsrate. Sie setzt den molaren CO₂- Anteil ins Verhältnis mit dem molaren Ethananteil im Abgasstrom, laut Gleichung (6-12) ins Verhältnis.

$$R_{DC} = \frac{v_{CO_2}}{v_{Ethan}} \quad (6-12)$$

R_{DC}	...	Decarboxylierungsrate [l CO ₂ / l Ethan]
v_{CO_2}	...	Volumen CO ₂ im Abgas [l]
v_{Ethan}	...	Volumen Ethan im Abgas [l]

Mit dieser Kennzahl kann eine Aussage über das Verhältnis von Decarboxylierungs- zu Hydrierreaktionen getroffen werden. Die Gasphasenzusammensetzung liefert dazu wichtige Informationen. Am Beispiel Essigsäure sind die beiden möglichen Reaktionswege in Abb. 6-1 dargestellt. Findet sich im Abgas viel Methan, laufen vermehrt Decarboxylierungsreaktionen ab. Wird jedoch viel Ethan produziert, lässt dies vorwiegend auf Hydrierreaktionen schließen.

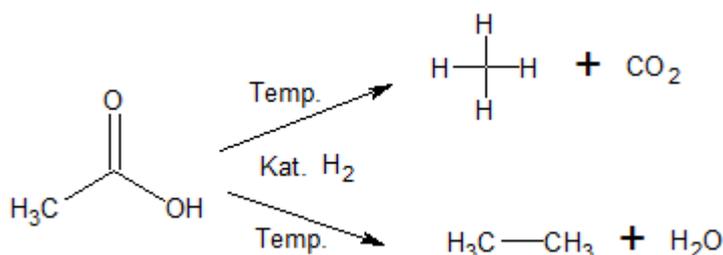


Abb. 6-1: Reaktionswege von Essigsäure

Ziel ist es, eine möglichst niedrige Decarboxylierungsrate zu erreichen und Hydrierreaktionen zu begünstigen.

6.2.9 Siedeverlauf der organischen Produktphase

Der Siedeverlauf der organischen Produktphase wird über eine simulierte Destillation ermittelt. Die organische Phase besteht aus einer Vielzahl an Komponenten, was eine Bestimmung der Zusammensetzung mit herkömmlichen Methoden nicht möglich macht. Der Siedeverlauf stellt die Anteile der Komponenten über ihren dazugehörigen Siedepunkt dar und zeichnet dadurch eine Siedelinie über die Gesamtprobe auf. Im Bereich der Niedrigsieder können Rückschlüsse auf die abgelaufenen Crack-Reaktionen gezogen werden. Der Vergleich mit Diesel und Benzin zeigt, in welchem Bereich die organische Phase eingeordnet werden kann. Über die drei Abschnitte eines Versuchs kann dadurch auch die Katalysatoraktivität bzw. Stabilität bewertet werden.

6.2.10 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie

Die organische Produktphase wird im Gaschromatographen mit nachgeschaltetem Massenspektrometer vermessen. Da im Chromatogramm eine Vielzahl an Komponenten (über 100) detektiert werden, wurden daraus 10 quantifizierbare Komponenten für die Vergleichbarkeit ausgewählt und kalibriert. Die meisten Peaks der organischen Produktphase liegen in sehr geringen Konzentrationen vor und überlagern sich gegenseitig. Die Auswahl der kalibrierten Komponenten erfolgte über die Häufigkeit des Auftretens, der Sicherheit der Strukturzuordnung und der Höhe der vorliegenden Konzentrationen.

6.2.11 Abgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der während der Reaktion entstehenden gasförmigen Produktphase wird alle vier Stunden mit einem Micro- GC bestimmt. Veränderungen in der Katalysatoraktivität machen sich in der Produktgaszusammensetzung bemerkbar. Wird die Hydrieraktivität des Katalysators über die Zeit schlechter, schließt das auf einen langsamen Reaktionsmechanismuswechsel von Hydrierung auf Decarboxylierung. Dies kann über die Abgaszusammensetzung beobachtet werden. Liegt ein nahezu konstanter Verlauf der Zusammensetzung vor, kann man darauf schließen, dass sich die Katalysatoreigenschaften nicht signifikant ändern.

7 Ergebnisse und Diskussion

Im Zuge dieser Masterarbeit werden unterschiedliche Sulfidisierungsdauern und ihre Auswirkung auf die entstehenden Produkte untersucht. Dazu werden 4 verschiedene Experimente bei einem Druck von etwa 120 bar und einer Temperatur von 400°C, bezogen auf die Mitte des Reaktors, durchgeführt. Die Dauer der Experimente beträgt 36 Stunden stationäre Versuchszeit. Die Experimente werden in drei Abschnitte zu je 12 Stunden gegliedert.

Für die Experimente bei denen eine Sulfidisierung des Katalysators durchgeführt wurde, wurde ein CoMo/Al₂O₃-Katalysator verwendet. Der in der Reaktionszone verwendete Katalysator weist Korngrößen im Bereich zwischen 200 µm und 600 µm auf. Die Porosität dieser Partikelfraktion beträgt $\epsilon = 0,609$. Die Schüttdichte wurde in einem früheren Versuch mit 0,67 g/cm³ bestimmt. [41] Die spezifische Oberfläche beträgt 279 m²/g.

Für das Experiment ohne Sulfidisierung des Katalysators wurde ein Nickel/Molybdän- Katalysator der Firma Clariant International Ltd verwendet. Als Trägermaterial dient Al₂O₃. In Tab. 7-1 sind die durchgeführten Experimente und ihre in dieser Arbeit verwendete Bezeichnung zusammengefasst.

Sämtliche Versuche wurden laut dem in Kapitel 5 beschriebenen Ablauf durchgeführt.

Tab. 7-1: Übersicht der durchgeführten Experimente

Versuchsbezeichnung	Katalysator	Sulfidisierungsdauer [h]
SULF1	CoMo/Al ₂ O ₃	1
SULF3	CoMo/Al ₂ O ₃	3
SULF5	CoMo/Al ₂ O ₃	5
SULF0	NiMo/Al ₂ O ₃	0

Die organische Produktphase wird mit Normwerten von Benzin und Diesel verglichen, um ihre Eignung als Biokraftstoff zu prüfen.

7.1 Versuchsnachbereitung

Bei einigen Experimenten bei denen eine Sulfidisierung der Hydrodeoxygenierung vorangeht, gab es Probleme mit Plugging. In manchen Fällen trat dies schon während der Sulfidierungszeit auf. Dieses Problem wird in Kapitel 8 genauer beschrieben.

Bei den Experimenten, die Teil dieser Arbeit sind, traten erst nach Beendigung des Versuchs Probleme auf. Entweder der Reaktor pluggte beim Herunterfahren des Systems, oder es gab Probleme bei der anschließenden Entnahme des Katalysators aus dem Reaktor.

Bei den Experimenten SULF3 und SULF 5 trat eine so starke Verdichtung des Katalysators auf, dass weitere Behandlungsschritte zur Entnahme des Katalysators nötig waren. In beiden Fällen wurde der Reaktor wieder eingebaut und Wasser bei Versuchsbedingungen durchgefördert. Durch die Aggregatzustandsänderung des Wassers im Reaktor, wird das Plugging aufgebrochen bzw. die Katalysatorverdichtung aufgelockert. Beim Experiment SULF3 konnte nach diesem Verfahren der Katalysator durch starke mechanische Belastung aus dem Reaktor entfernt werden. Die Wasserprozedur musste beim Experiment SULF5 erneut durchgeführt werden. Danach war es durch sehr starke mechanische Belastung und Einsatz einer Heißluftpistole möglich, den Katalysator aus dem Reaktor zu entfernen.

Beim Experiment mit nicht sulfidiertem Katalysator SULF0 trat eine starke Verkokung in der Mitte des Reaktors auf. Diese konnte jedoch mit mechanischem Aufwand gelockert werden. Im Vergleich zu den Experimenten mit sulfidiertem Katalysator, die eine rein schwarze Färbung des Katalysators zeigten, hatte ein Teil des unsulfidierten Katalysators eine rötlich – bräunliche Färbung, die in Abb. 7-1 dargestellt ist. Es traten auch größere Agglomerate auf, eines ist im Bild rechts dargestellt. Bei der rötlichen Verfärbung könnte es sich optisch um Molybdän (IV) – Oxid handeln. [46]

Beim Experiment SULF1 traten keine wesentlichen Komplikationen auf. Mit leichtem mechanischem Aufwand konnte der Katalysator aus dem Reaktor entfernt werden.

Tab. 7-2 gibt eine Übersicht über die Beschaffenheit des Katalysatorbettes der jeweiligen Experimente.

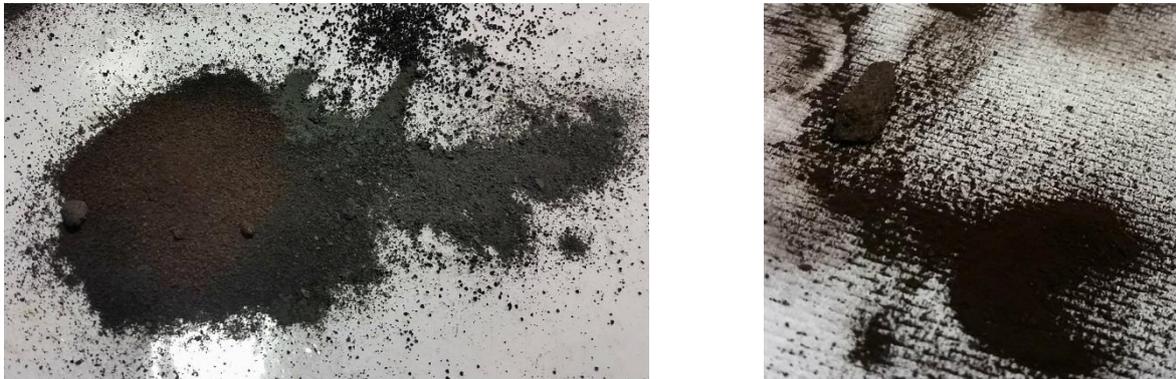


Abb. 7-1: Katalysatorbeschaffenheit nach SULF0

Tab. 7-2: Beschaffenheit des Katalysators nach dem Versuch

Experiment	Beschaffenheit des Katalysatorbettes
SULF1	leicht verdichtetes Katalysatorbett
SULF3	Stark verdichtetes Katalysatorbett, Wasserbehandlung nötig
SULF5	stark verdichtetes Katalysatorbett, 2xWasserbehandlung und Heißluft nötig
SULF0	etwas verdichtetes Bett, große Agglomerate

7.2 Gesamtmassenbilanz

In Abb. 7-2 werden die Massenanteile der gebildeten Produktströme dargestellt. Der in der Bilanz auftretende Bilanzfehler wird in dieser Arbeit als Verlust bezeichnet. Der Massenbilanzfehler kommt in erster Linie durch die nicht detektierbaren Komponenten in der Gasphase zustande. Laut externen Analysen treten Gase wie Propan und Butan im Produktgas auf, welche am Micro- GC nicht detektierbar sind. Daher können diese nicht quantitativ bestimmt werden und gehen in den Verlustterm ein. Durch die Entspannung auf Umgebungsdruck bei den Flüssigprobenahmen gehen gelöste Komponenten in der Flüssigphase in die Gasphase über und somit verloren. Aus Abb. 7-2 ist zu erkennen, dass bei SULF 0 der höchste Verlustterm, von etwa 7 %, auftritt. Daraus lässt sich folgern, dass bei diesem Versuch vermehrt Gase wie

Propan und Butan gebildet werden. Die Massenanteile der gebildeten Phasen unterscheiden sich bei allen vier Versuchen nicht wesentlich.

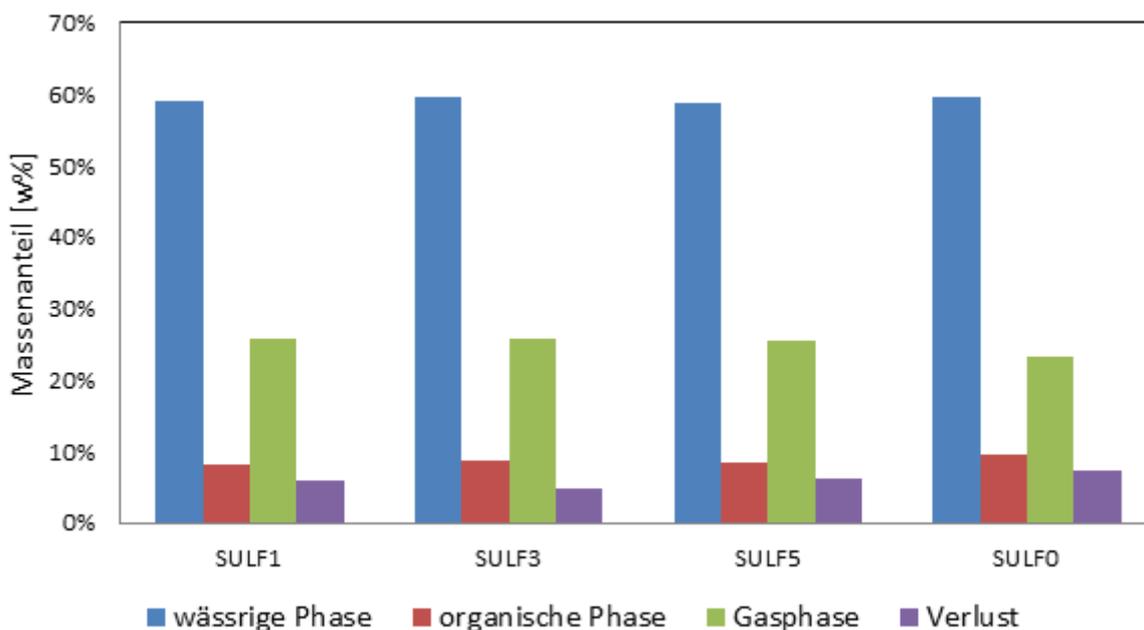


Abb. 7-2 Vergleich der Massenanteile

Das Coking ist im Verlustterm miteingerechnet und in Abb. 7-3 dargestellt. Das Coking wird über die Gewichtszunahme des Katalysators vor und nach dem Experiment ermittelt und geht in die Berechnungen als reiner Kohlenstoff ein. Der Anteil an Coking liegt bei den Experimenten mit sulfidiertem Katalysator bei etwa 1,3%. Im Vergleich dazu tritt bei dem Experiment mit unsulfidierten Katalysator weit weniger Coking mit 0,1% auf.

Ob die Übergangsmetalle des Katalysators als Sulfid oder Oxid vorliegen, hat Einfluss auf das Gewicht des Katalysators. Da Schwefel im Vergleich zu Sauerstoff eine höhere Molare Masse hat, ist das Metallsulfid schwerer als das Metalloxid. Durch die Sulfidierung erhöht sich das Gewicht des Katalysators auch ohne Ablagerungen am Katalysator, ohne Sulfidierung bleibt es gleich. Da Coking über die Gewichtszunahme berechnet wird, kann die große Differenz zwischen den Experimenten mit sulfidiertem Katalysator und dem Experiment mit nicht sulfidiertem Katalysator erklärt werden.

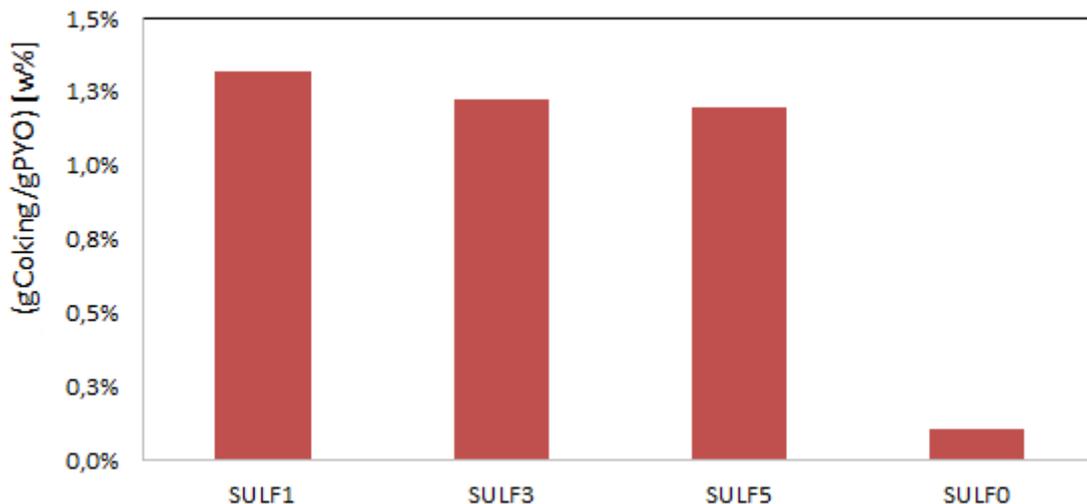


Abb. 7-3: Massenanteil Coking

Durch eine Aufschlüsselung des Verlustterms in Abb. 7-4 sieht man, dass Kohlenstoff mit etwa 5 % den Hauptteil des Massenbilanzfehlers ausmacht. Das unterstützt die Vermutung, dass der Verlustterm durch nicht detektierbare Kohlenwasserstoffe in der Gasphase bedingt ist. Der Massenbilanzfehler der Versuche liegt zwischen 5 % und 7,5 %.

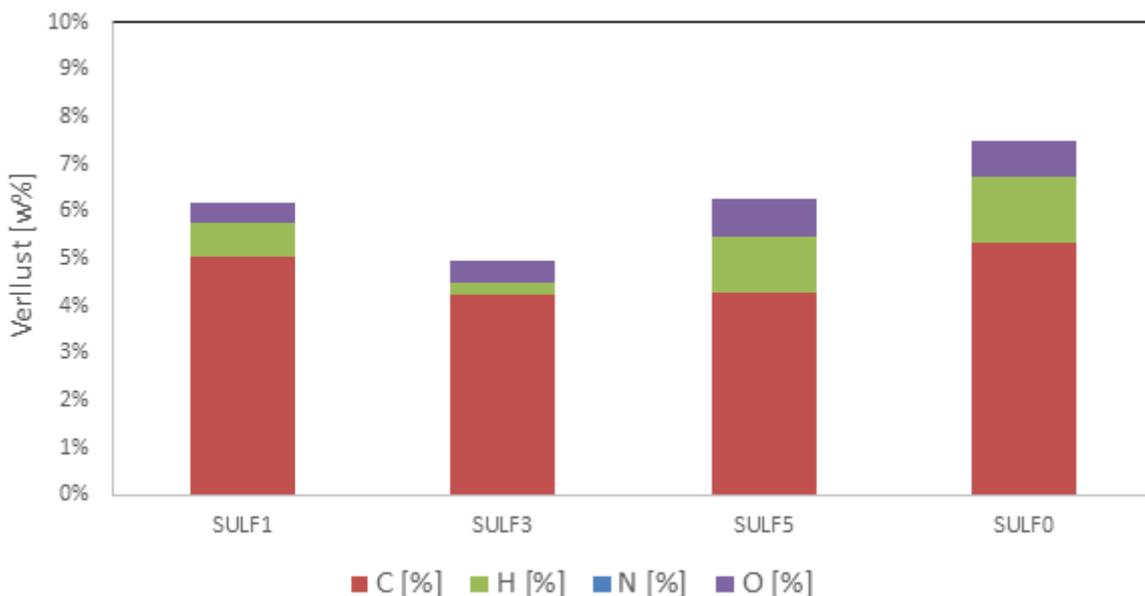


Abb. 7-4: Gesamtverlust unterteilt nach Elementen

7.3 Sauerstoffgehalt der organischen Produktphase

Die Ermittlung des Sauerstoffgehalts erfolgt indirekt über die Elementaranalyse. Die Differenz der Ergebnisse von C, H und N auf 100 % ergeben den Sauerstoffgehalt. Aus Abb. 7-5 erkennt man, dass beim Experiment ohne Sulfidierung des Katalysators ein erheblicher Restsauerstoffgehalt in der organischen Produktphase vorliegt. Dies spricht für eine unvollständige Hydrodeoxygenierung und ist ein Indiz dafür, dass die Sulfidierung des Katalysators notwendig ist. Bei den Experimenten SULF1 und SULF3 ist kein Restsauerstoffgehalt in der organischen Phase vorhanden.

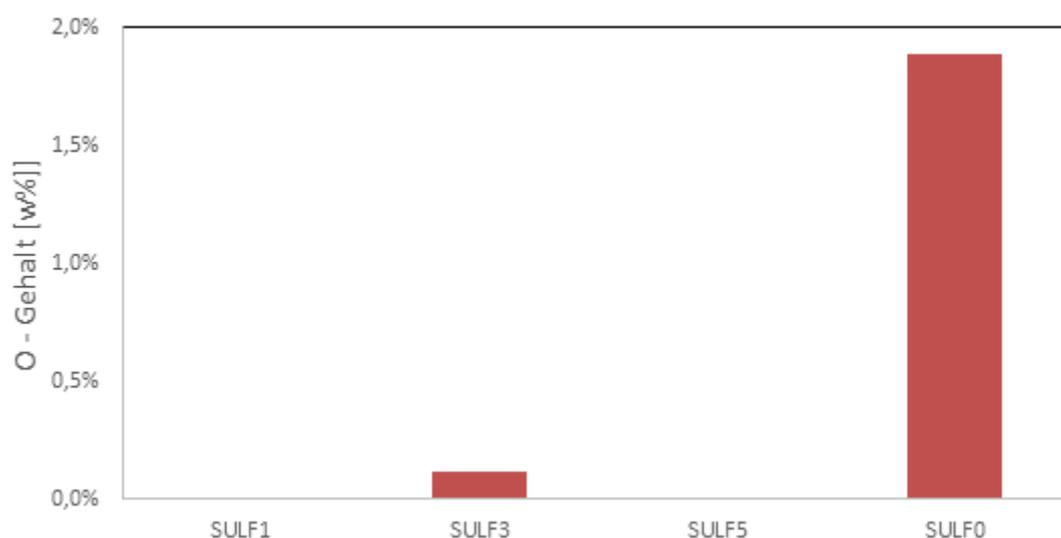


Abb. 7-5: Gemittelter Sauerstoffgehalt der organischen Produktphase

7.4 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase

Der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase wird über die drei Versuchsabschnitte (zu je 12 Stunden stationäre Versuchszeit) in Abb. 7-6 abgebildet. Findet sich Kohlenstoff in der wässrigen Phase, weist dies auf sauerstoffhaltige, polare Kohlenwasserstoffe in der wässrigen Phase hin. Abb. 7-6 zeigt, dass bei SULF0 der Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase am höchsten ist und im dritten Versuchsabschnitt stark zunimmt. Die starke Zunahme des Kohlenstoffgehalts tritt auch bei SULF3 auf. Dies weist auf eine Deaktivierung des Katalysators hin. Der Verlauf von SULF5 zeigt eine Stabilisierung der Hydrodeoxygenierung ab dem zweiten Abschnitt. Bei SULF1 bleibt der Kohlenstoffgehalt in der wässrigen Phase weitgehend konstant.

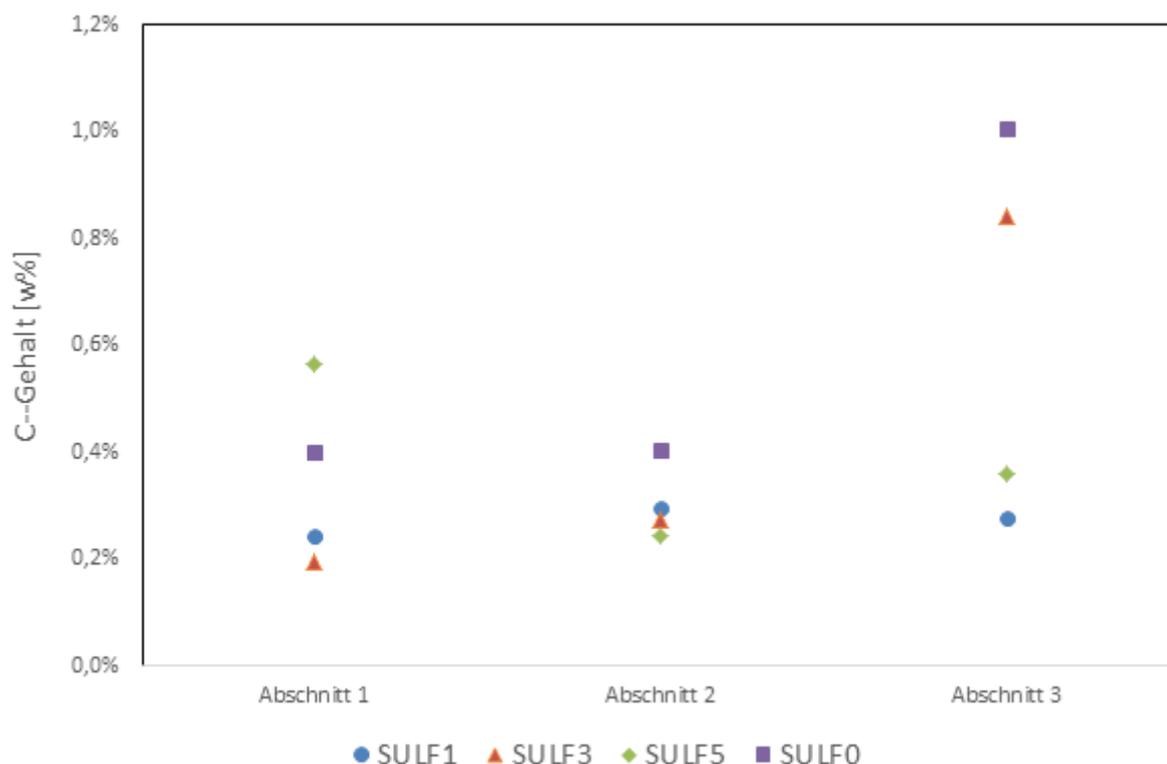


Abb. 7-6: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase über die Versuchsdauer

7.5 Produktausbeuten

Die Produktausbeuten werden auf Gramm eingesetztes Pyrolyseöl bezogen. Abb. 7-7 zeigt, dass die höchste Ausbeute an organischer Phase beim Experiment SULF0 vorliegt. Die Gasausbeute ist bei diesem Experiment am geringsten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei SULF0 weniger Cracking zu gasförmigen, detektierbaren Komponenten auftritt. Im Vergleich zu den Experimenten mit sulfidisiertem Katalysator steigt bei dem Experiment mit nicht sulfidisiertem Katalysator der Anteil der organischen Phase, während der Gasanteil abnimmt. Die Ausbeuten der wässrigen Phase sind bei allen Versuchen annähernd gleich.

In Abb. 7-8 sind die Ausbeuten der organischen Produktphase über die Versuchsdauer dargestellt. Man erkennt, dass die Ausbeuten bei SULF0 während der gesamten Versuchsdauer etwa 1 – 2 % über jenen der Experimente mit sulfidisiertem Katalysator liegt. Bei den Experimenten SULF1 und SULF3 nehmen die Ausbeuten zum Versuchsende hin ab. Das weist auf eine Deaktivierung des Katalysators und möglicherweise auf eine unzureichend lange Sulfidierungszeit hin. Bei SULF5 steigt die Ausbeute der organischen Phase kontinuierlich an. Das weist, unter Berücksichtigung der nachfolgenden Produkteigenschaften, auf eine ausreichende Sulfidierungszeit und Aktivität des Katalysators hin. Die Ausbeute allein kann noch keine Aussagen über die Aktivität des Katalysators treffen.

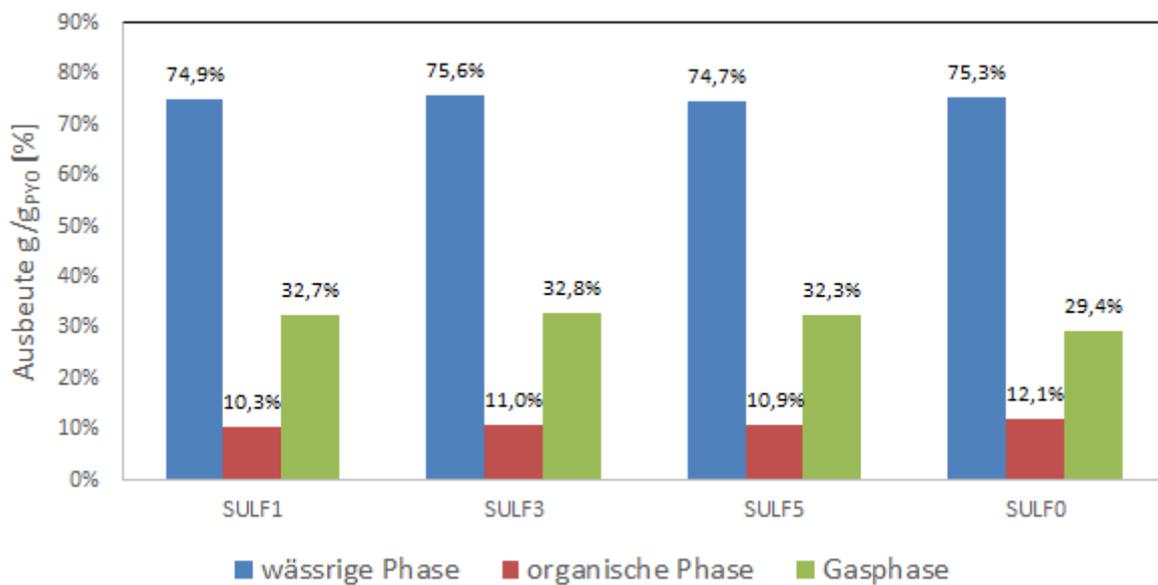


Abb. 7-7: Produktausbeuten pro eingesetztes g PYO

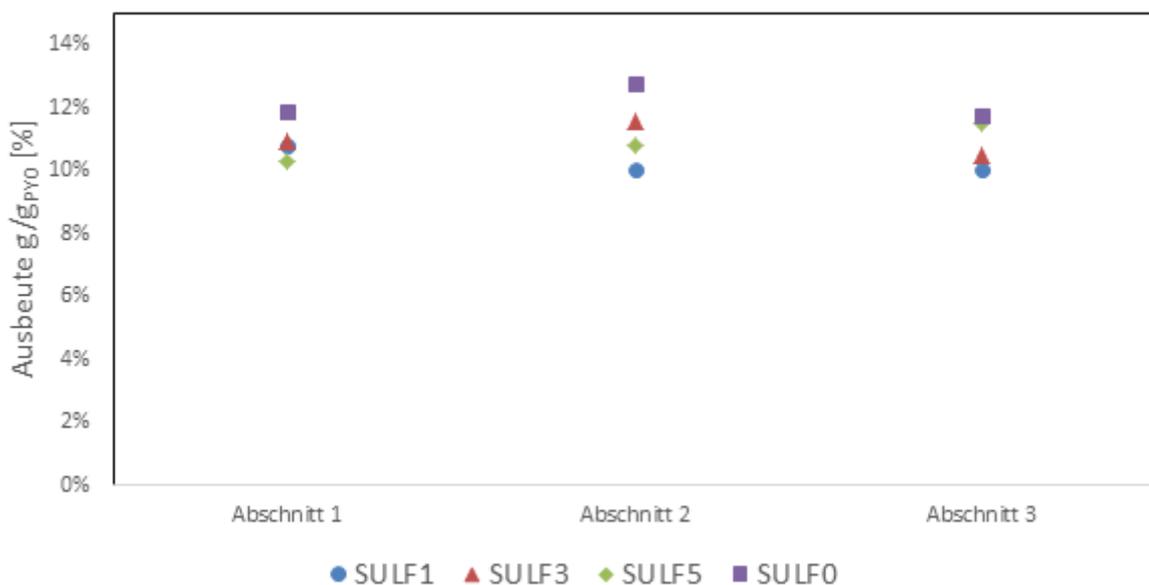


Abb. 7-8: Ausbeuten der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

7.6 Zusammensetzung der gasförmigen Produktphase

Die Anteile der gebildeten Produkte im Abgas sind in Abb. 7-9 dargestellt. Das Experiment ohne Sulfidierung des Katalysators weist den geringsten Anteil an Produkten im Abgas auf. Das stimmt mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.5 überein.

Abb. 7-10 zeigt die Verteilung der gebildeten Produkte im Abgas am Versuchsende. Aus den Daten ist ersichtlich, dass der CO₂- Anteil bei allen Versuchen den höchsten Anteil ausmacht.

Je höher der CO₂- Anteil ist, desto stärker ausgeprägt sind Decarboxylierungsreaktionen. Ein hoher CO₂- Anteil im Produktgas ist unerwünscht, da Kohlenstoff in dieser Form nicht mehr zur Energieerzeugung genutzt werden kann. Der Methananteil ist beim Experiment SULF0 am geringsten. Daraus kann man schließen, dass bei SULF0 die wenigsten Crackreaktionen zu detektierbaren Gasen auftreten.

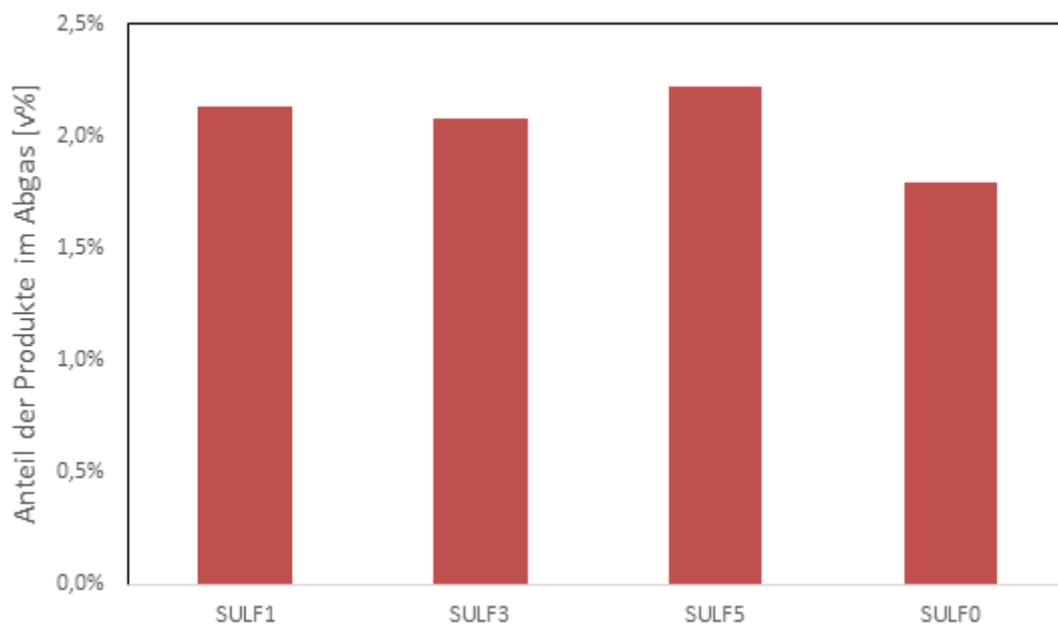


Abb. 7-9: Anteile der gebildeten Produkte im Abgas

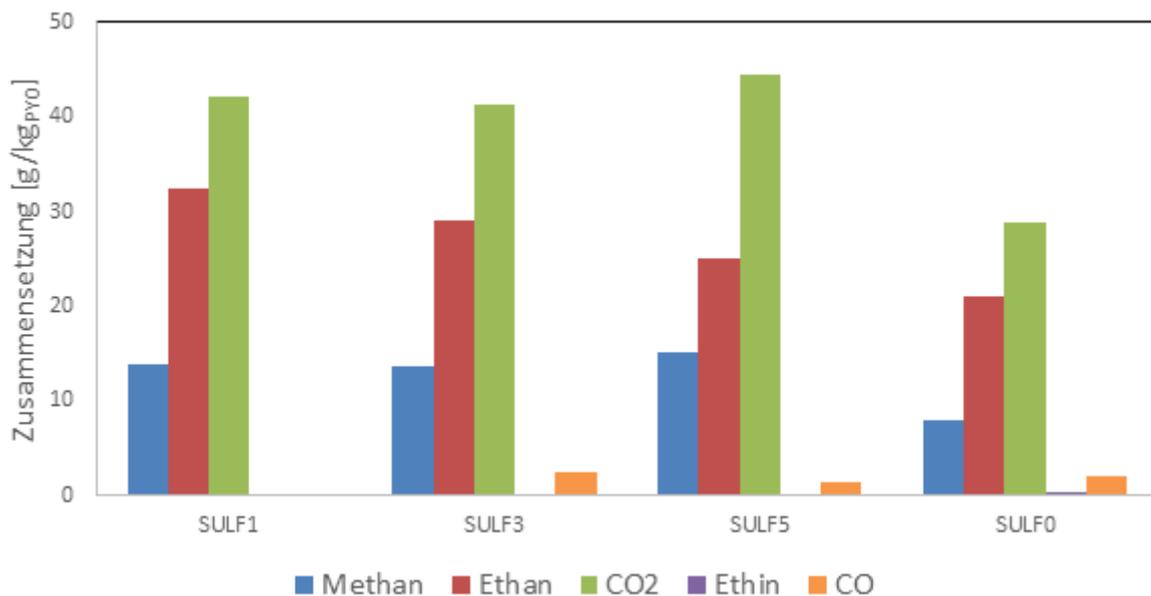


Abb. 7-10: Zusammensetzung der Produkte im Abgas ohne Wasserstoff

7.7 Decarboxylierungsrate

Abb. 7-11 zeigt, dass bei allen Versuchen die Decarboxylierungsrate über die Versuchsdauer steigt. Das heißt, dass über die Versuchsdauer weniger hydriert und mehr decarboxyliert wird, da der CO_2 -Anteil im Vergleich zum Ethananteil steigt. Die Aktivität des Katalysators nimmt also mit fortschreitender Versuchsdauer ab. Die Experimente mit SULF1 und SULF3 weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Bei dem Experiment SULF5 tritt ab 20 Stunden ein konstanter Verlauf auf, wodurch ab diesem Zeitpunkt von einem stationären Betrieb ausgegangen werden kann.

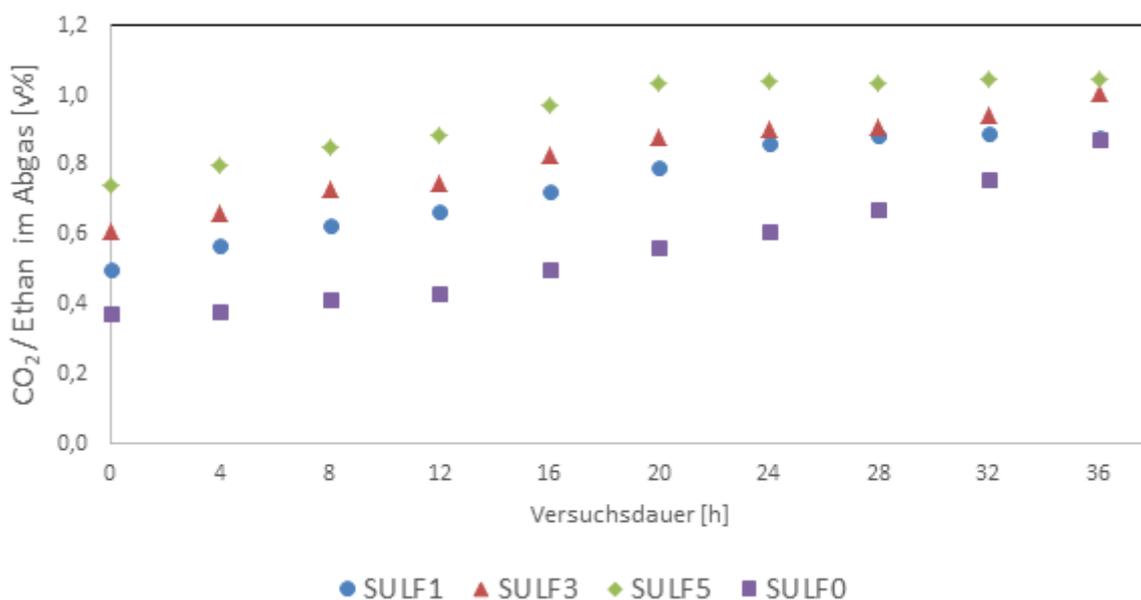
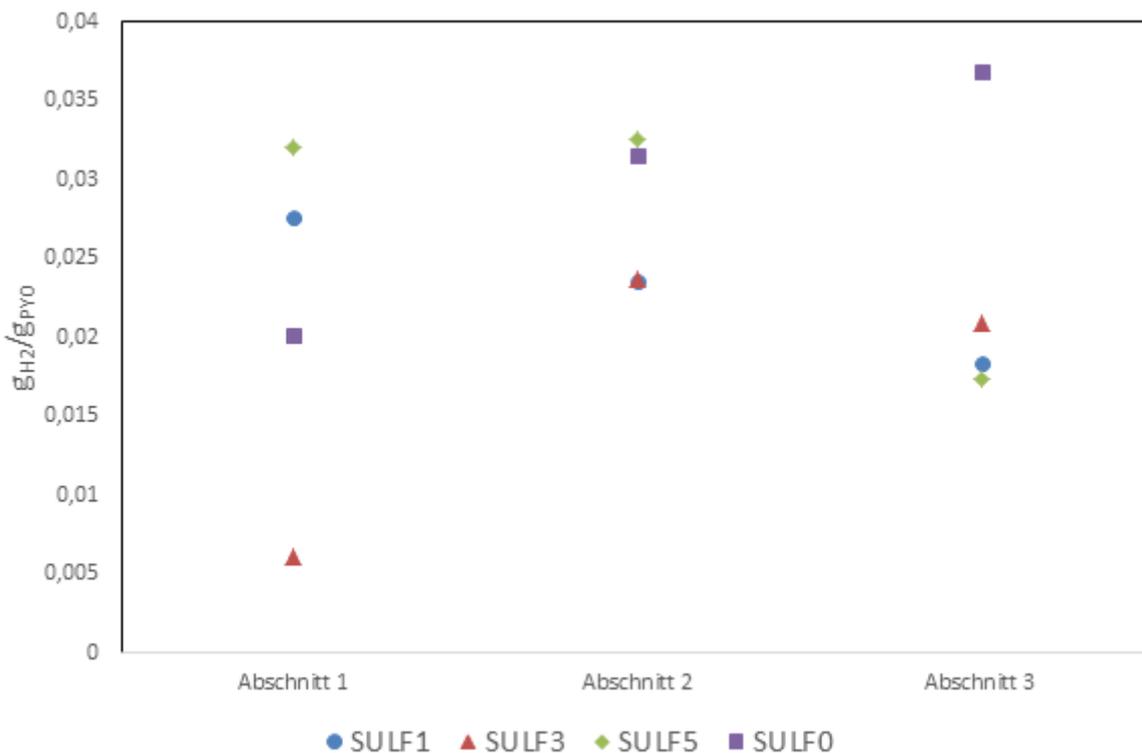


Abb. 7-11: Decarboxylierungsrate

7.8 Hydrierrate

Die Hydrierrate ist über die Versuchsdauer in Abb. 7-12 dargestellt. Die Berechnung der Hydrierrate erfolgte über die Massenbilanz des reinen Wasserstoffs (siehe Kapitel 6.2.7). Aus dem Diagramm in Abb. 7-12 zeigt sich, dass das Experiment SULF1 über die Zeit weniger Wasserstoff verbraucht, wohingegen das Experiment SULF0 über die Zeit mehr Wasserstoff verbraucht. Bei den Experimenten SULF3 und SULF5 wird bis zum Abschnitt 2 mehr Wasserstoff verbraucht, und ab diesem Zeitpunkt weniger. Die gebildete Menge an Produkten im Abgas sowie die Gasausbeute waren bei SULF0 am geringsten, die Hydrierrate jedoch am höchsten. Das weist darauf hin, dass gecracktes Material das Reaktorsystem in Form der undetektierbaren Gase Propan und Butan verlässt.

Abb. 7-12: Hydrierrate berechnet über H₂-Zustrom

7.9 H/C– Verhältnis

Aus Abb. 7-13 erkennt man, dass das H/C– Verhältnis bei allen Experimenten über die Versuchsdauer hin abnimmt. Dies deutet auf eine Abnahme der Katalysatoraktivität hin, es wird mit voranschreitender Versuchsdauer schlechter hydriert.

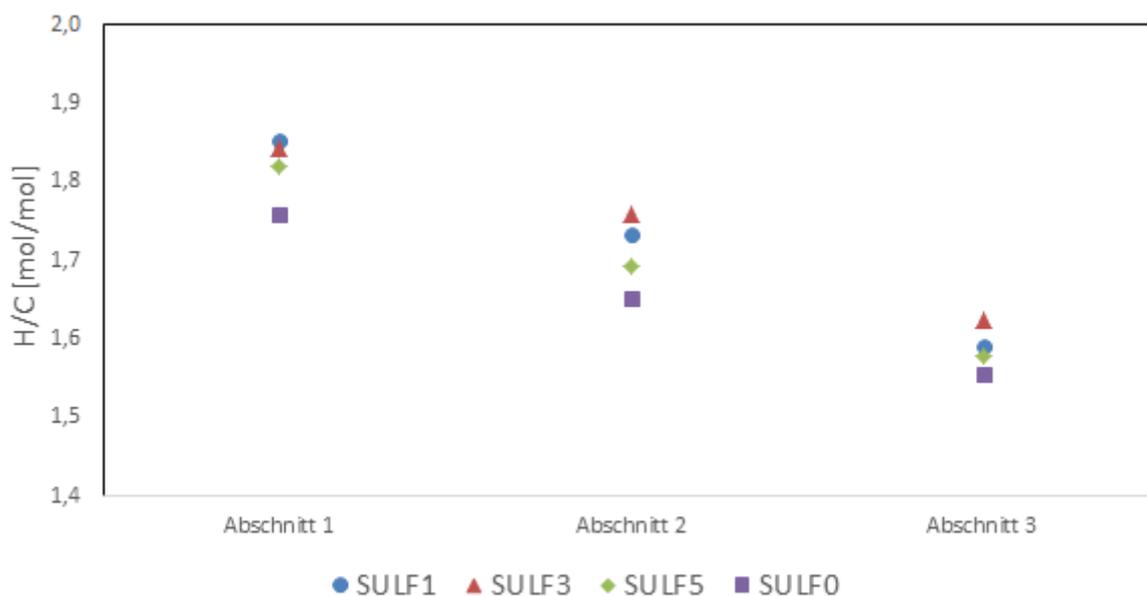


Abb. 7-13: Molares H/C– Verhältnis der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

7.10 Kohlenstofftransfer

In Abb. 7-14 ist der Kohlenstofftransfer des im Pyrolyseöl enthaltenen Kohlenstoff auf die einzelnen Fraktionen dargestellt. Aus dem Pyrolyseöl werden zwischen 40 % und 50 % des Kohlenstoffs in die organische Produktphase transferiert. Der Kohlenstofftransfer in die organische Phase ist bei SULF0 am höchsten, beim SULF1 am geringsten. Die Versuche SULF3 und SULF5 unterscheiden sich nicht merklich voneinander. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der Produktausbeuten. Der Kohlenstofftransfer in die Gasphase liegt bei allen Experimenten mit sulfidiertem Katalysator bei etwa 20 %, bei dem Experiment mit nicht sulfidiertem Katalysator bei etwa 17 %. Auch dieses Ergebnis deckt sich mit jenen der Produktausbeuten, da bei SULF0 am wenigsten Gasausbeute auftrat. Der Verlustanteil beträgt zwischen 26% und 32% und macht dadurch den größten Teil des Gesamtmassenbilanzfehlers aus. Wie erwähnt handelt es sich bei diesem Verlust in erster Linie um gasförmige, nicht detektierbare Kohlenwasserstoffe ab einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen. In solchen Verbindungen beträgt der Kohlenstoffgehalt über 80 %, wodurch der hohe Kohlenstoffverlust bedingt ist.

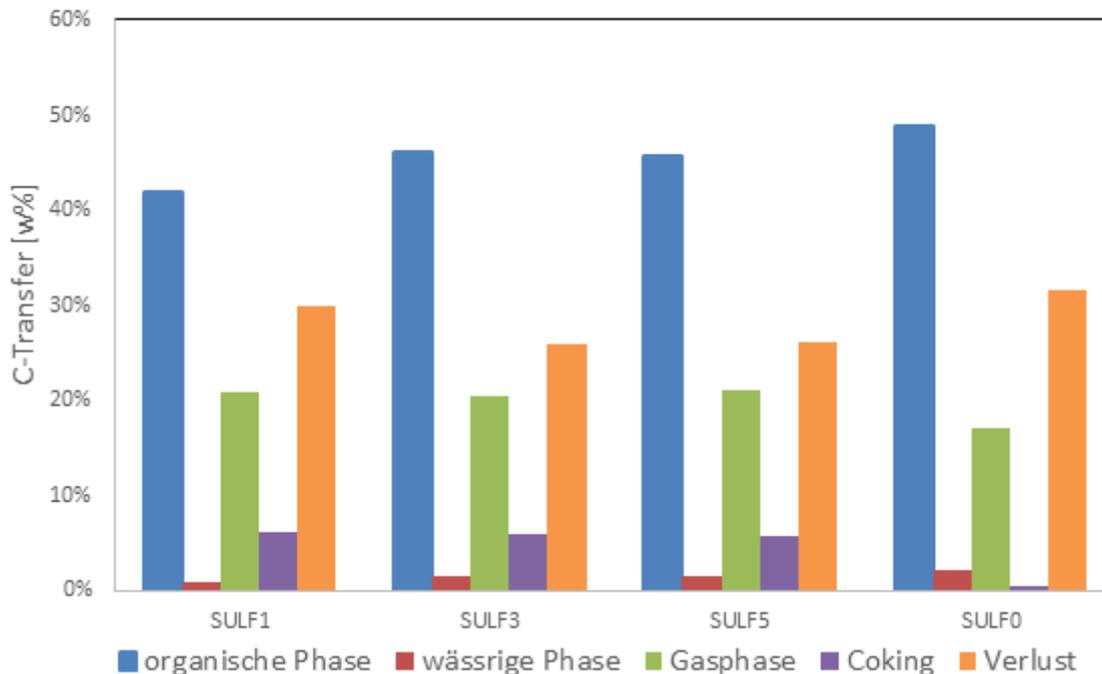


Abb. 7-14: Vergleich des Kohlenstofftransfers

Der Kohlenstofftransfer hängt von der Ausbeute der organischen Produktphase sowie vom Kohlenstoffgehalt der organischen Phase ab. Abb. 7-15 zeigt, dass der Kohlenstoffgehalt bei SULF0 am geringsten, und bei SULF5 am höchsten ist. Bei SULF1 ist der Kohlenstoffgehalt

im ersten Abschnitt am geringsten, nähert sich jedoch über die Versuchsdauer SULF3 und SULF5 an. Der Kohlenstofftransfer ist laut Abb. 7-16 bei SULF0 am höchsten und bei SULF1 am geringsten. Aus den Ergebnissen aus Kapitel 7.3 geht hervor, dass der Sauerstoffanteil in der organischen Phase beim Versuch SULF0 viel höher ist als jener der Experimente mit sulfidiertem Katalysator. Das legt die Vermutung nahe, dass größere, sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet oder nicht hydrodeoxygeniert werden, die in der organischen Phase gelöst sind. Dadurch kann der niedrige Kohlenstoffgehalt im Vergleich zum hohen Kohlenstofftransfer erklärt werden. Diese Vermutung wird durch die Verringerung des H/C – Verhältnissen laut Kapitel 7.9 gestärkt.

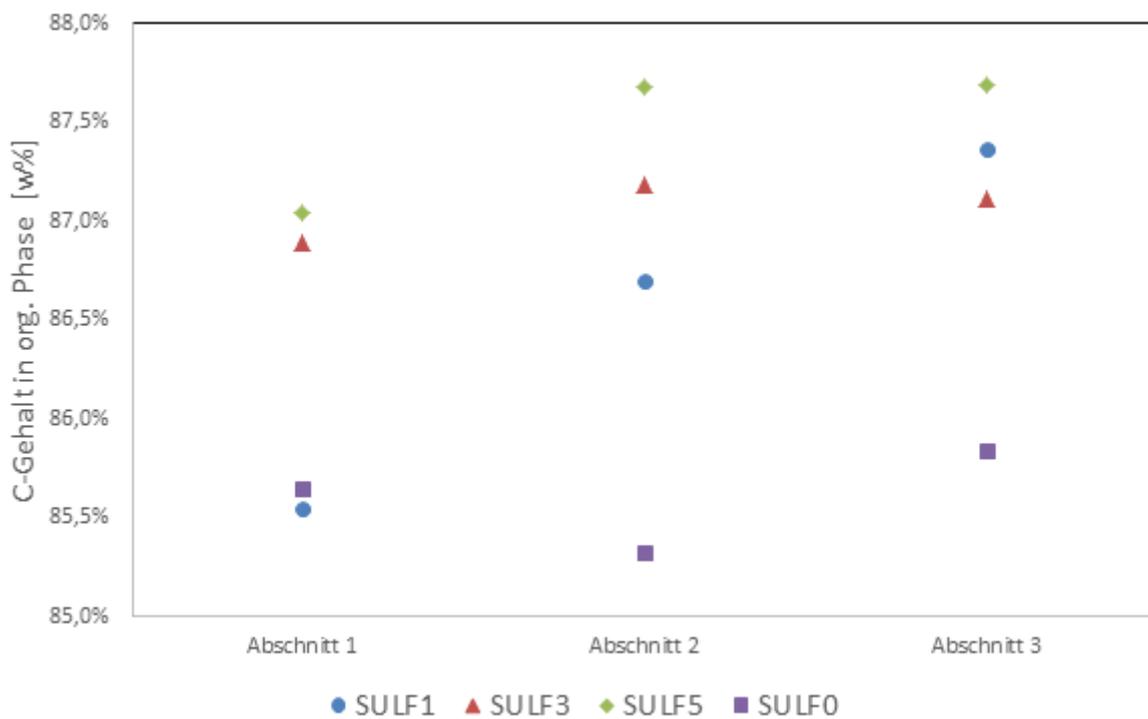


Abb. 7-15: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer

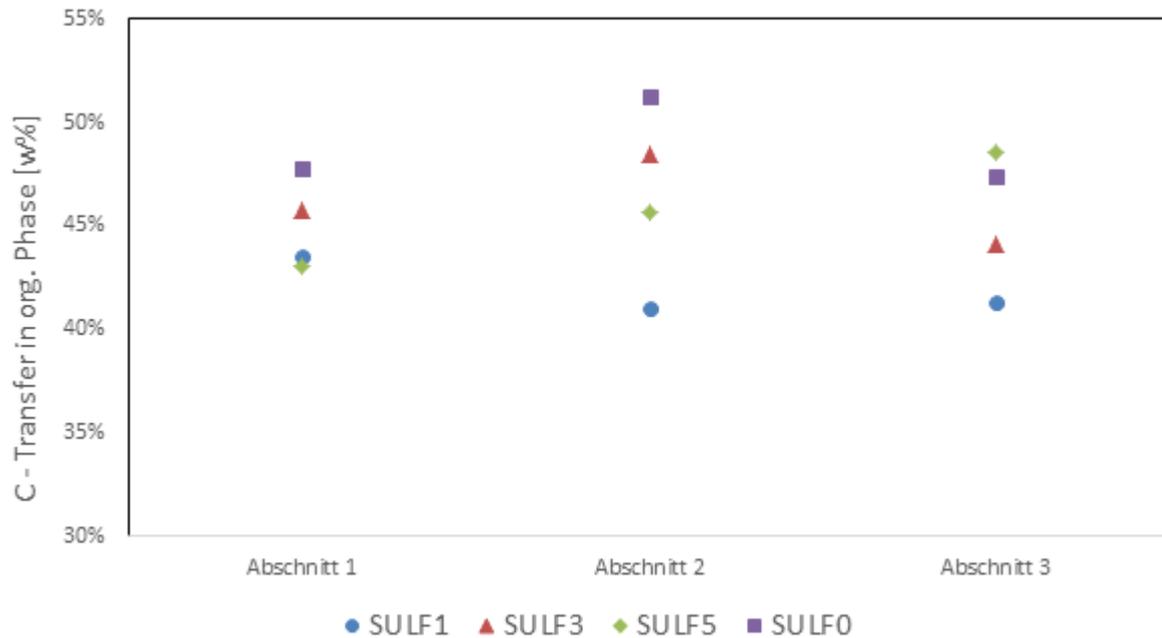


Abb. 7-16: Kohlenstofftransfer in die organischen Phase über die Versuchsdauer

7.11 Säurezahl

Es wurde bei keinem flüssigen Produkt ein Restsäuregehalt festgestellt. Daraus kann schlussgefolgert werden, dass durch die HDO alle im PYO enthaltenen organischen Säuren abgebaut wurden.

7.12 Heizwert

Der Heizwert der organischen Phase wird mit der Formel von Boie, laut Kapitel 6.2.6, berechnet. Abb. 7-17 zeigt, dass der Energiegehalt von SULF0 am geringsten ist. Die Experimente SULF3 und SULF5 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse auf. Bei SULF1 sind die Ergebnisse bis zum zweiten Abschnitt geringer als bei SULF3 und SULF5. In Abschnitt 3 gibt es bei den sulfidierten Versuchen keinen merklichen Unterschied mehr zwischen den Ergebnissen. Die Heizwerte werden mit den Normen von Diesel und Benzin verglichen. Es fällt auf, dass beim Experiment SULF0 das Ergebnis ab Abschnitt 2 aus der Norm fällt, und somit die geforderte Energiedichte nicht erreicht.

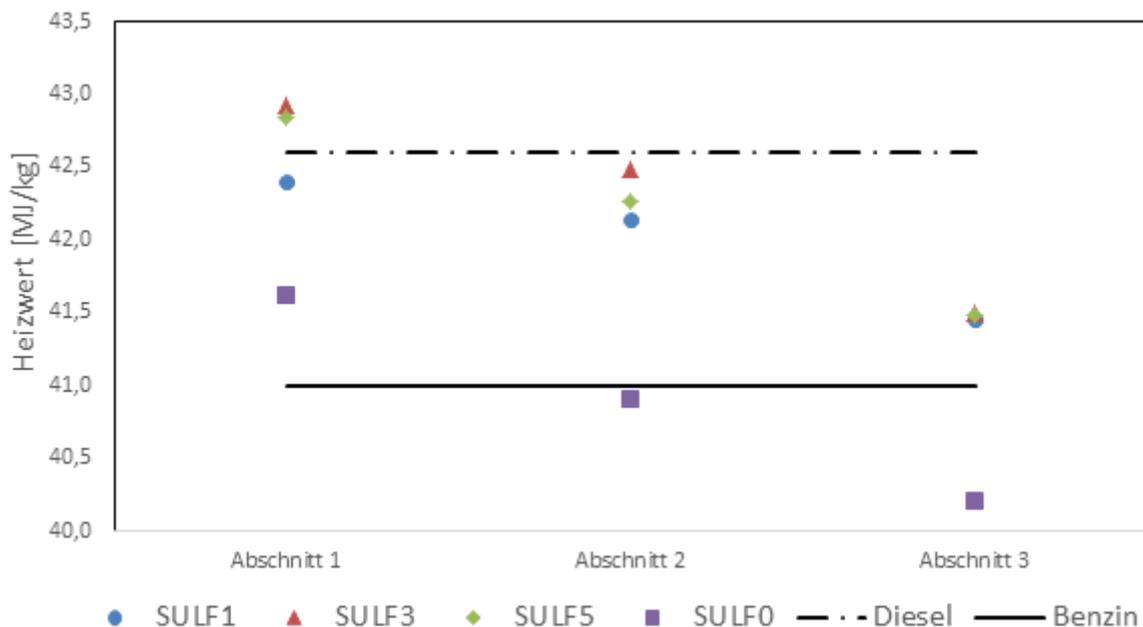


Abb. 7-17: Heizwert der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

7.13 Dichte und Viskosität

In Abb. 7-18 und Abb. 7-19 sind die Dichte und die Viskosität der organischen Produktphase dargestellt. Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass Experiment SULF0 höhere Ergebnisse aufweist als die Experimente mit sulfidiertem Katalysator. Die höheren Ergebnisse lassen sich durch den Sauerstoffgehalt und somit dem Vorliegen polarer Verbindungen höherer Dichte erklären. Die Experimente SULF3 und SULF5 liegen bei den Ergebnissen von Dichte und Viskosität nahe beieinander. Auch das Experiment SULF1 liegt im Bereich der zuletzt genannten. Die Resultate der Dichte der organischen Phase überschreiten im dritten Abschnitt bei allen Experimenten den Grenzwert von Diesel. Bei der dynamischen Viskosität wird die Normgrenze für Diesel nur von SULF0 überschritten. Die Verläufe der Dichten und Viskositäten verhalten sich entgegengesetzt zum H/C-Verhältnis. Daraus kann man ableiten, dass mit abnehmendem H/C-Verhältnis die Dichte und die Viskosität der organischen Produktphase zunehmen.

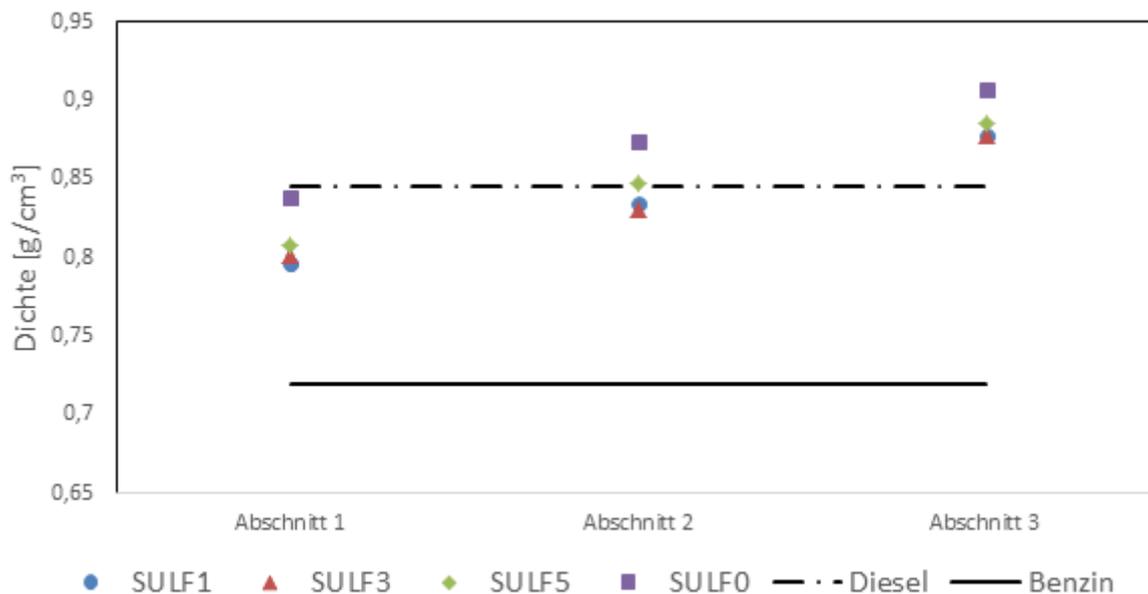


Abb. 7-18: Dichte der organischen Produktphase über die Versuchsdauer



Abb. 7-19: Dynamische Viskosität der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

7.14 Wassergehalt der organischen Produktphase

Der Wassergehalt der organischen Produktphase ist über die Versuchsdauer in Abb. 7-20 dargestellt. Der Wassergehalt steht in Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt der organischen Phase. Sauerstoffhaltige Komponenten in der organischen Phase begünstigen die Löslichkeit von Wasser. Daher steigt der Wassergehalt von SULF0 über die Versuchsdauer an. Am stabilsten verhält sich das Experiment SULF5, jedoch liegen die Ergebnisse während der

gesamten Versuchsdauer über dem Normwert von Diesel. Die Experimente SULF1 und SULF3 liegen in den ersten beiden Abschnitten nahe zusammen, im dritten Abschnitt steigt der Wassergehalt von SULF3 an. Die Erhöhung des Wassergehaltes im dritten Abschnitt spricht für eine Deaktivierung des Katalysators.

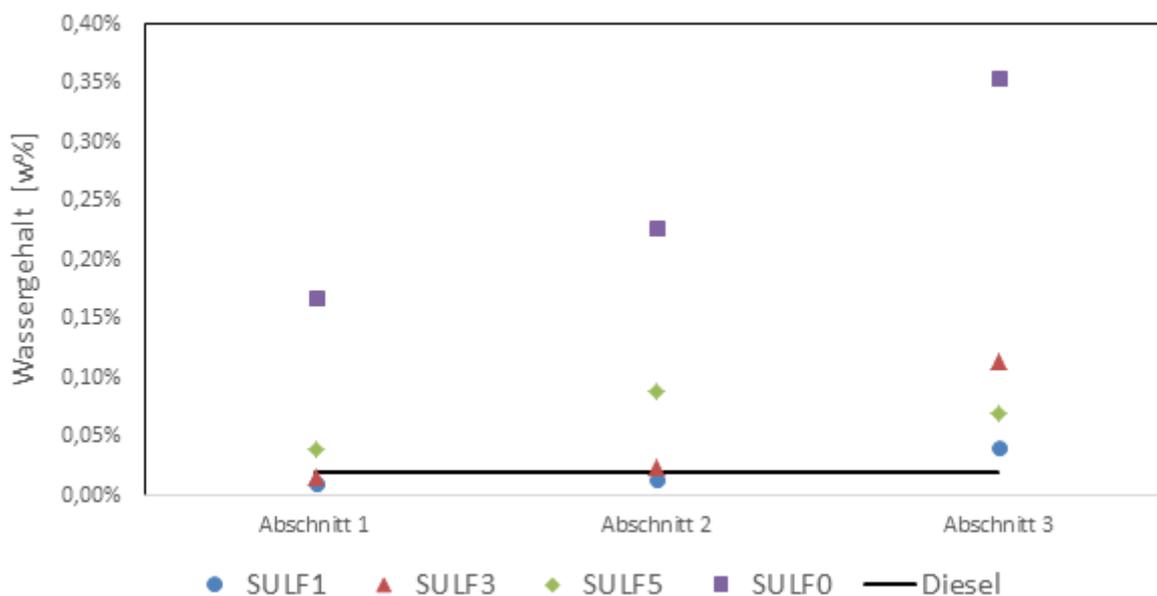


Abb. 7-20: Wassergehalt der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

7.15 Simulierte Destillation

Die Siedeverläufe der simulierten Destillation sind in Abb. 7-21 dargestellt. Die Siedeverläufe aller organischen Produkte liegen größtenteils im Bereich zwischen Diesel und Benzin. Nur im Temperaturbereich bis zu 100 °C liegen die Ergebnisse bei allen organischen Produktphasen ein paar Prozent über der Dieselnorm. Bei Diesel treten im Bereich von bis zu 150 °C keine leicht siedenden Komponenten auf, bei den durchgeführten Experimenten treten diese jedoch vermehrt auf. Diese niedermolekularen Substanzen sind Abbauprodukte von den Polymeren Lignin und den Kohlenhydratketten. Näher erläutert werden diese Ergebnisse im Kapitel 7.16, der GC-MS-Analyse der organischen Produktphase.

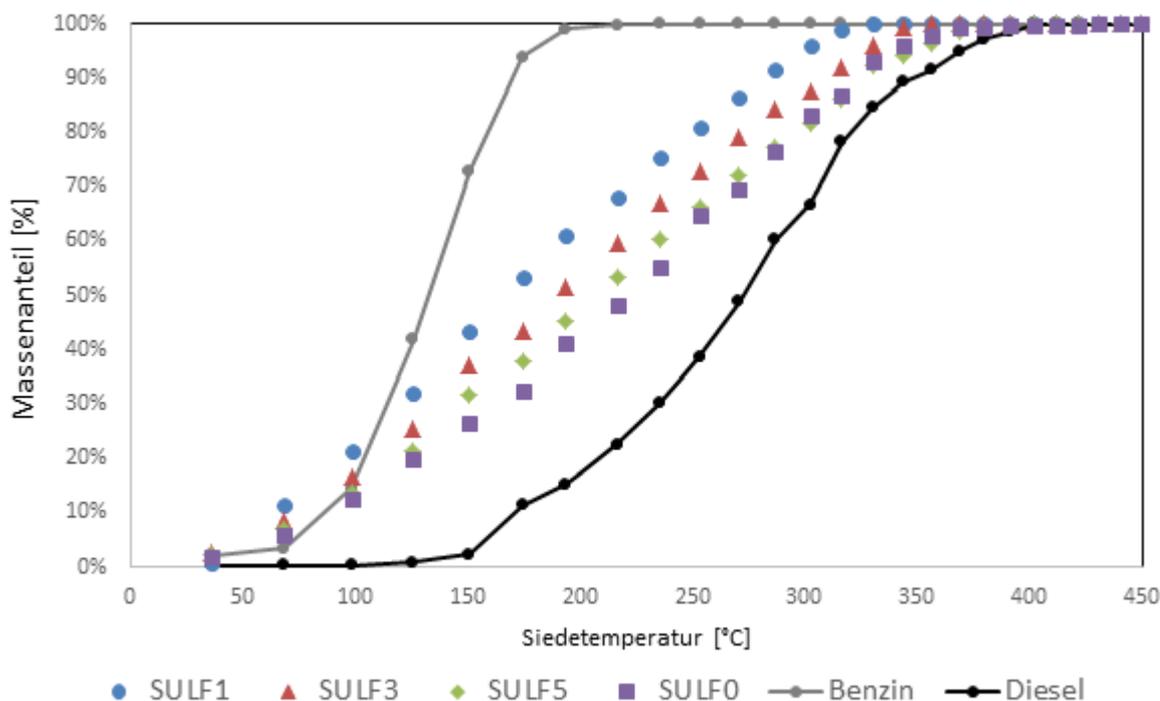


Abb. 7-21: Simulierte Destillation der organischen Produktphase, Abschnitt 2

7.16 Gaschromatographie mit Massenspektrometer

Für jedes Experiment wurden sämtliche organischen Phasen im GC-MS analysiert. Es wurde eine quantitative Bestimmung von zehn, in Kapitel 6.2.10 definierten Komponenten durchgeführt. Abb. 7-22 stellt diese Komponenten für den zweiten Versuchsabschnitt dar. Die Reihenfolge der Komponenten ist entsprechend ihrer Retentionszeit auf der GC-Säule festgelegt. Bei allen Versuchen kommen die Verbindungen Pentan, Hexan und Methylcyclohexan am häufigsten vor. Im zweiten Versuchsabschnitt kommt Hexan mit über 40 g/kg beim Versuch SULF3 sehr stark vor. Aus dem Abb. 7-22 ist ersichtlich, dass bei den Experimenten SULF3 und SULF5 die Konzentrationen der kalibrierten Komponenten höher sind als jene der Experimente SULF1 und SULF0. Beim dritten Abschnitt, siehe Abb. 7-23, ist diese Tendenz auch zu erkennen, ist jedoch gegenüber SULF1 weniger stark ausgeprägt. Aus den bisher diskutierten Ergebnissen und den jeweiligen Stoffeigenschaften hat sich gezeigt, dass das Experiment SULF0 qualitativ schlechtere Ergebnisse bezüglich der Produkteigenschaften der organischen Phase liefert. Diese Tendenz wird auch bei der GC-MS Analyse ersichtlich.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, werden bei der Verwendung von Nickel als Promoter zuerst die Doppelbindungen des Aromaten hydriert, bevor die OH – Gruppe als Wasser abgespalten wird. [21] In Abb. 7-22 und Abb. 7-23 wird dies bestätigt. Bei dem Experiment SULF0 mit Nickel

als Promotor ist in der organischen Phase kein Toluol vorhanden. Im Gegensatz findet sich bei allen Experimenten mit Cobalt als Promotor Toluol in der organischen Produktphase.

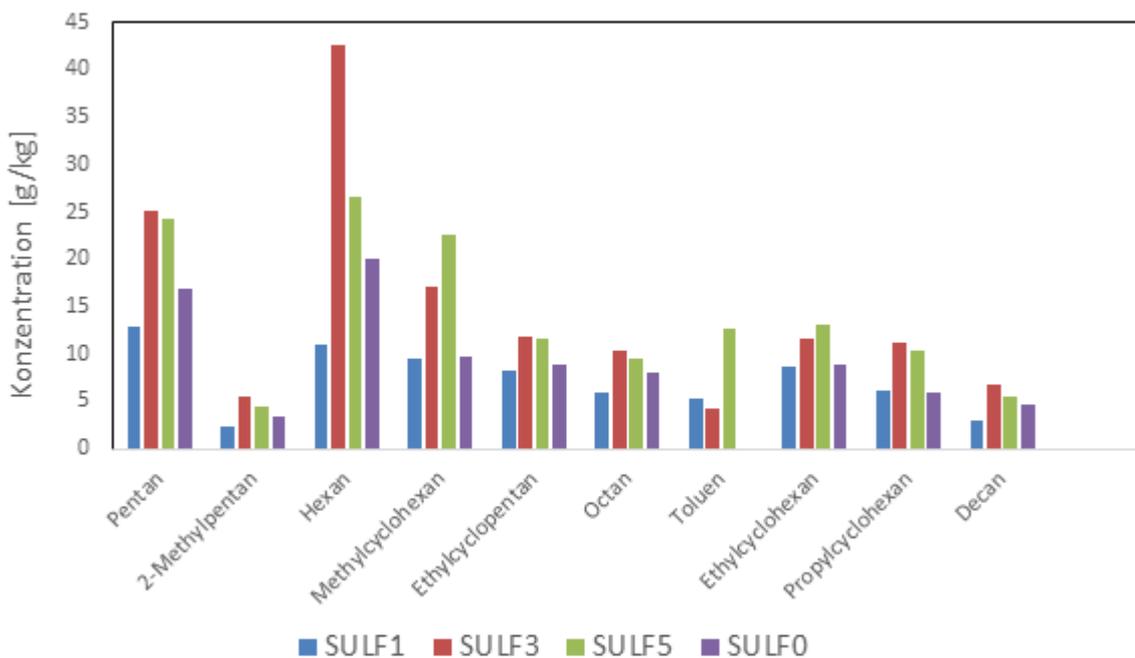


Abb. 7-22: GC-MS Auswertung des zweiten Versuchsabschnitts

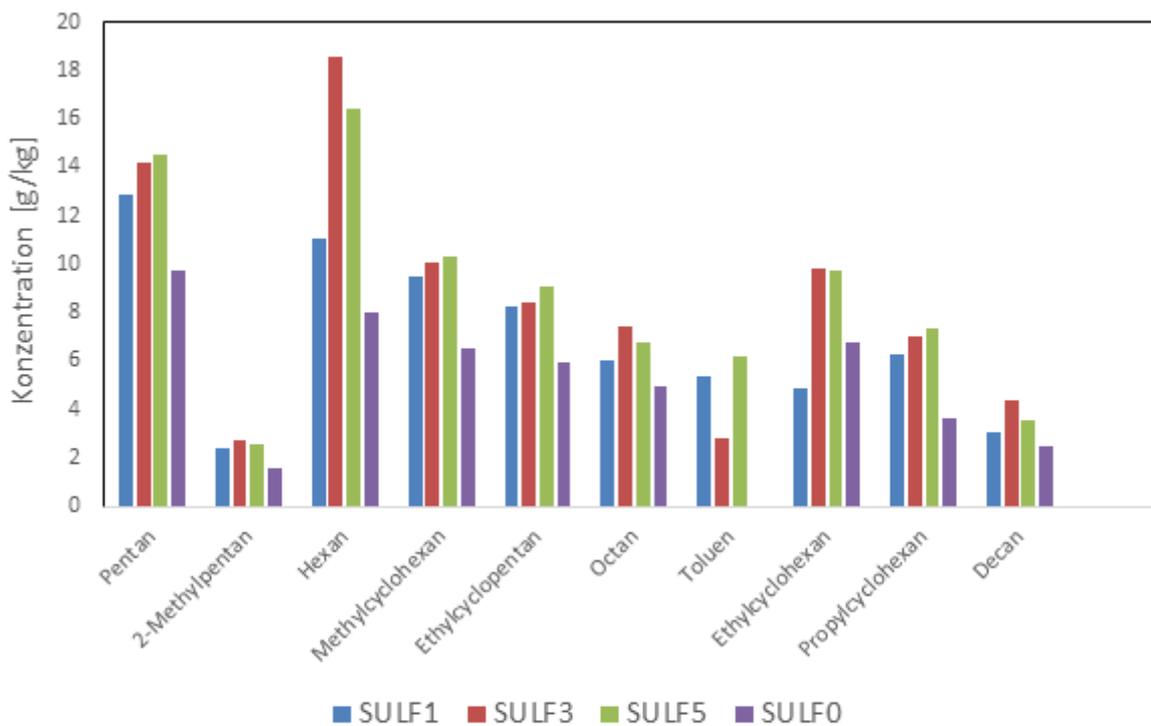


Abb. 7-23. GC-MS Auswertung des dritten Versuchsabschnitts

In den folgenden Diagrammen werden die Konzentrationen der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer dargestellt (siehe Abb. 7-24- Abb. 7-27).

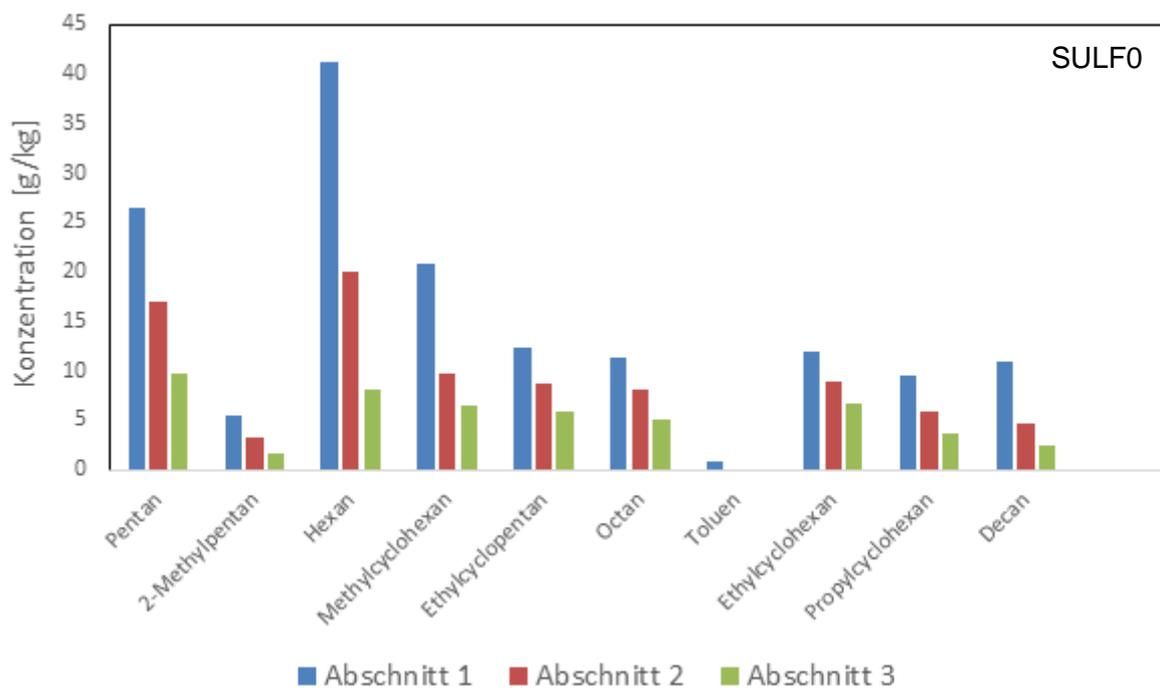


Abb. 7-24: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF0

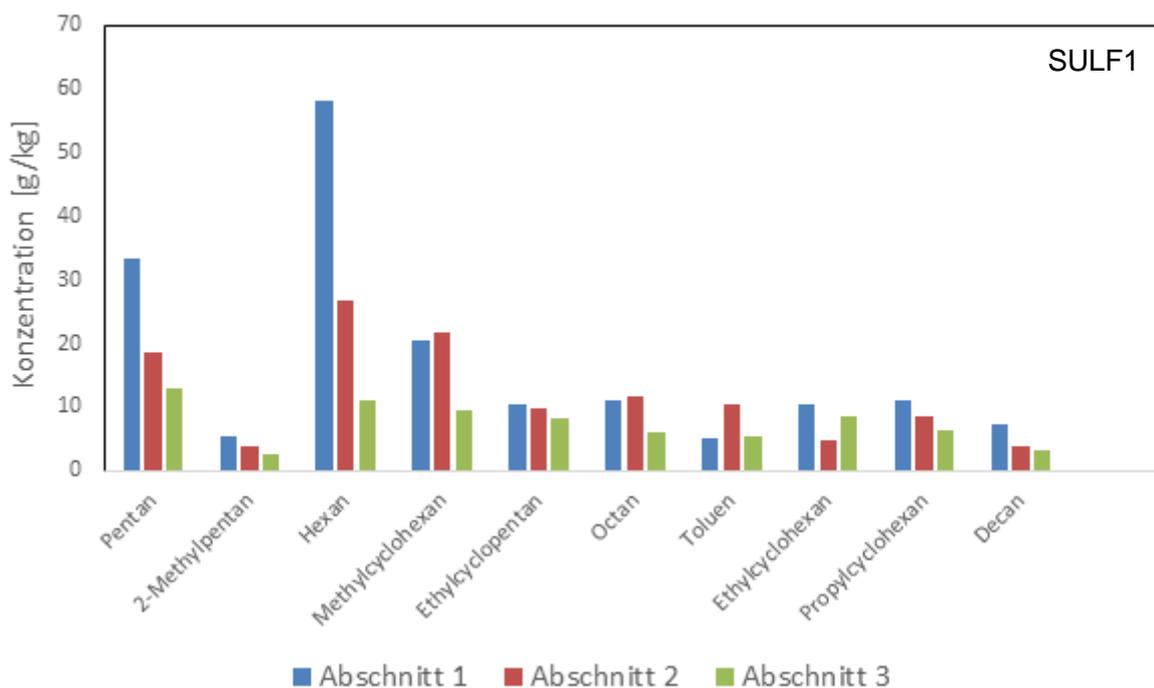


Abb. 7-25: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF1.

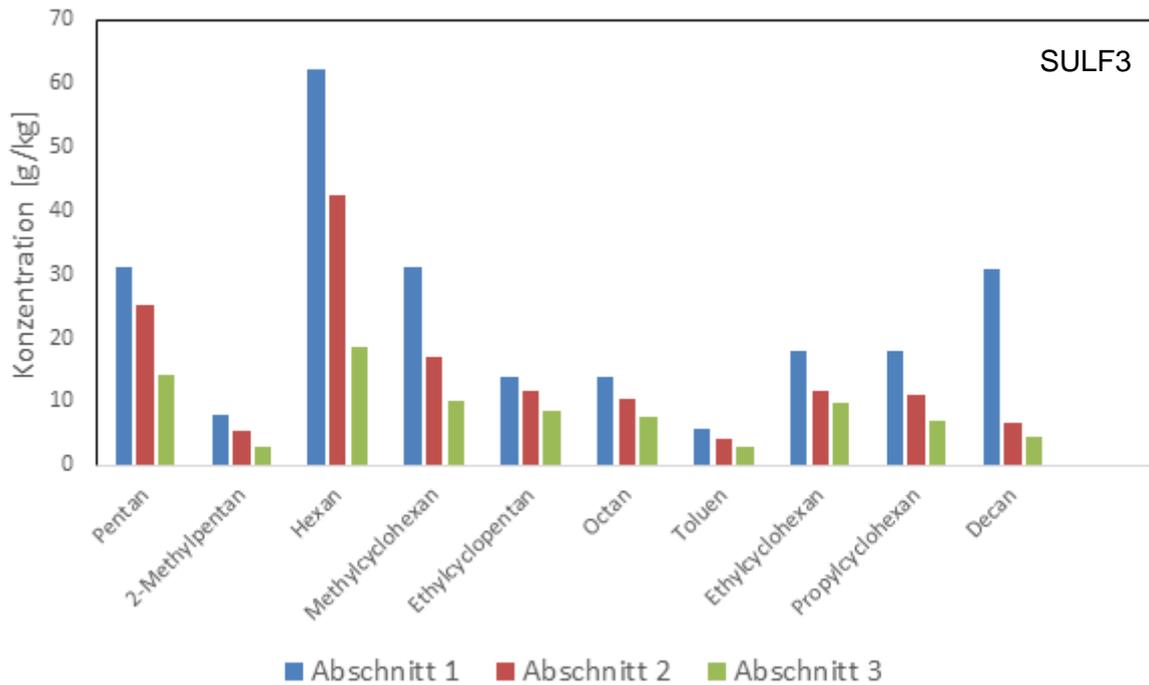


Abb. 7-26: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF3

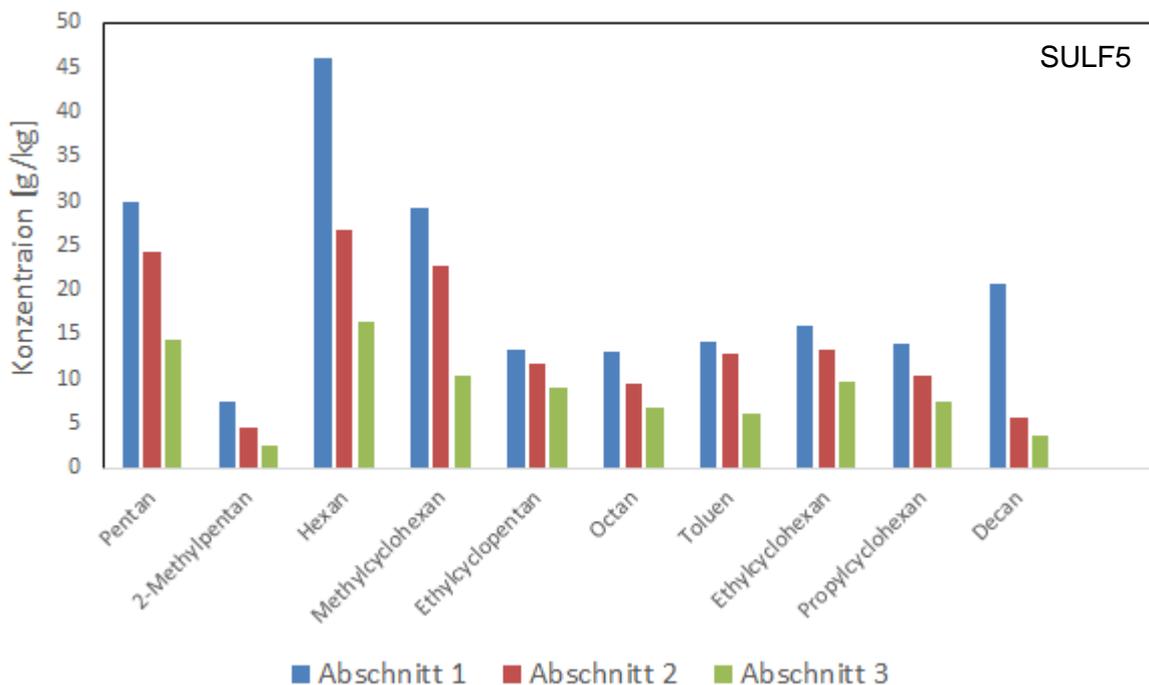


Abb. 7-27: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF5

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die Konzentrationen der kalibrierten Komponenten über die Versuchszeit stetig sinken. Die hohen Konzentrationen an Dekan im ersten Abschnitt entstehen durch die im Reaktor verbleibenden Dekanreste des Sulfidierungsmittels am Katalysator und in den Zuleitungen.

In Abschnitt 1 weisen alle Experimente die höchsten Ergebnisse bei den Einzelkomponenten auf. Man erkennt jedoch, dass in Abb. 7-24 (SULF0) und Abb. 7-25 (SULF1) am wenigsten kalibrierte Komponenten gebildet werden. Bei den Experimenten SULF3 und SULF5 werden annähernd gleich viele Komponenten gebildet. Für den Vergleich wurde Versuchsabschnitt 3 herangezogen. In Tab. 7-3 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 7-3: Gesamtkonzentration der kalibrierten Komponenten

Experiment	Gesamtkonzentration [g/kg]
SULF1	73,5
SULF3	85,5
SULF5	86,6
SULF0	49,8

Die generelle Abnahme der Konzentrationen über die Versuchsdauer kann durch eine sinkende Hydrieraktivität des Katalysators erklärt werden. Der Anteil an vollständig hydrierten Komponenten wird durch eine breitere Verteilung mitunter ungesättigter sowie sauerstoffhaltiger Komponenten ersetzt. Daher ist eine Sulfidierungszeit von 3h oder 5h zu bevorzugen.

8 Komplikationen während der Sulfidisierung

Bei einigen Versuchen, die abgebrochen werden mussten, traten Komplikationen während der Sulfidierungszeit auf. Bei einer geplanten Sulfidierungszeit von 5 Stunden, begann der Reaktor nach 2 Stunden 24 Minuten zu pluggen. Zu diesem Zeitpunkt war ausschließlich Sulfidierungsmittel und Wasserstoff über den Reaktor gelangt. Das im Normalfall für Plugging verantwortliche Pyrolyseöl war noch nicht am Versuch beteiligt. Der Versuch musste aufgrund des starken Pluggings abgebrochen werden. Als Katalysator wurde CoMo/Al₂O₃ von AlfaAesar verwendet.

Beim Austragen des Katalysators aus dem Reaktor fiel im unteren Bereich ein silbern schimmernder Glanz auf der Katalysatoroberfläche auf. Außerdem trat ein starker Schwefelgeruch beim Ausbau des Reaktors auf und beim Waschen des Metallsiebs färbte sich die Lösung charakteristisch schwefelig gelb.



Abb. 8-1: Gelbliche Färbung bei der Siebwäsche

Es wurden vier Proben aus verschiedenen Abschnitten des Katalysatorbettes für die EDX-Analyse herangezogen. Die Zoneneinteilung erfolgte nach der Austragbarkeit aus dem Reaktor und ist in Tab. 8-1 dargestellt. In Abb. 8-3 ist die Beschaffenheit des Katalysators nach der Sulfidisierung dargestellt. Man kann erkennen, dass in Zone 1 der Katalysator einen silbrigen Schimmer aufweist.

Tab. 8-1: Übersicht der Klasseneinteilung

Klasse	Austragbarkeit des Katalysators
1.	Von unten, ohne mechanische Einwirkung
2.	von unten, mit dünnem Draht leicht lockerbar, rieselt heraus
3.	von unten, etwas fester mit dünnem Draht → Thermosensor raus
4.	von oben, ohne Probleme von selbst

In Abb. 8-2 ist eine schematische Zuordnung der Klassen über die Reaktorlänge mit dem jeweiligen Mikroskopausschnitt dargestellt. Die Auswertung der EDX-Analyse erfolgt nachfolgend.

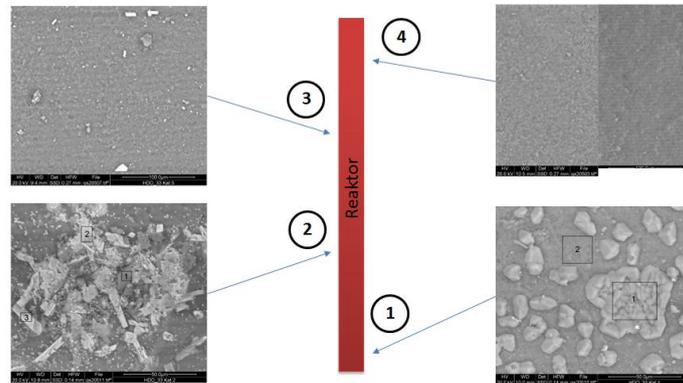


Abb. 8-2: Schematische Zuordnung der Katalysatorklassen mit jeweiligem EDX – Bild

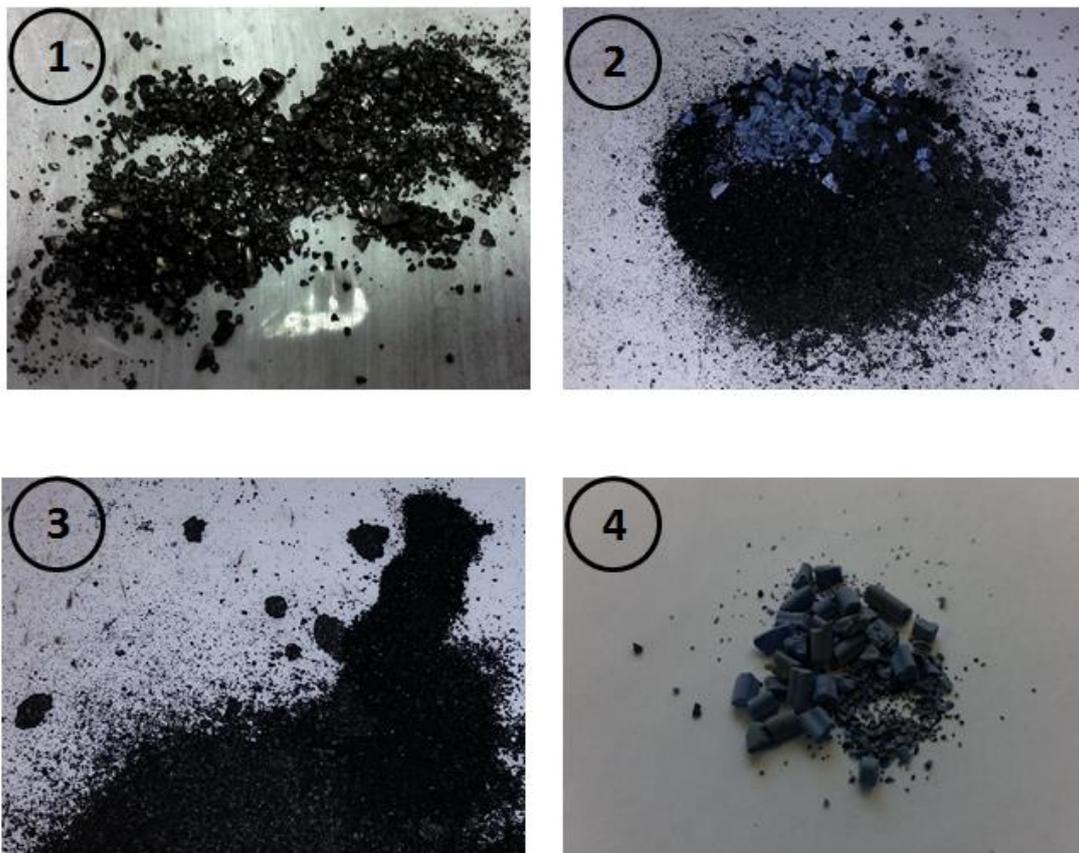


Abb. 8-3: Katalysatorbeschaffenheit nach Sulfidisierung

8.1 Diskussion der EDX– Analyse

Die Analysen wurden vom Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalyse der TU Graz (FELMI) am Graz Centre for Electron Microscopy (ZFE Graz) durchgeführt. In Abb. 8-4 ist exemplarisch ein Beispiel für das Ergebnis der EDX- Analyse dargestellt. Das Beispiel zeigt die blauen Katalysatorpellets der Katalysatorklasse 4.

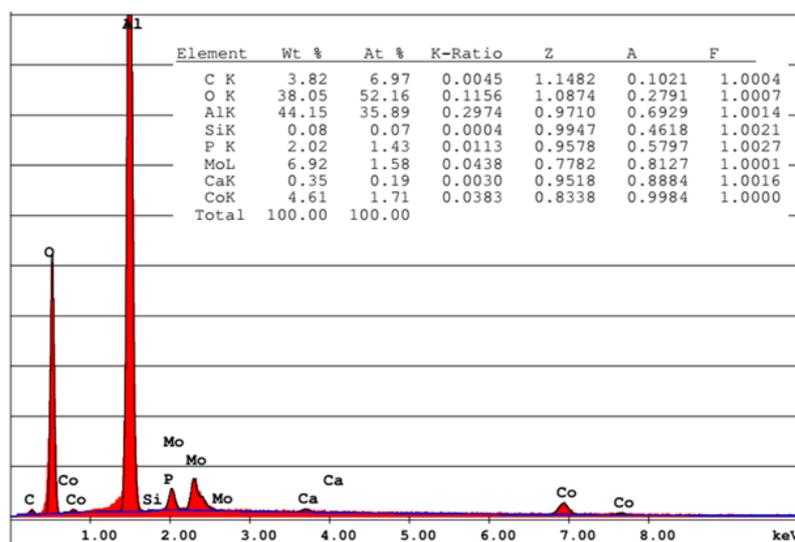


Abb. 8-4: Beispiel Ergebnis EDX-Analyse der Katalysatorklasse 4

8.1.1 Vergleich der Katalysatorklassen untereinander

Zuerst wurden die Katalysatorklassen untereinander verglichen. Man kann aus den Ergebnissen aus Abb. 8-5 erkennen, dass der Schwefelgehalt mit etwa 50 % in Klasse 1 mit Abstand am höchsten ist. Klasse 2 und Klasse 3 weisen eine ähnlich ausgeprägte Sulfidisierung von 6 %– 6,5 % auf. In Klasse 4 wurde kein Schwefel gefunden. Dies liegt daran, dass diese Klasse aus dem oberen Bereich des Reaktors stammt, bei der noch keine ausreichende Temperatur für den Vorgang der Sulfidisierung erreicht wird. Es liegt nahe, dass der silbrige Glanz auf der Katalysatoroberfläche aufgrund des hohen Anteils an Schwefel eine Schwefelmodifikation sein muss.

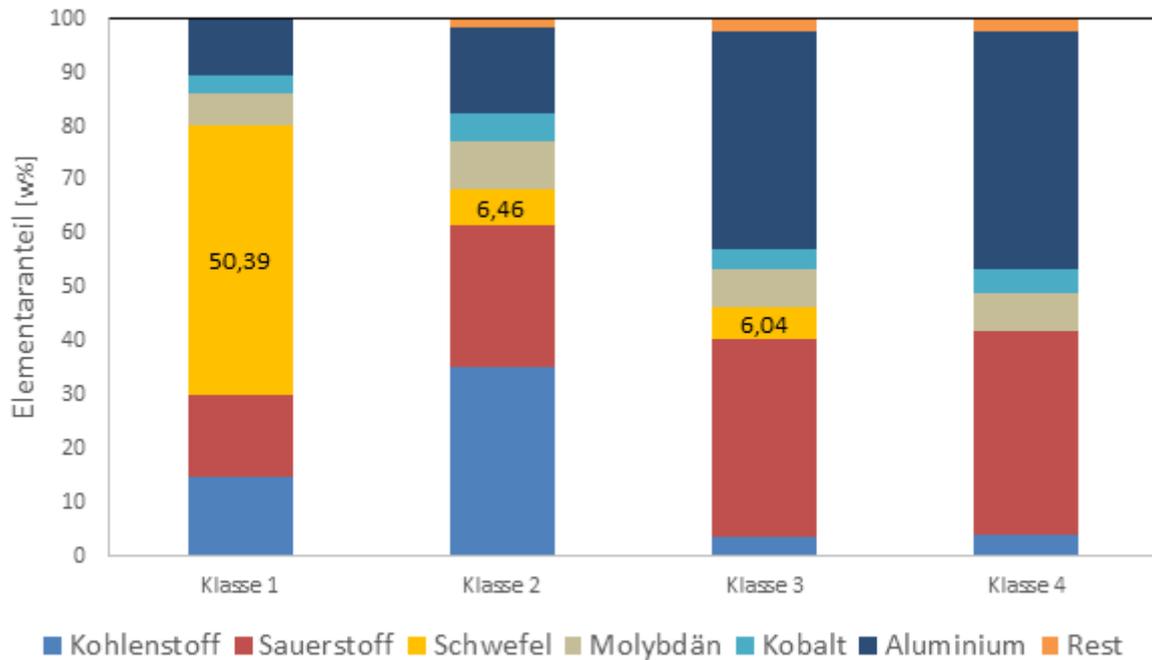


Abb. 8-5: Elementverteilung über die Katalysatorklassen anhand der Gesamtzusammensetzung

8.1.2 Eigenschaften der Katalysatorklasse 1

In Abb. 8-6 sind die Ausschnitte der untersuchten Probe zu sehen. Grundsätzlich ist bei der EDX-Analyse zu sagen, dass je heller die Bereiche der Bildausschnitte sind, desto schwerer sind die dazugehörigen Stoffe. Sie weisen also eine höhere Dichte auf. Je schwerer sie sind, desto metallischer sind sie. In der Katalysatorklasse 1 wurden zwei Zonen betrachtet. Die Zonenaufteilung ist in Abb. 8-6 dargestellt. Die Elementarverteilung beider Zonen und ihrer Gesamtheit ist in Abb. 8-7 gezeigt.

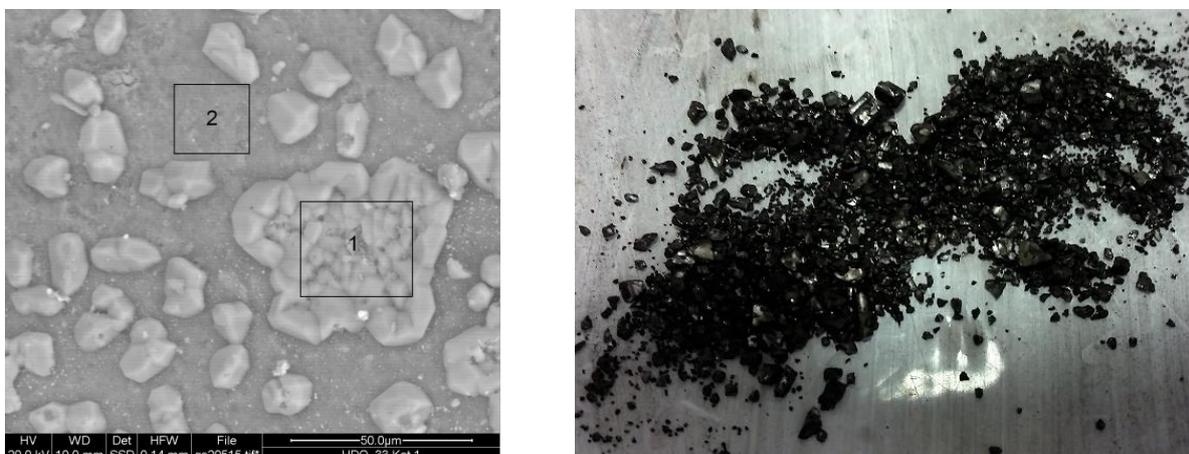


Abb. 8-6: Zoneneinteilung innerhalb der Katalysatorklasse 1

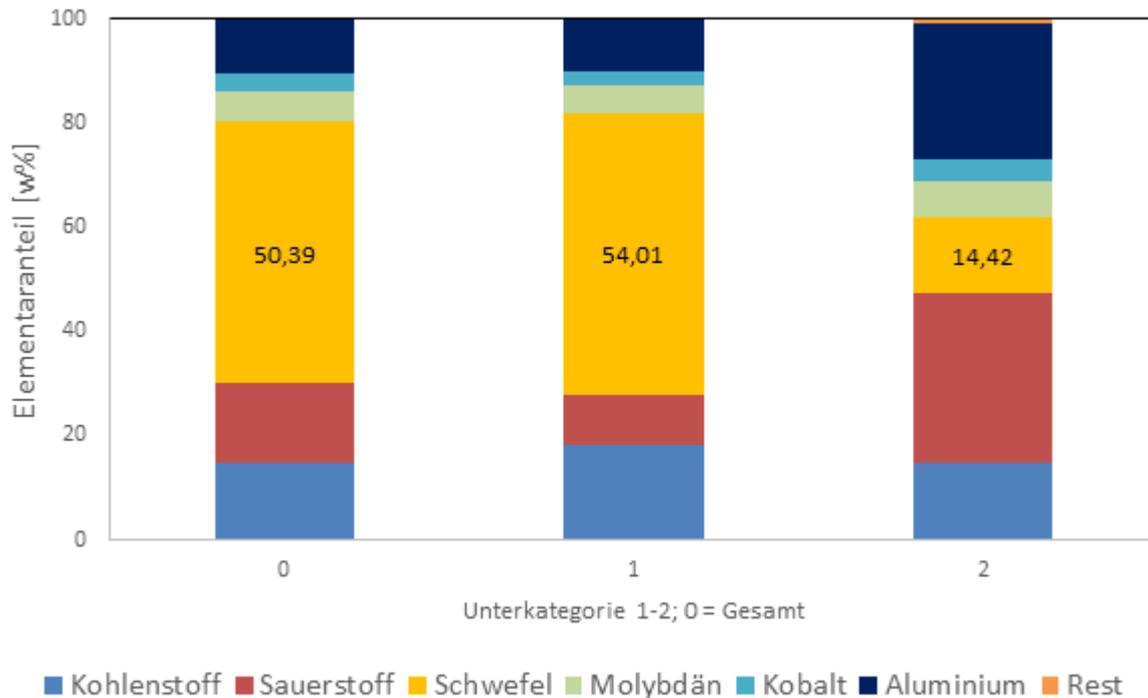


Abb. 8-7: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 1

Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass sich der Katalysator von Abschnitt 2 aus bedeutend weniger Schwefel als jener aus Abschnitt 1 zusammensetzt. Der Katalysator aus Abschnitt 2 ist der eher feinkörnige, schwarze Anteil der Katalysatormasse. Abschnitt 1 ist der eher silbrig schimmernde Anteil. Die Analysen aus Abschnitt 1 zeigen, dass der Anteil an Schwefel stark steigt, und jener von Sauerstoff stark abnimmt. Daher liegt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ein Schwefelsulfid vor. Beispielsweise kann es sich um Molybdän-(IV)-Sulfid handeln, da diese Modifikation optisch eine große Ähnlichkeit mit dem ausgetragenen Katalysator zeigt, wie Abb. 8-8 zeigt. Die exakte Zusammensetzung des Materials wurde nicht bestimmt.



Abb. 8-8: Darstellung von Molybdän-(IV)-Sulfid [47]

8.1.3 Eigenschaften der Katalysatorklasse 2

Katalysatorklasse 2 ist ein Gemisch aus gemahlenem Katalysator und den Katalysatorpellets, und somit ein Gemisch aus sulfidiertem und nicht sulfidiertem Katalysator. Für die EDX-Analyse wurde nur der zerkleinerte Katalysator betrachtet, die Katalysatorpellets werden im Zuge der Betrachtung der Katalysatorklasse 4, in Kapitel 8.1.5 beschrieben.

In der Katalysatorklasse 2 erkennt man, dass die Sulfidierung des Katalysators in diesem Bereich des Reaktors nicht gleichverteilt ist. Die verschiedenen Fraktionen in dieser Klasse zeigen laut Abb. 8-10 alle einen unterschiedlichen Schwefelgehalt.

Bei der Untersuchung der Katalysatorklasse 2 wurde die Probe in 3 Ausschnitte unterteilt. Die Auswahl der Zonen ist in Abb. 8-9 dargestellt. Ausschnitt 1 besteht vor allem aus dem Trägermaterial, da die Farbe des Ausschnitts dem Untergrund des gesamten Bildausschnitts ähnelt. Ausschnitt 2 stellt den feinkörnigen Anteil dar. Dieser weist in der Unterkategorie 2, laut Elementaranalyse in Abb. 8-10, schon etwas mehr Schwefel auf als die Konzentration an Schwefel in der gesamten Probe der Katalysatorklasse 2. Der Schwefelanteil ist in Ausschnitt 3 am höchsten. In diesem Ausschnitt liegt auch mehr Kobalt im Vergleich zu Molybdän vor. Das könnte möglicherweise auf Kobalt-Sulfid-Modifikationen hindeuten.

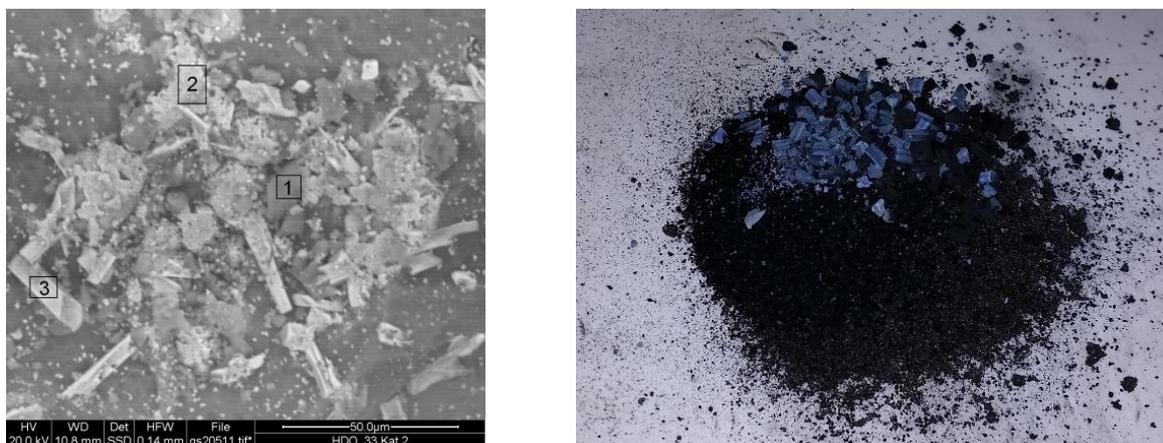


Abb. 8-9: Zoneneinteilung innerhalb der Katalysatorklasse 2

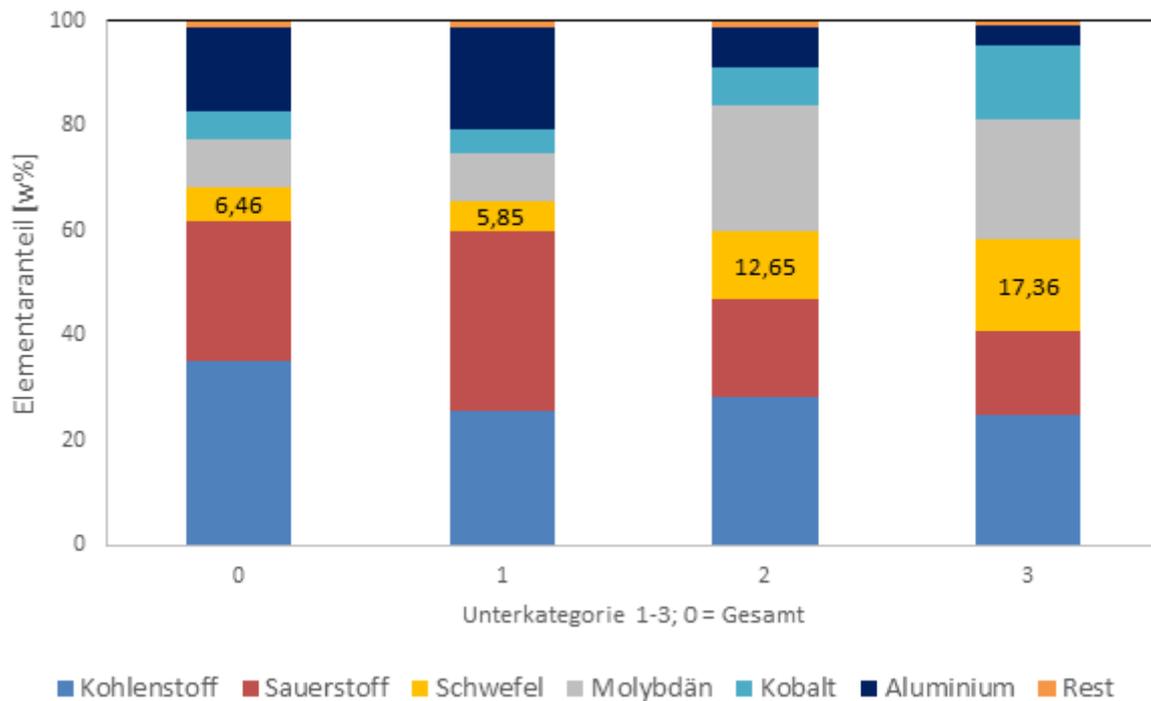


Abb. 8-10: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 2

8.1.4 Eigenschaften der Katalysatorklasse 3

Die Katalysatorklasse 3 zeigte keine Auffälligkeiten, daher wurden keine Ausschnitte im Detail untersucht. Die Elementare Zusammensetzung wird im Vergleich zur Gesamtzusammensetzung in Abb. 8-5 dargestellt.

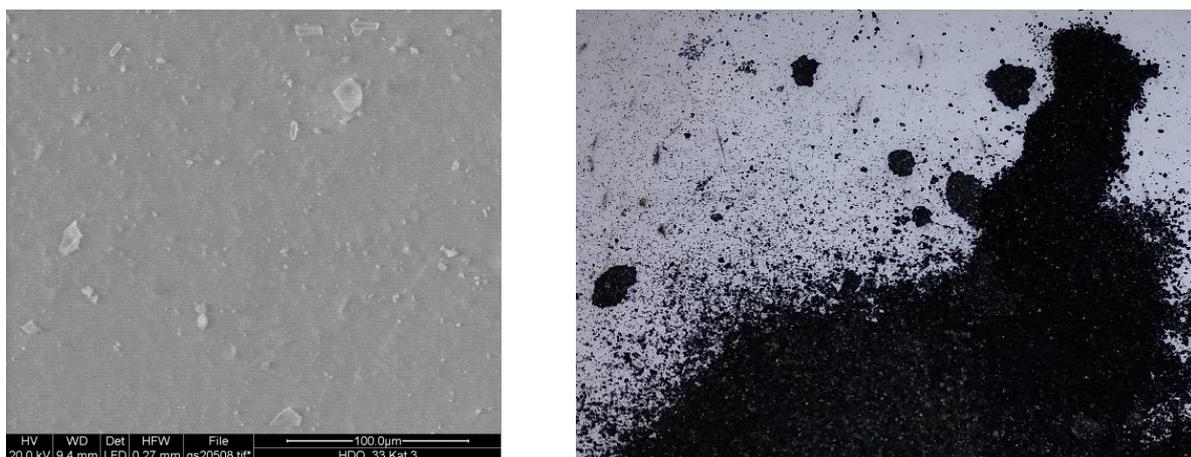


Abb. 8-11: Darstellung der Katalysatorklasse 3

8.1.5 Eigenschaften der Katalysatorklasse 4

Die Aufteilung der Katalysatorklasse 4 erfolgte aufgrund der Färbung der Katalysatorpellets. Einige hatten sich optisch verändert und grau gefärbt, einige hatten noch die ursprüngliche blaue Farbe, siehe Abb. 8-12. Für die Analyse wurde die Fraktion in eine graue und eine blaue Gruppe unterteilt. In beiden Gruppen lag kein Schwefel vor. Die Veränderung der Farbe ist somit nur durch den thermischen Einfluss bedingt. Das Kobalt/Molybdän- Verhältnis und die Konzentrationen stimmen mit den Zusammensetzungen laut Angaben des Katalysatorherstellers überein.

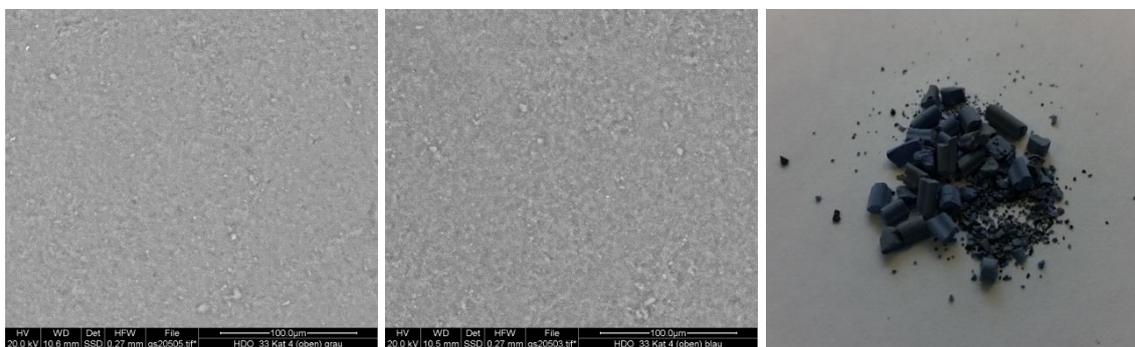


Abb. 8-12. Darstellung der Katalysatorklasse 4, links– grau, mitte- blau

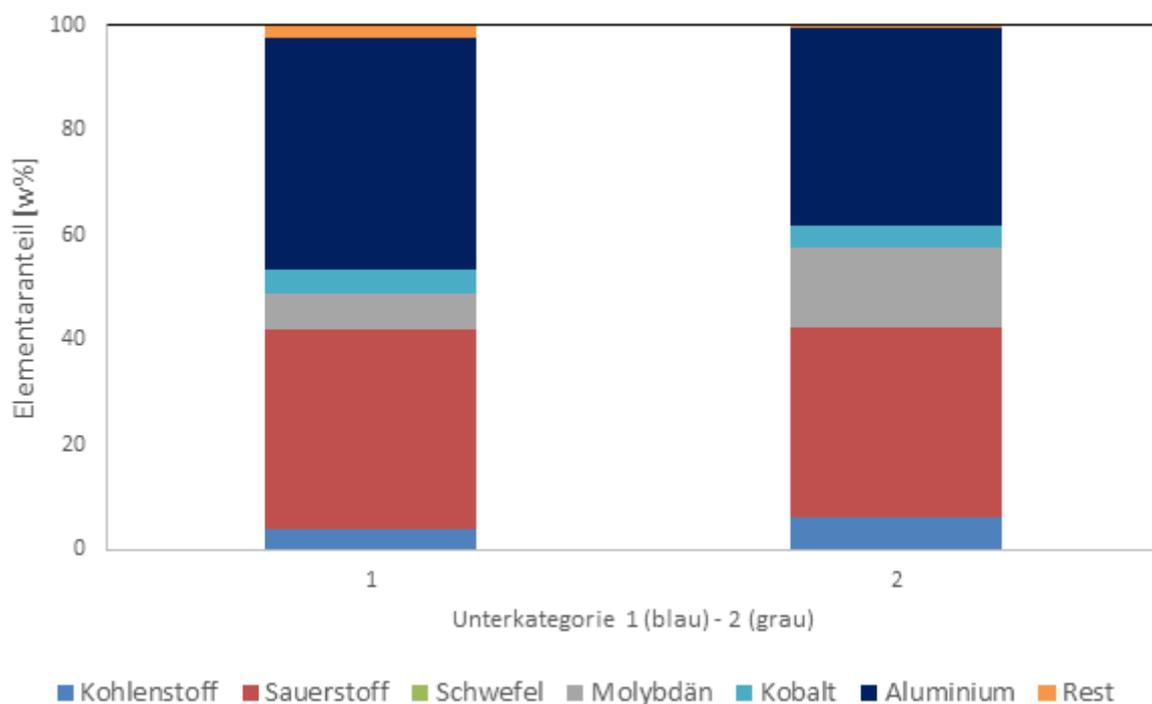


Abb. 8-13: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 4

8.2 Vermeidungsstrategien

Aus den Analysen des Katalysators zeigte sich, dass der Schwefelgehalt in Flussrichtung des Sulfidisierungsmittels zunimmt. Im untersten Abschnitt erreichte der Schwefelanteil sogar 50 %. Der Grund für diese Konzentrationserhöhung könnte an der geringeren Temperatur am Reaktorausgang liegen, das zur Bildung von unerwünschten Schwefelmodifikationen führen kann. In diesem Bereich trat auch die silbrige Schwefelmodifikation auf. In nachfolgenden Versuchen [48] wurde der Reaktor am nicht beheizten Ende mit inertem Trägermaterial (Kugeln aus Al_2O_3), anstelle des Katalysators, befüllt. Dadurch konnte die Bildung einer Molybdän-Schwefel-Modifikation verhindert werden. Es ist zu keinem weiteren Plugging während der Sulfidierungsphase gekommen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die Variation der Sulfidisierungsdauer eines Übergangsmetallkatalysators mit anschließender Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl konnte erfolgreich umgesetzt werden. Die Experimente konnten kontinuierlich über den geforderten Zeitraum von 36 Stunden auf der Versuchsanlage betrieben werden.

Aus den Analysen zeigte sich, dass für qualitativ hochwertige und normgerechte Treibstoffe eine Sulfidisierung des Katalysators unbedingt notwendig ist. Obwohl beim Experiment SULF0 die Ausbeute an organischer Phase und der Kohlenstofftransfer in die organische Phase am höchsten ist, sind die weiteren Produkteigenschaften unzureichend. Der Sauerstoffgehalt der organischen Phase liegt bei etwa 2 %, der Kohlenstoffgehalt der organischen Phase liegt mit etwa 86 % unter den Ergebnissen der Experimente mit sulfidiertem Katalysator. Daraus kann man auf einen hohen Anteil sauerstoffhaltiger Komponenten in der organischen Produktphase und somit auf eine unvollständige HDO schließen. Der hohe Sauerstoffgehalt spiegelt sich in einem niedrigen Heizwert, sowie hoher Dichte und Viskosität wieder. In der Gasphase werden am wenigsten Produkte im Abgas detektiert, auch die Gasausbeute ist gegenüber den Experimenten mit sulfidiertem Katalysator am geringsten. Die Hydrierrate des Experiments mit nicht sulfidiertem Katalysator ist allerdings am höchsten. Daher ist es wahrscheinlich, dass bei Experiment SULF0 vermehrt, in diesem Projekt nicht quantifizierbaren Gase wie Propan oder Butan, gebildet werden. Diese sind zwar nicht quantifizierbar, aber benötigen dennoch vermehrt Wasserstoff für ihre Bildung. Beim Experiment SULF0 werden von allen Experimenten am wenigsten kalibrierte Komponenten gebildet. Das deckt sich mit den übrigen Ergebnissen, da anstatt vollständig hydrierter Komponenten eher ungesättigte und sauerstoffhaltige Komponenten gebildet werden.

Die Versuche mit sulfidierten Katalysatoren zeigen bei den meisten der untersuchten Eigenschaften keine signifikanten Unterschiede. Die Massenverteilungen auf die einzelnen Fraktionen der Experimente mit sulfidierten Katalysatoren unterscheiden sich nicht merklich voneinander. Die Ausbeuten an organischer Phase sind bei den Experimenten SULF3 und SULF5 gleich, bei SULF1 etwas geringer. Im Abgas werden bei SULF5 am meisten detektierbare Komponenten gebildet. Der Kohlenstofftransfer in die organische Phase ist bei SULF1 geringer als der Transfer bei SULF3 und SULF5. Der Kohlenstoffgehalt der organischen Phase ist bei SULF1 geringer als bei SULF3. Der Kohlenstoffgehalt des Versuchs SULF5 ist mit über 86 w% am höchsten.

Vergleicht man die sulfidierten Versuche über die GC–MS Analyse untereinander, zeigt sich, dass beim Versuch SULF1 am wenigsten kalibrierte Komponenten gebildet werden. Die kalibrierten Komponenten wurden über die Häufigkeit des Auftretens, der Sicherheit der Strukturzuordnung und der Höhe der vorliegenden Konzentrationen ausgewählt. Am meisten dieser Komponenten werden bei SULF5 gebildet, dicht gefolgt von SULF3. Die Abnahme der Konzentrationen wird durch eine sinkende Hydrieraktivität des Katalysators erklärt. Der Anteil an vollständig hydrierten Komponenten wird durch eine breitere Verteilung mitunter ungesättigter sowie sauerstoffhaltiger Komponenten ersetzt.

Bei allen Experimenten war eine Abnahme der Katalysatoraktivität über die Versuchsdauer zu erkennen. Hydrier- und Hydrodeoxygenierungsreaktionen wurden mit zunehmender Versuchsdauer durch Decarboxylierungsreaktionen ersetzt.

Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass eine Sulfidierungsdauer von einer Stunde für die geforderten Produkteigenschaften unzureichend ist. Die meisten dieser Produkteigenschaften unterscheiden sich bei SULF3 und SULF5 nicht signifikant. Da sich jedoch einige Eigenschaften über die Versuchszeit beim Experiment SULF5 stabiler verhalten, und oft auch knapp bessere Ergebnisse als jene des Experiments SULF3 erzielen, wird zu einer Sulfidierungszeit von 5 h geraten.

Aufgrund von Komplikationen, die während des Sulfidierens auftreten können, ist es für die weiteren Versuche von Vorteil, wenn am nicht beheizten Ende des Reaktors inertes Trägermaterial anstelle von aktivem Katalysator verwendet wird.

Durch die Erkenntnisse dieser Arbeit konnte die HDO von PYO weiter optimiert werden. Der beste Katalysator sowie die notwendige Reaktionstemperatur und die nötige Raumgeschwindigkeit wurden bereits ermittelt. Durch die Wahl der optimalen Sulfidierungszeit kann die Arbeit in Richtung Integration dieses Prozesses in einen bestehenden Raffinerieprozess fortgeführt werden. Es soll nun ein Verfahren für das Coprocessing mit milder HDO entwickelt werden, um die HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl in einen Raffinerieprozess einzugliedern und um den Prozess der HDO wirtschaftlich betreiben zu können.

10 Anhang

Im Anhang befinden sich Literaturverzeichnis, Abbildungsverzeichnis und Tabellenverzeichnis.

10.1 Literaturverzeichnis

1. Thomas M Research for TRAN Committee - Greenhouse gas and air pollutant emissions from EU transport.
2. Thomas M (2016) RESEARCH FOR TRAN COMMITTEE - THE PARIS AGREEMENT AND THE EU TRANSPORT POLICY.
3. Climate strategies & targets. https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_en. Accessed 4 Nov 2017
4. EUR-Lex - 32009L0030 - EN - EUR-Lex. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32009L0030>. Accessed 31 Aug 2017
5. Biofuels - First Generation Biofuels. <http://biofuel.org.uk/first-generation-biofuel.html>. Accessed 4 Nov 2017
6. Commission E (2012) Indirect Land Use Change (ILUC).
7. Generations of Biofuels - Energy from waste and wood. <http://energyfromwasteandwood.weebly.com/generations-of-biofuels.html>. Accessed 4 Nov 2017
8. Waldland Österreich - proHolz Austria. <http://www.proholz.at/co2klimawald/waldland-oesterreich/>. Accessed 4 Nov 2017
9. Kaltschmitt M, Streicher W (2009) Energie aus Biomasse.
10. Wagenführ A, Scholz F (2012) Taschenbuch der Holztechnik. Carl Hanser Verlag GmbH Co. KG 2nd ed.:
11. Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (2009) Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Vol. 1:
12. Sjöström E (1993) Wood Chemistry - Fundamentals and Applications. Acad. Press. Inc. Second Ed.:
13. Shmulsky R, Jones PD (2011) Forest Products and Wood Science. Wiley-Blackwell 6th Editio:
14. Schwaiger N, Feiner R, Pucher H, et al (2015) BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen. Chemie-Ingenieur-Technik 87:803–809. doi: 10.1002/cite.201400099
15. Schwaiger N, Elliott DC, Ritzberger J, et al (2015) Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil. Green Chem 17:2487–2494.
16. Pucher H (2015) Biofuel production from liquid phase pyrolysis oil: A two-step HDO process. Green Chem 17:1291–1298.

17. Pucher H, Schwaiger N, Feiner R, et al (2015) Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process. *Green Chem* 17:1291–1298.
18. Schwaiger N, Elliott DC, Ritzberger J, et al (2015) Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil. *Green Chem* 17:2487–2494. doi: 10.1039/C4GC02344G
19. Parapati DR, Guda VK, Penmetsa VK, et al (2014) Comparison of Reduced and Sulfided CoMo(Al₂O₃) Catalyst on Hydroprocessing of Pretreated Bio-Oil in a Continuous Packed-Bed Reactor. *AIChE* 1–6. doi: 10.1002/ep
20. Wang H, Male J, Wang Y (2013) Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catal* 3:1047–1070. doi: 10.1021/cs400069z
21. Romero Y, Richard F, Brunet S (2010) Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism. *Appl Catal B Environ* 98:213–223. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.031
22. Furimsky E (2000) Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A Gen* 199:147–190. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00555-4
23. Mortensen PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, et al (2011) A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl Catal A Gen* 407:1–19. doi: 10.1016/j.apcata.2011.08.046
24. Elliott DC (2007) Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy and Fuels* 21:1792–1815. doi: 10.1021/ef070044u
25. Yang Y, Gilbert A, Xu C (Charles) (2009) Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. *Appl Catal A Gen* 360:242–249. doi: 10.1016/j.apcata.2009.03.027
26. Senol OI (2007) Hydrodeoxygenation of Aliphatic and Aromatic Oxygenates on Sulphided Catalysts for Production of Second Generation Biofuels.
27. Nikulshin P a., Ishutenko DI, Mozhaev a. a., et al (2014) Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀–heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions. *J Catal* 312:152–169. doi: 10.1016/j.jcat.2014.01.014
28. Silva AC, Correr T, Lemos F (2014) Study of the liquid activation of CoMo and NiMo catalysts. *Tec Lisboa* 1–10.
29. Lipsch JMKG, Schuit GCA (1969) The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst III. Catalytic properties. *J Catal* 15:179–189. doi: 10.1016/0021-9517(69)90022-0
30. Glasson C, Geantet C, Lacroix M, et al (1998) Sulfidation of an alumina supported CoMo hydrotreating catalyst : variation of the S / (Co + Mo) ratio with the sulfiding temperature. 45:341–346.
31. Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und ... - Gerhart Jander, Karl-Friedrich Jahr - Google Books.
32. AntonPaar (2017) SVM 3000 Stabinger Viskosimeter AntonPaar.
33. Matissek R, Steiner G, Fischer M Lebensmittelanalytik, Grundzüge, Methoden,

- Anwendungen, 3rd ed. Springer, 2005.
34. vario MACRO cube: Elementaranalysator | Elementar.
<http://www.elementar.de/de/produkte/organische-elementaranalyse/vario-macro-cube.html>. Accessed 2 Jul 2017
 35. Schäfer K, Barrenstein A, Alberti J, Lokotsch R (1993) TOC-Bestimmung in Schlammen, Sedimenten und Schwebstoffen - Beschreibung des Verfahrens und begleitender Qualitätssicherungsmaßnahmen. *Acta Hydrochim hydrobiol* 21:299–307.
 36. Hünig S, Kreitmeier P, Märkl G, Sauer J (2006) Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie.
 37. Nagl R Einfluss des Katalysators auf die Produkteigenschaften bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.
 38. Bauch J, Rosenkranz R (2017) Physikalische Werkstoffdiagnostik. doi: 10.1007/978-3-662-53952-1
 39. Rollet A Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydro-deoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.
 40. Schadler M Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.
 41. Schlackl K Temperatureinfluss und Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.
 42. Arnoldy P, Van Den Heijkant JAM, De Bok GD, Moulijn JA (1985) Temperature-Programmed Sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts. *J Catal* 92:35–55. doi: 10.1016/0021-9517(85)90235-0
 43. Chianelli RR, Pecoraro TA (1981) Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides. *Stud Surf Sci Catal* 7:430–445. doi: 10.1016/S0167-2991(08)64757-6
 44. Gary JH, Handwerk GE (2001) *Petroleum Refining: technology and economics*. New York Dekker 4 ed.:
 45. Produktspezifikation DK.
 46. Molybdenum»molybdenum dioxide [WebElements Periodic Table].
https://www.webelements.com/compounds/molybdenum/molybdenum_dioxide.html. Accessed 29 Oct 2017
 47. Molybdän. <http://anorganik.chemie.vias.org/molybdaen.html>. Accessed 10 Nov 2017
 48. Hammerschlag B Simultane Hydrierung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Schwerölkomponten zur Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation.

10.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Verbundwerkstoff Holz [10]	4
Abb. 2-2: Glucosemonomere β -1,4-glycosidische verknüpft	5
Abb. 2-3: Wasserstoffbrückenbindungen in Zelluloseketten [11].....	5
Abb. 2-4: Wichtige Monomere der Hemicellulose	6
Abb. 2-5: Mögliche Struktur von Lignin in Weichholz [11]	7
Abb. 2-6 : Hauptmonomere von Lignin [11]	7
Abb. 2-7: Schema der BiomassPyrolysisRefinery [14].....	8
Abb. 2-8: Schema der Flüssigphasenpyrolyse – Biogene Kohlenstoffbilanz für FPP [17]	9
Abb. 2-9: Reaktionsmechanismen der katalytischen Hydrodeoxygenierung [23]	11
Abb. 3-1: Bildung der aktiven Stellen [29].....	14
Abb. 3-2: Reaktionsmechanismus der Hydrodesulfurierung von Thiophen [29]	14
Abb. 3-3: Atomradius S / (Co + Mo) gegen Sulfidierungstemperatur [30]	17
Abb. 3-4: Atomradius S / (Co + Mo) (gepunktete Linie) und spezifische Aktivität (dunkle Punkte und Linie) gegen Sulfidierungstemperatur in: (a) Thiophene HDS, und (b) Tetralin Hydrierung [30].....	18
Abb. 3-5: O-S-Austausch und intermolekulare Redoxreaktion während des Sulfidierens [28]	18
Abb. 3-6: Zersetzungsmechanismus von DMDS [28]	19
Abb. 3-7: Mechanismus der HDO über unsulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren [23].	20
Abb. 3-8: Mechanismus der HDO an sulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren [23]	21
Abb. 5-1: Aufbau der Versuchsanlage: (1) Massendurchflussregler, (2) Druckregelungsventil, (3) Thermosensor, (4) Rohrreaktor, (5) Heizmantel, (6) Produktbehälter, (7) Kühler, (8) Hochdruckpumpe, (9) Expansionsbehälter	28
Abb. 5-2: Verfahrensschema der Anlage, dargestellt über die Software SpecView	29
Abb. 5-3: Flüssigphasenpyrolyseöl	31
Abb. 5-4: Katalysatorfraktionen unterschiedlicher Korngrößen	34
Abb. 5-5: Befüllvorgang des Reaktors	35
Abb. 5-6: Metallsieb zum Verschließen des Rohrreaktors	35
Abb. 5-7: Temperatur und Druckprofil während des Sulfidierens	38
Abb. 6-1: Reaktionswege von Essigsäure	47
Abb. 7-1: Katalysatorbeschaffenheit nach SULF0	51
Abb. 7-2 Vergleich der Massenanteile	52
Abb. 7-3: Massenanteil Coking.....	53

Abb. 7-4: Gesamtverlust unterteilt nach Elementen.....	53
Abb. 7-5: Gemittelter Sauerstoffgehalt der organischen Produktphase.....	54
Abb. 7-6: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphase über die Versuchsdauer	55
Abb. 7-7: Produktausbeuten pro eingesetztes g PYO.....	56
Abb. 7-8: Ausbeuten der organischen Produktphase über die Versuchsdauer	56
Abb. 7-9: Anteile der gebildeten Produkte im Abgas.....	57
Abb. 7-10: Zusammensetzung der Produkte im Abgas ohne Wasserstoff	57
Abb. 7-11: Decarboxylierungsrate	58
Abb. 7-12: Hydrierrate berechnet über H ₂ -Zustrom.....	59
Abb. 7-13: Molares H/C – Verhältnis der organischen Produktphase über die Versuchsdauer	59
Abb. 7-14: Vergleich des Kohlenstofftransfers	60
Abb. 7-15: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer.....	61
Abb. 7-16: Kohlenstofftransfer in die organischen Phase über die Versuchsdauer	62
Abb. 7-17: Heizwert der organischen Produktphase über die Versuchsdauer	63
Abb. 7-18: Dichte der organischen Produktphase über die Versuchsdauer	64
Abb. 7-19: Dynamische Viskosität der organischen Produktphase über die Versuchsdauer.....	64
Abb. 7-20: Wassergehalt der organischen Produktphase über die Versuchsdauer.....	65
Abb. 7-21: Simulierte Destillation der organischen Produktphase, Abschnitt 2	66
Abb. 7-22: GC-MS Auswertung des zweiten Versuchsabschnitts	67
Abb. 7-23. GC-MS Auswertung des dritten Versuchsabschnitts	67
Abb. 7-24: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF0 ...	68
Abb. 7-25: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF1. ...	68
Abb. 7-26: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF3 ...	69
Abb. 7-27: Konzentration der kalibrierten Komponenten über die Versuchsdauer, SULF5 ...	69
Abb. 8-1: Gelbliche Färbung bei der Siebwäsche	71
Abb. 8-2: Schematische Zuordnung der Katalysatorklassen mit jeweiligem EDX – Bild.....	72
Abb. 8-3: Katalysatorbeschaffenheit nach Sulfidisierung	72
Abb. 8-4: Beispiel Ergebnis EDX-Analyse der Katalysatorklasse 4.....	73
Abb. 8-5: Elementverteilung über die Katalysatorklassen anhand der Gesamtzusammensetzung.....	74
Abb. 8-6: Zoneneinteilung innerhalb der Katalysatorklasse 1	74
Abb. 8-7: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 1	75

Abb. 8-8: Darstellung von Molybdän-(IV)-Sulfid [47]	75
Abb. 8-9: Zoneneinteilung innerhalb der Katalysatorklasse 2	76
Abb. 8-10: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 2	77
Abb. 8-11: Darstellung der Katalysatorklasse 3	77
Abb. 8-12: Darstellung der Katalysatorklasse 4, links– grau, mitte- blau.....	78
Abb. 8-13: Elementarverteilung- Vergleich innerhalb der Katalysatorklasse 4	78

10.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Molekulare Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [9]	3
Tab. 2-2: Elementare Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [9]	4
Tab. 3-1: Vergleich von Eigenschaften und Ausbeuten zwischen VBPO und KWF's erhalten durch reduzierten bzw. sulfidierten Katalysator [19]	15
Tab. 3-2: Gasanalyse des reduzierten/sulfidierten CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ [19]	16
Tab. 4-1: Kalibrierte Komponenten für GC- MS	25
Tab. 4-2: GC- MS Aufbau	26
Tab. 4-3: GC- WLD Aufbau	27
Tab. 5-1: CoMo/Al ₂ O ₃ – Katalysatoreigenschaften	33
Tab. 7-1: Übersicht der durchgeführten Experimente	49
Tab. 7-2: Beschaffenheit des Katalysators nach dem Versuch	51
Tab. 7-3: Gesamtkonzentration der kalibrierten Komponenten	70
Tab. 8-1: Übersicht der Klasseneinteilung	71