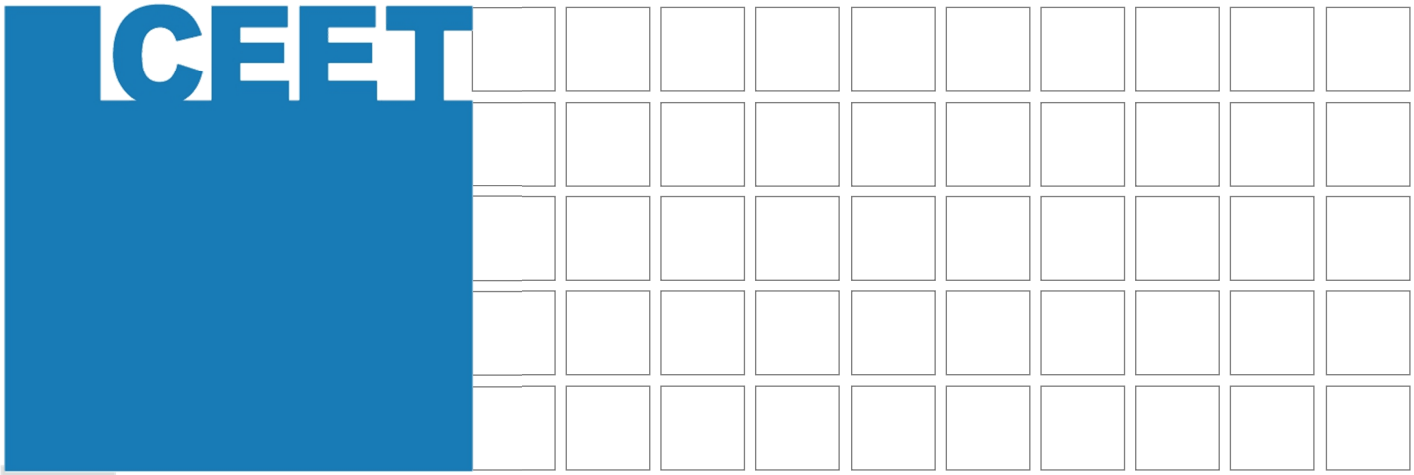
Technische Universität Graz

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik



Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger

DI Hannes Pucher

Graz, Mai 2014

Technische Universität Graz
in Zusammenarbeit mit
BDI-BioEnergy International AG

DIPL.-ING. HANNES PUCHER

Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Erstbegutachter:
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MATTHÄUS SIEBENHOFER
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

Zweitbegutachter:
Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. KARL GATTERER
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Graz

Graz, Mai 2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am …… ……

(DI Hannes Pucher)

STATUTORY DECLARATION

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

Graz, am …… ……

(MSc Hannes Pucher)

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung 1

1.1 Einführung 2

1.1.1 Motivation und Ausgangssituation 2

1.1.2 Biomass to Liquid (BtL) 6

1.1.3 BtL-Forschung am ICVT der TU-Graz 7

1.2 Ziele 11

1.2.1 Entwicklung des Prozesses: 11

1.2.2 Design des Prozesses 12

1.2.3 Modellierung des Prozesses 13

1.3 Umfang der Arbeit 14

2 Theoretischer Hintergrund/Stand der Technik 17

2.1 Pyrolyse 18

2.2 Pyrolyseverfahren 19

2.2.1 Flüssigphasenpyrolyse 21

2.3 Weiterverarbeitung des Pyrolyseöls – Allgemein 25

2.3.1 Mechanische Grundoperationen 30

2.3.2 Thermische Grundoperationen 32

2.3.3 Chemische Grundoperationen 38

3 Basic Engineering 65

3.1 Experimentelles Equipment 66

3.1.1 Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650 66

3.1.2 Versuchsstand für die experimentelle Untersuchung der HDO von Pyrolyseöl 72
3.1.3 Minireaktoren 82
4 Analytik 87
4.1 Überblick über die verwendeten Analysegeräte 87
4.1.1 Wasserwert 89
4.1.2 Elementaranalyse 92
4.1.3 Säurezahl (SZ) Titration 93
4.1.4 Dichte- und Viskositätsmessung 94
4.1.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS) 96
4.1.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) 100
4.1.7 Gasanalyse 103
4.1.8 Externe Analysen 105
5 Modellierung 107
5.1 Reaktionstechnisches Kinetikmodell 108
5.1.1 Allgemeine Beschreibung 108
5.1.2 Modellgleichungen 110
6 Materialien 113
6.1 Pyrolyseöl 114
6.1.1 Molekulare Zusammensetzung des Pyrolyseöls 115
6.1.2 AT-IR Spektrum des Pyrolyseöls 117
6.2 Katalysatoren 119
6.3 Modellkomponenten 120
7 Thermische Grundoperationen: Parameterstudie 123
7.1 Versuchsplan 124
7.2 Versuchsdurchführung 125

7.2.1 Start-Up 125
7.2.2 Versuch 125
7.2.3 Reinigung 126
7.3 Ergebnisse und Diskussion 127
7.3.1 Massenerhalt (ME) 128
7.3.2 Wassergehalt (RDW, WAG, WRG) 129
7.3.3 Säureerhalt (SAG, SRG) 133
7.3.4 Kohlenstofferhalt (KE, KV) 136
7.3.5 ATR-IR Messungen 138
7.3.6 Produktzusammensetzung 139
7.3.7 Zusammenfassung und Diskussion 141
8 Chemische Grundoperationen: Parameterstudie 143
9 HDO von Modellkomponenten: Parameterstudie 144
9.1 Versuchsplan 145
9.1.1 Minireaktorversuche 145
9.1.2 „midiclave“ Versuche 148
9.2 Versuchsdurchführung 150
9.2.1 Minireaktorversuche 150
9.2.2 „midiclave“ Versuche 151
9.3 Ergebnisse und Diskussion der Minireaktorversuche 152
9.3.1 Guajacol 152
9.3.2 Isoeugenol 157
9.3.3 Hydroxyaceton 162
9.4 Ergebnisse und Diskussion der „midiclave“ Versuche 167
9.4.1 Versuche mit dem Ru/C Katalysator 167
9.4.2 Versuche mit dem Raney-Nickel Katalysator 169

9.4.3 Gegenüberstellung der Versuche 172
9.4.4 Zusammenfassung und Diskussion 175
10 HDO des entwässerten Pyrolyseöls: Parameterstudie 177
10.1 Versuchsplan 178
10.2 Versuchsdurchführung 179
10.2.1 Einwaage 179
10.2.2 Aufheizphase I 179
10.2.3 Aufheizphase II 179
10.2.4 Reaktionsphase 179
10.2.5 Abkühlungsphase 180
10.2.6 Auswaage 180
10.3 Ergebnisse der HDO von entwässertem Pyrolyseöl 181
10.3.1 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der 250°C Versuche 182
10.3.2 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der 300°C Versuche 186
10.3.3 Deoxygenierungsgrad (DOD) 189
10.3.4 Van Krevelen Plot 191
10.3.5 Molekülgrößenverteilung (MGV) 193
10.3.6 Zusammenfassung und Diskussion 195
11 HDO des Pyrolyseöl: Parameterstudie 197
11.1 Versuchsplan 198
11.1.1 Basis-Studie 199
11.1.2 Kinetik-Studie 201
11.1.3 Stufen-Studie 203
11.2 Versuchsdurchführung 207
11.3 Ergebnisse der Basis-Studie 208
11.3.1 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) 209

11.3.2 Van Krevelen Plot 212
11.3.3 Molekülgrößenverteilung (MGV) 213
11.3.4 Zusammenfassung und Diskussion 215
11.4 Ergebnisse der Kinetik-Studie 216
11.4.1 Mengenausbeute (MA) 217
11.4.2 Van Krevelen Plot 228
11.4.3 Molekülgrößenverteilung (MGV) 231
11.4.4 Modellierung 234
11.4.5 Dichte und Viskosität 239
11.4.6 ATR IR Auswertung 241
11.4.7 Zusammenfassung und Diskussion 243
11.5 Ergebnisse der Stufen-Studie 244
11.5.1 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) 245
11.5.2 Van Krevelen Plot 249
11.5.3 Molekülgrößenverteilung (MGV) 251
11.5.4 Dichte und Viskosität 254
11.5.5 ^{14}C Ergebnisse 257
11.5.6 Simulierte Destillation 258
11.5.7 ATR IR Auswertung 260
11.5.8 Zusammenfassung und Diskussion 262
12 Konzept 263
13 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse 267
Literaturverzeichnis 275
Abbildungsverzeichnis 287
Tabellenverzeichnis 297
Acronyms 303

Symbols 307

Betreute Arbeiten 309

Appendix 315

Auswertung der GC-MS Chromatogramme 316

Kalibrierung der Feedpumpe für die Entwässerung des Pyrolyseöls 321

REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators 323

Temperaturverläufe 325

Analysenberichte Beta Analytic Inc. 327

ATR-IR Spektrum von Polypropylen 329

Simulation der Verteilung der Katalysatorpartikel mit ANSYS Fluent 330

Rahmenbedingungen und Vorgaben 331

Modellannahmen 331

Einstellungen im ANSYS Fluent Solution Setup 333

Simulationsmatrix zur Partikeldurchmischung 336

Darstellung der Ergebnisse 337

Zusammenfassung und Diskussion 350

Alterungsstudie 351

Einsatzstoffe 351

Verwendete Analysengeräte 351

Pyrolyseöl 351

Organische Phase nach der ersten Stufe (SP_1_4) 353

Carrier-Medium und organische Phasen der Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5 355

Zusammenfassung und Diskussion 359

Matlab Code 360

Run_Diss File 360

Parameters_Diss 361

Differential_1way_Reaktionsordnung_2_Diss 363

Differential_1_way_Diss 364

Differential_2ways_Reaktionsordnung_2_Diss 365

Differential_2ways_Diss 367

Vereinfachung_2ways_Diss 368

Ergebnis_Diss 371

Graph_Diss 375

Plot_Diss 377

Graph_Regime_I_Diss 379

Plot_Regime_I_Diss 381

Graph_Regime_II_Diss 382

Plot_Regime_II_Diss 384

Graph_Regime_III_Diss 385

Plot_Regime_III_Diss 387

Ergebnis_Matrix_Diss 388

DANKSAGUNG

Mein herzlichster Dank geht an:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. MATTHÄUS SIEBENHOFER für die Chance, am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik meine Dissertation verfassen zu können, für die hervorragende Betreuung und die Unterstützung in jeder Situation. Die Art, mit der das Institut geführt wird, ist einmalig.

Dipl.-Ing. Dr.techn. NIKOLAUS SCHWAIGER für sein exzellentes chemisches Fachwissen, die unzähligen hilfreichen Inputs und Diskussionen.

Dipl.-Ing. Dr.techn. ROLAND FEINER für seine hervorragenden „tüftlerischen" Fähigkeiten, alles zu bauen/reparieren etc., für die anregenden verfahrenstechnischen Gespräche und den Aufbau des BtL-Versuchsstandes.

Dipl.-Ing. Dr.techn. PETER PUCHER (Firma BDI-BioEnergy International AG) für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung.

Dipl.-Ing. LISA ELLMAIER (Firma BDI-BioEnergy International AG) für die gute Zusammenarbeit und ihre analytischen Fähigkeiten.

die Studenten, die mit ihrer Master-/Bachelorarbeit und/oder Konstruktionsübung einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Darüber hinaus möchte ich mich besonders bei meiner Familie und meiner Freundin für den heutzutage nicht mehr selbstverständlichen Rückhalt und die Unterstützung bedanken.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Fachzeitschriften

2014

PUCHER H.; SCHWAIGER N.; FEINER R.; PUCHER P.; ELLMAIER L.; SIEBENHOFER M.:

Catalytic hydrodeoxygenation of dehydrated liquid phase pyrolysis oil.

2014,

International Journal of Energy Research

2013

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; ELLMAIER L.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Liquefaction of pyrolysis derived biochar: a new step towards biofuel from renewable resources.

Issue:3, Page: 17898-17903, Juli, 2013

The Royal Society of Chemistry, RSC Advances, (DOI: 10.1039/c3ra43516d)

2012

SCHWAIGER N.; WITEK V.; FEINER R.; PUCHER H.; PIEBER A.; CHERNEV B. S.; WILHELM P.; SCHRÖTTNER H.; SIEBENHOFER M.:

Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis.

Volume 124, Page: 90–94, November, 2012

Bioresource Technology, (DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.115.)

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolyseöl-Hydro-Deoxygenierung.

Volume 84, Issue 8, Page: 1306, August, 2012

Wiley, Chemie-Ingenieur-Technik, (DOI: 10.1002/cite.201250080)

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Verflüssigung von Pyrolysekohle.

Volume 84, Issue 8, Page: 1305, August, 2012

Wiley, Chemie Ingenieur Technik, (DOI: 10.1002/cite.201250075)

SCHWAIGER N.; FEINER R.; PUCHER H.; SCHRÖTTNER H.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Ein zweistufiges Konzept zur Herstellung von flüssigen Energieträgern aus Lignocellulose.

Volume 84, Issue 8, Page: 1302–1303, August, 2012

Wiley, Chemie-Ingenieur-Technik, (DOI: 10.1002/cite.201250084)

2011

KISS, N.; BRENN, G.; PUCHER, H.; WIESER, J.; SCHELER, S.; JENNEWEIN, H.; SUZZI, D.; KHINAST, J.:

Formation of O/W emulsions by static mixers for pharmaceutical applications.

Volume 66, Page: 5084 – 5094, November, 2011

Chemical engineering science

Vorträge bei wissenschaftlichen Veranstaltungen

2013

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER, M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

AIChE Annual Meeting - San Francisco, CA, USA am: 05.11.2013

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Biorefinery: Liquefaction of Pyrolysis Char to Biofuel.

AIChE Annual Meeting - San Francisco, CA, USA am: 06.11.2013

SCHWAIGER N.; PUCHER H.; FEINER R.; STEINER L. M.; ELLMAIER L.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Product Stability of Intermediates and Products.

AIChE Annual Meeting - San Francisco, CA, USA am: 06.11.2013

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; ELLMAIER L.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Biomass Pyrolysis Refinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

21st European Biomass Conference and Exhibition – Kopenhagen, Dänemark am: 05.06.2013

2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolyisRefinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

AIChE Annual Meeting - Pittsburgh, PA, USA am: 29.10.2012

SCHWAIGER N.; PUCHER H.; FEINER R.; SCHRÖTTNER H.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: A Two-Step Approach for liquid Energy Carrier Production from Lignocellulose.

AIChE Annual Meeting - Pittsburgh, PA, USA am: 29.10.2012

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.:

Biorefinery: Liquefaction of Pyrolysis Char.

AIChE Annual Meeting - Pittsburgh, PA, USA am: 30.10.2012

SCHWAIGER N.; FEINER R.; PUCHER H.; SCHRÖTTNER H.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Ein zweistufiges Konzept zur Herstellung von flüssigen Energieträgern aus Lignocellulose.

ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen – Karlsruhe, Deutschland am: 12.09.2012

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; SIEBENHOFER M.:

Biorefinery: A two step approach for producing liquid energy carriers based on lignocellulosic feed.

ACHEMA - Frankfurt am Main, Deutschland am: 20.06.2012

SCHWAIGER N.; WITEK V.; FEINER R.; PUCHER H.; ZAHEL K.; PIEBER A.; PUCHER P.; AHN E.; CHERNEV B. S.; SCHRÖTTNER H.; SIEBENHOFER M.:

Formation of Liquid and Solid Products of Liquid Phase Pyrolysis.

19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis - Linz, Österreich am: 21.05.2012

SCHWAIGER N.; PUCHER H.; FEINER R.; ZAHEL K.; PIEBER A.; WILHELM P.; SCHRÖTTNER H.; PUCHER P.; AHN E.; SIEBENHOFER M.:

Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis of lignocellulosic feed.

12. Symposium Energieinnovation - Alternativen für die Energiezukunft Europas - Graz, Österreich am: 15.02.2012

Sonstige Veröffentlichungen

2013

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

November, 2013

Annual Meeting Conference Proceedings

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Biorefinery: Liquefaction of Pyrolysis Char to Biofuel.

November, 2013

Annual Meeting Conference Proceedings

SCHWAIGER N.; PUCHER H.; FEINER R.; STEINER L. M.; ELLMAIER L.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Product Stability of Intermediates and Products.

November, 2013

Annual Meeting Conference Proceedings

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; ELLMAIER L.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Biomass Pyrolysis Refinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

Juni, 2013

European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, (ISBN: 978-88-89407-53-0)

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

The Next Step after Biomass Pyrolysis: Liquefaction of Pyrolysis Biochar.

Juni, 2013

European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, (ISBN: 978-88-89407-53-0)

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Pyrolyseöl-Hydro-Deoxygenierung.

Page: 180–184, April, 2013

9. Minisymposium Verfahrenstechnik, Book of Abstracts, (ISBN: 978-3-200-03047-3)

2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

Page: 125-128, Mai, 2012

8. Minisymposium Verfahrenstechnik, Book of Abstracts, (ISBN: 978-3-200-02647-6)

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Hydrierung von Pyrolysekohle.

Page: 103–107, Mai, 2012

8. Minisymposium Verfahrenstechnik, Book of Abstracts, (ISBN: 978-3-200-02647-6)

Posterpräsentationen bei wissenschaftlichen Veranstaltungen

2013

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; HACKER V.; SIEBENHOFER M.:
Chemical hydrogen storage trough hydrogenation of liquid phase pyrolysis oil.
Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells 6th International Summer School, Yokohama National University - Tokyo, Japan am: 28.08.2013

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; HACKER V.; SIEBENHOFER M.:
Chemical Hydrogen Storage through Liquefaction of Pyrolysis derived Biochar: A new step towards Biofuel from Renewable Resource.
Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells 6th International Summer School, Yokohama National University - Tokyo, Japan am: 28.08.2013

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:
The Next Step after Biomass Pyrolysis: Liquefaction of Pyrolysis Biochar.
21st European Biomass Conference and Exhibition – Kopenhagen, Dänemark am: 05.06.2013

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.; PUCHER P.:
BiomassPyrolysisRefinery (BPR) - Pyrolyseöl-Hydro-Deoxygenierung.
9. Minisymposium der Verfahrenstechnik – Leoben, Österreich am: 17.04.2013

2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:
BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolysisöl-Hydro-Deoxygenierung.
ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen – Karlsruhe, Deutschland am: 11.09.2012

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.:

Pyrolysis Char-derived liquid products.

ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen – Karlsruhe, Deutschland am: 11.09.2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Hydrogenation of Biomass: Reaction Technology.

22nd International Symposium on CHEMICAL REACTION ENGINEERING – Maastricht, Niederlande am: 03.09.2012

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.:

Value added products from lignocellulose based biochar.

22nd International Symposium on CHEMICAL REACTION ENGINEERING – Maastricht, Niederlande am: 03.09.2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

Hydrogenation of Biomass: Reaction Technology.

15th International Congress on Catalysis 2012 – München, Deutschland am: 03.07.2012

FEINER R.; PUCHER H.; SCHWAIGER N.; SIEBENHOFER M.:

Value added products from lignocellulose based biochar.

15th International Congress on Catalysis 2012 – München, Deutschland am: 04.07.2012

PUCHER H.; FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER P.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery: Pyrolysis Oil Hydrodeoxygenation.

8. Minisymposium Verfahrenstechnik – Linz, Österreich am: 02.05.2012

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; SIEBENHOFER M.:

BiomassPyrolysisRefinery (BPR): Hydrierung von Pyrolysekohle.

8. Minisymposium Verfahrenstechnik – Linz, Österreich am: 02.05.2012

2011

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; LUX S.; SIEBENHOFER M.:

Value added products from lignocellulose based biochar.

Seventeenth Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications - Gatlinburg, TN, USA am: 24.10.2011

FEINER R.; SCHWAIGER N.; PUCHER H.; LUX S.; SIEBENHOFER M.:

Value added products from lignocellulose based biochar.

8th ECCE together with ProcessNet-Annual Meeting – Berlin, Deutschland am: 25.09.2011

KURZFASSUNG

Biomasse stellt eine nahezu unermessliche (1,24 x 10^{12} Tonnen) und nachwachsende Kohlenstoffressource dar. Aufgrund dessen wird ihr eine entscheidende Rolle bei der Energieversorgung in der Zukunft zugemessen. Um aus Biomasse eine Biotreibstoff der 2. Generation herzustellen hat sich Biomass to Liquid (BtL) als „state of the art" Überbegriff etabliert. Diese Arbeit trägt dazu bei, die wirtschaftliche und technische Realisierbarkeit dieser Prozesse voranzutreiben.

Das Edukt dieser Arbeit bildete das in der Flüssigphasen-Pilotanlage (bioCRACK-Anlage, 2400$kg_{Biomasse}$/d) der BDI-BioEnergy International AG produzierte polare Flüssigphasenpyrolyseöl. Dieses wasser- und säurereiche Nebenprodukt muss aufgrund seines großen Massenstroms und dem biogenen Anteil an Kohlenstoff zur Gesamteffizienzsteigerung der bioCRACK-Technologie zu Biotreibstoff veredelt werden.

Da die Weiterverarbeitung von Flüssigphasenpyrolyseöl zum Zeitpunkt der Recherche in der Literatur nicht dokumentiert war, musste auf Publikationen, die sich mit der Weiterverarbeitung von Fast-Pyrolyseölen befassen, zurückgegriffen werden um die einzelnen *Prozessschritte entwickeln* bzw. festlegen zu können. Die fehlende Erfahrung, ob die beschriebenen Weiterverarbeitungsverfahren auch auf das Flüssigphasenpyrolyseöl anwendbar sind, musste im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet werden.

Aufgrund des Projektziels flüssige Biotreibstoffe herzustellen und der Ergebnisse der Literaturrecherche wurden von den vier Grundoperationen der Verfahrenstechnik die zwei aussichtsreichsten, die thermische (Destillation) und chemische Grundoperationen (Hydrodeoxygenierung (HDO)), untersucht.

Um die festgelegten Prozessschritte zu designen, d.h. die optimalen Prozessparameter festzulegen, wurden experimentelle Parameterstudien durchgeführt. Zuerst wurde das Volumen

(die hydraulische Fracht) des Flüssigphasenpyrolyseöls mit Hilfe der Destillation verringert und entwässertes Pyrolyseöl hergestellt.

Zu Erforschung der HDO wurden Versuche mit drei für das Pyrolyseöl charakteristischen Modellkomponenten (Guajacol, Isoeugenol und Hydroxyaceton) durchgeführt. Durch die isolierte Untersuchung der einzelnen Komponenten konnten Einblicke in die Vorgänge bei der HDO gewonnen werden.

Aufbauend darauf wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, ob die drei am häufigsten für die HDO von Fast-Pyrolyseölen verwendeten Katalysatoren (Pt/C, Ru/C, Pd/C) und der Katalysator Raney-Nickel auch für die HDO von entwässertem Pyrolyseöl eingesetzt werden können. Darüber hinaus wurde geklärt, inwieweit das entwässerte Pyrolyseöl in einen Biotreibstoff umgewandelt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass die HDO von entwässertem Pyrolyseöl möglich ist. Treibstoffqualität konnte nicht erreicht werden.

Aufbauend auf diese Erkenntnisse wurden die HDO mit nicht entwässertem Pyrolyseöl und dem Katalysator Raney-Nickel durchgeführt.

In der Basis-Studie wurde der Einfluss der Rührerdrehzahl als auch der Katalysatormenge auf die Produktqualität quantifiziert. Diese Untersuchung ergab, dass die Arbeitsbedingungen mit einer Katalysatormenge von 5Gew% und einer Rührerdrehzahl von 500U/min und begrenzt sind.

In der nachfolgenden Kinetik-Studie, welche die Basis für die Modellierung des Prozessschrittes/der reaktionstechnischen Vorgänge bildete, wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit auf die Produktqualität bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Qualität des Produkts mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit zunimmt. Treibstoffqualität konnte aber nicht erreicht werden.

Aufbauend darauf wurde ein zweistufiger Prozesses (Stufen-Studie) entwickelt. Mit diesem Prozess wurde das Ziel der Veredelung des polaren, wasser- und säurereichen Flüssigphasenpyrolyseöls der bioCRACK-Technologie zu einer biotreibstoffähnlichen Produktphase erreicht.

Durch diese Arbeit wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Realisierung von BtL-Prozessen geschaffen.

ABSTRACT

Biomass represents a huge (1,24 x 10^{12} tons) renewable carbon resource. Due to this fact it is attributed to play a crucial role in the energy supply in future. Biomass to Liquid (BtL) has been established as a 'state of the art' umbrella term for the production of second generation biofuels. This work contributes to advancing the economic and technical feasibility of these processes.

The starting material of this work was the polar liquid phase pyrolysis oil, which was produced in the liquid phase pilot plant (bioCRACK-plant, 2400$kg_{Biomass}$/d) of the BDI-BioEnergy International AG. Due to the large mass flow and biogenic carbon content, this water-and acid-rich by-product must be upgraded to biofuel, in order to increase the overall efficiency of bioCRACK-technology.

To develop and determine the individual upgrading processes, experience with the upgrading of fast pyrolysis oil had to be used, because the upgrading of liquid phase pyrolysis oil was not reported in the scientific literature. Main task of this project was the investigation of upgrading technologies for liquid phase pyrolysis oil processing.

In a first step a literature research for applicable process technologies was conducted. The most promising unit operations, distillation and hydrodeoxygenation (HDO), were investigated.

In order to design the upgrading processes, i.e. determine the optimum process conditions, several experimental parameter studies were conducted. First, the volume of liquid phase pyrolysis oil was reduced by distillation to produce dehydrated pyrolysis oil.

To study HDO, experiments with three typical model components of the liquid phase pyrolysis oil (Guaiacol, Isoeugenol and Hydroxyacetone) were conducted. With the separate investigation of the individual components insights into the processes during HDO could be gained.

Based on these results it was investigated whether the the commonly used catalysts for HDO of fast pyrolysis oils, Pt/C, Ru/C, Pd/C and the catalyst Raney-Nickel, were applicable for HDO of dehydrated pyrolysis oil. It was clarified to what extent the dehydrated pyrolysis oil can be converted into a biofuel. It was shown that HDO of dehydrated pyrolysis oil is possible but fuel quality was not achieved.

Based on these findings, HDO experiments were conducted with non-dehydrated pyrolysis oil and the catalyst Raney-Nickel.

In a basic-study the influence of the stirring speed and the amount of catalyst on product quality was determined. These investigations revealed that the operation conditions were limited with a catalyst amount of 5wt.% and a stirrer speed of 500rpm.

In the following kinetic-study, which provided the basics for modeling of the upgrading process and the reaction engineering process, the influence of reaction temperature and reaction time on product quality was determined. It could be shown that the quality of the product increased with rising reaction temperature and reaction time. However fuel quality was not be achieved.

Based on these findings a two-step process (stage-study) was developed. This process enabled upgrading of the polar, water-and acid-rich liquid phase pyrolysis oil to produce biofuel like product, sufficing the target of research.

Through this work, the scientific bases for the realization of BtL processes have been created.

1 Einleitung

In dieser Arbeit soll die bioCRACK-Technologie der Firma BDI-BioEnergy International AG zur Erzeugung von Biotreibstoffen aus lignozellulosehaltiger Biomasse erweitert werden. Diese Erweiterung ermöglicht es, das bei dieser Technologie entstehende polare Pyrolyseöl in einen, den fossilen Flüssigtreibstoffen gleichwertigen, Biotreibstoff umzuwandeln und somit die Gesamteffizienz der bioCRACK-Technologie zu steigern.

1.1 Einführung

1.1.1 Motivation und Ausgangssituation

Klimawandel, Versorgungssicherheit, Peak Oil ?

Die Energiekrisen des zwanzigsten Jahrhunderts und der tägliche Blick auf den Benzinpreis an den Tankstellen lassen vermuten, dass fossile Energieträger, wie Erdöl und Kohle, nicht ausreichen werden, um den ansteigenden Bedarf an Energie in der Zukunft decken zu können [1].

Auf der anderen Seite führt die stark wachsende Weltbevölkerung, die Entwicklung des gesellschaftlichen Bewusstseins, und der damit einhergehende Bedarf an Mobilität zwangsläufig zu einer immer größer werden Nachfrage nach Energie/Flüssigtreibstoffen [2]–[4].

Laut einer Studie der OPEC wird der globale Energiebedarf von 2010 bis 2035 um 54% ansteigen [5]. Während die OECD Länder auf ihrem derzeitigen Verbrauch verharren werden, steigert sich vor allem der Energiebedarf der Industriestaaten und Schwellenländern, allen voran China und Indien (siehe Abb. 1-1).

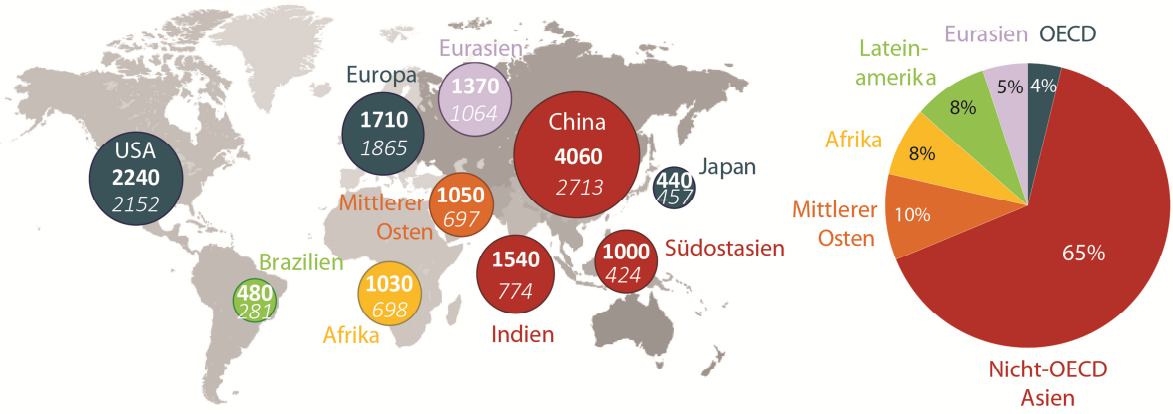


Abb. 1-1: Weltenergiebedarf in Mtoe (2035 und *2012*) und Beitrag zum globalen Wachstum bis 2035 [6], [7].

Auch die europäische Union weist in ihrem Energiestrategiepapier und ihren Berichten zu den Energietrends bis 2030 darauf hin, dass der Energiebedarf bereits wieder auf Höhe des Jahres 2005 (vor der Wirtschaftskrise) gestiegen ist und macht auf die Abhängigkeit von den Energielieferanten, den rohölreichen Ländern, aufmerksam [8], [9].

Die gesicherten Erdölreserven hingegen nehmen kontinuierlich ab. Mit Jahresende 2011 lag der Stand an gesicherten Erdölreserven laut OPEC nur noch bei 1,2 Milliarden Barrel [10]. Am Ende der 1980er Jahre waren noch 1,7 Milliarden Barrel [11] als gesichert nachgewiesen. Das heißt, dass trotz besserer Explorationstechnologie und höherem Förderrisiko, wie das Deepwater Horizion Unglück 2010 zeigte, die Erdölreserven schwinden.

Wann nun das globale Ölfördermaximum, der Peak Oil, erreicht werden wird oder bereits erreicht worden ist, unterscheidet sich von Prognose zu Prognose. Fact ist, dass der Peak Oil unvermeidlich erreicht werden wird. Ab dem Erreichen dieses Zeitpunktes kann die Erdölproduktion auf Grund von geologischen, energetischen und ökonomischen Restriktionen nicht mehr erhöht werden. Das heißt, der Peak Oil markiert somit den gesellschaftliche Wendepunkt und den Beginn des postfossilen Zeitalters [12].

Wie können wir also unseren Flüssigtreibstoffbedarf in der Zukunft sicherstellen?

Es wird allgemein davon ausgegangen, dass nur erneuerbare Ressourcen in der Lage sind, die sich öffnende Lücke im Weltenergiebedarf in der Zukunft schließen zu können. Biomasse ist besonders hervorzuheben, da sie als nachwachsende bzw. erneuerbare Energiequelle des nächsten Jahrhunderts angesehen wird (siehe Abb. 1-2) [1], [13], denn laut Wissenschaftsjournal Science [14] ist:

"Biomass is the only practical source of renewable liquid fuel"

Mit einem geschätzten Vorkommen von 1,24 x 10^{12} Tonnen stellt diese eine nahezu unermessliche Kohlenwasserstoff Ressource dar [15], [16].

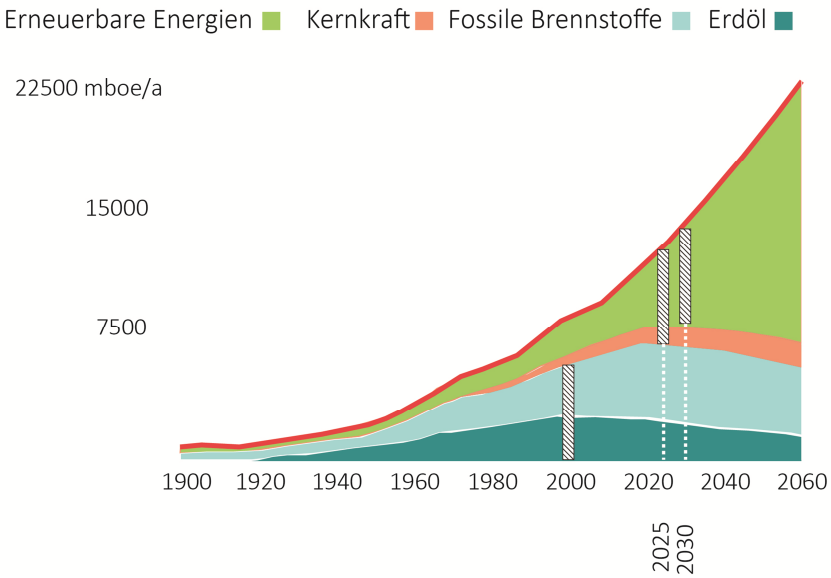


Abb. 1-2: Entwicklung des Energieverbrauchs in Europa nach Energieträgern [17].

Der Transportsektor macht rund ein 1/5 des Weltenergiebedarfs aus. Aufgrund dessen wird es eine der größten zukünftigen Herausforderungen sein, einen den fossilen Flüssigtreibstoffen gleichwertigen und gleichverwendbaren flüssigen Biotreibstoff zu entwickeln [18], [19]. Darüber hinaus soll laut Bernstein et al. [20] der neu entwickelte flüssige Biotreibstoff der Zukunft:

- kompatibel mit der bestehenden Distributionsinfrastruktur sein,
- in allen herkömmlichen Motoren eingesetzt werden können und
- nachhaltig die CO_2-Emissionen senken.

Zusätzlich hat die Europäische Kommission die Direktive (2009/28/EG, 2009) [21] erlassen, die besagt, dass bis zum Jahr 2020, 10% des Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor aus erneuerbaren Energien gedeckt werden müssen.

Die Vorteile von Flüssigtreibstoffen, wie die die hohe Energiedichte, das unkomplizierte Handling und die ausgebaute Distributionsinfrastruktur sind nicht von der Hand zu weisen, und geeignete Alternativen sind dafür nur schwer zu finden. Weder die Elektromobilität (Reichweite), noch andere alternative Treibstoffkonzepte wie H_2-Treibstoff (technische Umsetzung, Erzeugung, Infrastruktur) konnten bis heute die fossilen Treibstoffe adäquat ersetzen.

Was nun? Biodiesel 2.0?

Im Bereich der Biokraftstoffe ist mittlerweile eine Fülle an unterschiedlichsten Herstellungsverfahren und Produkten vorhanden. In Tab. 1-1 ist eine Klassifizierung der verschiedenen Biotreibstoffe basierend auf ihrer Herstellungstechnologie zusammengefasst [22].

Tab. 1-1: Klassifizierung der Biotreibstoffe [22].

Generation	Einsatzstoff	Beispiel
Erste Generation	Zucker, Stärke, pflanzliche Öle, tierische Fette, …	Bioalkohole, pflanzliche Öle, Biodiesel, Biosynthesegas, Biogas
Zweite Generation	Non-food Pflanzen, Weizenstroh, Mais, Holz, Energiepflanzen, …	Bioalkohole, Bioöl, Bio-Wasserstoff, Biotreibstoff
Dritte Generation	Algen	Pflanzliche Öle, Biodiesel

Die Biotreibstoffe der ersten Generation (Bioethanol, Fettsäuremethylester) werden meistens aus Futterpflanzen hergestellt und sind zur Deckung des Treibstoffbedarfs in der Zukunft nur bedingt verwendbar. Einerseits reicht nach Huber et al. [23] das Ackerland nicht aus, um auch nur 1/10 des Treibstoffbedarfs der entwickelten Welt zu erzeugen, andererseits ist dabei immer die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, die sogenannte „Tank oder Teller“ Problematik, zu berücksichtigen [24]. Des Weiteren sind diese Biokraftstoffe der ersten Generation aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften nur begrenzt zu konventionellen Kraftstoffen zumischbar (maximale Zumischbarkeit 7Vol% laut Norm EN 590).

Die Biotreibstoffe der zweiten Generation sollen diese Probleme nicht mehr aufweisen. Durch den Einsatz von „non-food“ Biomasse wird nicht nur die „Teller oder Tank“ Problematik und Zumischbarkeitsbeschränkung vermieden, sondern auch der Bereich an Einsatzstoffen wesentlich vergrößert. Mit neuen Herstellungsverfahren soll auch lignozellulosehaltige Biomasse, z.B. Holz oder Stroh, zu Biotreibstoffen verarbeitet werden können. Der Rohstoff, Holz (ca. 80% der gesamten Biomasse [16]) kann in Mittel- und Nordeuropäischen Ländern gewonnen werden. Somit wird zusätzlich die europäische Forst- und Landwirtschaft gestärkt und die Importabhängigkeit verringert.

Die Gewinnung von Flüssigtreibstoffen aus Algen (Biotreibstoffe dritter Generation) wird derzeit in offenen und geschlossenen Teichsystemen untersucht, ist allerdings derzeit noch nicht marktreif [25], [26].

1.1.2 Biomass to Liquid (BtL)

Biomass to Liquid oder kurz BtL hat sich mittlerweile als „state of the art"-Überbegriff für die Herstellung flüssiger Energieträger der zweiten Generation etabliert.

Vereinfacht gesagt wird bei dieser Biotreibstofferzeugung der 2. Generation (siehe Kapitel 1.1.1) „non-Food" Biomasse (Lignozellulose) zu einem flüssigen, den fossilen Treibstoffen gleichwertigen, Treibstoff verarbeitet. Tab. 1-2 listet die Vor- und Nachteile dieser Technologie nach Schmitz et al. [13] auf.

Tab. 1-2: Vor- und Nachteile von BtL nach Schmitz et al. [13].

Vorteile	Nachteile
Breite Rohstoffbasis (Land- und Forstwirtschaft, Reststoffe) – zur Zeit Holz	Bisher noch keine großtechnische Produktion
Möglichkeit der Anpassung (Design) von Kraftstoffen an den Motorbedarf in genauen Grenzen	Hohe Investitionskosten
Von der Automobil- und Mineralölindustrie aufgrund der Produkteigenschaften favorisiert	Hohe Herstellungskosten
Hohes Treibhausgas Einsparungspotential gegenüber fossilen Treibstoffen erwartet	Rohstoffversorgung noch nicht etabliert
Verringerung der Abgas- und Rußpartikelemissionen	Teilweise auch Flächenkonkurrenz mit der Nahrungsmittelindustrie
Verbesserungspotentiale bei der verfahrenstechnischen Umsetzung	

Die Deutsche Energie-Agentur GmbH [27] räumte bereits 2006 in einer Studie ein:

„BtL ist heute eine der erfolgversprechendsten Optionen im Kraftstoffbereich“

Diese Aussage gilt heute mehr denn je, da weltweit verschiedenste Forschungsgruppen versuchen, ihre BtL-Konzepte vom Laborstatus in den Pilotmaßstab überzuführen und anschließend industriell umzusetzen (z.B. die BDI-BioEnergy International AG [28]).

Durch die fehlende Erfahrung aus der industriellen Anwendung und der nicht vorhandenen Grundlagenforschung im Vergleich zu fossilen Kraftstoffherstellung gestaltet sich die technisch-wirtschaftliche Umsetzung von BtL schwierig. Darüber hinaus ist derzeit noch nicht abzusehen, welche BtL-Technologievariante sich in der Zukunft durchsetzen kann [27].

Das damit einhergehende Risiko für potenzielle Investoren zeigt, dass noch keine zufriedenstellende, technische und vor allem ökonomisch sinnvolle Lösung für die Umsetzung von BtL gefunden ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass ohne die wissenschaftlichen Grundlagen und Hintergründe von BtL genauer zu erforschen, die technische und wirtschaftliche Realisierung nicht möglich ist.

1.1.3 BtL-Forschung am ICVT der TU-Graz

Das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) der TU Graz beschäftigt sich schon seit 2006 intensiv mit dem Thema BtL. Verschiedene Kooperationsprojekte wurden in den letzten Jahren erfolgreich abgewickelt (siehe Tab. 1-3).

Tab. 1-3: Kooperationsprojekte am ICVT im Bereich BtL.

Projektname	Thema	Startzeitpunkt	Endzeitpunkt	Kooperationspartner
LAB4BTL	Untersuchung der Flüssigphasenpyrolyse	2007	2011	Lignosol, BDI AG, ICVT
bioCRACK	Auslegung, Bau, Versuchsbetrieb einer FPP Pilotanlage	2010	2013	BDI AG

Projektname	Thema	Startzeitpunkt	Endzeitpunkt	Kooperationspartner
bioBOOST	Veredelung der Nebenprodukte des bioCRACK-Prozesses	2012	2014	BDI AG, ICVT

Das FFG Projekt LAB4BTL, welches in Kooperation mit der Fa. Lignosol und der Fa. BDI-BioEnergy International AG abgewickelt wurde, hatte die Untersuchung der Flüssigphasenpyrolyse (siehe Kapitel 2.2.1) zur Herstellung von Biotreibstoffen aus Biomasse als Kernthema. In diesem Projekt sollte die kombinierte Umsetzung schwersiedender Kohlenwasserstoffe (VGO) und fester Biomasse zu Biotreibstoffen im Labormaßstab und Technikumsmaßstab (60$kg_{Biomasse}$/d) untersucht werden [15], [29]–[31].

In konsequenter Fortführung und aufbauend auf das erarbeitete Know-How wurde anschließend das Projekt bioCRACK initiiert (siehe Kapitel 2.2.1). Dieses Projekt befasst sich mit der technischen Auslegung, dem Bau sowie dem Versuchsbetrieb einer Flüssigphasenpyrolyse-Pilotanlage (2400$kg_{Biomasse}$/d). Diese Pilotanlage (siehe Abb. 1-3) ist in den Raffineriestandort Schwechat der OMV AG integriert und konnte bis jetzt alle Erwartungen übertreffen.



Abb. 1-3: bioCRACK-Pilotanlage in der Raffinerie der OMV AG in Wien Schwechat.

Aufbauend auf den Ergebnissen und Erkenntnissen der beiden Projekte (LAB4BTL und bioCRACK) wurde im Projekt bioBOOST ein neuartiges BtL Gesamkonzept, das BiomassPyrolysis-Refinery-Konzept (BPR-Konzept), entwickelt und untersucht. Dadurch sollte durch die Veredelung der Nebenprodukte des bioCRACK-Prozesses (der Flüssigphasenpyroylse), das Flüssigphasenpyrolyseöl und die Flüssigphasenpyrolysekohle, zu „Value Added Products“ die Ausbeute an Biotreibstoffen erhöht werden. Damit kann sowohl der ökologische, als auch ökonomische Nutzen der bioCRACK-Technologie erhöht werden. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, bildet die Entwicklung eines Weiterverarbeitungs- bzw. Veredelungsverfahren für das Flüssigphasenpyrolyseöl den Schwerpunkt dieser Dissertation.

1.2 Ziele

Mit dem BtL Gesamkonzept der BiomassPyrolysisRefinery (BPR) sollen ökonomisch und ökologisch vertretbare Biotreibstoffe der zweiten Generation (siehe Kapitel 1.1.1) produziert werden.

Das im ersten Prozessschritt (bei der Flüssigphasenpyrolyse siehe Kapitel 2.2.1) gebildete polare Flüssigphasenpyrolyseöl ist durch seinen hohen Sauerstoff- und Säureanteil nicht direkt als Biotreibstoff einsetzbar. Dieses muss zur Maximierung der Effizienz des Gesamtprozesses in einem weiteren Prozessschritt verarbeitet werden.

Ziel dieser Arbeit war es:

- *diesen Prozessschritt zu entwickeln (siehe 1.2.1)*, d.h. die einzelnen Verfahrensschritte dieses Prozessschrittes festzulegen
- *diesen Prozessschritt zu designen (siehe Kapitel 1.2.2)*, d.h. die einzelnen Verfahrensschritte zu untersuchen und die optimalen Prozessparameter festzulegen
- *diesen Prozessschritt zu modellieren (siehe Kapitel 1.2.3)*, d.h. die einzelnen Verfahrensschritte mit Hilfe von Modellen zu beschreiben.

1.2.1 Entwicklung des Prozesses:

Zu allererst ist zu erwähnen, dass die Weiterverarbeitung von Flüssigphasenpyrolyseöl in der Literatur nicht beschrieben ist. Die meisten in der Literatur zu findenden Arbeiten dokumentieren die Weiterverarbeitung von Fast-Pyrolyseölen, welche sich aber von Flüssigphasenpyrolyseöl weitgehend unterscheiden (siehe Kapitel 2.3). Ziel dieser Arbeit war es, diese Unkenntnis auszuräumen, zu prüfen, ob die in der Literatur beschrieben Verfahren auch auf Flüssigphasenpyrolyseöl anwendbar sind und, wie oben beschrieben, einen neuartigen Prozessschritt zu entwickeln/designen und zu modellieren.

Aufgrund des Projektziels, Flüssigtreibstoff herzustellen und der Ergebnisse der Literaturrecherche wurden von den vier Grundoperationen der Verfahrenstechnik (siehe Abb. 1-4) nur die zwei aussichtsreichsten untersucht.



Abb. 1-4: 4 Grundoperationen der Verfahrenstechnik (Untersuchungen durchgeführt/*Untersuchungen nicht durchgeführt*).

1.2.2 Design des Prozesses

Thermische Grundoperationen:

Aufgrund der Problematik, dass das Flüssigphasenpyrolyseöl einen hohen Anteil an Wasser (ca. 50Gew%) und Säuren (ca. 10Gew%) aufweist, ist die wirtschaftliche Wertigkeit gering. Dadurch sind auch die Transportkosten im Vergleich zum Energieinhalt hoch.

Diese nicht idealen Eigenschaften sollten mit Hilfe einer thermischen Grundoperation, der Destillation, verringert werden. Um Repolymerisationsreaktionen des Flüssigphasenpyrolyseöl zu vermeiden, wurde ein Rotationsdünnschichtverdampfer (siehe Kapitel 2.3.2) (RDV 650 von FISCHER Technology) in Betrieb genommen und modifiziert. Um die optimalen Betriebsbedingungen festzulegen (siehe Kapitel 7), wurde der Einfluss verschiedenster Prozessparameter (Druck, Rührerdrehzahl, Feedaufgabe) untersucht und deren Einflüsse festgelegt.

Chemische Grundoperationen

Da die Herstellung eines den fossilen Treibstoffen äquivalenten Biotreibstoffes allein mit Hilfe der Destillationen nicht erreicht werden konnte, wurde in einem weiteren Verfahrensschritt versucht, das Flüssigphasenpyrolyseöl chemisch zu verändern.

Die in dieser Arbeit untersuchte Technologie der Hydrodeoxygenierung ermöglicht es das polare, säure- und wasserhaltige Flüssigphasenpyrolyseöl in Biotreibsoff umzuwandeln [32]. Diese Technologie ist der schon vielfach eingesetzten Technologie der Hydrodesulfurierung (HDS), welche zur Reduktion von Schwefel in organische Verbindungen eingesetzt wird, sehr ähnlich. Beide Technologien verwenden Wasserstoff, um Heteroatome zu entfernen, und erzeugen dabei H_2O oder H_2S.

Um die wichtigsten Prozessparameter der Hydrodeoxygenierung (wie Temperatur, Wasserstoffdruck, Rührgeschwindigkeit, Katalysatormenge etc.) ausfindig zu machen und ihren Einfluss auf den Prozess festzulegen, wurden verschiedenste Versuchsreihen durchgeführt (siehe Kapitel 8). Dafür wurde zu Beginn der Arbeit der Versuchstand für die Hydrierung von Pyrolysekohle modifiziert und um einen Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor erweitert (siehe Kapitel 3.1.2). Darüber hinaus wurde, um die Versuche schneller durchführbar und kostengünstiger zu machen, ein Minireaktoren-Konzept (siehe Kapitel 3.1.3) entwickelt.

1.2.3 Modellierung des Prozesses

Anhand der durch die experimentelle Untersuchung erhaltenen Ergebnisse sollten Modelle zur Beschreibung dieser Verfahren entwickelt werden. Dafür wurde, um die Vorgänge der Hydrodeoxygenierung zu beschreiben, ein reaktionstechnisches Kinetikmodell entwickelt (siehe Kapitel 5).

1.3 Umfang der Arbeit

In Kapitel 2 soll der Stand der Technik, der theoretische Hintergrund und die Literaturrecherche zusammengefasst dargestellt werden. Zu Beginn werden die verschiedenen Pyrolyseverfahren miteinander verglichen und ihre Vor- und Nachteile diskutiert (Kapitel 2.2). Anschließend wird auf die Weiterverarbeitungsverfahren des in der Pyrolyse entstandenen Pyrolyseöls eingegangen (Kapitel 2.3). Dabei werden einerseits die Grundlagen des in dieser Arbeit untersuchten Rotationsdünnschichtverdampfers beschrieben (siehe Kapitel 2.3.2). Andererseits werden auch die Grundlagen, Ergebnisse und den Stand der Technik der chemischen Veränderungsmöglichkeiten eingebunden. Den Hauptteil dieses Kapitel bildet die Hydrodeoxygenierung (Kapitel 2.3.3.1).

Das Kapitel 3, Basic Engineering, soll einen Überblick über das verwendete experimentelle Equipment geben. Der Aufbau und die Modifikation des Rotationsdünnschichtverdampfers werden in Kapitel 3.1.1 und des Hydrodeoxygenierungsversuchsstandes in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Darüber hinaus wurde für die schnellere Untersuchung des Prozesses ein Minireaktor-Konzept entwickelt und gebaut, welches in Kapitel 3.1.3 dargestellt ist.

Kapitel 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Analysengeräte.

Die Theorie über die Modellierung ist in Kapitel 5 beschrieben. Dabei sind die notwendigen Grundlagen aus der Reaktionstechnik zusammengefasst.

In Kapitel 6 werden die verwendeten Materialen (Pyrolyseöl, Modellkomponenten, Katalysatoren) beschrieben.

Das Herzstück der Arbeit bilden Kapitel 7 bis 11, in welchen die Parameterstudien dargestellt und diskutiert werden. Im Kapitel 7 sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Rotationsdünnschichtverdampfer von FISCHER Technology zu finden. Die Untersuchung der HDO mit verschiedenen Modellkomponenten ist in Kapitel 9 dargestellt. Aufbauend darauf werden die HDO Versuche des mit dem RDV 650 hergestellten Bodenproduktes (entwässertes Pyrolyseöl) in Kapitel 10 diskutiert. Die Parameterstudien des nicht entwässerten Pyrolyseöls, welche in die Basis-Studie, die Kinetik-Studie und die Stufen-Studie unterteilt sind, sind in Kapitel 11 zu finden.

In Kapitel 12 ist das erarbeitet Gesamtprozessschema, bestehend aus der bioCRACK-Anlage und dem in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess, dargestellt.

Im Anschluss werden im Kapitel 13, der Diskussion und Zusammenfassung, die Erkenntnisse zusammengefasst dargestellt, miteinander verglichen und ein Resümee gezogen.

2 Theoretischer Hintergrund/Stand der Technik

Dieses Kapitel bildet den theoretischen Hintergrund der Arbeit und beschreibt den Stand der Technik. Es werden sowohl die wichtigsten Pyrolyseverfahren kurz erklärt und ihre Unterschiede aufgezeigt, als auch die in der Literatur verwendeten Weiterverarbeitungsverfahren des Pyrolyseöls beschrieben.

2.1 Pyrolyse

Prinzipiell können nach Balat et al. [33] die Prozesse, um aus Biomasse Energie zu gewinnen, in zwei Hauptkategorien eingeteilt werden:

- Thermochemische Prozesse, z.B. Verbrennung
- Biologische Prozesse, z.B. Vergärung

In Abbildung Abb. 2-1 sind die thermochemischen Prozesse überblicksmäßig dargestellt.

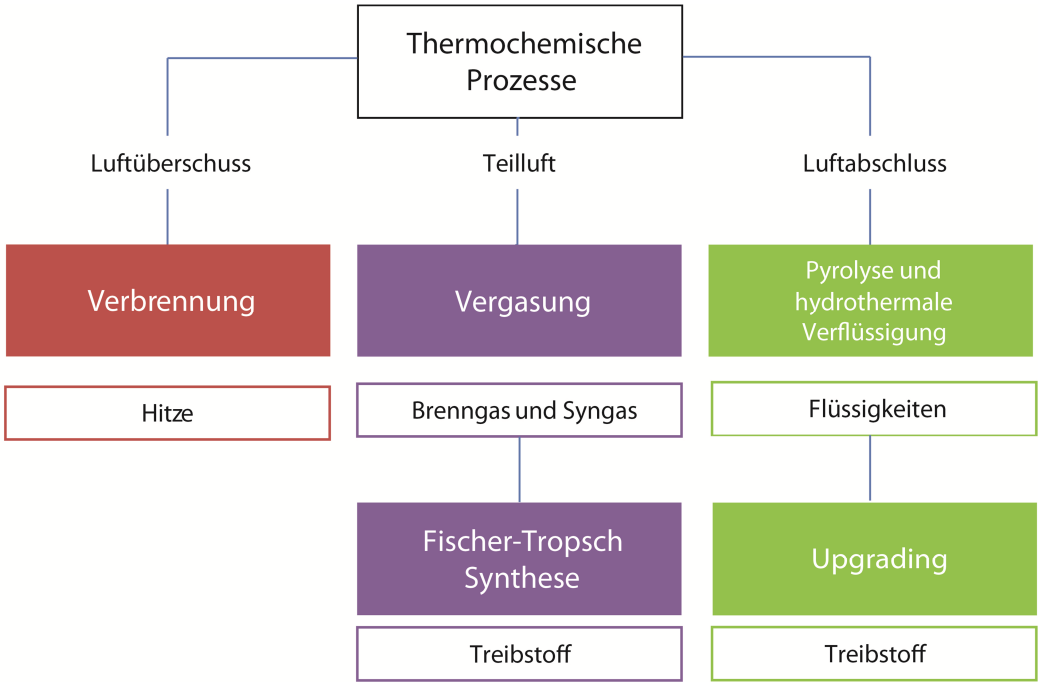


Abb. 2-1: Thermochemische Prozesse um aus Biomasse Energie zu gewinnen [33].

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit die Entwicklung, das Design und die Modellierung eines Prozessschrittes für die Weiterverarbeitung von Flüssigphasenpyrolyseöl ist, wird in weiterer Folge nur auf die Pyrolyse näher eingegangen.

2.2 Pyrolyseverfahren

Dieser Kapitelabschnitt soll den Einstieg in das Thema Pyrolyseöl-Weiterverarbeitung vereinfachen und die wichtigsten Pyrolyseverfahren kurz zusammenfassend darstellen.

Nach Ignatowitz [34] ist Pyrolyse, welche auch Verschwelung oder Entgasung genannt wird, die thermische Zersetzung organischer Abfallstoffe unter Luftabschluss. Dadurch kann bei der Pyrolyse von Holz oder Zellstoff das Volumen des Rohstoffes verringert und gleichzeitig seine Energiedichte erhöht werden [15]. Im Allgemeinen entstehen bei der Pyrolyse von Biomasse drei Produkte:

- das Pyrolyseöl,
- die Pyrolysekohle und
- das Pyrolysegas.

Die Pyrolyse und die daraus entstehenden Produkte sind maßgeblich abhängig von drei Einflussfaktoren:

- der eingesetzen *Biomasse*,
- dem verwendeten *Reaktortyp* und
- den *Prozessparametern*.

Die verwendete *Biomasse* hat einen großen Einfluss auf die Ausbeute und die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte [35]. Das in dieser Arbeit untersuchte Flüssigphasenpyrolyseöl ist ein Nebenprodukt der bioCRACK-Anlage (siehe Kapitel 1.1.3), wobei Fichtenholz als Einsatzstoff verwendet wurde. Diese Ressource ist in Mitteleuropa regional verfügbar und eine schnell wachsende Weichholzart.

Die wichtigsten Vor- und Nachteile der verschiedenen *Reaktortypen* sind in der Tab. 2-1 zusammengefasst.

Tab. 2-1: Vor- und Nachteile der verschiedenen Reaktortypen [36]–[38].

	Vorteile	Nachteile
Ablative Reaktoren	Kein Trägergas notwendig	Große Heizverluste
Wirbelschichtreaktoren	Können bei hohen Temperaturen betrieben werden und haben deswegen auch hohe Verflüssigungsraten	Hoher Asche- und Kohlepartikelanteil im Pyrolyseöl Prozessführung sehr anspruchsvoll Partikelgröße beschränkt auf 6 mm
Reaktoren unter Vakuum	Verweilzeit der Biomasse sehr klein	Kontinuierlicher Betrieb sehr aufwendig

Die wichtigsten Pyrolysemodelle und deren *Prozessparameter* (Temperaturbereich und die charakteristischen Verweilzeiten) wurden von Bulushev et al [39] und Bridgwater et al [40] zusammengefasst und können Tabelle Tab. 2-2 entnommen werden.

Tab. 2-2: Pyrolysemodelle nach Bridgwater et al. und Bulushev et al. [40], [41].

Typ	Temperatur [°C]	Verweilzeit	Ausbeute [Gew%]		
			Pyrolyseöl	Kohle	Gas
Slow	~400	Sehr lange - Tage	30 (Wasseranteil 70Gew%]	35	35
Intermediate	~500	Moderat (10-30s)	50 (Wasseranteil 50Gew%]	25	25
Fast	~500	Kurz (<2s)	75 (Wasseranteil 25Gew%]	12	13
Vergasung	~750-900	-	5	10	85
Torrefaction (slow)	~290	Lange ~ 10-60 min	0 (mit Kondensation 5)	80	20

Das in der Literatur am meisten untersuchte Pyrolysemodell ist die Fast-Pyrolyse. Es zeichnet sich durch die höchste Ausbeute an flüssigen Produkten (Pyrolyseöl) mit geringerem Wasseranteil und dem niedrigen Pyrolysekohleanteil aus.

Wie bereits in Kapitel 1.1.3 erwähnt, beschäftigen sich das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) und die BDI-BioEnergy International AG schon seit 2006 intensiv mit der Flüssigphasenpyroylse.

Diese Form der Pyrolyse unterscheidet sich wesentlich von den hier erwähnten Modellen und bietet einige wesentliche Vorteile, die in nachfolgendem Kapitel 2.2.1 weiter erklärt werden.

2.2.1 Flüssigphasenpyrolyse

Die in der bioCRACK-Anlage verwendete Technologie der Flüssigphasenpyrolyse wird in diesem Kapitel beschrieben, ohne jedoch auf die genaue Prozessführung einzugehen.

Die Flüssigphasenpyrolyse wird in einem gerührten, mit Wärmeträgeröl gefüllten Batch Reaktor bei Atmosphärendruck und bis zu 400°C durchgeführt. Dieser Reaktor wird von außen beheizt und das flüssige Wärmeträgeröl dient zur Verbesserung des Wärmetransportes. In der bioCRACK-Pilotanlage wird Vakuumgasöl (VGO), welches ein Schwerölstrom der Treibstoffherstellung ist, direkt aus dem Raffinerieprozess ausgeschleust und als Wärmeträgeröl verwendet.

In weiterer Folge wird dem vorgeheizten Batch-Reaktor chargenweise Biomasse zugeführt. Die so entstehenden Pyrolysedämpfe werden über ein gekühltes Rohr kondensiert und gesammelt. Darüber hinaus wird auch das verwendete Wärmeträgermedium gecrackt und ins Produktöl geschleppt. In Abb. 2-2 ist die Flüssigphasenpyrolyse schematisch dargestellt. Die eingesetzte Biomasse wird in vier Produkte, die nachfolgend aufgelistet und beschrieben sind, umgesetzt:

- Pyrolysegas,
- Pyrolysekohle und
- „zwei Pyrolyseöle“, die in das polare und unpolare Flüssigphasenpyrolyseöl zerfallen.

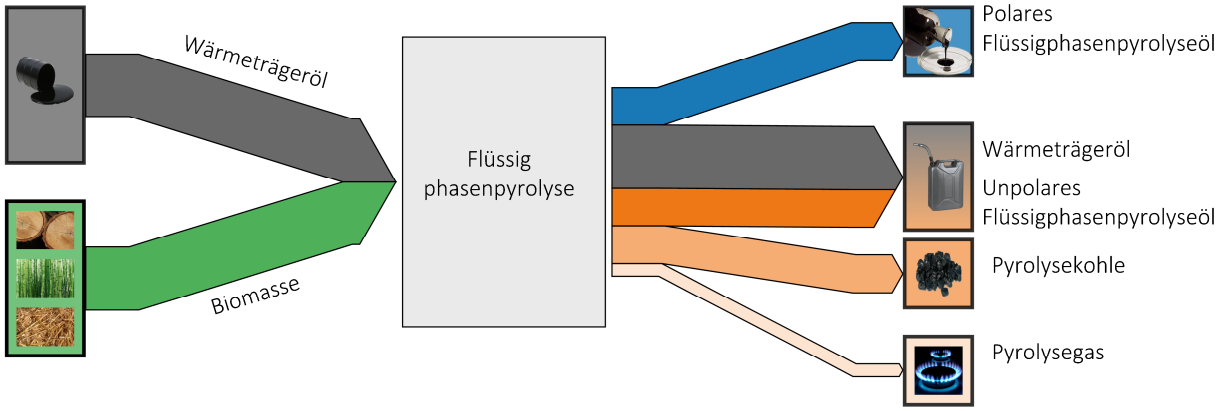


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Flüssigphasenpyrolyse.

Das Pyrolysegas, das ist der nicht mehr bei Raumtemperatur kondensierbare Anteil der entstehenden Pyrolysedämpfe, kann direkt als Brennstoff genutzt werden und benötigt deshalb keine weitere Aufbereitung.

Die entstehende Pyrolysekohle muss aus dem Prozess ausgeschleust werden. Das auf der Pyrolysekohle anhaftende Wärmeträgeröl muss in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit im Prozess verbleiben, d.h. abgetrennt werden. Dafür wird die Pyrolysekohle mechanisch aufkonzentriert und in einem Dekanter soviel Wärmeträgeröl als möglich abgeschieden. Die so entstehende feuchte Pyrolysekohle wird anschließend gesammelt (1000kg Bigbags). In Tab. 2-3 sind einige Stoffdaten zu finden. Die einzelnen Verfahrensschritte zur Weiterverarbeitung der Pryrolysekohle, zur Gesamteffizienzsteigerung der bioCRACK-Technologie, sind in der Dissertation und der Publikation von Feiner zu finden [42], [43].

Tab. 2-3: Elementarzusammensetzungsbereich von Pyrolysekohle [42].

Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]
70-80	4,5-5,4	14-25	0,1-0,3

Das unpolare Flüssigphasenpyrolyseöl (BCO) besteht hauptsächlich aus geschlepptem Wärmeträgeröl, welches größtenteils in den Prozess rückgeführt werden kann. Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass dieses BCO je nach Prozessparameter 5–30Gew% biogenen Kohlenstoff enthält und direkt in einer herkömmlichen Raffiniere zu Biotreibstoff weiterverarbeitbar ist.

Das polare Flüssigphasenpyrolyseöl (zur besseren Lesbarkeit ab jetzt nur mehr als Flüssigphasenpyrolyseöl betitelt) ist nicht direkt als Biotreibstoff nutzbar und muss zur Gesamteffizienzsteigerung der bioCRACK-Technologie auch in Biotreibstoffe umgewandelt werden.

Das Flüssigphasenpyrolyseöl unterscheidet sich maßgeblich von „herkömmlichen" Fast-Pyrolyseölen (siehe Tab. 2-4). Darüber hinaus gelangen bei der Flüssigphasenpyrolyse keine Pyrolysekohlepartikel in die flüssigen Produkte, und somit haben diese einen wesentlich geringeren Anteil an anorganischen Elementen als Fast-Pyrolyseölen [15]. Diese anorganischen Bestandteile verringern die Lagerstabilität und erhöhen die Polymerisationsanfälligkeit.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der Unterschiede der Pyrolyseöle die in der Literatur beschriebenen Konzepte zur Umwandlung von Fast-Pyrolyseölen nicht direkt auf Flüssigphasenpyrolyseöl angewendet werden können.

Tab. 2-4: Vergleich von Fast- und Flüssigphasenpyrolyseöl [44].

	Fast-Pyrolyseöl	Flüssigphasenpyrolyseöl
Wassergehalt [Gew%]	30	50
Heizwert [MJ/kg]	15	8,7
Dichte [kg/m^3]	1200	1070
Viskosität [mPa s]	40 bei 40°C	10 bei 20°C
	Elementare Zusammensetzung auf trockner Basis	
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	51,1	47,4
Wasserstoffgehalt [Gew%]	7,3	7,9
Sauerstoffgehalt [Gew%]	41,6	44,1
Stickstoffgehalt [Gew%]	<1	<1

In Abb. 2-3 soll dargestellt werden, welche Mengen an Pyrolyseöl durch den bioCRACK-Prozess produziert werden. Diese Abbildung zeigt die Bilanz des bioCRACK-Prozesses mit Fokus auf die Biomasse und das Flüssigphasenpyrolyseöl.

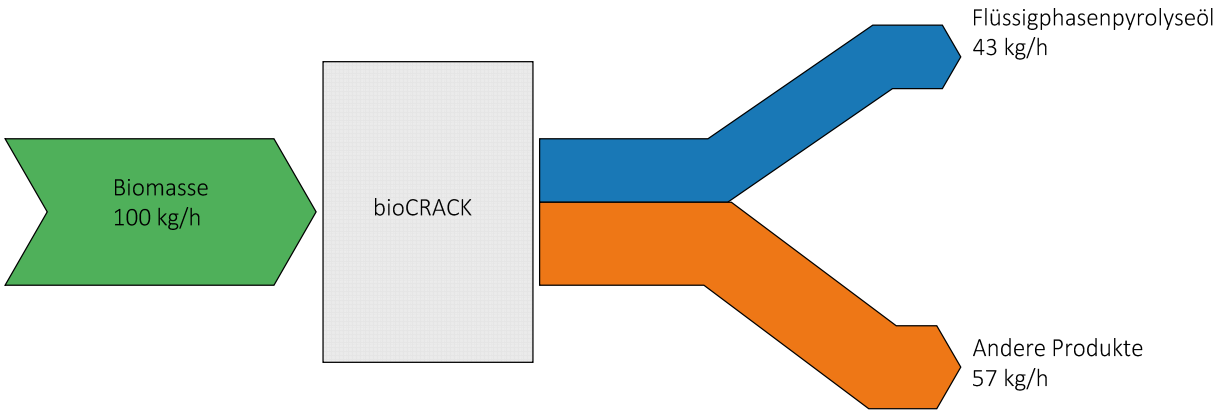


Abb. 2-3: bioCRACK Massenbilanz bei 350°C mit Fokus auf das Flüssigphasenpyrolyseöl.

Die prozentuelle Aufteilung des organischen Kohlenstoffs (siehe Kapitel 4.1.8.3) der Biomasse auf die Produkte der Flüssigphasenpyrolyse ist in Abb. 2-4 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass etwa 20Gew% des eingesetzten Kohlenstoffes aus der Biomasse in das Flüssigphasenpyrolyseöl transferiert werden. Darüber hinaus ist anzumerken, dass es keinen Transfer von nicht biogenem Kohlenstoff in das Flüssigphasenpyrolyseöl gibt.

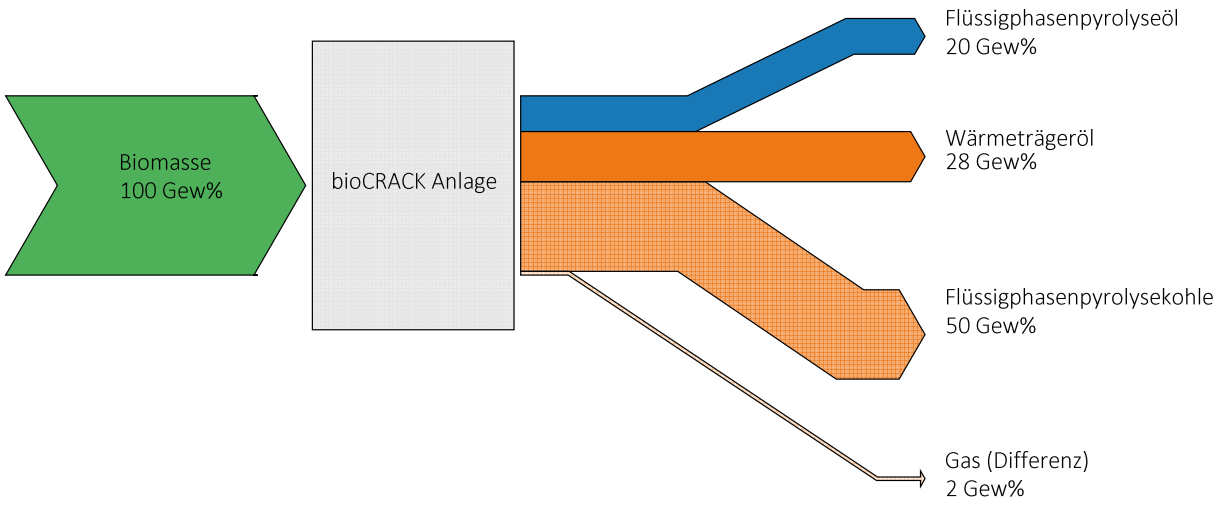


Abb. 2-4: bioCRACK Bilanz des organischen Kohlenstoffes (^{14}C) bei 350°C.

Der hohe Massenstrom (43kg/h) und der hohe biogene Anteil (20Gew%) unterstreichen die Wichtigkeit diesen „Nebenproduktstrom“ in einen Biotreibstoff zu veredeln, welches die Aufgabenstellung dieser Arbeit darstellt.

2.3 Weiterverarbeitung des Pyrolyseöls – Allgemein

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Erkenntnisse der Literaturrecherche zusammengefasst dargestellt. Die beschriebenen Weiterverarbeitungsverfahren befassen sich ausschließlich mit Fast-Pyrolyseöl, da die Weiterverarbeitung von Flüssigphasenpyrolyseöl bis jetzt keinen Eingang in die Literatur fand. Trotz der eingeschränkten Übertragbarkeit auf Flüssigphasenpyrolyseöl soll dieses Kapitel einen guten Überblick über die verschiedenen Weiterverarbeitungsverfahren geben.

Pyrolyseöle sind normalerweise dunkelbraune Flüssigkeiten mit einem typisch rauchigen (Kreosot-) Geruch. Sie sind Mischungen aus Molekülen mit unterschiedlicher Größe und bestehen aus mehr als 300 Komponenten, welche aus Depolymerisations- und Zersplitterungsreaktionen der 3 Hauptbestandteile von Biomasse (Zellulose, Hemizellulose und Lignin) entstanden sind (siehe Abb. 2-5). In Tab. 2-5 sind die Anteile von Zellulose, Hemizellulose, Lignin und Extraktstoffen bzw. Asche in verschiedenen Biomassen dargestellt.

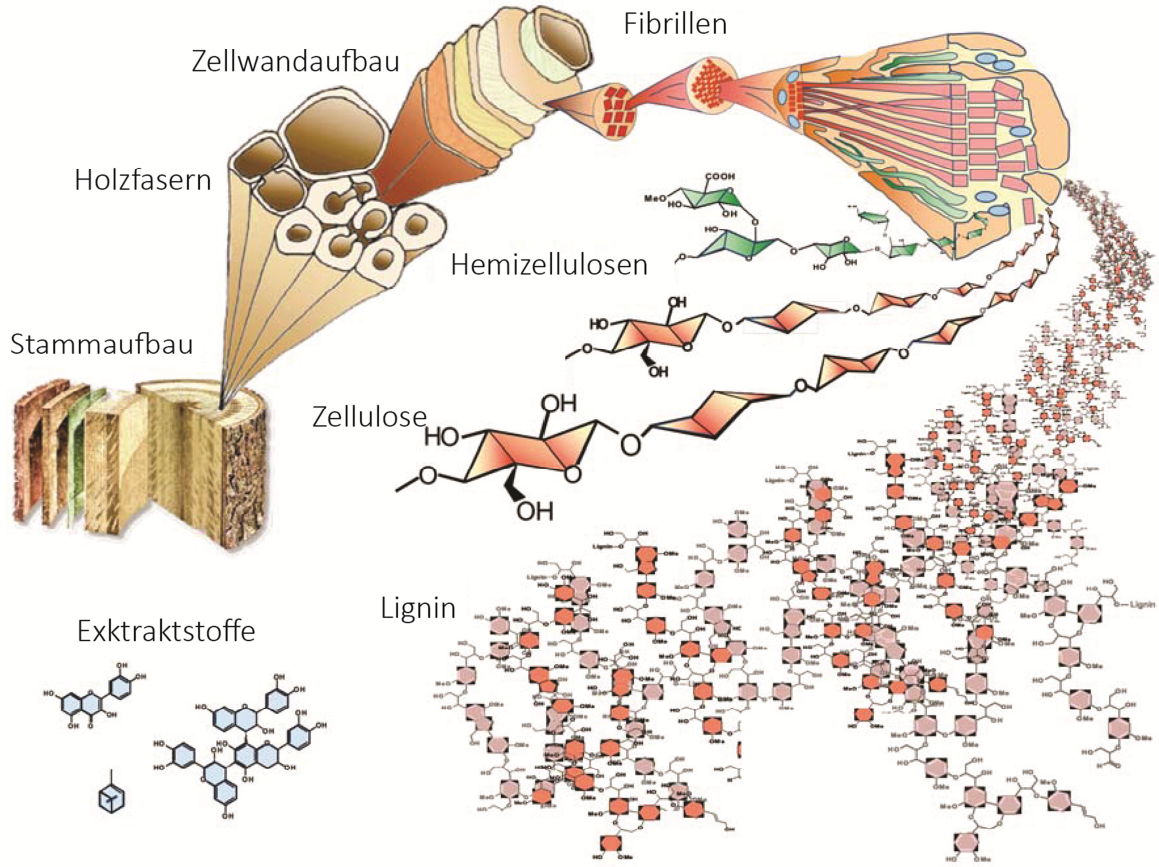


Abb. 2-5: Struktureller Aufbau von Holz [45].

Tab. 2-5: Anteile von Zellulose, Hemizellulose, Lignin und Extraktstoffen/Asche in verschiedenen Biomassen [45].

	Zellulose [Gew%]	Hemizellulose [Gew%]	Lignin [Gew%]	Extraktstoffen/Asche [Gew%]
Laubholz	40-42	30-35	20-22	2-3
Nadelholz	40-43	21-23	27-28	3-5
Einjährige Pflanzen	38-42	25-30	15-21	5-10

Des Weiteren zählen unter anderem organische Säuren, Alkohole, Aldehyde, Ester, Ketone, Furane, phenolische Komponenten und Anhydrozucker zu den Bestandteilen von Pyrolyseölen [46]–[48]. Darüber hinaus sind die Eigenschaften und Zusammensetzung sehr abhängig von der eingesetzten Biomasse und der Pyrolyse (siehe Kapitel 2.2) [49]. Diese Pyrolyseöle werden je nach Forschungsgruppe unterschiedlich benannt und sind in der Literatur unter folgenden Namen zu finden [48]:

- Biomasse Pyrolyseöl (Biomass Pyrolysis Oil)
- Bio Öl (Bio Oil)
- Pyrolyseöl (Pyrolysis Oil)
- Bio Crude

In Tab. 2-6 ist der Unterschied zwischen Fast-Pyrolyseöl, Flüssigphasenpyrolyseöl und Rohöl dargestellt. Diese Tabelle zeigt, dass in den flüssigen Pyrolyseprodukten der Wasser- und Sauerstoffgehalt gesenkt, sowie der Kohlenstoffanteil erhöht werden muss, um eine bessere Nutzbarkeit zu ermöglichen [50]. Der pH-Wert der Pyrolyseöle ist aufgrund des Gehaltes an organischen Säuren niedrig [51]. Dieser hohe Säureanteil führt zu schwierigen Lagerungs-, Transport- und Weiterverarbeitungsbedingungen [18]. Darüber hinaus enthält das Pyrolyseöl eine Vielzahl an reaktiven Komponenten, die zusätzlich zur Instabilität beitragen. Einer der größten Unterschiede zu Rohöl liegt in der Polarität. Die beiden in Tab. 2-6 beschriebenen Pyrolyseöle sind aufgrund des hohen Wasser-, Säure-, Keton-, Alkohol- und Aldehydgehalts polar und dadurch nicht mit dem apolaren Rohöl bzw. konventionellen Treibstoffen mischbar.

Tab. 2-6: Vergleich Fast-Pyrolyseöl, Flüssigphasenpyrolyseöl und Rohöl [18], [48].

	Fast-Pyrolyseöl	Flüssigphasenpyrolyseöl	Rohöl
Wassergehalt [Gew%]	15-30	50	0,1
pH-Wert	2,8-3,8	2,4	-
Heizwert [MJ/kg]	16-19	8,7	44
Dichte [kg/m^3]	1050-1250	1070	860
Viskosität [mPa s]	40-100 bei 50°C	10 bei 20°C	180 bei 50°C
Polarität	polar	polar	apolar
		Elementare Zusammensetzung	
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	55-65	26	83-86
Wasserstoffgehalt [Gew%]	5-7	9	11-14
Sauerstoffgehalt [Gew%]	28-40	65	<1
Stickstoffgehalt [Gew%]	<1	<1	<1

Zusammenfassend kann man sagen, dass Pyrolyseöle aufgrund obenstehender Eigenschaften nicht direkt als Kraftstoff verwendet werden können und die direkte anderswertige Verwendung sehr eingeschränkt ist [48], [49]. Derzeit gilt die Herstellung von Flüssigrauch als einzige wichtige industrielle Anwendung von Pyrolyseölen [52]. Nachfolgend sind die Hauptprobleme von Pyrolyseölen nochmal gesammelt aufgelistet. [18], [47], [49], [53]–[55]

- Thermische Instabilität
- Hoher Verkokungsgrad
- Schlechter Heizwert
- Geringe Verdampfbarkeit
- Wassergehalt
- Hohe Viskosität
- Hohe Korrositivität
- Unmischbarkeit mit fossilen Treibstoffen

Die Pyrolyse kann somit „nur“ als Vorbehandlungsschritt zur Energieverdichtung von Biomasse in einer Bio-Raffinerie eingesetzt werden.

Nichts desto trotz hat das entstehende Pyrolyseöl unter anderem folgende Vorteile [56]:

- Pyrolyseöl ist der billigste Biotreibstoff und hat eine positive CO_2 Bilanz.
- Pyrolyseöl kann sowohl in kleinen als auch in großen bestehenden Kraftwerken (Co-firing) eingesetzt werden.
- Pyrolyseöl ist flüssig und hat eine höhere Energiedichte als Biomasse d.h. es kann leichter und kostengünstiger transportiert werden.

In Abb. 2-6 sind Anwendungsbereiche von Pyrolyseprodukten nach Bridgwater [41] dargestellt.

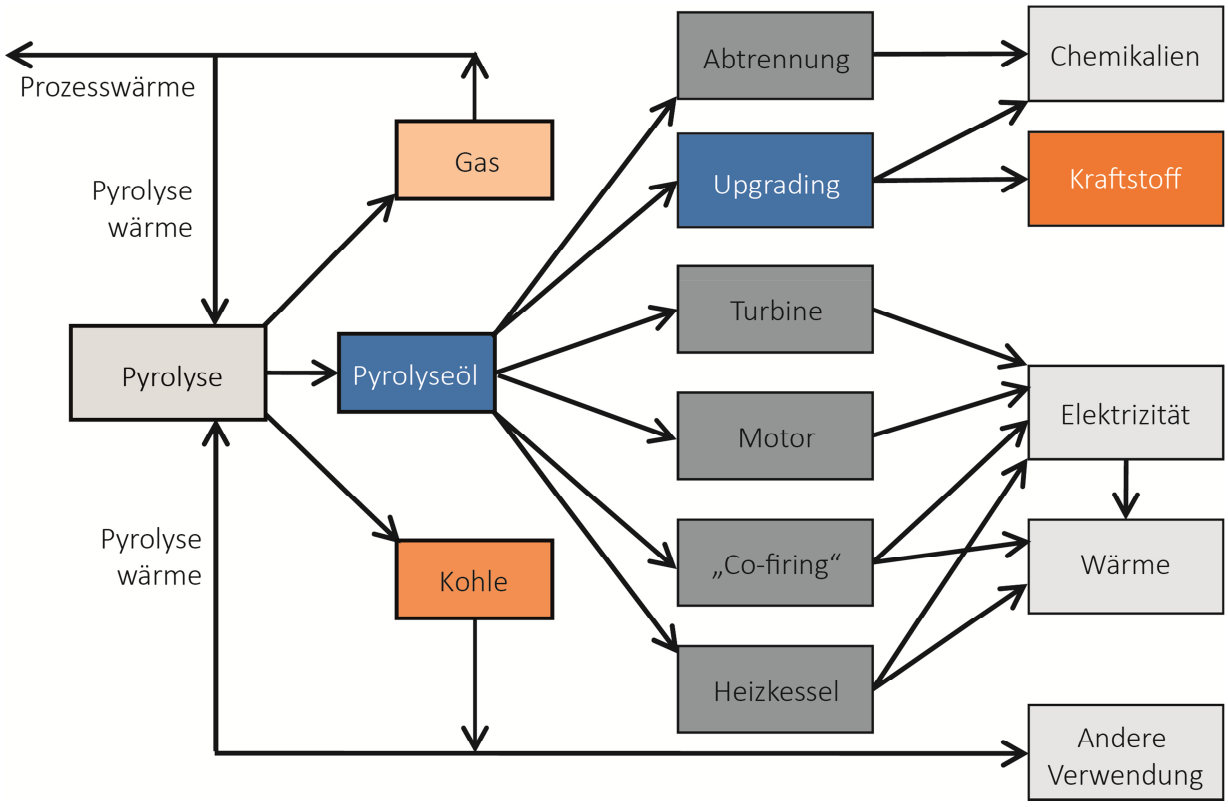


Abb. 2-6: Anwendungsbereiche von Pyrolyseprodukten nach Bridgwater [41].

Um das Ziel dieser Arbeit, Pyrolyseöle als Biokraftstoff einsetzten zu können, zu erreichen, müssen diese Pyrolyseöle weiterverarbeitet bzw. „upgegradet“ werden [54], [57]. Die drei in der Literatur als am aussichtsreichsten geltenden Technologien sind nachfolgend aufgelistet [18], [33], [46], [58]–[60]:

- Hydrodeoxygenierung (siehe Kapitel 2.3.3.1)
- Katalytisches Cracken (siehe Kapitel 2.3.3.3)
- Vergasung

2.3.1 Mechanische Grundoperationen

Die sogenannten physikalischen Upgradingmethoden/verfahren (mit Hilfe der mechanischen Verfahrenstechnik) des Fast-Pyrolyseöls sollen in nachfolgendem Kapitel zusammengefasst dargestellt werden.

Nach Bridgwater [41] und Zhang et al. [48] sind die wichtigsten physikalischen Upgrading Verfahren:

2.3.1.1 Filtration

Die Filtration von kleinen Partikeln (=> 5µm) aus Fast-Pyrolyseölen ist aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften nur mit einem hohen Druckverlust und selbstreinigenden Filtern möglich. Um dieses Problem zu umgehen, wird oftmals direkt anschließend an die Pyrolyse ein Heißgasfilter eingesetzt. Dadurch kann der Aschegehalt in den Pyrolyseölen auf unter 0,01Gew% und der Gehalt an alkalischen Elementen auf unter 10ppm gesenkt werden. Im Gegensatz zur Abtrennung von kleinen Partikeln mit einem Zyklon kann deswegen ein Pyrolyseöl mit hoher Qualität, d.h. mit geringerem mittleren Molekulargewicht, niedriger Viskosität und Aschegehalt erzeugt werden. Durch diese Heißgasfiltration wird aber auch die Ölausbeute um ca. 20% reduziert, welches einen Nachteil dieser Technologie darstellt. [41]

2.3.1.2 Lösungsmittelzugabe

Um Pyrolyseöle zu homogenisieren und die Viskosität zu senken, werden bereits seit einigen Jahren polare Lösungsmittel diesen zugesetzt. Diese Lösungsmittelzugabe hat darüber hinaus auch noch einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität und Lagerfähigkeit der Pyrolyseöle. In einer Studie von Diebold und Czernik [61] konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Methanol (10Gew.% bezogen auf das Pyrolyseöl) die Alterungsgeschwindigkeit auf 1/20 reduziert werden konnte.

2.3.1.3 Emulsionsbildung

Pyrolyseöle sind mit fossilen Treibstoffen nicht mischbar (siehe Kapitel 2.3), können aber durch die Zugabe von oberflächenaktiven Komponenten mit diesen emulgiert werden [41]. Dadurch wird ohne chemische Umwandlung der Substanzen ein Biotreibstoff hergestellt [48]. Am CANMET Materials Technology Laboratory wurde bereits ein Prozess entwickelt und patentiert, welcher stabile Mikroemulsionen aus 5-30Gew% Pyrolyseöl und Diesel herstellen

kann [62]. Unter anderem beschäftigte sich die Universität von Florenz mit der Herstellung solcher Mikroemulsionen von 5-95Gew% Pyrolyseöl und Diesel. Diese Mikroemulsionen sollten dann als Biotreibstoff im Transportsektor oder als Kraftstoff für die Stromerzeugung in herkömmlichen Motoren eingesetzt werden können [63].

Nachteile dieses physikalischen Weiterverarbeitungsverfahrens sind die hohe Korrosivität der Mikroemulsion, des erzeugten Biotreibstoffes, die hohen Kosten für die oberflächenaktiven Substanzen und der hohe Energieaufwand für die Emulsifikation.

2.3.2 Thermische Grundoperationen

In diesem Kapitel werden die thermischen Grundoperationen zusammengefasst dargestellt. Es sollen die theoretischen Grundlagen des zur Entwässerung des Pyrolyseöls eingesetzten Dünnschichtverdampfers beschrieben werden. Dieser Entwässerungsschritt von Pyrolyseöl wurde in dieser Form in der Literatur noch nie dokumentiert, und somit sind auch die allgemeinen Grundlagen zu beschreiben. Das Kapitel wurde in der Konstruktionsübung von Redlinger-Pohn [64]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, erarbeitet.*

2.3.2.1 Extraktion

Pyrolyseöle enthalten über 300 verschiedene Komponenten mit unterschiedlicher wirtschaftlicher Bedeutung. Mittels Extraktion können bereits verschiedenste Komponenten aus dem Pyrolyseöl gewonnen werden. Zum Beispiel werden Phenole für die Harz herstellende Industrie, flüchtige organische Säuren und einige Additive für die pharmazeutische, faserherstellende und Düngemittel-Industrie extrahiert [48]. Das derzeitige Hauptprodukt aus Pyrolyseöl ist die Herstellung von Lebensmittelaromen (Flüssigrauch) [52].

Um die Kommerzialisierung der Produktion von Spezial Chemikalien aus Pyrolyseölen vorantreiben zu können, müssen die Extraktions- und Raffinierungsverfahren verbessert und kostengünstiger werden.

2.3.2.2 Entwässerung des Pyrolyseöls

Das Pyrolyseöl besteht neben verschiedensten hochmolekularen Kohlenwasserstoffen auch aus kürzeren organischen Säuren und Wasser (siehe Kapitel 2.3). Um den Anteil dieser leicht flüchtigen Bestandteile zu senken, wurden verschiedenste thermische Trennverfahren, Prettner [65], auf ihre Tauglichkeit zur Abtrennung untersucht.

Neben einem extraktiven Verfahren, welches die Aufgabe nicht erfüllen konnte, wurden Trennversuche mit atmosphärischer Destillation, azeotroper Destillation und Destillation im Rotationsdünnschichtverdampfer durchgeführt. In allen drei Fällen konnten die Anforderungen einer guten Abtrennung des Wassers bei einem geringen Kohlenstoffverlust erfüllt werden. Für die Destillation im Rotationsdünnschichtverdampfer konnte gezeigt werden, dass die Trennung unabhängig vom eingesetzten Pyrolyseöl immer ein optimales Ergebnis liefert.

2.3.2.3 Rotationsdünnschichtverdampfer

Rotationsdünnschichtverdampfer (auch nur Dünnschichtverdampfer genannt) basieren auf dem Prinzip von Fallfilmverdampfern [66]. Der aufgegebene Feed fließt von der Schwerkraft getrieben an einer beheizten Fläche nach unten. Dabei werden leichter flüchtige Anteile verdampft und als Brüden am Kopf abgezogen (siehe Abb. 2-7).

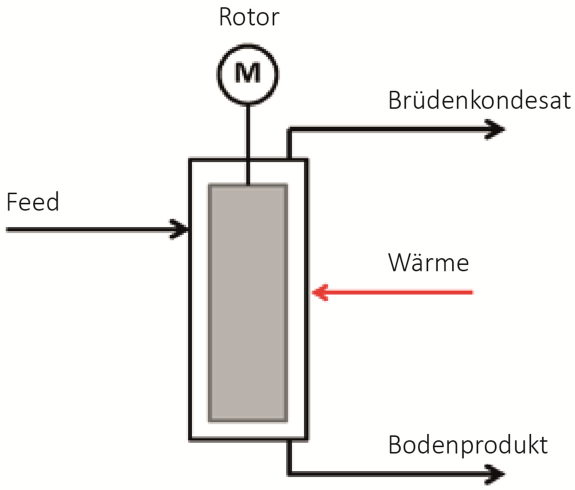


Abb. 2-7: Thermische Trennung mit einem Rotationsdünnschichtverdampfers.

Die Vorteile von Fallfilmverdampfern sind geringe Verweilzeiten und eine hohe Wärmeaustauschoberfläche. Eine gleichmäßige Benetzung der beheizten Oberfläche ist für eine bestmögliche Trennung erforderlich. Optimal einsetzbar sind diese Fallfilmverdampfer für Flüssigkeiten, die eine geringe Viskosität, ein gutes Fließverhalten und eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen. Um auch andere Flüssigkeiten mit ungünstigen Fluideigenschaften (hoher Viskosität, schlechtem Fließverhalten, hoher Oberflächenspannung) sowie auch feststoffbeladene Suspensionen nach ähnlichen Prinzipien trocknen zu können, wurden bei Rotationsdünnschichtverdampfer Rotoren eingebaut. Diese sorgen trotz ungünstiger Fluideigenschaften für eine gleichmäßige Oberflächenbenetzung [67].

2.3.2.4 Allgemeine Bauform

Im Allgemeinen besteht ein Rotationsdünnschichtverdampfer aus einem Doppelmantelzylinder und einem koaxial angeordneten Rotor (siehe Abb. 2-8). Über den Doppelmantelzylinder wird mit einem geeigneten Heizmedium die benötigte Energie zur Verfügung gestellt. Bei Flüssigkeitsbeheizung, insbesondere bei Thermoölen, werden Leitspiralen im Doppelmantel

installiert, um die Heizflüssigkeit in eine definierte Flussrichtung zu bringen und damit eine optimale Wärmeübertragung auf der Heizseite zu gewährleisten.

Der Rotor sorgt für die gleichmäßige Benetzung der Manteloberfläche. Am Zulauf kann zusätzlich ein Verteilerring angebracht werden. Dieser verhindert, dass der Feed eingespritzt wird und als Tröpfchen von den Brüden mitgerissen werden kann. Flüssigkeitstropfen, welche mit den Brüden mitgerissen werden, können auch noch über einen Abscheider aus dem Gasstrom entfernt werden.

Über den Brüdenkopfdeckel wird der Antrieb für den Rotor geführt. Der Rotor ist oben und unten gelagert. Bei Pilotanlagen kann die untere Lagerung auch entfallen. Der Antrieb des Rotors kann direkt oder über ein Getriebe erfolgen. Bei Direktantrieb wird der Rotor über eine elastische Kupplung angeschlossen.

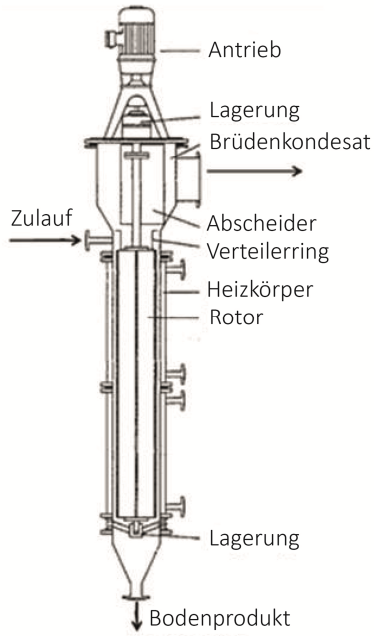
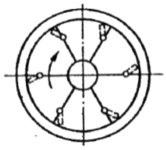


Abb. 2-8: Aufbau eines Dünnschichtverdampfers [66].

Die in Rotationsdünnschichtverdampfern eingesetzten Rotoren lassen sich in 2 Bautypen unterscheiden, Rotoren mit starren Wischern und Rotoren mit beweglichen Wischern (siehe Tab. 2-7.

Tab. 2-7: Rotorformen für Rotationsdünnschichtverdampfer [67].

Rotorsystem	Rotorform	Spaltbreite [mm]	Umfangsgeschw. [m/s]
Rotor mit starren Wischern		0,5–3	10 bis 15
Rotor mit beweglichen Wischern		0,5	10 bis 15 (pendelnde Wischer) 3 bis 5 (gleitende Wischer

Bei Rotoren mit starren Wischern bleibt der Spalt zwischen dem Rotor und dem Mantel konstant. Bei Filmdicken, die kleiner als die Spaltweite sind, verhält sich der Rotationsdünnschichtverdampfer wie ein Fallfilmverdampfer. Erst bei genügend großer Aufgabemenge können die Rotoren Einfluss auf die Filmströmung nehmen.

Rotoren mit beweglichen Wischern können in pendelnde Wischer und gleitende Wischer unterteilt werden. Bei pendelnden Wischern werden diese bei Betrieb durch Zentrifugalkraft an die Mantelwand geführt und können bei Bedarf zurück weichen. Dadurch werden diese Rotoren gerne zur Eindampfung von rieselfähigem Produkt verwendet. Gleitende Wischer sind über Gelenke oder Federn am Rotor befestigt und werden bis zum Mantel geführt, über den sie bei Betrieb streichen. Dadurch können im Betrieb entstandene Verkrustungen und Ablagerungen entfernt werden. Zusätzlich kann bereits bei geringen Aufgabemengen die Flüssigkeit als dünner Film an der Manteloberfläche verstrichen werden.

2.3.2.5 Betriebsverhalten

Durch die Rotoren wird die axiale Strömung der Flüssigkeit durch eine Bewegungskomponente in die Umfangsrichtung überlagert. In Abb. 2-9 (A) wird das Strömungsbild in einem Rotationsdünnschichtverdampfer qualitativ dargestellt. Die Nummerierungen bezeichnen dabei: 1 Rotor, 2 Wischer, 3 Mantel, 4 Flüssigkeitsfilm, a Bugwelle, b Beruhigungszone und c turbulente Zone.

Bei Rotoren mit gleitenden Wischern stellt sich ein charakteristisches Strömungsbild mit drei unterschiedlichen Zonen ein (siehe Abb. 2-9 B). Vor dem Wischer wird eine Bugwelle (Zone a) aufgebaut und so der Flüssigkeitsfilm erneuert. Hinter dem Wischer folgt eine turbulente Zone (Zone c), gefolgt von einer beruhigten Zone (Zone b) [67]. Die Bugwelle bildet den größten Teil des Hold-Up und verläuft helixartig den Rotationsdünnschichtverdampfer nach unten.

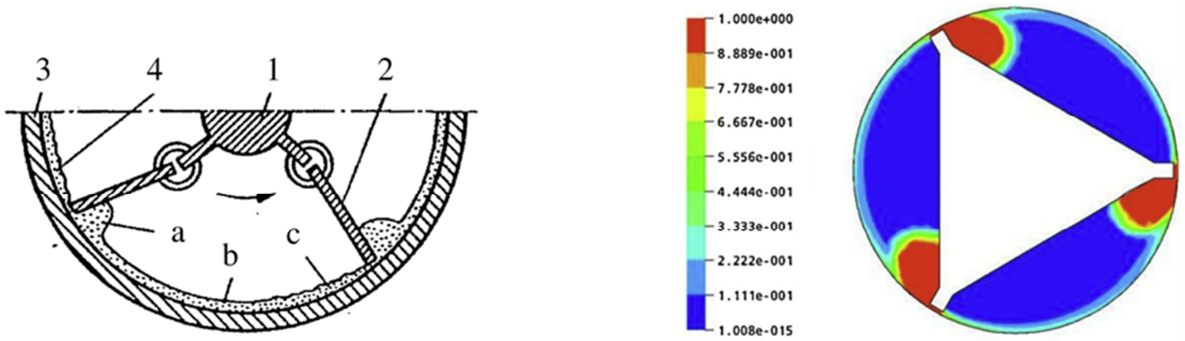


Abb. 2-9: A: Strömungsbild des Flüssigkeitsfilms (Rotor links drehend, linke Abbildung) [67]. B: Horizontalschnitt durch einen Rotationsdünnschichtverdampfer (Rotor rechts drehend, rechte Abbildung) [68].

Anhand von CFD Simulation einer 65Gew% Zuckerlösung [68] konnte gezeigt werden, dass die Bugwelle vor allem aus konzentrierter Lösung besteht und dadurch eine hohe Viskosität aufweist. In Abb. 2-9 (B) ist das Simulationsergebnis dargestellt. Rot werden Bereiche mit hoher Zuckerkonzentration dargestellt, die vor dem rechtsdrehenden Rotor laufen. Das Geschwindigkeitsprofil zeigt, dass sich in der Bugwelle ein großer Wirbel mit geringer Geschwindigkeit bildet. Die Geschwindigkeit in der Beruhigungszone ist höher. Im Falle der 65Gew% Zuckerlösung, einer hoch viskosen Lösung, bildet sich ein laminares Strömungsprofil mit daraus resultierenden kleineren Stoff- und Wärmeübergangkoeffizienten aus. Die Größe der Bugwelle resultiert aus der Aufgabebelastung und den physikalischen Eigenschaften (z.B. Viskosität) der Flüssigkeit.

Die Anzahl der Bugwellen nimmt mit der Umdrehungszahl des Rotors zu [69]. In gleichem Maße nimmt auch die Anzahl der nachlaufenden turbulenten Zonen zu, die höhere Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten aufweisen. Eine Erhöhung der Umdrehungszahl bewirkt demzufolge einen verbesserten Massenübergang bzw. eine bessere Verdampfung, sowie eine längere Verweilzeit der Flüssigkeit.

Eine weitere Möglichkeit, die Trennwirkung von Dünnsichtverdampfern zu verbessern, ist der Betrieb im Vakuum. Abhängig von der Wellendichtung können Drücke bis 100Pa [67] erreicht werden.

2.3.2.6 Einsatz

Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften von Rotationsdünnschichtverdampfern, der relativ kurze Verweilzeit, der hohe Wärmeübertragungsfläche und der gute Trennleistung, sowie Unempfindlichkeit gegen Feststoffbelastung werden diese gerne für temperaturempfindliche Systeme verwendet. Anwendungsbeispiele nach Fuhrmann [67] sind:

- Destillative Reinigung von Zwischenprodukten der Chemiefaser- und Viskoseindustrie
- Aromaschonende Eindampfung von Nahrungs- und Genussmitteln
- Schonende Konzentrierung von Eiweißlösungen
- Verarbeitung schlecht fließender viskoser Produkte
- Eindampfen von Feststoffen bis zum rieselfähigen Produkt

2.3.3 Chemische Grundoperationen

In diesem Kapitel werden die chemischen Weiterverarbeitungsverfahren des Fast-Pyrolyseöls beschrieben. Dabei wird auf die Hydrodeoxygenierung (HDO) und das katalytische Cracken, eingegangen. Aufbauend auf diese Ergebnisse und Erkenntnisse wurden die experimentellen Versuche (siehe Kapitel 7 bis 11) geplant.

2.3.3.1 Hydrodeoxygenierung (HDO)

Das Pyrolyseöl ist aufgrund seiner Eigenschaften (siehe Kapitel 2.3) nicht direkt als Biotreibstoff einsetzbar, und eine anderweitige Verwendung ist auch nur sehr eingeschränkt möglich. Diese Eigenschaften sind maßgeblich auf den hohen Restsauerstoffgehalt des Pyrolyseöls zurückzuführen [50].

Eine sehr aussichtsreiche Weiterverarbeitungstechnologie, um Pyrolyseöl „nutzbarer“ zu machen, ist die Hydrodeoxygenierung (HDO) [18].

Dieser beim Hydrorefining von sauerstoffreichen Verbindungen ablaufende katalytische Prozess ermöglicht es, den Sauerstoffgehalt zu verringern und das Pyrolyseöl in einen Biotreibstoff umzuwandeln [46]. Durch die HDO soll der im Pyrolyseöl enthaltene Sauerstoff bei erhöhten Drücken und Temperaturen in Anwesenheit eines Katalysators in H_2-Atmosphäre unter Bildung von CO_2 und H_2O „abgespalten“ werden. Darüber hinaus sollen dadurch ungesättigte Kohlenstoffbindungen gesättigt werden. [33], [70]

Mit Hilfe der HDO sollen folgende Eigenschaften im Pyrolyseöl verbessert werden:

- Senkung der Dichte
- Erreichen geringerer Molekülgrößen
- Senkung der Viskosität
- Verminderung des Sauerstoffgehaltes
- Steigerung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes
- Senkung der (thermischen) Instabilität [46]
- Steigerung des Heizwertes [22]

Hydrodeoxygenierung (HDO) ist dem schon vielfach eingesetzten Hydrodesulfurierungs (HDS) Verfahren, welches zur Reduktion von Schwefel in meist fossilen organischen Verbindungen

eingesetzt wird, sehr ähnlich [18], [59], [71]. Beide Verfahren verwenden Wasserstoff, um Heteroatome zu entfernen und erzeugen dabei H_2O oder H_2S. Die optimalen Prozessbedingungen der Technologien unterscheiden sich wesentlich voneinander. Aufgrund dessen können die Ergebnisse und Erkenntnisse der fossilen Treibstoffverarbeitung kaum auf die Pyrolyseöl-weiterverarbeitung angewandt werden [72].

Da das Pyrolyseöl an die 300 Komponenten enthält (siehe Kapitel 2.3), und diese unter Hydrodeoxygenierungsbedingungen alle unterschiedlich reagieren, finden eine Vielzahl von parallel ablaufenden Reaktionen statt [71]. In Abb. 2-10 sind beispielhafte Reaktionen, die unter Hydrodeoxygenierungsbedingungen ablaufen können, aufgeführt. [18], [44]

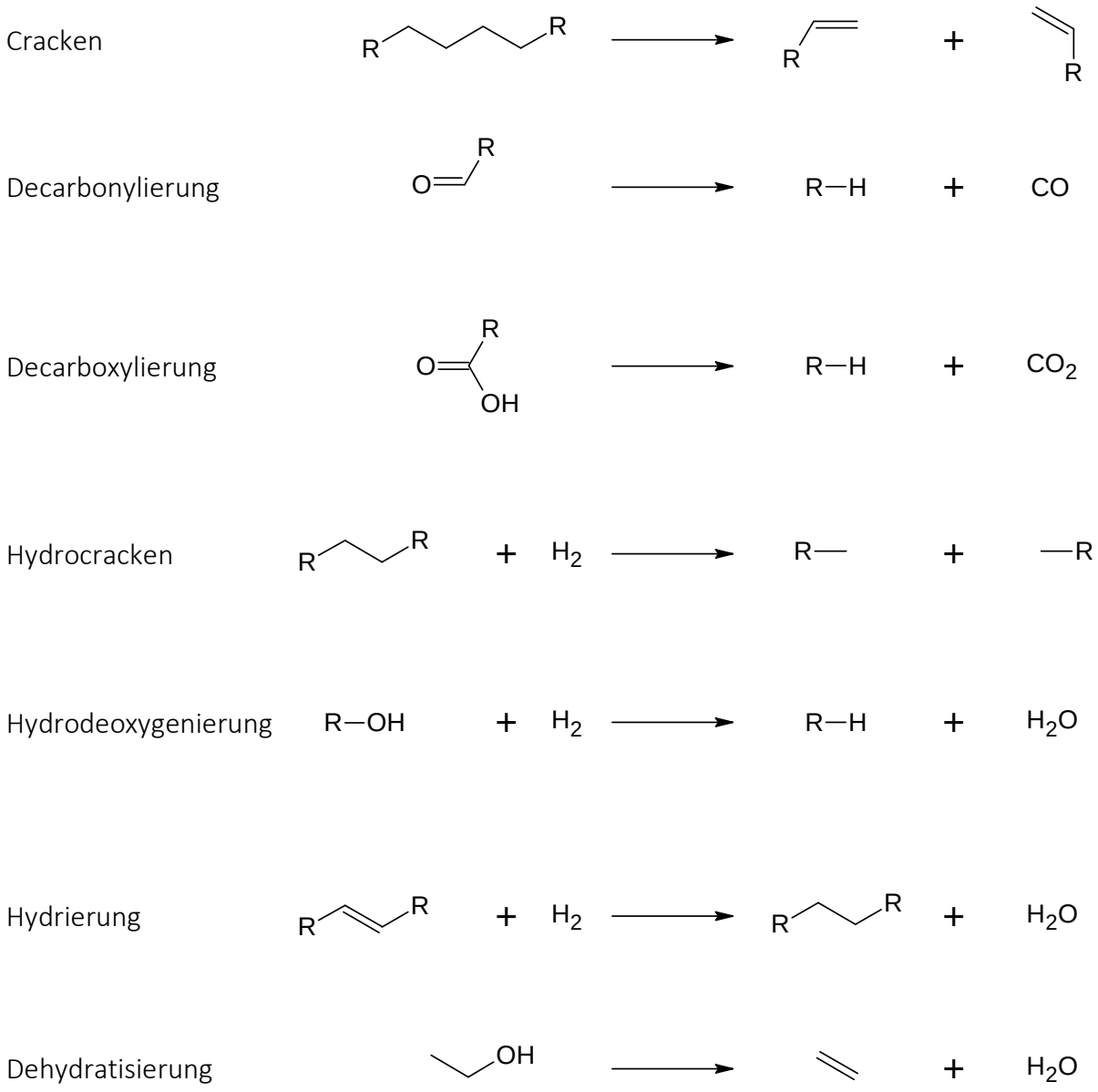


Abb. 2-10: Beispielreaktionen für die katalytische HDO von Pyrolyseöl [18], [44], [73].

Die Gesamtreaktion für die HDO von Pyrolyseöl kann im Allgemeinen nach Bridgwater [71], [74] folgendermaßen definiert werden:

$$CH_{1,4}O_{0,4} + 0{,}7H_2 \rightarrow 1"CH"_2 + 0{,}4H_2O \qquad \text{Formel 1}$$

Dabei repräsentiert „CH_2“ in Formel 1 einen nicht spezifizierten Kohlenwasserstoff. Durch die Bildung von Wasser findet man nach der HDO gewöhnlich 2 Phasen:

- eine leichtere, kohlenwasserstoffhaltige, ölige Phase und
- eine schwere, wässrige Phase.

In seltenen Fällen können auch drei Phasen auftreten, wobei sich dann je eine schwere und eine leichte organische Phase und dazwischen eine wässrige Phase ausbildet [18].

Durch die Vielzahl an parallel ablaufenden Reaktionen kann eine komplette Deoxygenierung nicht erreicht werden und es verbleibt ein Restsauerstoffgehalt im Produkt. Venderbosch et al. [75] beschreibt die Stöchiometrie eines Versuches bezogen auf den Biomasse Feed folgendermaßen:

$$CH_{1,47}O_{0,56} + 0{,}39H_2 \rightarrow 0{,}74CH_{1,47}O_{0,11} + 0{,}19CH_{3,02}O_{1,09} + 0{,}29H_2O \qquad \text{Formel 2}$$

Dabei stellt in Formel 2 die Verbindung $CH_{1,47}O_{0,11}$ die organische und $CH_{3,02}O_{1,09}$ die wässrige Phase des Produktes dar. Trotz der erfolgten HDO ist ein kleiner Teil des Sauerstoffs noch immer in der organischen Phase enthalten.

Die Reaktionsbedingungen haben bei der HDO wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der komplexen Reaktionen, sowie auf die Qualität und das Weiterverwendungspotential der entstehenden Produkte. Nach Mercader et al. [76] und Venderbosch et al [75] laufen die angestrebten Hydrodeoxygenierungsreaktionen und die unerwünschte (Re)Polymerisationreaktionen gleichzeitig ab (siehe Abb. 2-11).

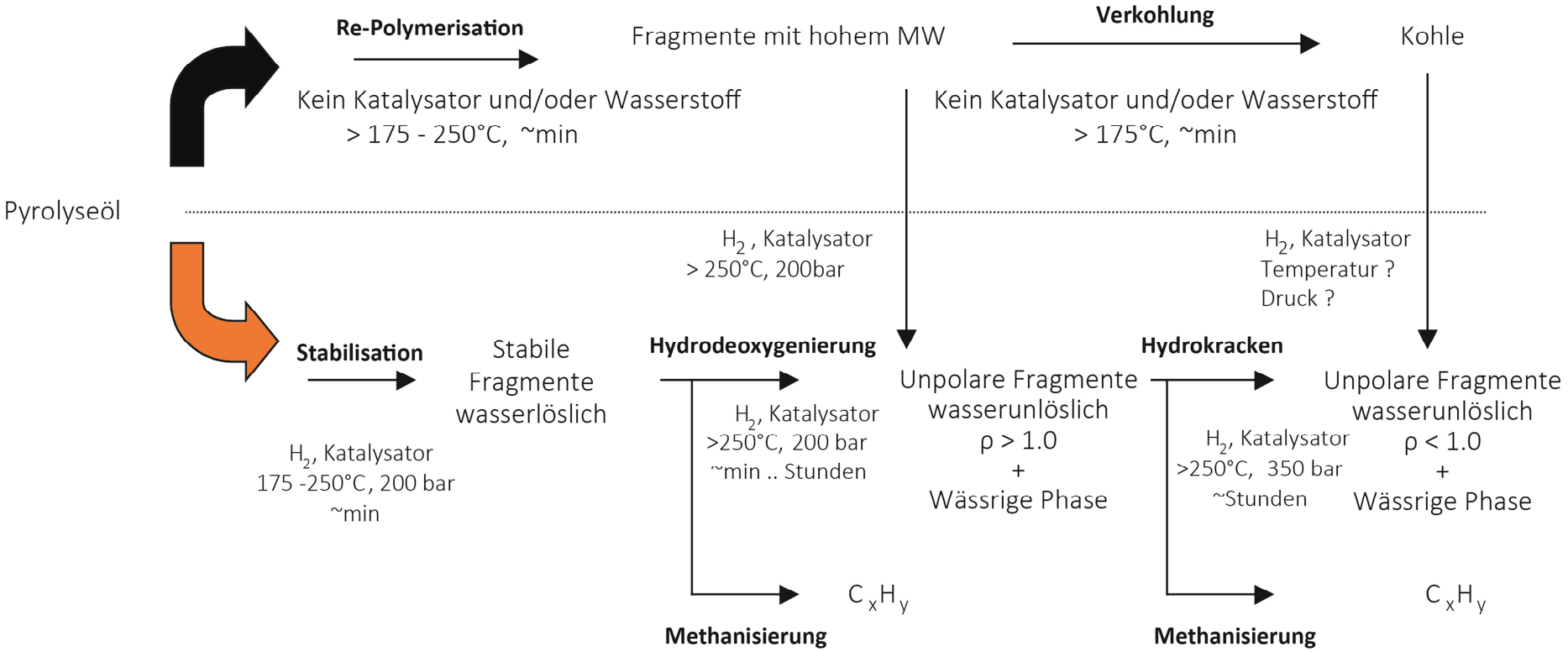


Abb. 2-11: Reaktionsschema für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseölen [75].

Nach derzeitigem Wissensstand gibt es durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen ein großes Verbesserungspotential des Hydrodeoxygenierungsprozesses, um die Hydrodeoxygenierungsreaktionen zu erhöhen und die Re-Polymerisationsreaktionen zu verringern.

Denn trotz der seit mehr als 25 Jahren stattfindenden intensiven Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der HDO von Pyrolyseölen, sind viele Weiterverarbeitungsverfahren noch immer nicht über den Labormaßstab hinausgekommen [50], [58]. Die Pyrolyseölherstellung hingegen ist bereits teilweise in kleinen kommerziellen Pilotanlagen umgesetzt worden (siehe Kapitel 1.1.3) [50]. Um aus dem hergestellten Pyrolyseöl einen höheren wirtschaftlichen Wert zu generieren, wird nun versucht, die Umsetzung der Weiterverarbeitungsverfahren, z.B. die HDO, vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab voran zutreiben [50].

Die in Tab. 2-8 angeführten Daten fassen die Prozessbedingungen, die Ölausbeute und den Deoxygenierungsgrad einiger Publikationen im Bereich der HDO von Pyrolyseölen zusammen. Durch diese Aufstellung soll der Leser eine Vorstellung davon bekommen, wie die Wahl des Katalysators und die Prozessbedingungen den Prozess beeinflussen. Darüber hinaus können in den nachfolgenden aufgeführten Review-Artikeln weiterführende Informationen gefunden werden [18], [46], [58], [60], [70], [77]–[79].

Tab. 2-8: Überblicksmäßige Zusammenfassung der Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der HDO von Pyrolyseölen.

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
1983	[80]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter Ru/C	170	137	-	-
1984	[81]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter $NiMo/Al_2O_3$, Sulfidisierter $CoMo/Al_2O_3$	350-450	138	80	90-95
1988	[82]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter $NiMo/Al_2O_3$	400	85	84	28
1988	[82]	Kontinuierlicher Reaktor	$Pt/Al_2O_3/SiO_2$	400	85	81	45
1988	[83]	Batch Reaktor	Ru/Al_2O_3	80-325	41-172	-	75
1992	[84]	Batch Reaktor	$CoO/MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$	390	215	65	86
1994	[85]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter $CoMo/Al_2O_3$	370	300	33	100
1994	[85]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter $NiMo/Al_2O_3$, Sulfidisierter $CoMoAl_2O_3$	350-370	300	31-36	88-100

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
1995	[44]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter NiMo/Al_2O_3	140-275	50	72	60
1996	[86]	Kontinuierlicher Reaktor	Sulfidisierter NiMo (Haldor Top-soe TK-751), Sulfidisierter CoMo (BASF K8-11)	148-375	210	38-53	95-99
2003	[87]	Batch Reaktor	Sulfidisierter CoMo/Al_2O_3	360-390	15-30	-	90
2009	[44]	Batch Reaktor	Sulfidisierter CoMo/Al_2O_3	350	200	26	81
2009	[44]	Batch Reaktor	Sulfidisierter NiMo/Al_2O_3	350	200	28	74
2009	[44]	Batch Reaktor	Pd/C	350	200	65	85
2009	[44]	Batch Reaktor	Ru/Al_2O_3	350	200	36	78
2009	[44]	Batch Reaktor	Ru/C	350	200	53	86
2009	[44]	Batch Reaktor	Ru/TiO_2	350	200	67	77

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
2009	[44]	Batch Reaktor	Pt/C	350	200	27	76
2009	[50]	Kontinuierlicher Reaktor	Pd/C	340	140	50	74
2009	[75]	Kontinuierlicher Reaktor	Ru/C	350-400	>200	38	73
2010	[88]	Batch Reaktor	Ru/C	350	200	65	100
2010	[89]	Batch Reaktor	Ru/C	350	200	55	86
2010	[90]	Batch Reaktor	Kein Katalysator verwendet	350	200	50-60	50
2010	[91]	Kontinuierlicher Reaktor	Ru/C	175-400	200	32	62
2010	[32]	Batch Reaktor	Ru/c	230-340	290	47-50	29-65
2011	[92]	Batch Reaktor	Rh, Pt und Pd auf ZrO_2	350	200	47	82
2011	[57]	Batch Reaktor	Ru/C	310	190	56	60

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
2011	[93]	Semibatch	Sulfidisierter (NiMo/γ-Al_2O_3, 4.8% NiO, 25% MoO_3)	150-400	69-169	29-38	76-90
2012	[94]	Batch Reaktor	RaNi	60-160	-	-	-

Die wichtigsten in der Literatur erwähnten Prozessparameter und deren Größenordnung werden im folgenden Absatz näher erläutert.

Druck

Nach Mortensen et al. wird bei der HDO von Pyrolyseöl Wasserstoff mit einem Druck von 75–300bar verwendet [70]. Erwähnenswert ist, dass oftmals Konzepte mit niedrigeren Drücken (10-120bar) zum Patent angemeldet werden. [18] Der hohe Druck gewährleistet bis zu einem gewissen Grad eine höhere Löslichkeit und damit eine bessere Verfügbarkeit des Wasserstoffs im Pyrolyseöl [70]. Durch die hohe Wasserstoffverfügbarkeit kann das gecrackte Pyrolyseöl sofort stabilisiert und die unerwünschte Nebenreaktion, die Re-Polymerisation, verringert werden [75], [95].

Reaktionszeit

Laut Ardiyanti et al. [92] und Wildschut et al. [96] sollte eine Reaktionszeit in einem Batch Reaktor von vier Stunden gewählt werden. Nach dieser Zeit kommt es in den meisten Versuchen zu einer Verlangsamung der HDO-Reaktion. Diese wird einerseits auf die Deaktivierung des Katalysators aufgrund von Koksablagerungen, andererseits auf die Abnahme der leicht hydrierbaren Komponenten zurückgeführt [92]. Sowohl Venderbosch et al. [97], als auch Mercader et al. [76] entdeckten, dass die Reaktionszeit einen wesentlichen Einfluss auf den Hydrodeoxygenierungsgrad und damit auch auf den Verbrauch an Wasserstoff hat.

Temperatur

Die HDO von Pyrolyseölen wird meistens zwischen 250 und 450°C durchgeführt [41], [46], [59], [75]. Eine Untersuchung von Elliott et al. [50] zeigte, dass bei Verwendung von holzbasiertem Pyrolyseöl und einem Pd/C Katalysator bei 140bar eine Temperaturerhöhung von 310°C auf 360°C einen Rückgang der Ölausbeute um 19% verursacht. Darüber hinaus wurde die 3-fache Menge an Gas produziert und ab 340°C keine weitere Deoxygenierung erreicht. Auch Mercader et al. [76] beschreiben, dass eine reine Temperaturerhöhung keinen zusätzlichen Wasserstoffverbrauch zur Folge hat.

Katalysator

Die Wahl des Katalysators und dessen Supportmaterials ist laut Literatur der Parameter mit dem größten Einfluss auf die HDO von Pyrolyseölen [18], [46], [58], [76], [92]. Durch den bei der HDO notwendigen hohen Druck ist unter anderem auch die Selektivität des Katalysators maßgebend. Dabei soll die komplette Hydrierung ungesättigter Komponenten (Aromaten, Olefins etc.) vermieden werden und so der Wasserstoffverbrauch gesenkt werden [46]. Die ersten Versuche, Pyrolyseöl zu hydrodeoxygenieren, wurden in den 1980 und 1990iger Jahren mit „traditionellen" HDS Katalysatoren durchgeführt. Da diese sulfidisierte Kobalt/Molybden (CoMo) und Nickel/Molybden (NiMo) Katalysatoren auf Aluminium oder Aluminiumsilikat bei Wasserkontakt unzureichende Stabilität aufweisen und eine kontinuierliche Sulfurisierung benötigen, werden heutzutage oftmals andere Materialien auf ihre Hydrodeoxygenierungs-tauglichkeit untersucht (siehe Abb. 2-12) [41], [55].

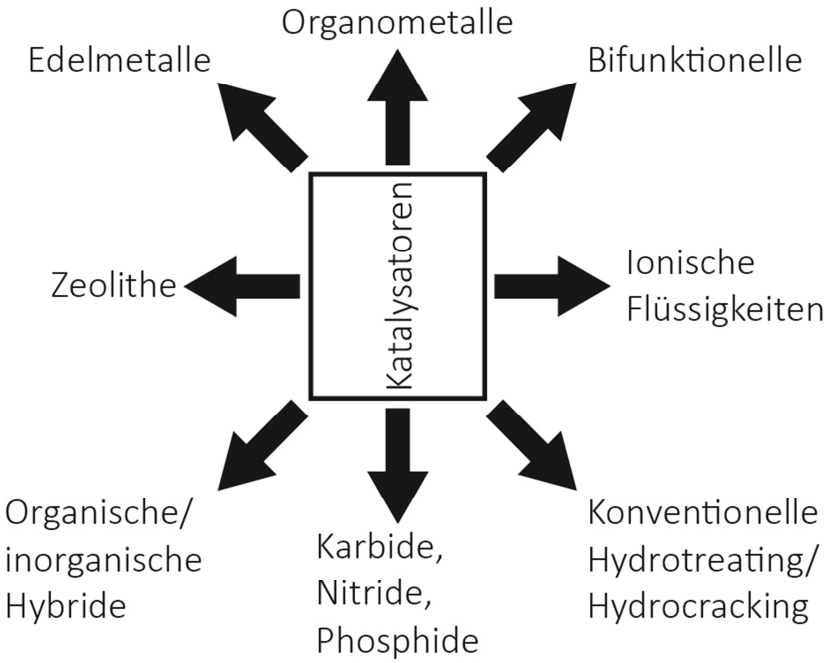


Abb. 2-12: Mögliche Katalysatoren für die Biotreibstoffherstellung [46].

Die schnelle Verkokung durch die Re-Polymerisationsreaktionen und der hohe Wasser- und Alkalimetallgehalt führen selbst heutzutage meist zu einer Deaktivierung und kurzen Lebens-dauer der eingesetzten Katalysatoren [46], [89]. Die Entwicklung von stabilen, recyclebaren und robusten Katalysatoren wird gegenwärtig noch immer als eine „key challenge" in der Bio-treibstoffherstellung aus Lignozellulose bezeichnet [18], [46].

Stufenprozesse

Es wird auch davon ausgegangen, dass nur zweistufige Konzepte erfolgreich sein werden, um aus Pyrolyseölen Biotreibstoff herstellen zu können. Dafür soll in einem ersten Prozessschritt - bei milderen Temperaturen (vorwiegend 250-275°C) - das Pyrolyseöl stabilisiert werden. Diese Stabilisierung verbraucht wenig Wasserstoff, ist aber notwendig, um Re-Polymerisationsreaktionen in der nachfolgenden zweiten Stufe bei „höheren" Temperaturen (vorwiegend 350-400°C) zu minimieren. Ohne diese erste Stabilisationsstufe sind die schnellen Re-Polymerisationreaktionen und somit die Verkokung und Deaktivierung des Katalysators schwer zu verhindern. [46], [58], [71], [72]

Nach Huber et al. [46] kann dieses upgegradete Pyrolyseöl nach der zweiten Stufe bei noch höheren Temperaturen (vorwiegend 550-650°C) katalytisch gecrackt und „final" veredelt werden (siehe Kapitel 2.3.3.3). In Abb. 2-13 sind die Bereiche der Prozessbedingungen der drei Stufen abgebildet.

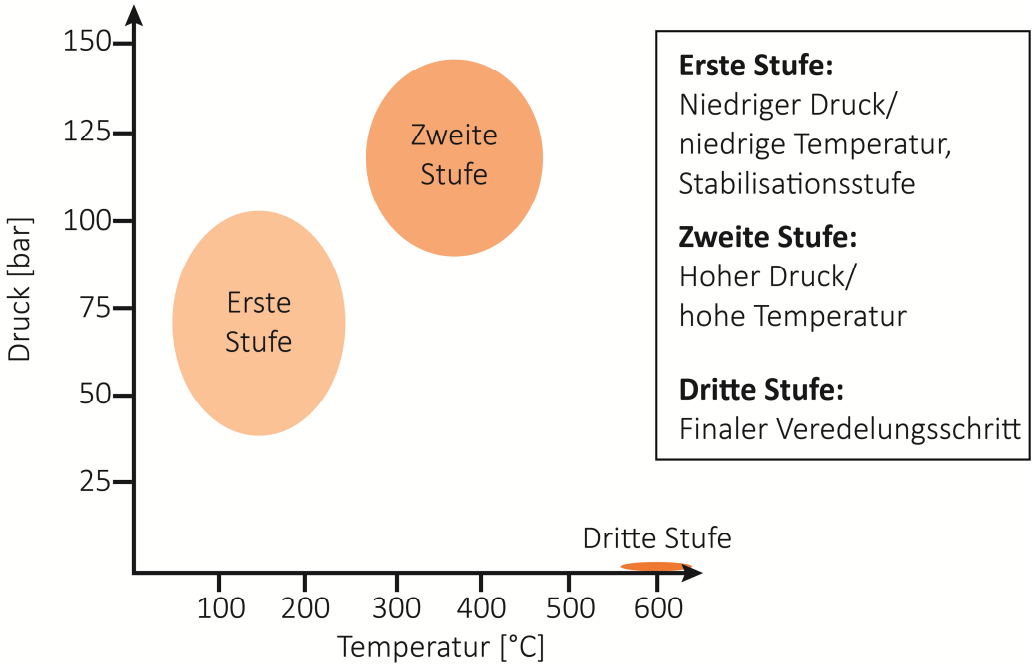


Abb. 2-13: Bereich der Prozessbedingungen für eine mehrstufige HDO von Pyrolyseölen. Der Prozessschritt 1 und 2 sind unter H2-Atmosphäre [46].

Reaktorkonzepte

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Untersuchung verschiedener Reaktorkonzepte auf ihre Hydrodeoxygenierungseffizienz [76]. Im Wesentlich gliedern sich diese in diskontinuierliche und kontinuierliche Reaktoren. Diskontinuierliche Reaktoren, wie sie auch in dieser Dissertation für die experimentelle Untersuchung der HDO von Pyrolyseöle verwendet wurden (siehe Kapitel 8 und 11), haben nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [98] verschiedene Vor- und Nachteile (siehe Tab. 2-9). Diese Reaktoren eignen sich hervorragend, um die Einflüsse verschiedensten Prozessparameter zu quantifizieren und zu optimieren. Darüber hinaus kann man schnell Prozessparameter verändern. Des Weiteren ist es auch möglich, ressourcenschonend zu arbeiten, da man auch mit kleinen Einsatzmengen (Katalysator, Lösungsmittel etc.) Versuche durchführen kann. Dadurch eignen sich diskontinuierliche Reaktoren insbesondere für die Erforschung von „neuen“ Forschungsgebieten bzw. für Forschungsgebiete auf denen es wenig Erfahrung gibt (HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl).

Tab. 2-9: Vor- und Nachteile eines diskontinuierlichen Reaktors [98].

Vorteile	Nachteile
Schnelle Umstellung der Produktion/Prozessparameter, d.h. ideal für Chargen mit kleine Mengen	Relativ hohe Betriebskosten durch lange Stillstandzeiten und hohen Personalbedarf
Bessere Prozesskontrolle als in kontinuierlichen Reaktoren bei sehr viskosen oder festen Phasen	Limitierte Reproduzierbarkeit von Versuchen
Definierte Verweilzeit	Begrenzte Temperaturkontrolle

Die industrielle Verwendung wird aber durch die relativ hohen Betriebskosten, die Stillstandzeiten und den hohe Personalbedarf limitiert. Die Vor- und Nachteile kontinuierlicher Rohrreaktoren nach Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry sind in Tab. 2-10 aufgeführt.

Tab. 2-10: Vor- und Nachteile von kontinuierlichen Rohrreaktoren [98].

Vorteile	Nachteile
Gute Temperaturkontrolle	Relativ großer Druckverlust
Keine bewegten mechanischen Teile	Hohe Investitionskosten bei komplizierten Design

Erste Ergebnisse einer kontinuierlichen Laboranlage zur HDO von Pyrolyseöl sind in folgenden Publikationen zu finden [50], [75], [85], [86], [91].

Zusätzliche Prozessparameter

Zusätzlich gibt es noch andere wichtige Parameter, wie die Aufheizrate, die Rührerdrehzahl etc., die einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Endproduktqualität haben [76].

Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt ist, sind trotz vieler Publikationen und der intensiven Forschungstätigkeit in den letzten Jahren sind noch viele Prozessvariablen zu untersuchen und zu optimieren [18], [46].

Anzumerken ist des Weiteren, dass alle upgegradeten Pyrolyseöle in einer konventionellen Raffinerie zu marktfähigen Produkten weiterverarbeitet werden müssen [41]. Nach Baldauf et al. [85] können die Einspeisungspunkte an eine Raffinerie je nach Produktqualität folgende sein:

- Atmosphärische- oder Vakuumdestillation – dadurch wird das upgegradete Pyrolyseöl stark verdünnt und anschließend in den Destillationsströmen wiedergefunden
- Direkte Einspeisung in eine Umwandlungseinheit oder in die Produkte – falls die Qualität des upgegradeten Pyrolyseöls ausreichend ist, könnte dieses separat destilliert werden und anschließend direkt in eine Umwandlungseinheit oder den Produkten zugeführt werden

Die Anforderungen an die Qualität, d.h. der Sauerstoffgehalt, der Säuregehalt, die Viskosität etc. sind für diese oben beschriebene Einspeisung derzeit noch nicht festgelegt. In einer Studie von Mercader et al. [99] wurde mit einem Micro Activity Tester (MAT Reaktor), eine Fluid Catalytic Cracking Einheit einer herkömmlichen Raffinerie FCC simuliert und somit der Einfluss des upgegradeten Pyrolyseöls auf die Endzusammensetzung der FCC Produkte quantifiziert.

Dabei wurde festgestellt, dass keine komplette HDO des Pyrolyseöls notwendig ist, um es anschließend in einem FCC weiter verarbeiten zu können. Durch diese nur partielle HDO könnten in weiterer Folge die Betriebskosten für eine HDO Anlage wesentlich gesenkt werden [58].

Zusammenfassend kann man sagen, dass derzeit daran geforscht wird, die 2 Stufenprozesse zu optimieren, den Wasserstoffverbrauch zu senken und alternative stabile und recylebare Katalysatoren zu entwickeln. Dadurch sollen einerseits die Anlagenkomplexität und die dafür notwenige Ausrüstung vereinfacht und die Kosten für den Bau gesenkt werden. Andererseits sollen auch die Betriebskosten, wobei der Wasserstoff und Katalysatorbedarf zu nennen ist, verringert werden.

2.3.3.2 Hydrodeoxygenierung von Modellkomponenten

Um Einblicke in die verschiedenen ablaufenden Reaktionen und die komplexen Reaktionswege zu erlangen (siehe Kapitel 2.3.3.1), werden Versuche mit Modellkomponenten durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen maßgeblich dazu beitragen, die HDO-Reaktionen besser zu verstehen und die Bildung unerwünschter Produkte, wie zum Beispiel Gas und Kohle, zu minimieren. Dafür werden unterschiedlichste Komponenten aus dem Pyrolyseöl isoliert oder auch in Mischungen untersucht (siehe Abb. 2-14). In Tab. 2-11, welche aus der Publikation von Graca et al. [58] übernommen wurde, sind die hauptsächlich untersuchten Modellkomponenten, ihre „relative Reaktivität“ und die Produkte dieser Komponenten zusammengefasst dargestellt.

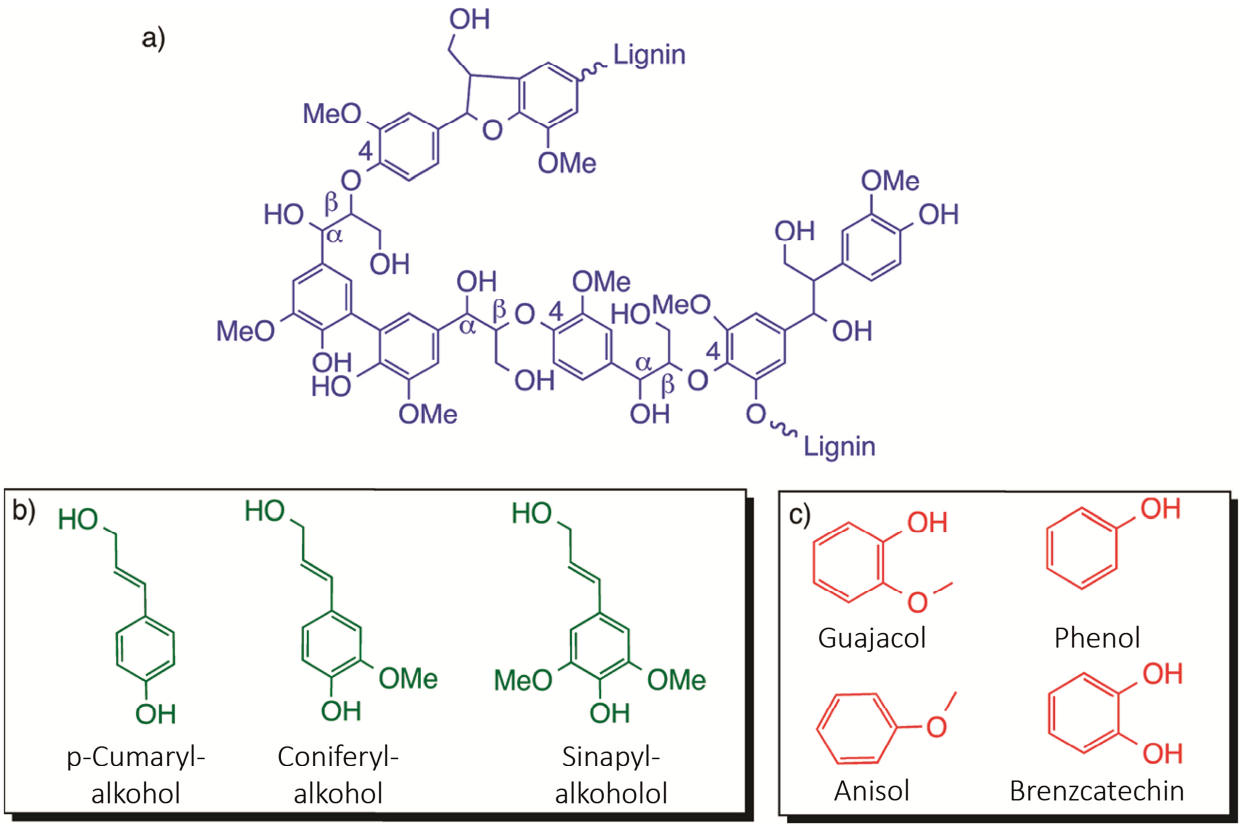


Abb. 2-14: Verschiedene Darstellungsarten von Lignin wie es in der lignozellulosehaltigen Biomasse vorliegen kann (a) angepasst von Zakzeski et al., [100] (b) in der monomeren Form und (c) als Modellverbindungen für Pyrolyseöle aus lignozellulosehaltiger Biomasse [46].

Auch der in dieser Dissertation untersuchte Katalysator Raney-Nickel wurde von Wang et al. [94] ausführlich auf seine Einsetzbarkeit in der HDO getestet. Einerseits wurden Untersuchungen mit verschiedenen Modellkomponenten und deren Mischungen durchgeführt. An-

dererseits wurde auch die HDO von Pyrolyseöl untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurden bereits in einem niedrigen Temperaturbereich (60-120°C), bei autogenem Druck und Isopropanol als Wasserstoffspender, gute Ergebnisse erzielt. [94]

Zusammenfassend muss man sagen, dass die durchgeführten Studien mit verschiedensten Modellkomponenten einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des komplizierten Reaktionsnetzwerks bei der HDO liefern können. Nach Bridgwater [41] kann aber keine Modellkomponentenmischung adäquat die komplexe Komposition von Pyrolyseölen beschreiben.

Tab. 2-11: Zusammenfassung über Studien mit Modellkomponenten (übernommen aus der Publikation von Graca et al. [58]).

Modellkomponente/Verbindungsklassen	Katalysator	„Relative Reaktivität“	Produkte
Guaiacol	$CoMo/Al_2O_3$ Rh, Pd, Pt/ZrO_2 Ni_2P, Fe_2P, MoP, WP/SiO_2	niedrig	Phenol, Benzol
Anisol	$CoMo/Al_2O_3$ Ni-Cu/Trägermedium	hoch	Phenol, o-Kresol
Phenol	$CoMo/Al_2O_3$ Ni/Y Zeolith oder SiO2	sehr niedrig	Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexan, Benzol
Kresol	$CoMo/Al_2O_3$ Pt/C	hoch auch unter milden Bedingungen	Toluol, Cyclohexan
Aldehyde und Ketone	Edle Metallkatalysatoren Zeolithe	hoch	Diphenylmethan, Toluol
Ester	NiMo, $CoMO/Al_2O_3$	hoch	C_3-C_5 Alkane und Alkene, Methanol, Carbonsäuren

Modellkomponente/Verbindungsklassen	Katalysator	„Relative Reaktivität“	Produkte
Säuren	NiMo, CoMO/Al_2O_3 Pd/C	hoch	Alkane
Furane	NiMo, CoMo/Al_2O_3 oder Kohlenstoff Pt/SiO_2 oder Al_2O_3 oder TiO_2	hoch	C_3-C_5 Alkane und Alkene, Cyclohexan

2.3.3.3 Katalytisches Cracken

Eine Alternative zu dem in Kapitel 2.3.3.1 beschriebenen Weiterverarbeitungsverfahren der HDO von Pyrolyseölen stellt das katalytische Cracken dar. Dieses Verfahren kann sowohl auf flüssige, als auch gasförmige Produkte angewandt werden. Durch diese Flexibilität ist es möglich, es direkt an den Pyrolyseprozess anschließend oder entkoppelt davon, zu betreiben (siehe Abb. 2-15).

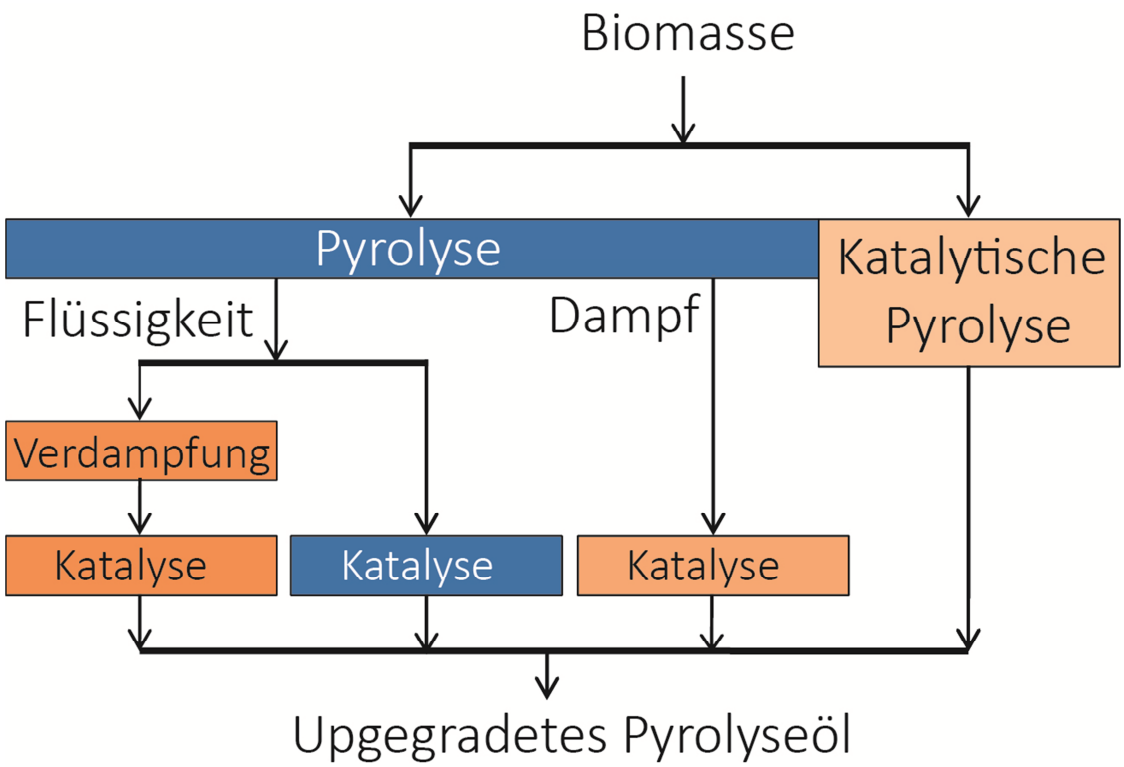


Abb. 2-15: Methoden für die Weiterverarbeitung von Pyrolyseölen mittels katalytischen Cracken [41].

Dieses Weiterverarbeitungsverfahren wird bei Temperaturen, ähnlich den Pyrolysetemperaturen (siehe Kapitel 2.1), von 350-600°C und atmosphärischem Druck durchgeführt. Der größte Vorteil dieses Verfahren ist, dass dabei keine externe Wasserstoffversorgung benötigt wird. Dadurch sind sowohl die Betriebs- als auch Baukosten im Vergleich zur HDO von Pyrolyseölen wesentlich geringer [54]. [18], [53], [58], [70], [74], [101]

Als Katalysatoren werden Zeolithe, hauptsächlich HZSM-5, eingesetzt, da diese große Moleküle in kleine Moleküle cracken können und während dessen Sauerstoff als Wasser, CO_2 und CO entfernen. Folglich wird, wie bereits bei der HDO von Pyrolyseölen, der Sauerstoffgehalt dieser gesenkt und die thermische Stabilität dieser erhöht. [46], [101]

Zeolith-Katalysatoren sind komplexe, kristalline, dreidimensionale und mikroporöse Strukturen mit unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen [70]. Aufgrund ihrer hohen katalytischen Aktivitätsdichte (bis zu 50Vol%) und dem definierten Porenvolumen werden diese oft als selektive Katalysatoren für säurekatalysierte Reaktionen verwendet. Darüber hinaus kann man durch die Stärke und Konzentration der aktiven Seiten die Zeolith-Katalysatoren für diverse Anwendungen abstimmen. Des Weiteren haben Zeolith-Katalysatoren eine sehr große Oberfläche und dadurch eine hohe Absorptionsfähigkeit. [46], [59]

Bei Temperaturen von 350-600°C und atmosphärischem Druck laufen wie bei der HDO von Pyrolyseölen verschiedenste Reaktionen ab (siehe Abb. 2-11). Die Hauptreaktion bei dem katalytischen Cracken von Pyrolyseölen sind aber die Crack-und Dehydrationsreaktionen [18], [70]. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz dieses Weiterverarbeitungsverfahrens hat. Bei zu niedriger Temperatur kann kein Sauerstoff abgespalten werden, und bei zu hoher Temperatur wird das Pyrolyseöl zu ungewünschten leichten Produkten abgebaut [18].

Die Gesamtreaktion für das katalytische Cracken kann im Allgemeinen nach Bridgwater [74] folgendermaßen definiert werden:

$$CH_{1,33}O_{0,66} \rightarrow 0{,}77CH_{1,2} + 0{,}23CO_2 + 0{,}2H_2O \qquad \text{Formel 3}$$

Diese Reaktion in Formel 3 ist durch den Wasserstoff beschränkt und produziert aromatische Kohlenwasserstoffe (0,77 $CH_{1,2}$). Sauerstoff wird sowohl als Wasser als auch Kohlendioxid entfernt. Die Produktzusammensetzung ist stark vom eingesetzten Zeolith-Katalysator abhängig [46]. Meist wird Pyrolyseöl beim katalytischen Cracken zu:

- aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen,
- wasserlöslichen organischen Verbindungen,
- Wasser,
- öllöslichen organischen Verbindungen,
- Gasen (CO_2, CO, leichtflüchtigen Alkane)
- und Kohle umgesetzt. [59]

Die in Tab. 2-12 angeführten Daten fassen die Prozessbedingungen, die Ölausbeute und den Deoxygenierungsgrad im Bereich des katalytischen Crackens von Pyrolyseölen zusammen. Durch diese Aufstellung soll der Leser eine Vorstellung davon bekommen, wie die Wahl des Katalysators und die Prozessbedingungen diesen Weiterverarbeitungsschritt beeinflussen.

Tab. 2-12: Überblicksmäßige Zusammenfassung der Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet des katalytischen Crackens von Pyrolyseölen.

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
1994	[102]	Kontinuierlicher Reaktor	HZSM-5	500	1	12	53
1995	[103]	Kontinuierlicher Reaktor	HZSM-5	290-410	1	19-34	-
1995	[103]	Kontinuierlicher Reaktor	H-Mordenit	290-410	1	6-20	-
1995	[103]	Kontinuierlicher Reaktor	H-Y	290-410	1	11-28	-
1995	[103]	Kontinuierlicher Reaktor	Silicalite	290-410	1	6-11	-
1995	[103]	Kontinuierlicher Reaktor	Silica-Aluminiumoxid	290-410	1	8-25	-
1995	[104]	Kontinuierlicher Reaktor	SAPO-5	370	1	22	-
1995	[104]	Kontinuierlicher Reaktor	SAPO-11	370	1	20	-
1995	[104]	Kontinuierlicher Reaktor	MgAPO-36	370	1	16	-

Jahr	Referenz	Setup	Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	$Y_{Öl}$ [Gew%]	DOD [%]
1995	[104]	Kontinuierlicher Reaktor	Silica-Aluminiumoxid	370	1	25	-
1995	[104]	Kontinuierlicher Reaktor	HZSM-5	370	1	34	-
2004	[18]	Kontinuierlicher Reaktor	GaHZSM-5	380	1	18	-
2004	[18]	Kontinuierlicher Reaktor	HZSM-5	380	1	24	50

Das katalytische Cracken benötigt keine externe Wasserstoffversorgung und kann dadurch unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden. Aufgrund dessen hat dieses Weiterverarbeitungsverfahren wesentliche wirtschaftliche Vorteile im Gegensatz zur HDO von Pyrolyseölen [48], [59].

Als größte Nachteile sind jedoch die kleine Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, die schnelle Verkokung des Katalysators und der dadurch entstehende hohe Anteil an Kohle zu nennen [59]. Durch die Verkokung werden in den meisten Prozessen die Katalysatorporen durch Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen verstopft und der Katalysator deaktiviert d.h. die Standzeit des Katalysators wird drastisch gesenkt [70], [105], [106]. [18], [48], [101] Ein weiteres Problem in Bezug auf das katalytische Cracken von Pyrolyseölen mit Zeolith-Katalysatoren ist deren hydrothermale Instabilität [46].

Die mit diesem Weiterverarbeitungsschritt hergestellten upgegradeten Pyrolyseöle haben meist im Vergleich zu upgegradeten Pyrolyseölen nach der HDO (siehe Tab. 2-13 entnommen aus der Publikation von Mortensen et al. [18]), einen niedrigen Heizwert, ein niedriges Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnis (H/C) und ein hohes Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis (O/C) [70]. [54]

Tab. 2-13: Vergleich von Pyrolyseöl, hydrodeoxygeniertem Pyrolyseöl (HDO Öl), katalytisch gekracktem Pyrolyseöl (Zeolith Öl) und Rohöl (Tabelle entnommen aus der Publikation von Mortensen et al. [18]).

	Pyrolyseöl	HDO Öl	Zeolith Öl	Rohöl
$Y_{org.\ Phase}$ [Gew%]	100	21-65	12-28	-
$Y_{Wasserphase}$ [Gew%]	-	13-49	24-28	-
Y_{Gas} [Gew%]	-	3-15	6-13	-
$Y_{Kohlenstoff}$ [Gew%]	-	4-26	26-39	-
		Stoffdaten		
Wasserwert [Gew%]	15-30	1,5	-	0,1
pH-Wert	2,8-3,8	5,8	-	-
Dichte [kg/m^3]	1050-1250	1200	-	860
$\mu_{50°C}$ [mPa s]	40-100	1-5	-	180
Brennwert [MJ/kg][1]	16-19	42-45	21-36	44

	Pyrolyseöl	HDO Öl	Zeolith Öl	Rohöl
Kohlenstoffgehalt[1] [Gew%]	55-65	85-89	61-79	83-86
Sauerstoffgehalt[1] [Gew%]	28-40	<5	13-24	<1
Wasserstoffgehalt[1] [Gew%]	5-7	10-14	2-8	11-14
Schwefelgehalt[1] [Gew%]	<0,05	<0,005	-	<4
Stickstoffgehalt[1] [Gew%]	<0,4		-	<1
Asche [Gew%]	<0,2	-	-	0,1
H/C-Verhältnis[1]	0,9-1,5	1,3-2,0	0,3-1,8	1,5-2,0
O/C-Verhältnis[1]	0,3-0,5	<0,1	0,1-0,3	~0

Zusammenfassend kann man sagen, dass trotz der intensiven Forschungstätigkeit der letzten Jahre und den vielen Publikationen beim katalytischen Cracken von Pyrolyseölen ein großes Optimierungspotenzial vorhanden ist.

Nach Mortensen et al. [18] ist dieses Weiterverarbeitungsverfahren derzeit nicht in der Lage, Biotreibstoffe mit einer ausreichenden Qualität für die aktuelle Infrastruktur zu erzeugen. Darüber hinaus scheint eine kommerzielle industrielle Anwendung für die Weiterverarbeitung von Pyrolyseölen mit katalytischem Cracken noch lange nicht in Sicht. Da weder:

- die Produktselektivität (die Ausbeute von Öl ist im Vergleich zur Ausbeute von Gas und Kohle sehr gering),
- die Standzeit des Katalysators, noch
- die Produktqualität

ausreichend sind. [18], [48], [107]

[1] Auf trockener Basis berechnet.

3 Basic Engineering

In diesem Kapitel wird das experimentelle Equipment näher beschrieben. Ab diesem Kapitel wird Flüssigphasenpyrolyseöl nur noch als Pyrolyseöl bezeichnet.

3.1 Experimentelles Equipment

In diesem Kapitel wird der Aufbau des für die Entwässerung des Pyrolyseöls eingesetzten Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650 von FISCHER Technology und des Versuchsstands für die experimentelle Untersuchung der Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl im Detail dargestellt. Darüber hinaus wird das entwickelte Minireaktor-Konzept beschrieben.

3.1.1 Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650

Dieses Kapitel soll einen Überblick über den Aufbau und die durchgeführten Modifikationen des verwendeten Rotationsdünnschichtverdampfers RDV 650 geben und wurde in der Konstruktionsübung von Redlinger-Pohn [64]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, erarbeitet. Genauere Details zum verwendeten RDV 650 und den durchführten Modifikationen sind dieser zu entnehmen.*

3.1.1.1 Der Verdampfer

Zur Entwässerung des Pyrolyseöls wurde ein Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650 von FISCHER Technology (Deutschland) aus dem Jahr 1990 [108], eingesetzt. Der RDV 650, wie in Abb. 3-1 dargestellt, besteht aus den in Tab. 3-1 gelistet und beschriebenen Komponenten.

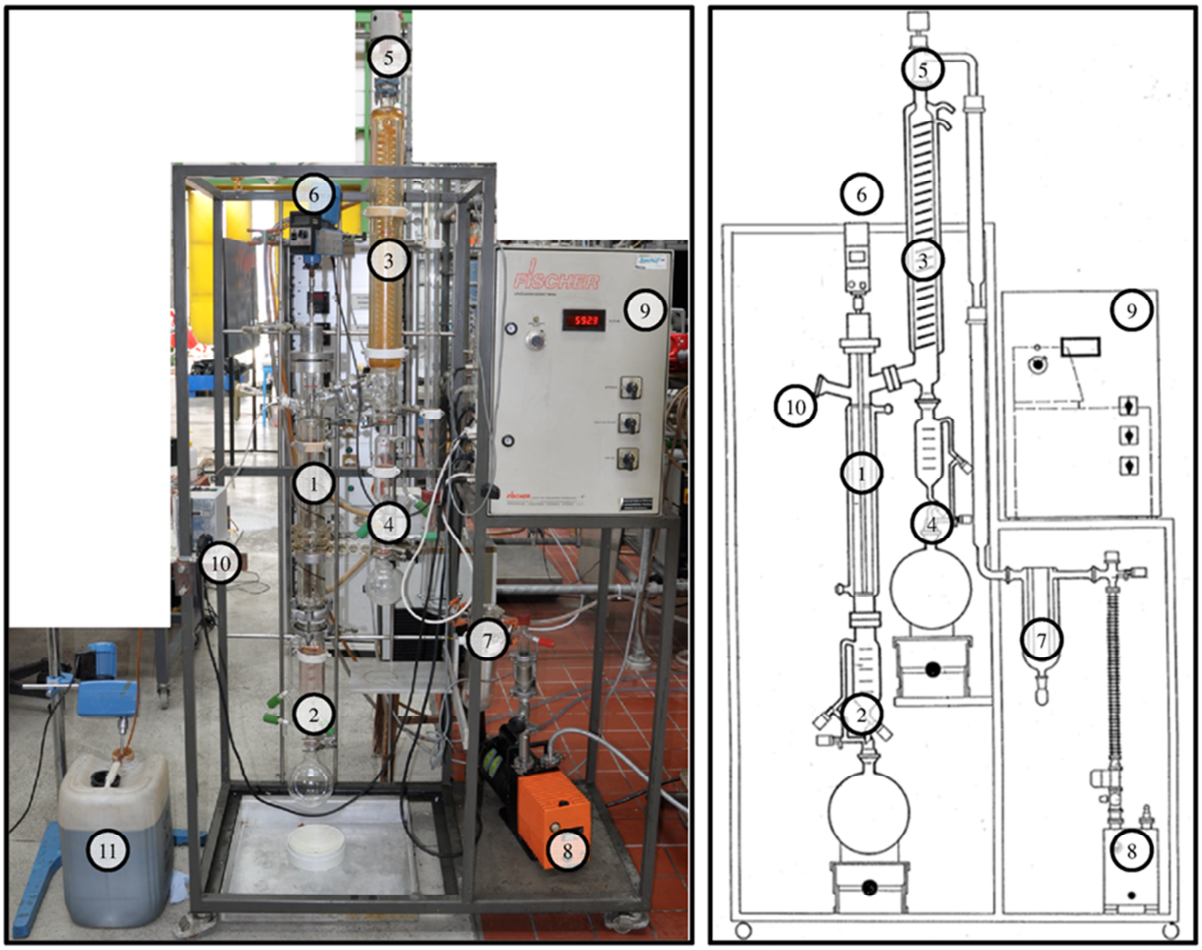


Abb. 3-1: Aufbau des Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650 von FISCHER Technology. Das linke Bild zeigt den Versuchsaufbau im Technikum des ICVT, und rechts ist der Aufbau schematisch dargestellt [108].

Tab. 3-1: Komponenten des RDV 650.

Komponente	Beschreibung
(1) Dünnschichtverdampfer mit Rotor	Der Dünnschichtverdampfer mit Rotor besteht aus einem Doppelmantelzylinder zur äußeren Beheizung des Zylinders. Die aktive Fläche (gewischte Fläche) beträgt 6,5dm². Der Durchmesser beträgt 50mm und die aktiven Länge 415mm. 3 vertikale Reihen von Teflonwischern sind über den Umfang verteilt. Die Wischer werden per Feder an die Innenwand gedrückt.
(2) Sumpfauslauf	Der Sumpfauslauf besteht aus einem 500ml Tropftrichter für den Vakuumbetrieb und einem vakuumbeständigen 500ml Rundkolben. Der Sumpf kann im kontinuierlichen Betrieb diskontinuierlich abgezogen werden.
(3) Brüdenkondensator	Der Brüdenkondensator besteht aus einem Doppelmantelkühler mit Kühlspirale. Gekühlt wird mit deionisiertem Wasser, um eine Verkalkung zu vermeiden.
(4) Brüdenablauf	Der Brüdenablauf besteht aus einem 250ml Tropftrichter für den Vakkumbetrieb und einem vakuumbeständigen 250ml Rundkolben. Die kondensierten Brüden können im kontinuierlichen Betrieb diskontinuierlich abgezogen werden.
(5) Druckmessdose	FISCHER Type 600 Barocel.
(6) Rotorantrieb	IKA Rührwerk RW20 mit einem Drehzahlbereich von 60U/min bis 2000U/min.
(7) Kühlfalle	Nicht kondensierte Dämpfe aus dem Kühler werden in der Kühlfalle mit Trockeneis bei -79,5°C kondensiert.
(8) Vakuumpumpe	Alcatel CIT Type 2012.

Komponente	Beschreibung
(9) Steuerungskasten	Über den Steuerungskasten erfolgt die Druckmessung und Regelung der Vakuumpumpe.
(10) Feedpumpe	Edmund Bühler, MP-K. Stufenlosregelung. Schlauchquetschpumpe.
(11) Pyrolyseöl Voratsbehälter	Der aus einem 50L Fass bestehende Pyrolyseöl-Vorratsbehälter wird durch Rühren homogen gehalten.
(12) Thermostat	Lauda KS6 mit einer maximalen Heizleistung von 1kW. Die Umlaufpumpe fördert 15L/min Wärmeträger. Temperaturbereich 50°C bis 250°C. Zur Heizung wurde ein C_{23} Wärmeträgeröl verwendet.

3.1.1.2 Modifikationen

Da während der Destillation von Pyrolyseöl trotz Unterdrucks Dämpfe mit unbekannter und voraussichtlich gesundheitsschädlicher Wirkung emittiert werden, wurde der RDV 650 eingehaust. In Abb. 3-2 ist der Vergleich zwischen dem ursprünglichen und dem eingehausten Versuchsstand dargestellt.



Abb. 3-2: A: RDV 650 vor der Einhausung (linke Abbildung). B: RDV 650 nach der Einhausung (rechte Abbildung).

Darüber hinaus wurden, um die für Destillations- bzw. Verdampfungsprozesse wichtigen Temperaturen, Kopf- und Bodentemperatur sowie Vor- und Rücklauftemperatur des Heizmediums messen zu können, zusätzliche Messstellen geschaffen und Messfühler eingebaut.

Beim RDV 650 sind die einzelnen Glasteile über Flansche und Zwischendichtung miteinander verbunden. An diesen Verbindungsstellen wurden Metallringe mit demselben Schliff wie die Glasteile eingefügt. Über die Metallringe wurden mit Swagelok Schneidringen die Temperaturfühler eingebracht (siehe Abb. 3-3 (A)). Der dichtende Schneidring verhindert eine Leckage durch den Messfühler. Für die Vor- und Rücklauftemperatur des Heizmediums konnten die Swagelok Schneidringe direkt auf den Kupferanschluss aufgeschweißt werden (siehe Abb. 3-3 (B)).

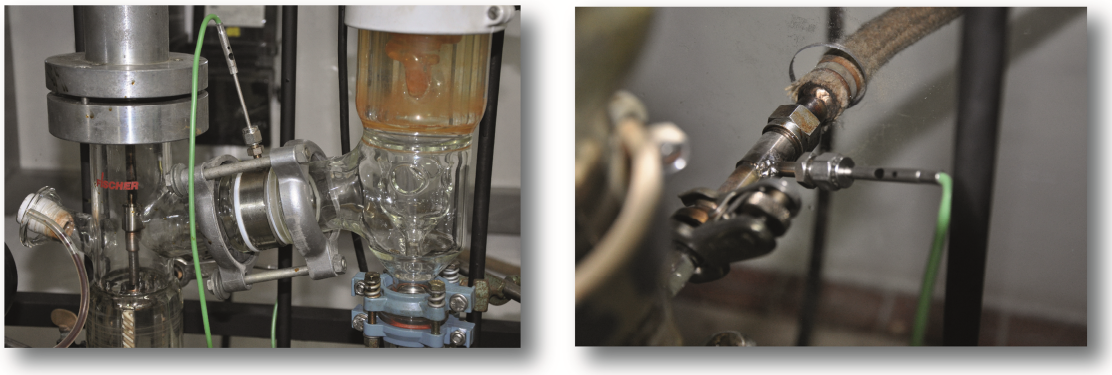


Abb. 3-3: A.: Messstelle der Kopftemperatur (linke Abbildung). B.: Messstelle der Vorlauftemperatur des Heizmediums (rechte Abbildung).

3.1.2 Versuchsstand für die experimentelle Untersuchung der HDO von Pyrolyseöl

Dieses Kapitel soll einen Überblick über den Aufbau des Versuchsstands für die experimentelle Untersuchung der HDO von Pyrolyseöl geben.

3.1.2.1 Reaktoren

Für die experimentelle Untersuchung der Hydrierung von Pyrolysekohle [42] und der HDO von Pyrolyseöl wurde ein eigener Versuchsstand am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik errichtet. Herzstück dieses Versuchsstandes bilden zwei voneinander unabhängige Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktoren. Diese Reaktoren wurden von der Firma Büchi AG zugekauft.

Die Kenndaten dieser Reaktoren sind in Tab. 3-2 zusammengefasst. In Abb. 3-4 und Abb. 3-5 sind die Reaktoren abgebildet.

Tab. 3-2: Kenndaten der Reaktoren [109], [110].

Bezeichnung	„midiclave“ Reaktor I	„limbo“ Reaktor II
Typ	Labor Rührautoklav 3E	Hochdruckautoklav
Volumen	1100ml	450ml
Max. Betriebstemperatur	400°C	500°C
Max. Betriebsdruck	200bar	350bar
Probennahme[2]	Ja	Nein
Stahl (Gefäß)	1.4571	1.4980
Stahl (Rest)	1.4435	1.4435
Elektrische Heizung, Leistung: 2000W		
Magnetventilgesteuerte Druckluftkühlung		
Magnetrührerantrieb „cyclone 075“, stufenlos verstellbar 100-3000U/min		
ICC selbstoptimierender Temperaturregler Typ „btc“		

[2] Ist eine Probennahme während der geheizte Reaktor unter Druck steht möglich ?

In Abb. 3-6 ist die technische Zeichnung vom Reaktor „limbo“ abgebildet. Die vollständige Dokumentation und die technische Zeichnungen diverser anderer Teile sind in den Betriebsanleitungen der beiden Reaktoren zu finden [109], [110].

Beide Reaktoren bestehen aus 2 Hauptteilen, der Deckelplatte und dem Druckgefäß. An der Deckelplatte befinden sich die Anschlüsse für:

- das Sicherheitsventil,
- die Berstscheibe,
- das Ein- und Auslassventil und
- die Druck- und Temperaturmessung.

Darüber hinaus ist an der Deckelplatte ein Spaltrohr aufgeschweißt, welches das Gehäuse für den magnetischen Rotor bildet. Dieser magnetische Rotor ist durch zwei Teflongleitlager gelagert. Dieses Lager kann durch eine am Spaltrohr angebrachte Kühlung im Reaktorbetrieb von außen gekühlt werden, und dadurch kann ein zu schneller Verschleiß verhindert werden. Um den Rotor/Rührer in Bewegung zu setzen und so die Rührung im Reaktorinneren zu gewährleisten, wird dem Spaltrohr ein Motor aufgeschraubt. Dieser ist wiederum magnetisch und kann deshalb seine eigene Rotation auf den im Inneren befindlichen Rotor/Rührer übertragen. Um eine gute Durchmischung der Reaktionsmedien und eine kurze Reaktionszeit zu gewährleisten, wurde ein Begasungsrührer als Rührerblatt eingesetzt.

Die beiden Hauptteile der Reaktoren, Deckelplatte und Druckgefäß, werden bei beiden Reaktoren mit mehreren Dehnschrauben (8 Stück M16x80 „midiclave“ und 10 Stück M12x50 „limbo“) verbunden.

Als Dichtung zwischen Deckelplatte und Druckgefäß wird eine Metalldichtung verwendet. Beim Reaktor „limbo“ kommt eine doppelte Trapezdichtung zum Einsatz, welche der im Reaktor „midiclave“ eingesetzten C-Dichtung (Silberdichtung) sowohl im Kaufpreis, als auch hinsichtlich Dichtigkeit und Haltbarkeit wesentlich überlegen ist.

Darüber hinaus sind wegen der „härteren“ Betriebsbedingungen des Reaktors „limbo“ alle Deckelverschraubungen mit der Deckelplatte schweißbündig verbunden. Aufgrund der „milderen“ Betriebsbedingungen beim Reaktor „midiclave“ sind die dortigen Deckelverschraubungen mit einem PTFE-Dichtband eingeschraubt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdeh-

nungen der Materialien beim Aufheiz- als auch Abkühlungsvorgang führte diese Art von Dichtung beim Reaktor „limbo“ immer wieder zu Dichtheitsproblemen. Für die „milden“ Betriebsbedingungen des Reaktor „midiclave“ ist diese Art der Eindichtung aber ausreichend.



Abb. 3-4: Fotos vom Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „midiclave“ (Reaktor I).

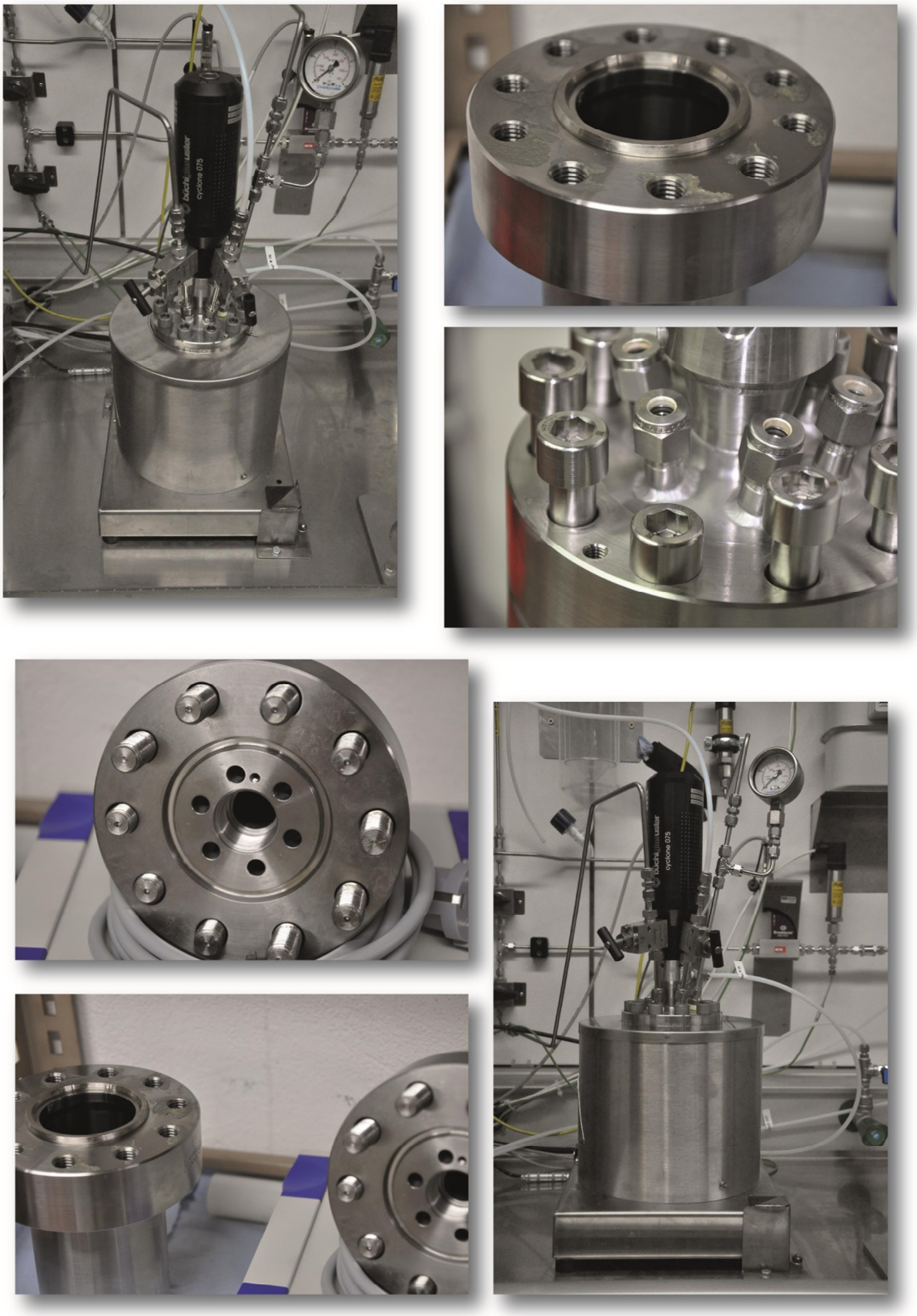


Abb. 3-5: Fotos vom Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „limbo“ (Reaktor II).

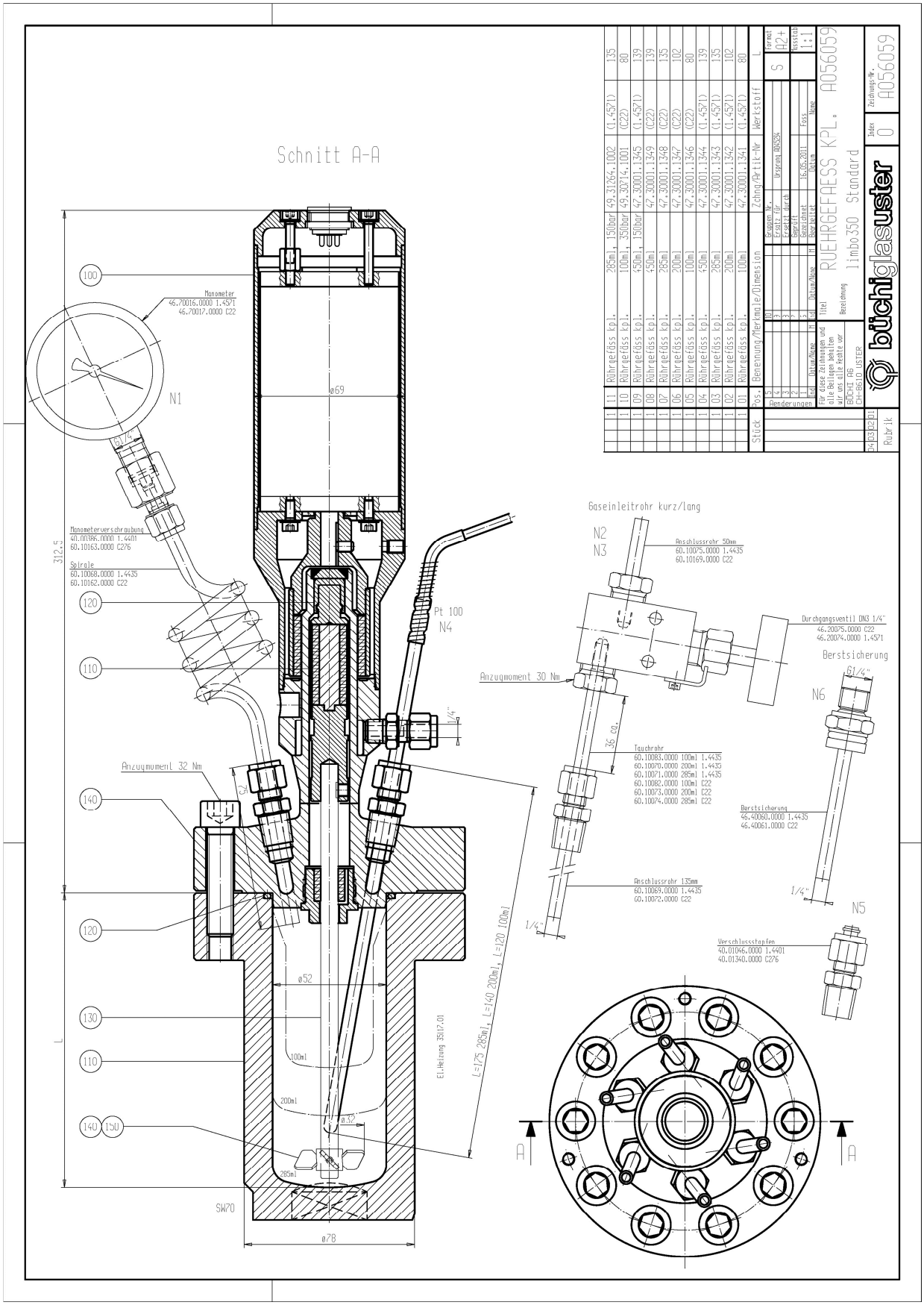


Abb. 3-6: Technische Zeichnung des Reaktors „limbo“ (Reaktor II) [110].

3.1.2.2 Versuchsaufbau

Die schematische Darstellung eines Reaktors mit allen Ein- und Aufbauten ist in Abb. 3-7 ersichtlich. Das Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema (R&I) ist in Abb. 3-8 abgebildet.

Die Steuerung, Kontrolle und Versuchsüberwachung, sowie die Messdatenerfassung erfolgt über ein eigens programmiertes Messprogramm auf der Basis von LabVIEW.

Alle für den Aufbau benötigten Rohrleitungen wurden aus Edelstahl in 6mm oder ¼ Zoll ausgeführt. Klemmringverschraubungen der Firma Swagelock, DK-Lok oder Parker wurden als Leitungsverbinder verwendet.

Die Gasversorgung erfolgt über zwei Wasserstoffdruckflaschen mit 300bar und einer Stickstoffdruckflasche mit 200bar. Im Versuchsbetrieb wird der Reaktor zuerst mit den Edukten (Pyrolyseöl, Trägermedium, Modellkomponeten und Katalysator) befüllt und danach verschlossen. Die noch im Reaktorraum befindliche Luftmenge kann anschließend durch Spülung mit Wasserstoff oder Stickstoff verdrängt werden.

Mit einem Flaschendruckminderer kann der Gasdruck manuell eingestellt werden. Um die kontinuierliche Versorgung des Reaktors mit Wasserstoff während eines Versuchs zu gewährleisten bleiben der Reaktor und die Wasserstoffdruckflasche verbunden. Wenn nun der Wasserstoff während eines Versuches durch die ablaufenden HDO-Reaktionen verbraucht wird, fällt der Druck im Reaktor ab. Durch den entstehenden Druckunterschied zwischen Flaschendruckminderer und Reaktor kann Wasserstoff aus der Druckflasche in den Reaktor fließen. Zwei Massendurchflussmesser (MFM) mit zwei unterschiedlichen Messbereichen detektieren diesen Wasserstoffffluss im Bereich von 0-100g/h. Durch das eigens programmierte Messprogramm auf der Basis von LabVIEW werden diese detektierten Signale über die Zeit integriert, und somit kann die absolute Wasserstoffmenge, die in den Reaktor eingebracht wurde, bestimmt werden. Rückflussverhinderer sorgen dafür, dass, falls der Reaktordruck über den eingestellten Druck des Flaschendruckminderes steigt, keine Gase und/oder Flüssigkeiten in die Leitungen gedrückt werden können.

Die bei der Reaktion entstehenden Gase und die verbleibende Restwasserstoffmenge können nach deren Abkühlung auf Raumtemperatur aus dem Reaktorraum über Dach ausgelassen und analysiert werden. In Abb. 3-9 ist der gesamte Versuchsstand nochmals abgebildet.

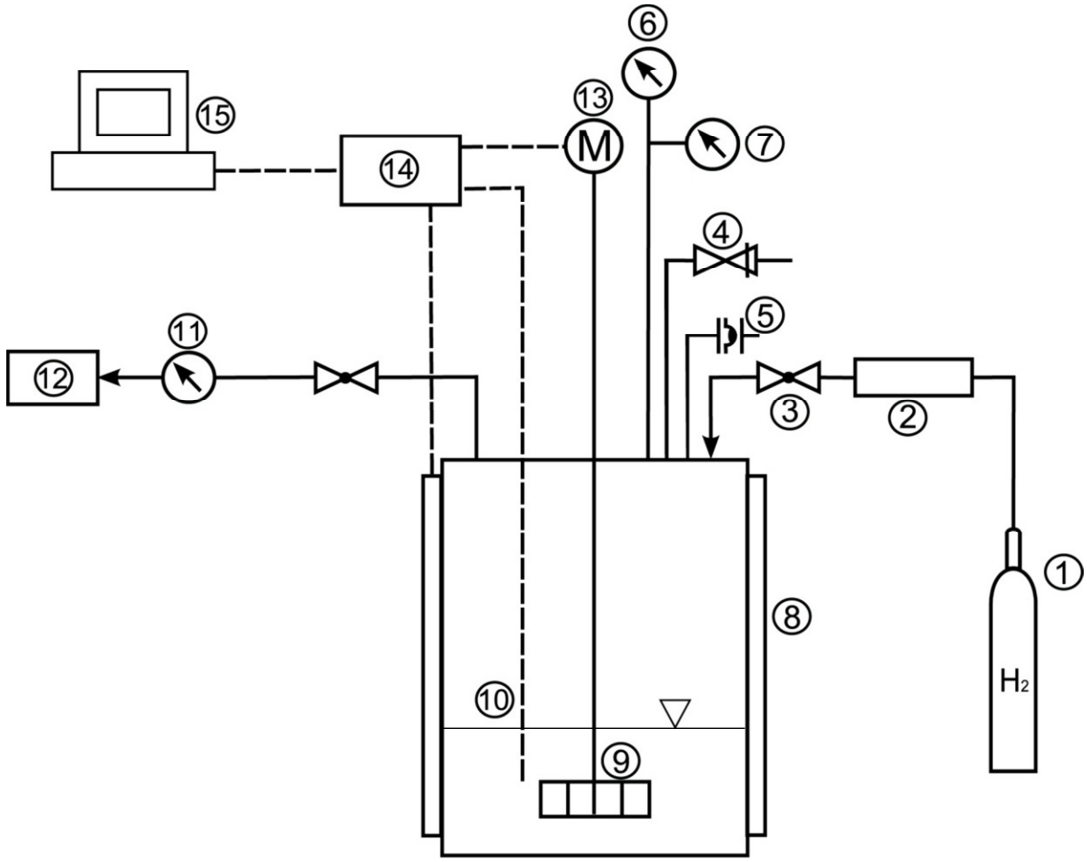


Abb. 3-7: Schematische Darstellung des Reaktors mit allen Ein- und Aufbauten [111].

1. Wasserstoffdruckflasche und Flaschendruckminderer
2. Massendurchflussmesser (MFM1 und MFM2 in Serie geschaltet)
3. Absperrdurchgangsventil
4. Sicherheitsventil
5. Berstscheibe
6. Analoges Manometer
7. Digitales Manometer
8. Heizmantel
9. Begasungsrührer
10. Temperatur-Druck-Sensor
11. Gasuhr
12. Gasanalysator
13. Rührermotor
14. Mess- und Steuereinheit für Temperatur und Rührerdrehzahl
15. Messrechner mit eigens programmiertem Messprogramm auf der Basis von LabVIEW

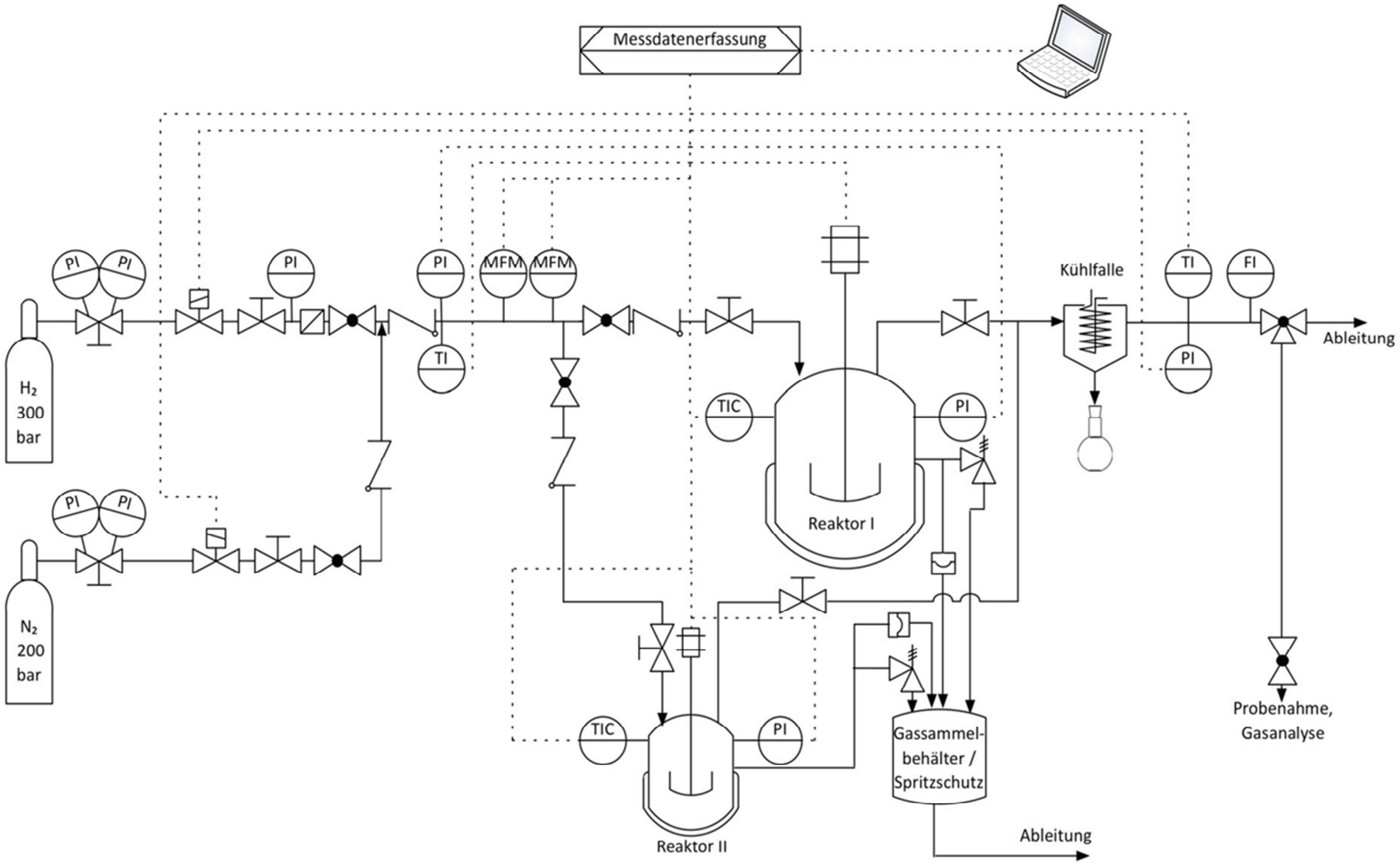


Abb. 3-8: Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema [112].



Abb. 3-9: Foto des gesamten Versuchsstandes.

3.1.3 Minireaktoren

Das Kapitel soll einen Überblick über den Aufbau der Minireaktoren geben. Das Konzept wurde in der Masterarbeit von Glatz [112]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, erarbeitet. Genauere Details zu Planung, Konstruktion und Fertigung, sowie die Vor- und Nachteile dieser Reaktoren, sind dieser zu entnehmen.*

3.1.3.1 Überblick über das Minireaktoren-Konzept

Um die Anzahl an Versuchen pro Tag zu erhöhen und die Kosten pro Versuch zu senken, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Minireaktor-Konzept entwickelt. Der Grundgedanke dieses Konzeptes, d.h. Versuche in wesentlich kleinerem Maßstab durchzuführen und sie dadurch schneller durchführbar und auch kostengünstiger zu machen, ist in Abb. 3-10 illustriert.

Ein Minireaktor, siehe Abb. 3-11, besteht aus einem druck- und temperaturbeständigen dickwandigen Rohr, das auf beiden Seiten lösbar verschlossen ist. Nachdem eine Seite des Minireaktors verschlossen wurde, kann dieser mit Edukten (Pyrolyseöl, Trägermedium, Modellkomponeten und Katalysator) befüllt und komplett verschlossen werden. Anschließend kann über ein Ventil, falls erwünscht, Wasserstoff in den Minireaktor gefüllt werden. Um einen oder mehrere Minireaktor/en auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, werden diese in einen Muffelofen gegeben und erhitzt. Nach Ende der Reaktionszeit werden die Minireaktoren abgekühlt und die Produkte entnommen.

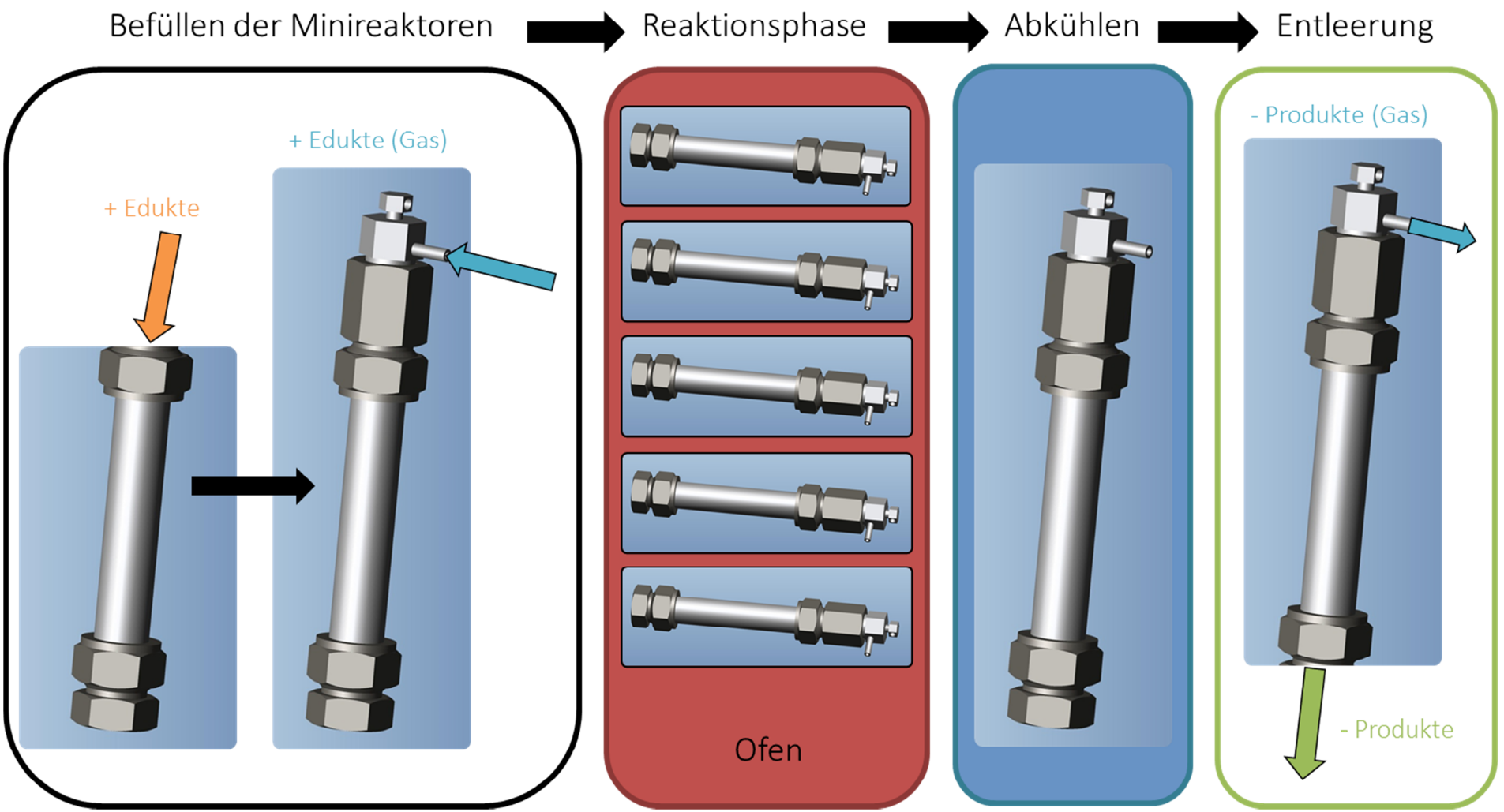


Abb. 3-10: Minireaktor-Konzept.

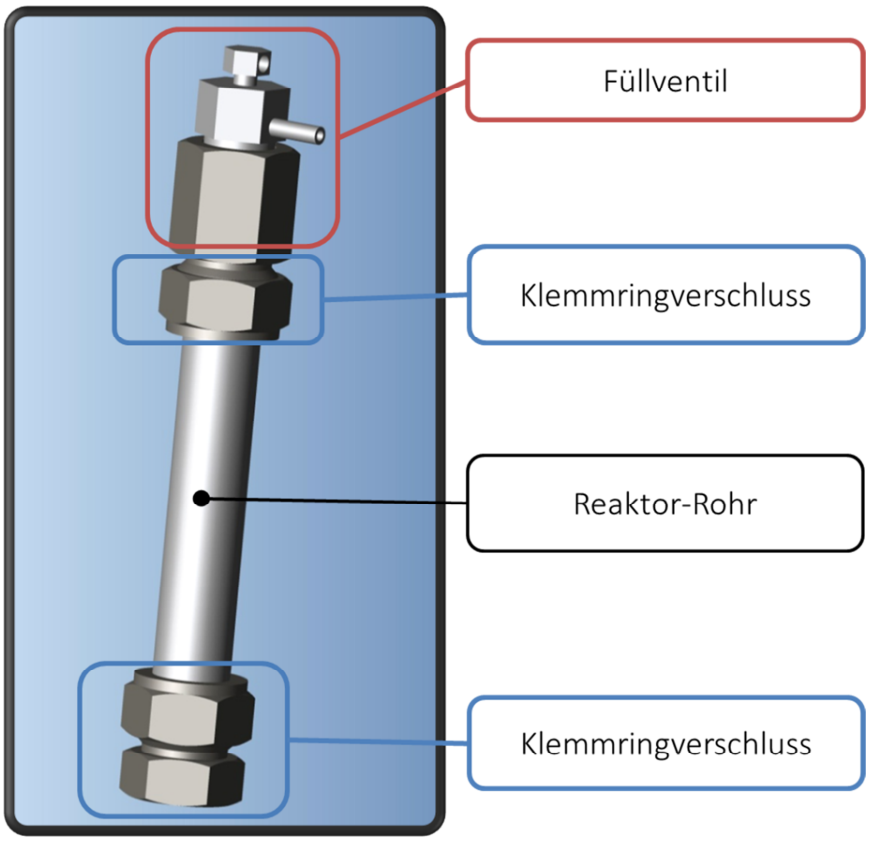


Abb. 3-11: Aufbau eines Minireaktors.

3.1.3.2 Aufbau und verwendete Komponenten

Bei der Konstruktion wurde besonderen Wert auf einen einfachen und robusten Aufbau gelegt. Abb. 3-12 zeigt einen zusammengebauten Minireaktor, und in Abb. 3-13 ist eine Explosionsdarstellung mit nummerierten Bauteilen abgebildet. Die genaue Bezeichnung der verwendeten Bauteile ist in Tab. 3-3 aufgelistet.

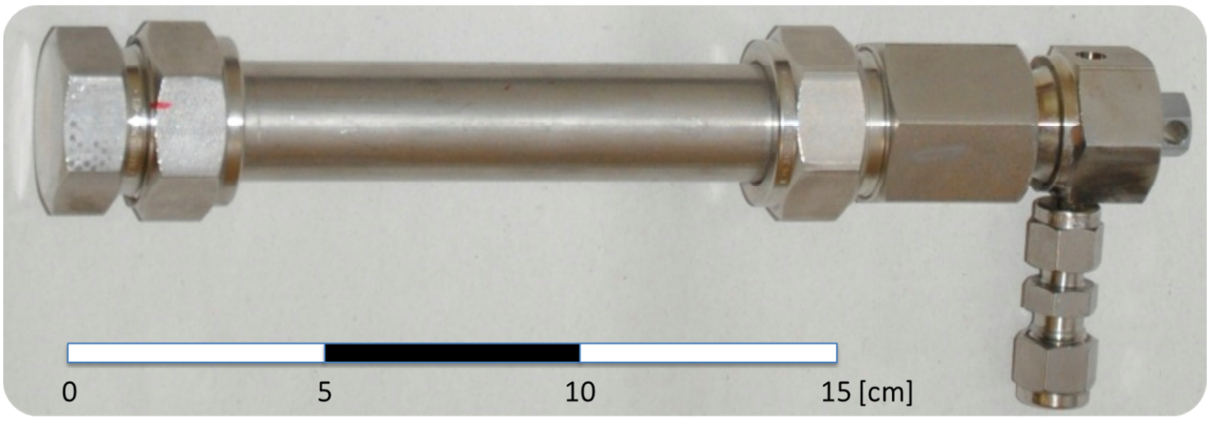


Abb. 3-12: Zusammengebauter Minireaktor.

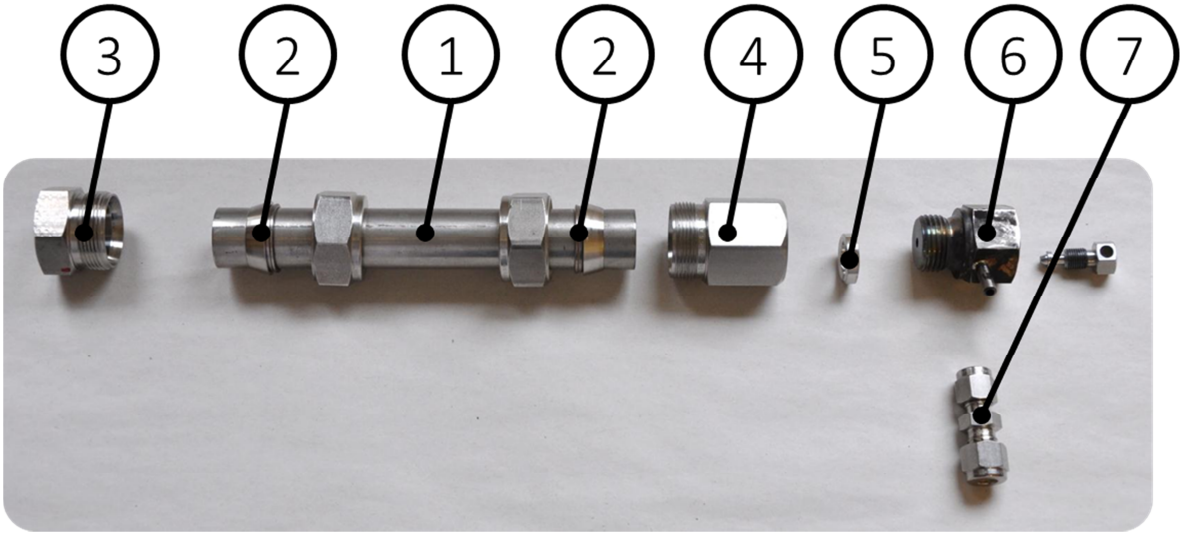


Abb. 3-13: Explosionsdarstellung eines Minireaktors.

Tab. 3-3: Stückliste eines Minireaktors.

Nr.	Anz.	Bauteil	Bezeichnung	Preis (€)
1	1	Rohr	DN22mm x 2,5mm	33
2	2	Klemmringset	DK-LOK DFS-22M-S 22mm	22
3	1	Rohrverschlusskappe	DK-LOK DC-22M-S	32
4	1	Aufschraubverschraubung	CF 22M-8GG-S 22mm-1/2“	88
5	1	Dichtkantenring	DKI1/271X für 1/2“	6
6	1	Entlüftungsventil	VBV-M-8G-S VBV 1/2“	82
7	1	Reduzier-Verbinder	DUR 4-3-S 1/4“-3/16“	15
				300

Alle in Tab. 3-3 stehenden Teile wurden von PARCOM Ventile & Fittings GmbH zugekauft und sind aus Edelstahl gefertigt. Um möglichst viele Minireaktoren im Muffelofen gleichzeitig unterzubringen, wurde das Rohr (Nr. 1) auf die Länge von 150mm abgedreht, und das Reaktorvolumen wurde somit auf 34ml festgelegt. Die Klemmringverschraubungen (Nr. 2) wurden laut Herstellervorgaben auf dem abgedrehten Rohr befestigt. Um die Dichtheit zu gewährleisten, wurde die Aufschraubverbindung (Nr. 4) auf der Oberseite 5mm abgedreht. Dadurch wird der Dichtring (Nr. 5) bei der Montage vom Entlüftungsventil (Nr. 6) dichtend angepresst. Alle Verbindungen, mit Ausnahme der Klemmringverschraubung, werden dauerhaft fixiert und anschließend nicht mehr gelöst.

3.1.3.3 Sicherheitsberechnung und Betriebsdaten

Um die Sicherheit gewährleisten zu können, wurden Berechnungen nach AD2000 durchgeführt, um die maximalen Betriebsbedingungen festzulegen. Als maximale Betriebstemperatur wurde 450°C gewählt, da das Füllventil vom Hersteller mit 454°C beschränkt ist und somit die Temperatur-limitierende Komponente darstellt. Nach den Berechnungen nach AD2000 ergibt sich für die verwendeten Materialien ein maximal zulässiger Betriebsdruck von 187,7bar. Tab. 3-4 fasst die Spezifikationen eines Minireaktors nochmals zusammen.

Tab. 3-4: Spezifikation eines Minireaktors.

Volumen	34ml
Max. zulässige Betriebstemperatur	450°C
Max. zulässiger Betriebsdruck	180bar

Um die Minireaktoren auf Reaktionstemperatur zu bringen, wurden diese in einen Muffelofen gegeben. Die technischen Daten dieses Ofens sind in Tab. 3-5 zu finden.

Tab. 3-5: Technische Daten des Muffelofens.

Typ	Muffelofen
Bezeichnung	M 110
Hersteller	Heraeus
Nenntemperatur	1100°C
Leistung	2,9kW
Sonstiges	Programmierbarer Temperaturverlauf Platz für bis zu 5 Minireaktoren

4 Analytik

4.1 Überblick über die verwendeten Analysegeräte

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die verwendeten Analysegeräte geben. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde die Analytik am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) an der Technischen Universität Graz durchgeführt. Nähere Angaben zu den einzelnen Analysengeräten sind dem Appendix oder den erwähnten Quellen zu entnehmen.

Pyrolyseöl besteht, wie in Kapitel 2.3, erwähnt aus mehreren hundert Komponenten mit verschiedensten Eigenschaften. Abhängig von den Prozessbedingungen bei der Flüssigphasenpyrolyse und HDO ändert sich die molekulare Zusammensetzung der Phasen und die Molekülgrößenverteilung (MGV). Der hohe Sauerstoff-, Wasser- und Säuregehalt, gepaart mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt, machen darüber hinaus die Anwendung jeder Standardanalytik für fossile Treibstoffe schwer möglich.

Um die Gesamtheit der Eigenschaften erfassen zu können, müssen verschiedenste Analysenergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden. Der parallel stattfindende Vergleich mit Richt- und Zielwerten von Erdöl, Erdölderivaten und fossilem Treibstoff kann anschließend einen Aufschluss über den Erfolg der Weiterverarbeitungsverfahren geben.

Nachfolgend sind die durchgeführten Analysenmethoden aufgeführt und werden im nachfolgenden Kapitel näher besprochen:

- Wasserwert
  - Karl-Fischer-Titration (KF)
  - Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD)
- Elementaranalyse
- Säurezahl (SZ) Titration
- Dichte und Viskositätsmessung
- Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS)
  - Simulierte Destillation (SimDist)
- Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)
- Gasanalyse
  - Infrarot-Gas-Analyse

  - Mikro Gaschromatograph (Mikro GC)
- Abgeschwächte Totalreflexion-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)
- Rasterelektronenmikroskop (REM)
- Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
- Radiokarbonmethode (^{14}C-Methode)

4.1.1 Wasserwert

Der Wassergehalt der flüssigen Proben wurde auf zwei Arten bestimmt:

- Karl-Fischer-Titration (KF)
- Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD)

4.1.1.1 Karl-Fischer-Titration (KF)

Die Wassergehaltsbestimmung für flüssige Proben mit einem geringen Wassergehalt wurde mit Karl Fischer nach EN ISO 12937 Annex B durchgeführt. Die Daten des Analysengerätes sind in Tab. 4-1 zu finden.

Tab. 4-1: Daten des Karl Fischer Titrationsgerätes.

Analysegerät	*TiroLine KF Titrationsgerät der Firma Schott*
Lösungsmittel	*Hydranal E*
Titrator	*Hydranal Composit 5*

Das verwendete Verfahren wurde von Karl Fischer im Jahre 1935 entwickelt und im Jahre 1983 von Eugen Scholz modifiziert [113].

In Formel 4 ist der erste Reaktionsschritt, der bereits bei der Herstellung der Reagenzien stattfindet, dargestellt. Die für diese Reaktion notwendige Base ist mit Variable B bezeichnet. Das Schwefeldioxid reagiert mit Methanol zu Methylsulfit.

$$SO_2 + CH_3OH + B \rightarrow CH_3SO_3 + HB^+ \qquad \text{Formel 4}$$

Die eigentlich bei der Titration stattfindende Reaktion ist in Formel 5 dargestellt. Es reagiert das Methylsulfit mit Wasser und Iod zu Methylsulfat. Pro Mol Wasser wird in diesem Schritt ein Mol Iod benötigt.

$$CH_3SO_3 + H_2O + I_2 + 2B \rightarrow CH_3SO_4^- + 2HB^+ + 2I^- \qquad \text{Formel 5}$$

In Bezug auf die Wassergehaltsbestimmung von Pyrolyseölen mit dieser Methode, ist es ein großer Nachteil, dass durch die vorhandenen Ketone und Aldehyde Nebenreaktionen stattfinden (Acetal- bzw. Ketalbildung) und somit das Ergebnis verfälscht wird.

4.1.1.2 Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD)

Aufgrund der in Kapitel 4.1.1.1 gennannten Nachteile, wurde auch ein GC-WLD für die Wassergehaltsbestimmung der zu vermessenden flüssigen Proben in dieser Dissertation verwendet. Die Daten des Analysengerätes sind in Tab. 4-2 zu finden.

Tab. 4-2: Daten des GC-WLD.

Analysegerät	*GC 7890A von Agilent (USA)*
Säule	*HP Innovax 30m x 0,530mm x 1µm*
Detektoren	*Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)*
	Flammenionisationsdetektor (FID)

Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Der WLD besteht aus zwei gleichen Messkammern (siehe Abb. 4-1), die jeweils einen spiralförmigen Heizdraht aus Wolfram oder Platin beinhalten. Diese Heizdrähte, welche einen temperaturempfindlichen Widerstand haben, werden durch elektrischen Strom erwärmt. Gelangt nun bei der Messung das Trägergas mit dem zu vermessenden Analyten in die Messkammer, wird durch die veränderte Wärmeleitfähigkeit des Gases die Temperatur in der Messkammer verändert.

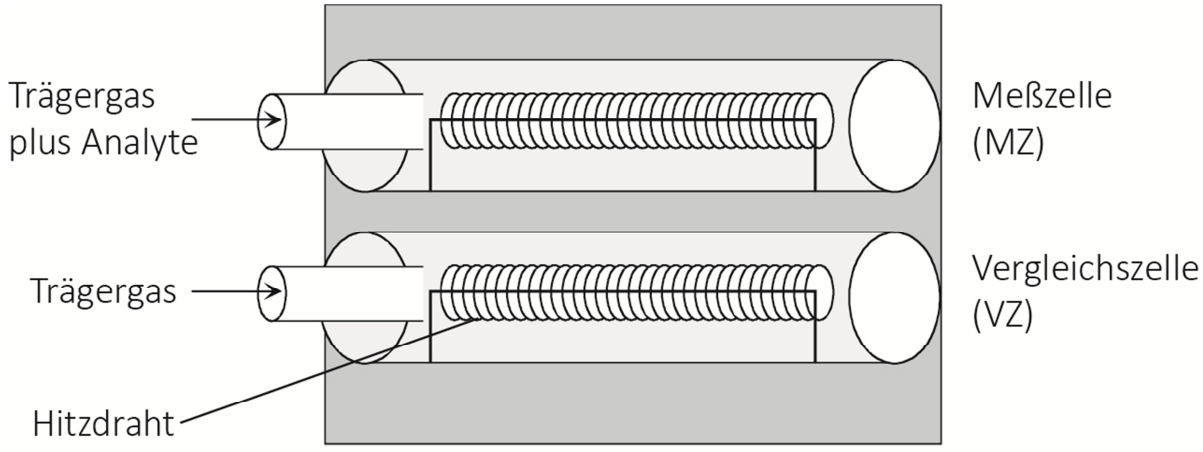


Abb. 4-1: Prinzip eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) [114].

Durch die mit der Wheatstone'schen Brückenschaltung [114] verschalteten Heizdrähte entsteht durch diesen Temperaturunterschied zwischen den beiden Messkammern eine messbare Spannungsdifferenz. Diese wird detektiert und in einer Grafik als Peak angezeigt. Da dieses

Signal proportional zur Konzentration der jeweilig zumessenden Komponente ist, kann anschließend z.B. der Wassergehalt der Probe berechnet werden. [115], [116]

Um die Verfälschung des Messergebnisses ausschließen zu können, wurde in dieser Dissertation anschließend an die Detektion des Wasserpeaks mit WLD in einem zweiten Messschritt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) überprüft, ob keine anderen Peaks diesen überlagern [15]. Durch diese Überprüfung kann gewährleistet werden, dass der detektierte Wasserpeak frei von Kohlenwasserstoffen ist.

Flammenionisationsdetektor (FID)

Der Flammenionisationsdetektor (FID) wird aufgrund seiner großen Messbreite, der niedrigen Nachweisgrenze und des niedrigen Preises häufig eingesetzt. In Abb. 4-2 ist gezeigt, wie an der Düse des FID unter Zufuhr von Wasserstoff und Luft eine Flamme erzeugt wird. Anschließend wird das Trägergas mit der zu vermessenden Komponente eingebracht. Dadurch werden Ionen erzeugt. Die positiven Kationen und die korrespondierenden Elektronen werden an der Sammelelektrode eingefangen und erzeugen dadurch ein Chromatogramm.

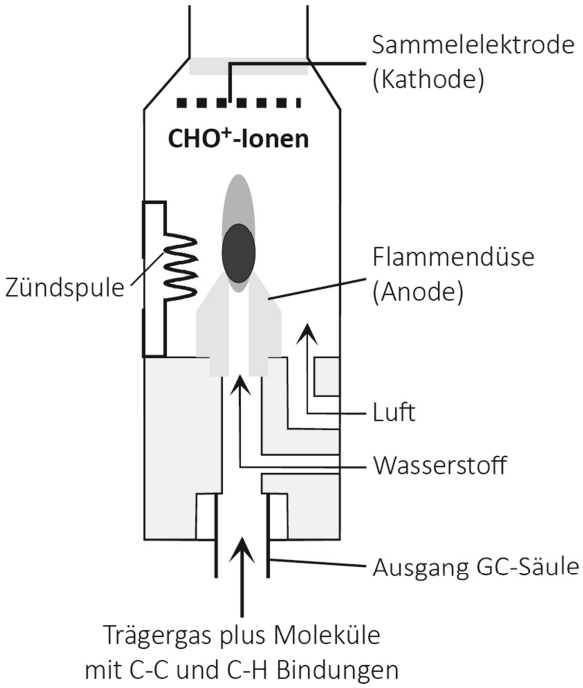


Abb. 4-2: Prinzip eines Flammenionisationsdetektors (FID) [114].

4.1.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse der Proben wurde mit einem *Vario MACRO CHN der Firma Elementar Analysensysteme* (Hanau, Deutschland) durchgeführt.

Bei dieser Analyse werden die zu vermessenden Proben zerstört, d.h. bei Temperaturen bis zu 1800°C mit einer definierten Menge an reinem Sauerstoff verbrannt. Anschließend werden die gebildeten NO_X-Abgase bei 600-900°C über ein Kupfer- oder Wolframgranulat geleitet und zu elementarem Stickstoff reduziert. Dabei wird gleichzeitig der überschüssige Sauerstoff gebunden.

Die bei der Verbrennung entstandenen Wasser-, Kohlendioxid- und Stickstoffverbindungen werden anschließend adsorptiv getrennt und mit einem WLD (siehe Kapitel 4.1.1.2) vermessen. Aus diesen Signalen kann die auf dem Gerät befindliche Software *VARIOEL* auf die ursprüngliche Zusammensetzung rückrechnen. [117]

Bei dieser Analyse kann die elementare Zusammensetzung, d.h. der prozentuelle Massenanteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt werden. Die Differenz der bestimmten Massenanteile auf 100Gew% wurde in dieser Dissertation dem Sauerstoff zugerechnet.

4.1.3 Säurezahl (SZ) Titration

Die Säurezahl (SZ) der Proben wurde durch pH-Titration mit Kalilauge bestimmt. Die Daten des Messgerätes sind in Tab. 4-3 zu finden.

Tab. 4-3: Daten des Säurezahl-Titrators.

Analysegerät	*Tim 900 Titrationsmanager*
Elektrode	*PH G201-7 (pH-Elektrode)*
	Ref-201 (KCl-Referenzelektrode)

Durch die pH-Titration mit Kalilauge (KOH) kann der Gehalt an freien Säuren in Fetten und Ölen bestimmte werden [118]. Es wird der Verlauf des Potentialunterschieds, der sich durch die freien Protonen in der zu vermessenden Probe einstellt, gemessen. Aus dem bekannten Titrationsvolumen am Wendepunkt der Tritrationskurve kann auf die ursprüngliche Protonenkonzentration zurückgerechnet und somit die SZ bestimmt werden. Die Berechnungsformel ist in Formel 6 angegeben:

$$SZ = \frac{MW_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{m_{Probe}}$$ Formel 6

In dieser Formel werden neben dem Molekulargewicht von KOH (MW_{KOH}[g/mol] auch die verbrauchte Menge an KOH (V_{KOH} [l]), die Konzentration der verwendeten KOH (c_{KOH}[mol/l]) und die Probeneinwaage (m_{Probe}[g]) eingesetzt.

4.1.4 Dichte- und Viskositätsmessung

Die Dichte und die Viskosität der zu vermessenden Proben wurden in dieser Dissertation mit einem Stabinger Viskosimeter *AntonPaar SVM 3000* bestimmt.

Bei diesem Gerät kann die Dichte gleichzeitig mit der Viskosität bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Dichte wird die Dichtemesszelle Vibrationen ausgesetzt (siehe Abb. 4-3). Aus der Frequenz der resultierenden Oszillation, welche charakteristisch für die Dichte bei einer vorgegebenen Temperatur ist, kann diese im Anschluss bestimmt werden [119].

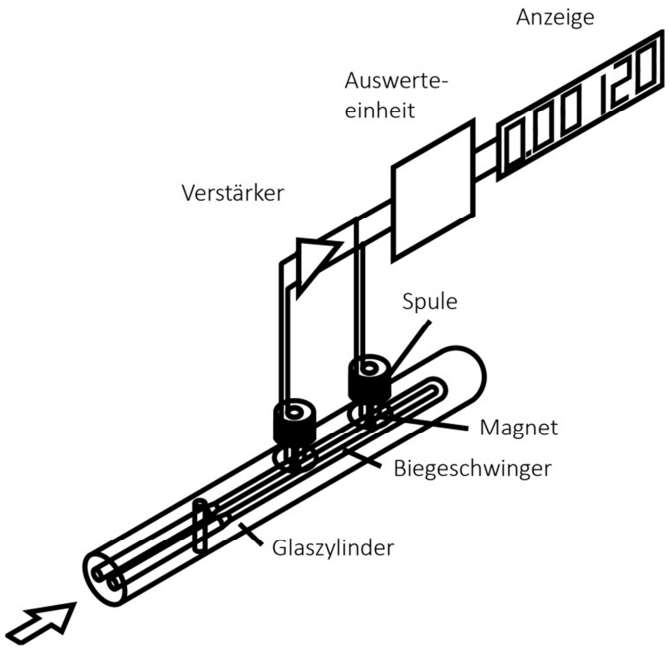


Abb. 4-3: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [120].

Die Bestimmung der dynamischen Viskosität nach dem Prinzip eines Rotationsviskosimeters beruht auf einer Drehmoment- und einer Drehzahlmessung. Die Messzelle besteht aus einem mit konstanter Drehzahl rotierendem Rohr, in welches die Probe eingefüllt wird. In dieser Probe schwimmt der Magnete enthaltende Messrotor. Aufgrund der geringen Dichte des Messrotors wird dieser durch Fliehkräfte zentriert und benötigt dadurch keine Lagerung (siehe Abb. 4-4).

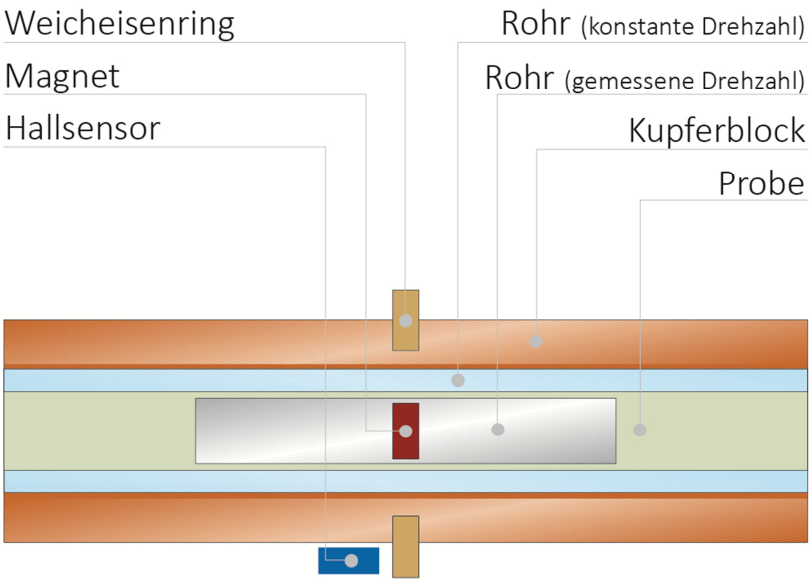


Abb. 4-4: Aufbau des Stabinger Viskosimeters [121].

Durch den Start einer Messung erlangt der Rotor binnen kürzester Zeit eine konstante Drehzahl, welche vom Gleichgewicht zwischen der Wirbelstrombremswirkung und den Scherkräften der Probe abhängig ist. Die dynamische Viskosität kann anhand der sich einstellenden Drehzahl des Rotors bestimmt werden. [121]

4.1.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS)

Zur Bestimmung der Konzentration der einzelnen Komponenten in den flüssigen Proben wurden Messungen mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) durchgeführt. Die Daten des Messgerätes sind in Tab. 4-4 zu finden.

Tab. 4-4 Daten des GC-MS.

Analysegerät	*Shimadzu GCMS-QP2010Plus*
Autosampler	*Shimadzu AOC-5000*
Säule	*DB-1701 60m × 0,25mm × 0,25µm*

Dieses Messgerät besteht aus einem Gas-Chromatographen (GC) und einem Massenspektrometer (MS). Der schematische Aufbau eines GC-MS ist in Abb. 4-5 abgebildet [122].

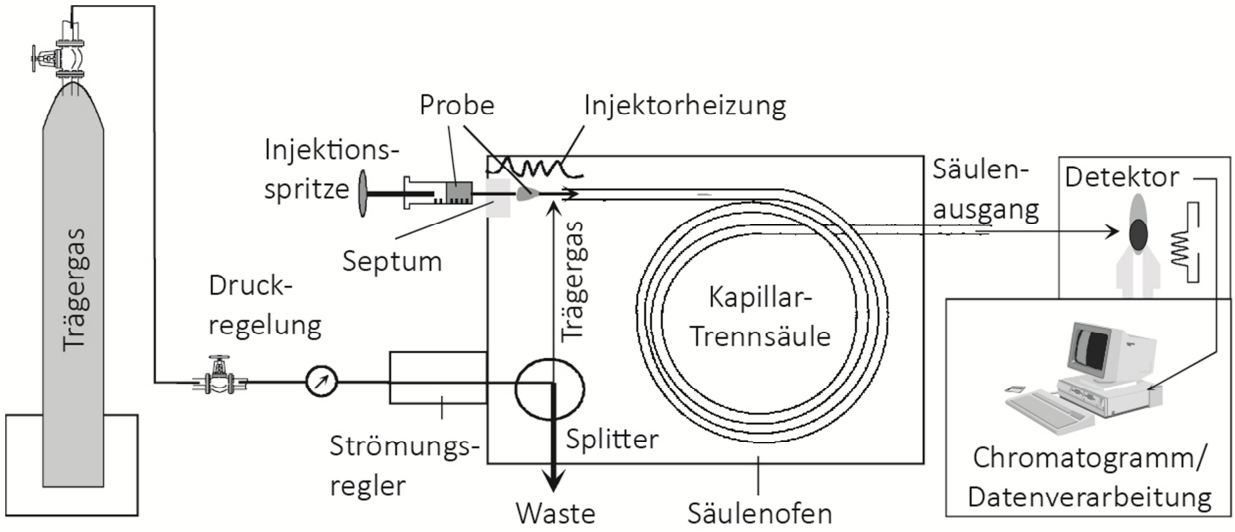


Abb. 4-5: Schematischer Aufbau eines GC-MS [122].

Gas-Chromatograph (GC)

Die Gas-Chromatographie (GC) ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, womit die einzelnen Komponenten der Proben identifiziert werden können [123].

Um die Säule und den Detektor nicht zu überlasten, wird die zu analysierende Probe mit einem Lösungsmittel verdünnt. Dieses Lösungsmittel darf die Eigenschaften der Probe, zum Beispiel die Ionisierbarkeit oder Verdampfbarkeit, nicht verändern oder mit den Komponen-

ten in der Probe reagieren. In dieser Dissertation wurde für die Verdünnung der Proben Tetrahydrofuran (THF) verwendet.

Bei der Analyse wird die Probe in einem beheizten Injektor verdampft und in eine inerte gasförmige mobile Phase (z.B. Helium) eingespritzt. Dieses Gemisch wird anschließend durch eine oder mehrere Trennsäulen geleitet. Diese Trennsäulen bestehen meist aus Kunststoff, Edelstahl oder Glas, haben einen Innendurchmesser zwischen 100-800µm und können bis zu 100m lang sein. Auf ihrer Innenwand befindet sich eine dünne und chemisch modifizierte Schicht, die stationäre Phase. Die Schichtdicke der stationären Phase beträgt je nach Anwendung zwischen 0,1 und 0,5µm. [122]

Da die einzelnen Komponenten unterschiedlich mit der stationären und mobilen Phase wechselwirken, durchläuft jede Komponente die Trennsäule mit einer spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit. Die aus der Trennsäule austretende Konzentration der Komponente wird anschließend in einem Detektor als Funktion der Zeit, im Idealfall in Form einer Glockenkurve (Peak), aufgezeichnet. Die Zeit zwischen der Probenaufgabe und dem Erreichen des Peakmaximums wird als Retentionszeit (RT) bezeichnet. Da diese RT für ein bestimmtes Molekül für ein definiertes System (Trennsäule, Trägergas, Temperatur, Druck etc.) charakteristisch ist, können damit die Komponenten identifiziert werden. Die entstehende Peakfläche ist ebenfalls unter Berücksichtigung der Bedingungen (Dosiervolumen, Druck, Temperatur etc.) ein Maß für den Volumenanteil der einzelnen Komponente an der gesamten eingespritzten Probenmenge. Um auf die Konzentration einer Komponente in einer unbekannten Probe rückschließen zu können, werden die Peakflächen gleicher Komponenten mit unbekannter Zusammensetzung mit Peakflächen von Proben mit bekannter Zusammensetzung verglichen. [124] Die genaue Beschreibung, wie diese Chromatogramme ausgewertet wurden, ist im Appendix unter *Auswertung der GC-MS Chromatogramme* zu finden.

Massenspektrometer (MS)

An den in dieser Dissertation verwendeten GC ist ein Massenspektrometer (MS) gekoppelt. Das Detektionsprinzip ist in Abb. 4-6 illustriert. Die Komponenten werden nach Austritt aus der Trennsäule des GCs über eine Transferkapillare in eine Ionenquelle geleitet und dort ionisiert. Diese Ionisierung kann zum Beispiel durch Elektronenstoßionisation, bei der die Moleküle zertrümmert werden, oder durch chemische Ionisation, bei der die Moleküle als Ganzes

ionisiert werden, erfolgen. Das heißt, durch das Entfernen von Elektronen werden die Moleküle in positiv geladene Molekül-Ionen umgewandelt.

Die entstehenden Molekül-Ionen werden anschließend in einem statischen, dynamischen oder magnetischen Feld nach ihrem Massen-Ladungs-Verhältnis (m/z) fraktioniert. Falls die Ionen beim Eintritt in das Flugrohr über eine definierte kinetische Energie verfügen, kann die Ionentrennung auch in feldfreien Regionen stattfinden. Im Detektor (z.B. ein Photomultiplier) werden die Molekül-Ionen nach dieser Fraktionierung entsprechend ihrem m/z-Verhältnis qualitativ und quantitativ erfasst. Das Ergebnis ist ein Massenspektrum, das die 2D Darstellung der Signalintensität (Ordinate) gegen das m/z-Verhältnis (Abszisse) abbildet. Die Intensität des so entstandenen Peaks entspricht der Häufigkeit eines Ions, und die Position des Peaks gibt den m/z-Wert des Ions an. Diese charakteristischen Spektren der einzelnen Komponenten können anschließend Spektren bekannter Komponenten einer Datenbank zugeordnet werden. [124]

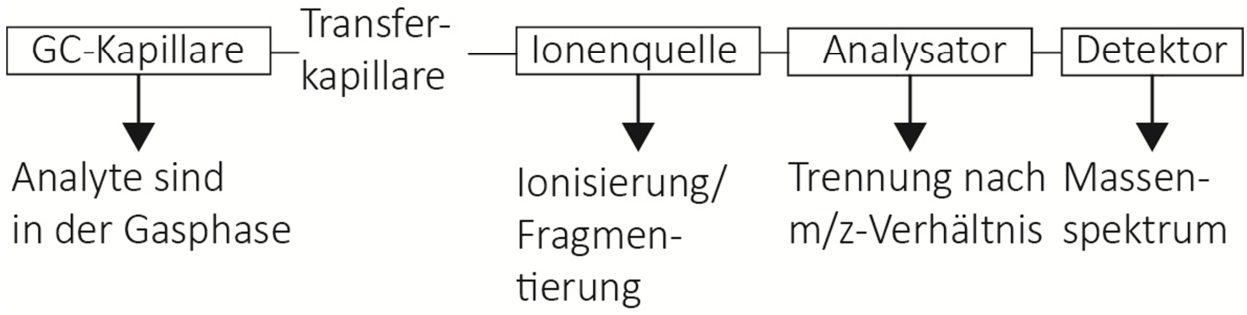


Abb. 4-6: Prinzip der massenspektrometrischen Detektion [122].

In Tab. 4-5 sind die Vor- und Nachteile dieser Messmethode zusammengefasst dargestellt [125].

Tab. 4-5: Vor- und Nachteile eines GC-MS.

Vorteile	Nachteile
Hohe Bodenzahl und empfindliche Detektoren	Zu analysierende Komponenten müssen verdampfbar und thermisch stabil sein
Hohe Peakkapazität, d.h. die gleichzeitige Trennung mehrere Komponenten ist möglich	Nur ca. 10-20% aller bekannten organischen Verbindungen können analysiert werden

Vorteile	Nachteile
Gut geeignet für Spurenanalytik und die Untersuchung komplexer Proben	Moleküle mit ähnlichen Retentionszeiten sind mit einer Säule meist nicht trennbar Überladungseffekte bei zu großen injektizierten Probemengen

4.1.5.1 Simulierte Destillation (SimDist)

Die Beschreibung von Kohlenwasserstoffgemischen mit vielen Komponenten ist meist nur mit viel Aufwand über die Bestimmung jeder einzelnen enthaltenen Spezies möglich. Oft werden daher physikalische Eigenschaften, wie der Siedepunkt oder Siedebereich, verwendet, um solche Gemische zu charakterisieren. Die Siedepunkte der flüssigen Proben wurden in dieser Dissertation mit einer simulierten Destillation (SimDist) bestimmt. Diese ist schneller durchführbar als eine fraktionierte Destillation und kann darüber hinaus das Siedeverhalten einer Kohlenwasserstoffprobe genauer erfassen. Durch den Einsatz spezieller Säulen und einem Temperaturprogramm bis 350°C gelingt es, einen Bereich bis zur Kohlenstoffzahl C_{44} (Siedepunkt 545°C) zu erfassen. Der einzige Nachteil dieser Messmethode in Bezug auf das Pyrolyseöl ist, dass mit dieser Analysenmethode keine Proben, die sauerstoffhaltige Moleküle und/oder nicht verdampfbare Anteile enthalten, vermessen werden können. Die Daten des Messgerätes sind in Tab. 4-6 zu finden. [123]

Tab. 4-6: Daten der SimDist.

Analysegerät	*Agilent Technologies 7890A GC Systems*
Säule	*Restek MXT-2887 10m x 0,53mm x 2,65µm*
Detektoren	*Flammenionisationsdetektor (FID)*

4.1.6 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Molekülgrößenverteilung (MGV) der flüssigen Proben wurde durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Die Daten des Messgerätes sind in Tab. 4-7 zu finden.

Tab. 4-7: Daten des GPCs.

Entgasungseinheit	Shimadzu	*DGU-20A 3R*
Pumpe	Merck Hitachi	*L-6000A*
Autosampler	Merck Hitachi	*AS-2000A*
Vorkolonne	PSS	*SDV 5µm 8 x 50mm S/N 2090723*
Säule 1	PSS	*SDV 1000Å 5µm 8 x 300mm S/N 2090401*
Säule 2	PSS	*SDV 1000Å 5µm 8 x 300mm S/N 2090402*
RI Detektor	Shimadzu	*RID-10A*
UV Detektor	Merck Hitachi	*L-4250*

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wird oft auch als Grössenausschlusschromatographie bezeichnet und ist eine Art der Flüssigchromatographie. Mit dieser Art der Chromatographie kann man die MGV einer flüssigen Probe analytisch bestimmen. Die Analyse gliedert sich in 3 Teilschritten:

- Fraktionierung
- Detektion
- Auswertung

Fraktionierung

Die Fraktionierung, wobei die Auftrennung der Moleküle nach ihrer Größe erfolgt, beruht auf dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten (hydrodynamischen Volumen). Diese erfolgt in einer Trennsäule an einer stationären Phase, welche mit einer mobilen Phase, z.B. Tetrahydrofuran (THF), bedeckt ist.

Üblicherweise bestehen die Trennsäulen aus einem hochporösen Polystyrolgranulat (3-35µm) mit einer definierten Porengröße von 6-200nm und können in zwei Kategorien eingeteilt werden.

- Single-Porosity-Säulen

- Mixed-Bed-Säulen

Bei Single-Porosity-Säulen handelt es sich um Trennsäulen mit einer sehr engen Porengrößenverteilung. Diese sind daher gut geeignet, um Moleküle mit nahe beieinander liegenden Molekülgrößen aufzutrennen.

Mixed-Bed-Säulen hingegen haben eine breite Porengrößenverteilung und trennen sehr linear. Diese Säulen können über einen großen Molekülgrößenbereich eingesetzt werden und haben somit einen großen Anwendungsbereich. Aufgrund der begrenzten Trennleistung werden oftmals mehrere Trennsäulen in Serie geschalten.

Der Trennprozess bei der GPC basiert darauf, das „große“ Moleküle, welche ein großes hydrodynamisches Volumen haben, für die Poren der Trennsäule zu groß sind und sich deshalb nur in den Zwischenräumen des Polystyrolsgranulats aufhalten. Diese „großen“ Moleküle können sich also „schnell“ durch die Trennsäule bewegen und haben kleinere Retentionszeiten. [122]

„Kleine“ Moleküle dringen tiefer in die poröse, stationäre Phase ein und müssen sich dadurch vermehrt durch Diffusion weiterbewegen. Dadurch können sich die „kleineren“ Moleküle langsamer als die „größeren“ Moleküle durch die Trennsäule bewegen und werden dementsprechend später eludiert. Diese Moleküle weisen dementsprechend eine größere Retentionszeit auf. [122]

Die Retentionszeit der einzelnen Moleküle ist demnach spezifisch für eine Molekülgröße [126]. In Abb. 4-7 ist das Prinzip der Trennung mittels GPC ersichtlich [122].

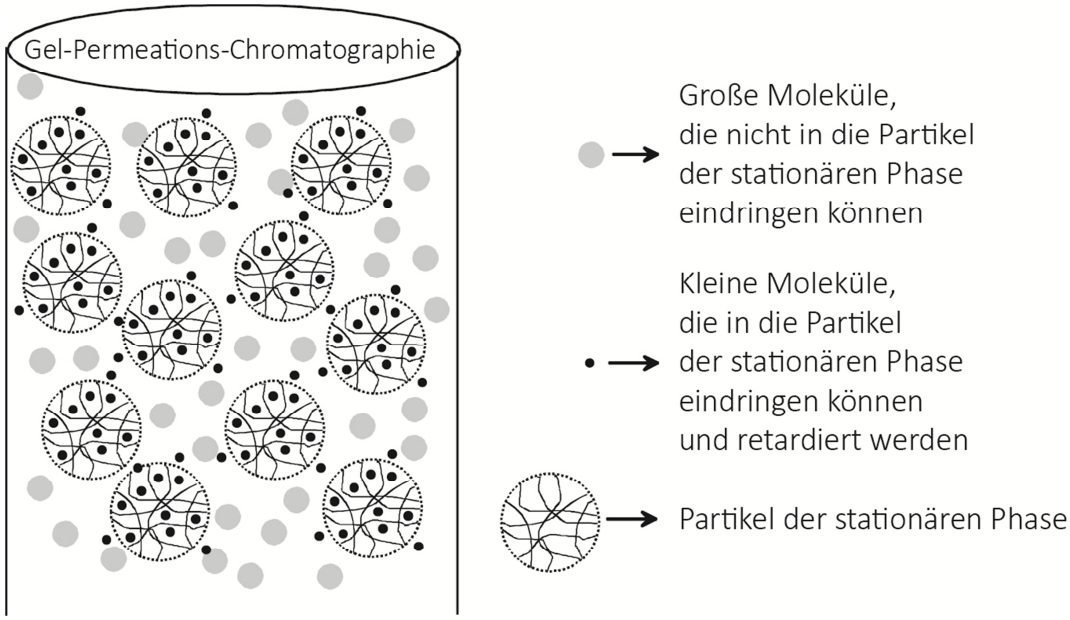


Abb. 4-7: Prinzip der Trennung mit einem GPC [122].

Detektion

Für die Detektion werden bei dem verwendeten GPC ein Brechungsindex- und ein UV/VIS-Detektor eingesetzt. Die Konzentration der Moleküle wird aus dem Vergleich zweier Signale bestimmt. Hierfür werden das Referenzsignal, das Signal der reinen mobilen Phase, und das Probensignal, das Signal der mobilen Phase plus der zu vermessende Proben, verglichen. [127]

Auswertung

Für die Auswertung muss für ein gegebenes System (Analyt, stationäre und mobile Phase), zuerst eine Probe mit bekannter MGV/Molekülzusammensetzung vermessen werden. Aufgrund des Elutionsverhalten der bekannten Moleküle wird eine nicht lineare Kalibrationsfunktion erstellt, mit der man dann die Molekülgrößenverteilung (MGV) unbekannter Proben bestimmen kann. Da die Gel-Permeations-Chromatographie eine Relativmethode ist, das heißt, dass man das Ergebnis ausschließlich durch den Vergleich erhält, ist zu erwähnen, dass eine Auswertung nur möglich ist, wenn das gegebene System nicht verändert wird. [122], [127]

Weiterführende Informationen zu dem verwendeten GPC, den verwendete Standards und den Problemen des Systems sind in der Diplomarbeit von Steiner [128], welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, zu finden.

4.1.7 Gasanalyse

Die Zusammensetzung der gasförmigen Proben wurde auf zwei Arten bestimmt:

- Infrarot-Gas-Analyse
- Mikro Gaschromatograph (Mikro GC)

4.1.7.1 Infrarot-Gas-Analyse

Mit dem verwendeten Infrarot-Gas-Analyse-Gerät, *Madur Photon II Portable Gas Analyzer* der Firma Madur, war es möglich, gleich im Anschluss an den Versuch kontinuierlich die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte zu bestimmen. Dieses Gerät kann die Volumenanteile der Hauptbestandteile der gasförmigen Produkte wie:

- Methan,
- Sauerstoff,
- Kohlendioxid und
- Kohlenmonoxid

direkt ermitteln und digital abspeichern. Bis auf den Volumenanteil des Sauerstoffes, welcher mit einem elektrochemischen Sensor bestimmt wird, basiert die Volumenanteilsbestimmungen auf Messungen mit nichtdispersiven Infratrotsensoren (NDIR). Für die meisten Versuche ist es ausreichend, den Volumenanteil des Wasserstoffs über die fehlende Differenz auf 100Vol% zu bestimmen.

4.1.7.2 Mikro Gaschromatograph (Mikro GC)

Da mit der Infrarot-Gas-Analyse nur die oben angeführten Gase detektiert werden konnten, wurde zusätzlich ein Mikro GC eingesetzt. Die Daten des Messgerätes sind in Tab. 4-8 zu finden.

Tab. 4-8: Daten des Mikro GCs.

Analysegerät	*Agilent 3000 Mikro-Gaschromatograph*
Säule Modul A	*Molsieb: 12µm x 320µm x 10m*
	Vorsäule: PLOTU: 30µm x 320µm x 3m
Säule Modul B	*PLOTU: 30µm x 320µm x 8m*

Dabei musste die gasförmige Probe nach dem Versuch in einen Gassack gefüllt und anschließend diskontinuierlich am Mikro GC vermessen werden.

Als Trägergas werden im Modul A Argon und im Modul B Helium eingesetzt. Die gasförmige Probe wird bei der Analyse in beide Trägergase zeitgleich eingespritzt und auf den verschiedenen Säulen vermessen. Als Detektor wird ein WLD verwendet.

Da das Messprinzip eines Mikro GC, dem GC-WLD und dem GC-MS sehr ähnlich ist, ist die Theorie dem Kapitel 4.1.1.2 und 4.1.5 zu entnehmen.

Die für die Messungen verwendete Methode und weiterführende Informationen zu dem verwendeten Mikro GC können der Dissertation von Rabenstein [129] entnommen werden.

4.1.8 Externe Analysen

4.1.8.1 Abgeschwächte Totalreflexion -Infrarotspektroskopie (ATR-IR) und Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die ATR-IR und REM Messungen wurden vom Austrian Centre for Electron Microscopy and Nanoanalysis an der TU-Graz durchgeführt und interpretiert. In dieser Dissertation werden nur die Ergebnisse dieser Fremdanalysen zusammengefasst dargestellt.

4.1.8.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die ICP-OES Messungen wurden vom Institut für Analytische Chemie und Radiochemie an der TU-Graz durchgeführt und interpretiert. In dieser Dissertation werden nur die Ergebnisse dieser Fremdanalysen zusammengefasst dargestellt.

4.1.8.3 Radiokarbonmethode (^{14}C-Methode)

Die ^{14}C-Messungen wurden von Beta Analytic Inc. durchgeführt und interpretiert. In dieser Dissertation werden nur die Ergebnisse dieser Fremdanalysen zusammengefasst dargestellt.

5 Modellierung

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen der Modellierung zu Erstellung eines reaktionstechnischen Kinetikmodells zusammengefasst dargestellt werden. Die Verteilung des Katalysators wurde mit dem Programm ANSYS Fluent simuliert und ist im Appendix unter Simulation der Verteilung der Katalysatorpartikel mit ANSYS Fluent zu finden.

5.1 Reaktionstechnisches Kinetikmodell

5.1.1 Allgemeine Beschreibung

Um die verschiedenen reaktionstechnischen Vorgänge besser beschreiben zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit auch ein reaktionstechnisches Kinetikmodell entwickelt. Dieses Kinetikmodell modelliert die Umsetzung des eingesetzten Pyrolyseöls, in eine Gas- und organische Phase, wie in Abb. 5-1 dargestellt. Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten (k_1 und k_2) beschreiben die Bildung der Phasen.

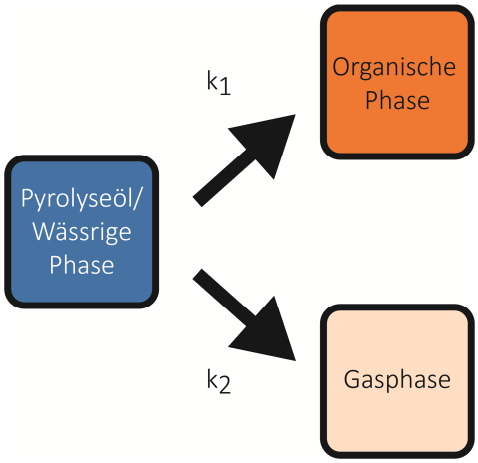


Abb. 5-1: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells.

Da die zu modellierende Reaktion, die HDO von Pyrolyseöl, zu einem Großteil bereits in der Aufheizphase des Reaktors abläuft, wurden die Versuchsdaten in 3 unterschiedliche Regime aufgeteilt (siehe Tab. 5-1 und Abb. 5-2).

Tab. 5-1: Einteilung der Versuchsdaten in reaktionstechnische Regime.

Bezeichnung	Regime I	Regime II	Regime III
	Aufheizphase I	Aufheizphase II	Isotherme Reaktionsphase
Temperatur [°C]	RT-135	190-250/300/350	250/300/350
Zeit [min]	0-10	12-30	30-270
Phasen	Wässrige + Gas	Wässrige + Gas + Organische	Wässrige + Gas + Organische

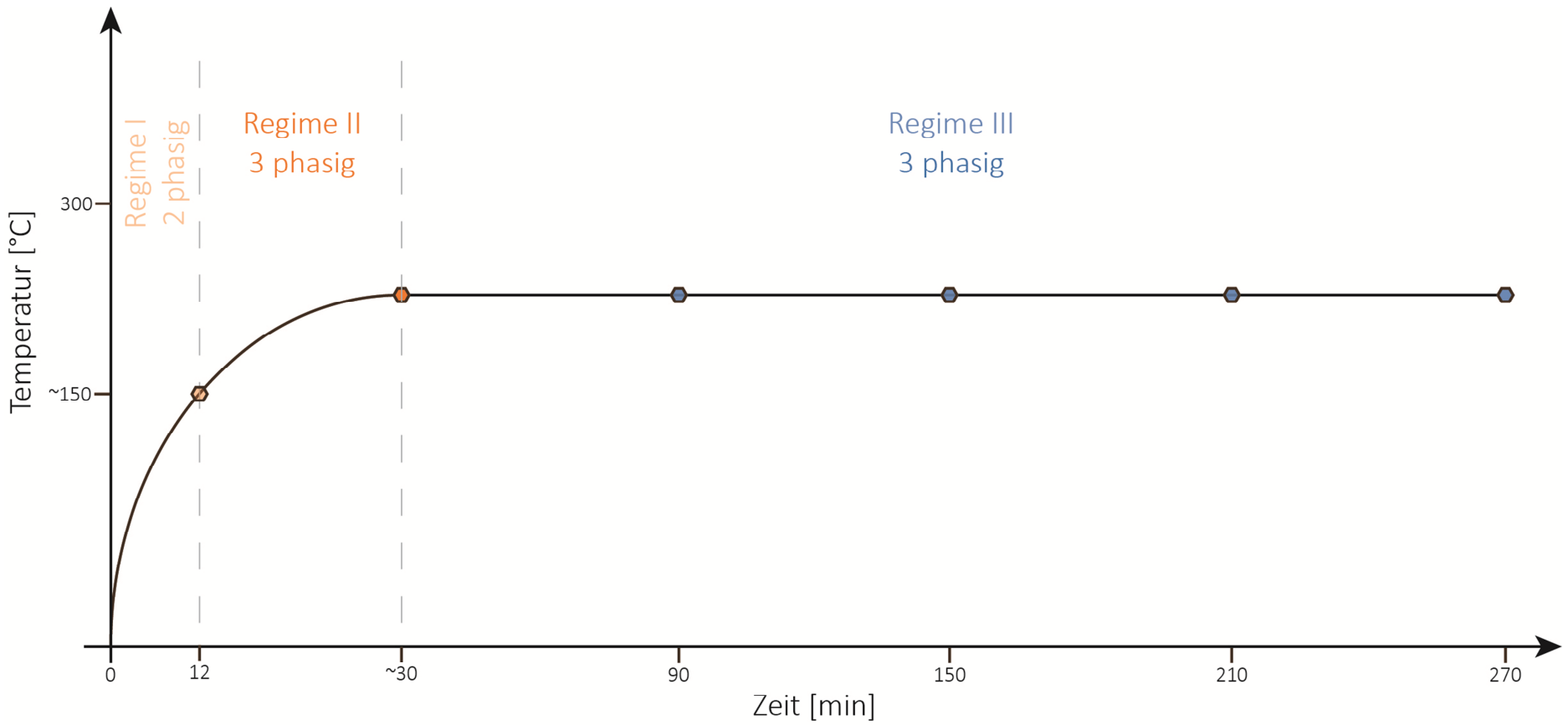


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der reaktionstechnischen Regime.

Im ersten Teil der Aufheizphase (*Regime I*) wird das eingesetzte Pyrolyseöl nur in eine Gasphase umgesetzt, und es entsteht keine organische Phase. Aufgrund dessen ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 null (siehe Abb. 5-3).

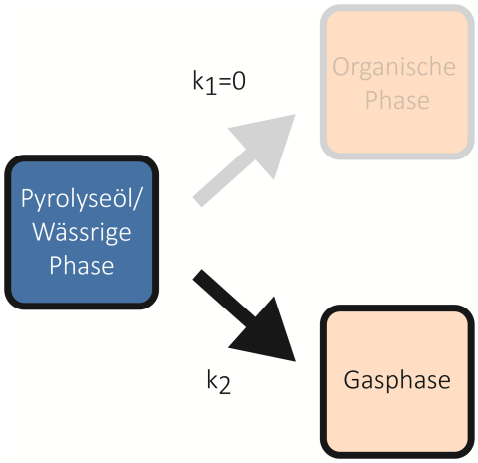


Abb. 5-3: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells für Regime I.

Der exakte Zeitpunkt, wann Regime I in Regime II übergeht, also der Regimewechsel stattfindet, konnte experimentell nicht bestimmt werden. Deshalb wurde die Starttemperatur und Startzeit des *Regimes II*, wie in Abb. 5-2 dargestellt, gewählt. Ab diesem Zeitpunkt wird das eingesetzte Pyrolyseöl sowohl zu einer Gasphase als auch zu einer organischen Phase umgesetzt (siehe Abb. 5-1).

Die isotherme Reaktionsphase wird von *Regime III* beschrieben. Es kann, wie bereits in Regime II, aus dem eingesetzten Pyrolyseöl sowohl eine Gasphase als auch eine organische Phase entstehen. Die isotherme Phase wurde zwischen 1 und 4 Stunden gehalten.

5.1.2 Modellgleichungen

In Formel 7, Formel 8 und Formel 9 sind die aus der Reaktionstechnik bekannten Ansätze abgebildet. Durch Integration und Umformung dieser können die Geschwindigkeitskostanten errechnet werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurde für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ein eigenes Matlab Programm geschrieben, welches im Appendix unter *Matlab Code* zu finden ist. Dieses Programm ermöglicht es, die experimentell erhaltenen Versuchsdaten, wie am Anfang des Kapitels beschrieben, in 3 Regime einzuteilen und die Geschwindigkeitskonstanten für jede Phase in diesen zu berechnen.

$$\frac{dc_{Pyrolyseöl/Wässrige\ Phase}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot c_{Pyrolyseöl/Wässrige\ Phase}{}^{n} \qquad \text{Formel 7}$$

$$\frac{dc_{Organische\ Phase}}{dt} = k_1 \cdot c_{Pyrolyseöl/Wässrige\ Phase}{}^{n} \qquad \text{Formel 8}$$

$$\frac{dc_{Gasphase}}{dt} = k_2 \cdot c_{Pyrolyseöl/Wässrige\ Phase}{}^{n} \qquad \text{Formel 9}$$

Durch das Einsetzen der Massenanteile der jeweiligen Phasen ($c_{Pyrolyseöl/Wässrige\ Phase}$, $c_{Organische\ Phase}$, $c_{Gasphase}$), der Zeitdifferenz (dt) und der Reaktionsordnung (n) in oben stehende Formeln können die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

Die Reaktionsordnung wurde mit dem Programm TableCurve 2D v5 anhand der Versuchsdaten mit n = 1 bestimmt. Diese Reaktionsordnung ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Daten [130], [131].

6 Materialien

Dieses Kapitel beschreibt die durchgeführten experimentellen Versuche, um die wichtigen Prozessparameter der Entwässerung und der Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl zu bestimmen. Zu Beginn eines Unterkapitels wird zuerst die Versuchsdurchführung und dann der Versuchsplan beschrieben. Anschließend werden die Analysenergebnisse diskutiert.

6.1 Pyrolyseöl

Die 3 Pyrolyseöle, die in dieser Dissertation untersucht wurden, sind nachfolgend näher beschrieben. Diese wurden in zwei unterschiedlichen Anlagen, der Lignosol-Anlage und der bioCRACK-Anlage, produziert. Die Prozessparameter, die Einsatzstoffe und einige Stoffdaten sind in Tab. 6-1 gegenübergestellt. Für die Entwässerungsversuche wurde hauptsächlich das Pyrolyseöl I und Pyrolyseöl II verwendet. Die Hydrodeoxygenierung wurde, wenn nicht anders beschrieben, mit Pyrolyseöl III durchgeführt.

Tab. 6-1: Daten der untersuchten Pyrolyseöle.

	Pyrolyseöl I	Pyrolyseöl II	Pyrolyseöl III
	Prozessparameter der Flüssigphasenpyrolyse		
Anlage	Lignosol	Lignosol	bioCRACK
Einsatzstoff	Fichtenholz	Fichtenholz/Stroh	Fichtenholz
Prozesstemperatur [°C]	350	350-390	350
	Stoffdaten		
Wassergehalt [Gew%]	60,5	50,2	49,6
Heizwert [MJ/kg]	7,3	8,7	9,2
Säurezahl [mg_{KOH}/g_{Probe}]	79,5	76,8	82,2
Dichte [kg/m^3]		1,08	1,09
Viskosität [mPa s]			3,9
	Elementare Zusammensetzung		
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	21,3	23,6	25,6
Wasserstoffgehalt [Gew%]	9,7	9,5	9,2
Sauerstoffgehalt [Gew%]	68,6	66,5	64,9
Stickstoffgehalt [Gew%]	>1	>1	>1
	Weiterverarbeitungsschritt		
	Entwässerung	Entwässerung/HDO	HDO

6.1.1 Molekulare Zusammensetzung des Pyrolyseöls

In Abb. 6-1 ist die molekulare Zusammensetzung von Pyrolyseöl III abgebildet. Da das Pyrolyseöl III aus 49,6 Gew% Wasser besteht, ist dieses die größte Einzelkomponente. Die nicht qualitativ und quantitativ bestimmbaren Komponenten, die sogenannte organische Matrix, haben mit 30,9Gew% den zweitgrößten Anteil an der Gesamtzusammensetzung. Größtenteils beinhaltet diese organische Matrix Moleküle, die auf Grund ihrer Molekülgröße nicht am GC-MS detektierbar sind. Die bestimmbaren Verbindungen kann man grob in 2 Kategorien einteilen. [15]

- Derivate der Kohlenhydrate
  Kurzkettige Säuren, Verbindungen mit einer Hydroxygruppe und einer Carboxylgruppe mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen

- Derivate des Lignins
  Methoxyphenole und deren Derivate

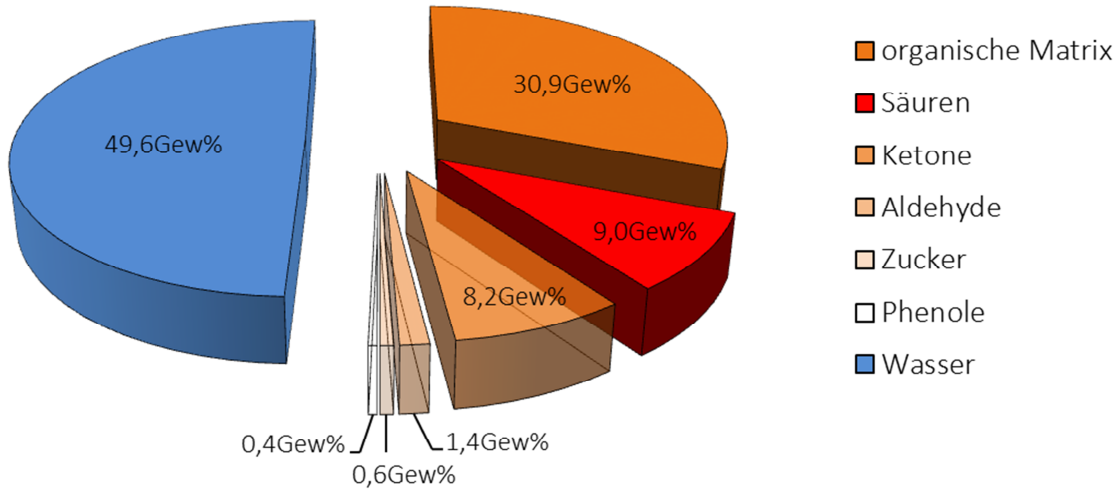


Abb. 6-1: Zusammensetzung von Pyrolyseöl III.

Die Ausbeute einzelner Moleküle liegt meist unter 30g/kg, und somit ist eine spezifische Extraktion, wie in Kapitel 2.3.2.1 erwähnt, sehr aufwändig und unrentabel [15].

Die anorganischen Bestandteile, welche aus dem Fichtenholz in das Pyrolyseöl mitgeschleppt werden, sind in Tab. 6-2 in der Dissertation von Schwaiger [15] dargestellt. Der Natrium-, Kali-

um- und Calciumgehalt des Pyrolyseöls und des Fichtenholzes ist in Tab. 6-3 gegenübergestellt.

Tab. 6-2: ICP-OES Grobscreening der anorganischen Komponenten eines Pyrolyseöls (Werte in [mg/g] und Messunsicherheit 20%) [15].

Al	As	B	Bi	Ca	Cd
<0,01	<0,01	0,90	<0,01	0,73	<0,01
Co	Cr	Cu	Fe	K	Li
<0,01	<0,01	0,072	0,017	0,025	<0,01
Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P
<0,01	<0,01	<0,01	0,056	<0,01	<0,01
Pb	S	Si	Ti	V	Zn
<0,01	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,10

Tab. 6-3: ICP-OES Analyse von Pyrolyseöl und Fichtenholz [15].

Element	Pyrolyseöl [mg/g]	Fichtenholz [mg/g]
Ca	0,11	0,27
K	0,054	0,33
Na	0,042	0,01
S	0,11	0,08

Es ist ersichtlich, dass bei der Flüssigphasenpyrolyse die gesamte Asche in dem Trägeröl verbleibt. Somit ist eine Mineral- und Ascheabscheidung, die bei Fast-Pyrolysesystemen oft eingesetzt wird (siehe Kapitel 2.3.1.1), nicht notwendig. [15]

6.1.2 AT-IR Spektrum des Pyrolyseöls

In Abb. 6-2 ist ein ATR-IR Spektrum des Pyrolyseöls III dargestellt. Um über die Herkunft und Zugehörigkeit der Bindungsklassen einen besseren Überblick zu bekommen, sind in Abb. 6-3 ein ATR-IR von Wasser, Holz und Pyrolyseöl III übereinander gelegt abgebildet.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass im Pyrolyseöl der OH-Peak bei 3000-3500cm^{-1} den C-H Peak bei 3000cm^{-1} fast komplett überlagert. Beim Holz hingegen ist dieser sehr ausgeprägt. Des Weiteren spiegelt der C=O Peak bei ca. 1700cm^{-1} die höhere Konzentration der durch die Pyrolyse entstehenden Zuckerdegradationsprodukte, wie Formaldehyd, Hydroxy-propanon, Aceton, und Furancarboxaldehyd und alle anderen Verbindungen mit Carbonylgruppen wieder. Da im Pyrolyseöl nur wenige Halbacetale und Alkohole, wie sie in Zucker auftreten, vorhanden sind, nehmen die Streckschwingungen im Bereich von 1000cm^{-1} ab. [15]

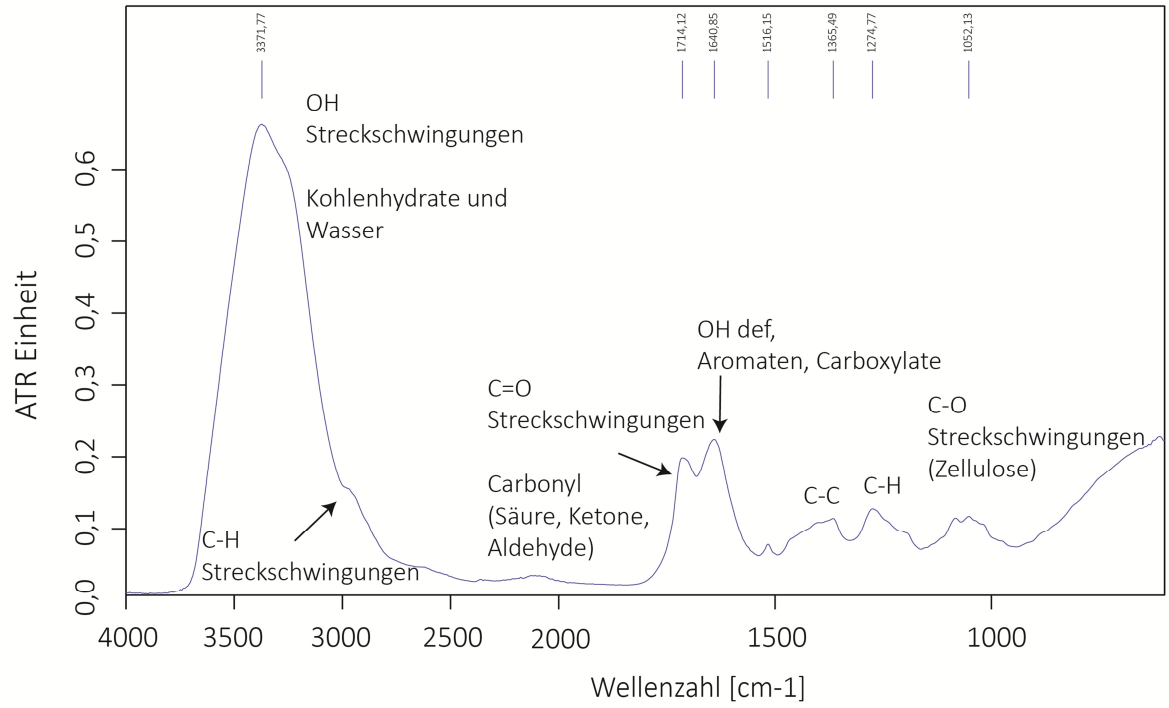


Abb. 6-2: ATR-IR Spektrum von Pyrolyseöl III.

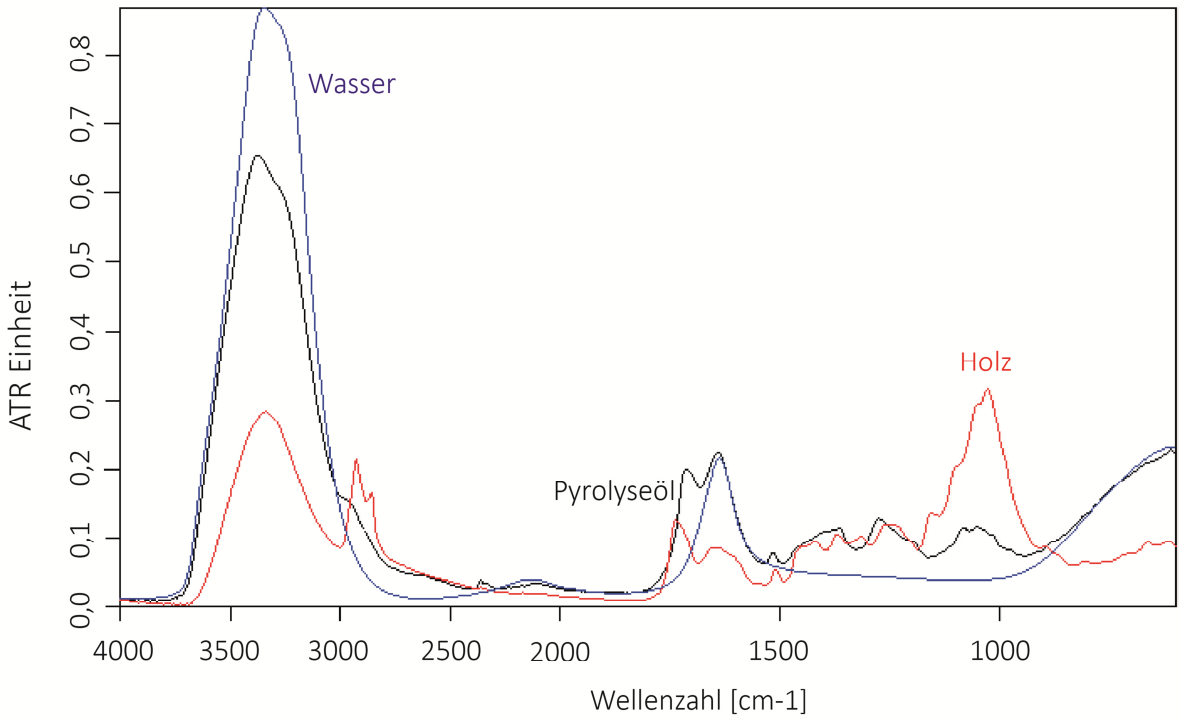


Abb. 6-3: Overlay der ATR-IR Spektren von Wasser (blau), Pyrolyseöl III (schwarz) und Holz (rot).

6.2 Katalysatoren

Die verwendeten Katalysatoren, siehe Tab. 6-4, wurden von Sigma-Aldrich Co. LLC. und Merck GesmbH bezogen. Die verwendeten Edelmetalle sind auf sehr feinem aktiviertem Kohlenstoffpulver aufgebracht. Eine REM Aufnahme des Raney-Nickel Katalysators ist im Appendix unter *REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators* zu finden. Die Verteilung des Katalysators wurde mit dem Programm ANSYS Fluent simuliert und ist im Appendix unter *Simulation der Verteilung der Katalysatorpartikel mit ANSYS Fluent* zu finden.

Tab. 6-4: Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	Lieferant/Artikelnummer	BET-Oberfläche [m²/g]	Partikelgröße [µm]
RaNi	Merck	-	35
Ru/C	Sigma-Aldrich/206180	900	19
Pt/C	Sigma-Aldrich/205931	500-1200	25
Pd/C	Sigma-Aldrich/205680	900-1000	44

6.3 Modellkomponenten

Die 3 für das Pyrolyseöl charakteristischen Modellkomponenten, siehe Abb. 6-4, welche in dieser Dissertation untersucht wurden, sind nachfolgend aufgelistet.

- *Guajacol* ist im Flüssigphasenpyrolyseöl eine mengenmäßig stark vertretene Komponente und repräsentiert nach Elliott et al. [132] zudem auch eine große Anzahl von Mono- und Dimethoxy-Phenolen.
- *Isoeugenol* ist von der chemischen Struktur dem Guajacol ähnlich. Isoeugenol wurde gewählt, um größere Moleküle im Spektrum zu repräsentieren.
- *Hydroxyaceton* ist ein Hauptbestandteil des Pyrolyseöls und mengenmäßig die am häufigsten vorkommende Komponente. Es repräsentiert zudem nach Mahfud et al. [133] die große Gruppe der Aldehyde und Ketone.

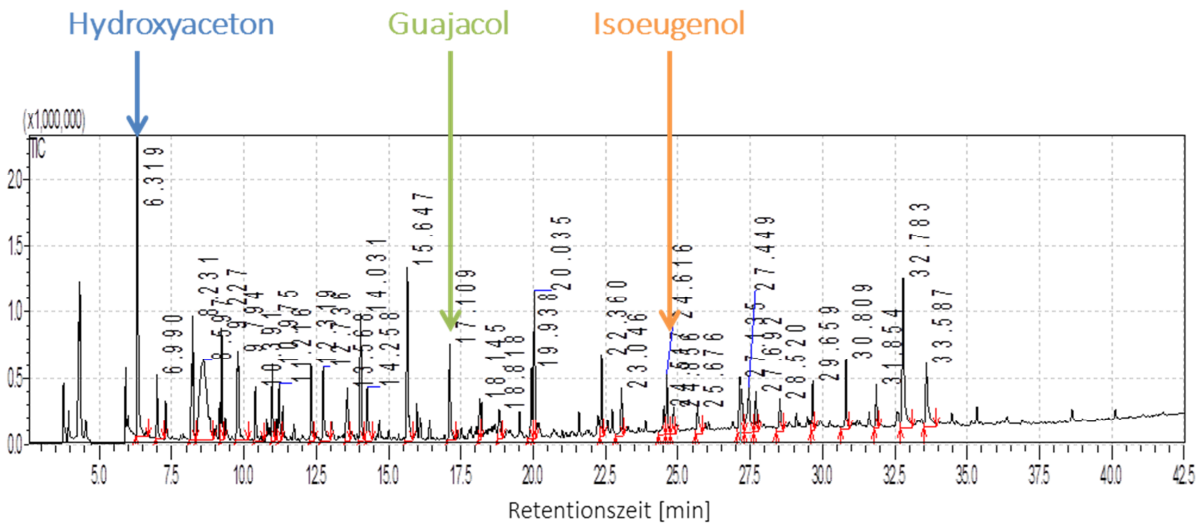


Abb. 6-4: GC-MS Chromatogramm von Pyrolyseöl.

Diese 3 Modellkomponenten wurden zugekauft und in ihrer gelieferten Form verwendet (siehe Tab. 6-5 bis Tab. 6-7). In Abb. 6-5 sind die Strukturformeln der 3 Modellkomponenten abgebildet.

Tab. 6-5: Guajacol.

Guajacol	
Synonyme	Guaiacol, Guajakol 2-Methoxyphenol Catechol-Monomethyl-Ether
CAS-Nr.	90-05-1
Summenformel	$C_7H_8O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	124,14
Hersteller	Merck GesmbH
Artikel Nr.	1042121000
Reinheit [%]	99,5
H_2-Bedarf[3] [gH_2/g]	0,0967

Tab. 6-6: Isoeugenol.

Isoeugenol	
Synonyme	2-Methoxy-4-(1-Propenyl)-Phenol
CAS-Nr.	97-54-1
Summenformel	$C_{10}H_{12}O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	164,20
Hersteller	Sigma-Aldrich Co. LLC.
Artikel Nr.	W246808-1KG-K
Reinheit [%]	99
Zusammensetzung	Mischung aus cis & trans
H_2-Bedarf[3] [gH_2/g]	0,0853

[3] Berechneter theoretischer Wasserstoffbedarf für die vollständige Hydrodeoxygenierung und Hydrierung

Tab. 6-7: Hydroxyaceton.

Hydroxyaceton	
Synonyme	Acetol 1-Hydroxy-2-Propanon
CAS-Nr.	116-09-6
Summenformel	$C_3H_6O_2$
Molekulargewicht [g/mol]	74,08
Hersteller	Sigma-Aldrich Co. LLC.
Artikel Nr.	138185-500G
Reinheit [%]	90
H_2-Bedarf[3] [gH_2/g]	0,0810

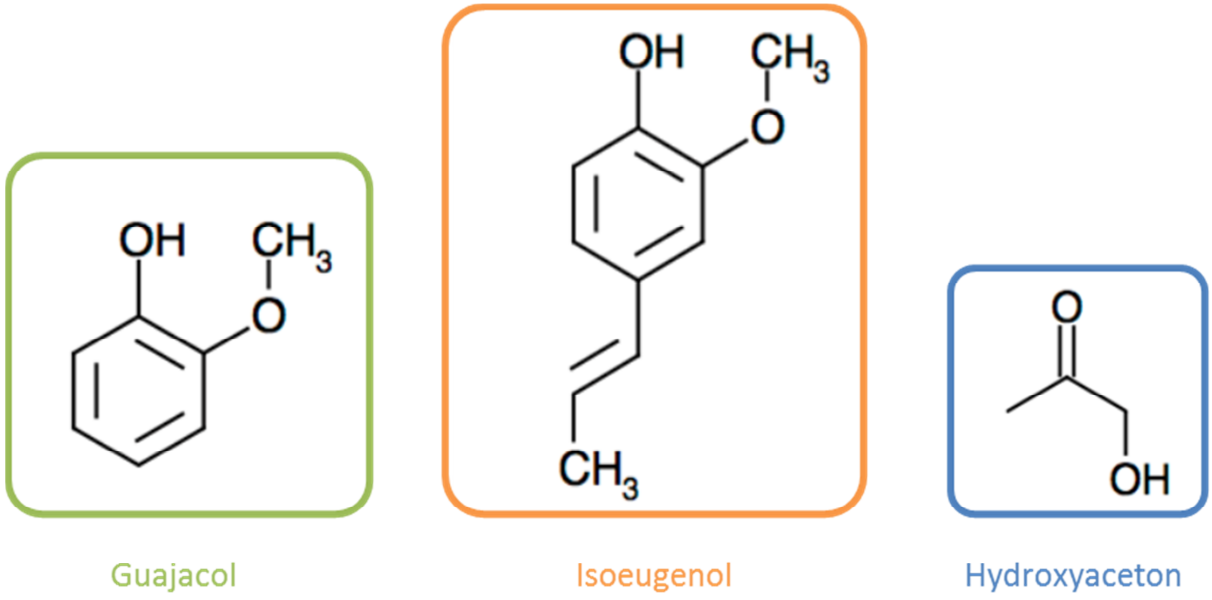


Abb. 6-5: Strukturformel der verwendeten Modellkomponenten.

7 Thermische Grundoperationen: Parameterstudie

In diesem Kapitel soll die experimentell durchgeführte Parameterstudie zur Entwässerung des Pyrolyseöls beschrieben werden. Dieser Entwässerungsschritt wurde in dieser Form in der Literatur noch nie dokumentiert, und die theoretischen allgemeinen Grundlagen sind in Kapitel 2.3.2 zu finden. Das Kapitel wurde in der Konstruktionsübung von Redlinger-Pohn [64]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, erarbeitet.*

7.1 Versuchsplan

Um die optimalen Betriebsbedingungen für die Entwässerung des Pyrolyseöls festzulegen, wurde der Einfluss verschiedenster Prozessparameter untersucht. In Tab. 7-1 ist der Versuchsplan für die Parameterstudie zur Entwässerung von Pyrolyseöl dargestellt.

Tab. 7-1: Versuchsplan für die Parameterstudie zur Entwässerung von Pyrolyseöl.

Versuche	Parameter			
	Temperatur [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Feedrate [l/h]	Druck [mbar]
D_100-0,4-600	150	100	0,4	600
D_100-0,4-400[4]	150	100	0,4	400
D_100-0,4-200	150	100	0,4	200
D_100-0,8-600	150	100	0,8	600
D_100-0,8-400	150	100	0,8	400
D_100-0,8-200	150	100	0,8	200
D_100-1,2-600	150	100	1,2	200
D_100-1,2-400	150	100	1,2	400
D_100-1,2-200	150	100	1,2	600
D_200-1,2-600	150	200	1,2	600
D_200-1,2-200	150	200	1,2	200

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix D_ gefolgt von einer Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. Die erste Ziffernfolge entspricht der Rührerdrehzahl in U/min, die zweite der Feedrate in l/h und die dritte dem angelegten Druck in mbar.

[4] Da die Ergebnisse für den Versuch D_100-0,4-400 aufgrund eines Fehlers beim Probennehmen verfälscht wurden, ist dieser im folgenden Kapitel von der Diskussion ausgenommen.

7.2 Versuchsdurchführung

Um eine hohe Reproduzierbarkeit und repräsentative Ergebnisse zu gewährleisten, wurde die genaue experimentelle Durchführung festgelegt. Diese wird in den folgenden Unterkapiteln ausgeführt.

7.2.1 Start-Up

Der Versuchsaufbau des für die Entwässerung des Pyrolyseöls verwendeten RDV 650 von FISCHER Technology ist in Abb. 3-1 dargestellt. Zu Beginn eines neuen Versuchstages wurde dieser folgendermaßen in Betrieb genommen:

1.) Einschalten des Kühlkreislaufes für den Brüdenkondensator.
2.) Einschalten des Thermostates und Einstellen der Vorlauftemperatur des Wärmeträgers.
3.) Einschalten des Feedrührers zum Homogenisieren des Feed (des Pyrolyseöls).
4.) Einschalten der Feedpumpe auf minimale Förderleistung.
5.) Einschalten des Wischerrotors. Um unnötigen Verschleiß zu vermeiden, sollen diese nicht trocken betrieben werden.
6.) Verschließen der Tropftrichter und Einstellen des gewünschten Unterdruckes.

Die Versuchsreihe wurde gestartet, nachdem die Volumenszunahme von Bodenprodukt und Brüdenkondensat, welche am den Tropftrichtern abgelesen wurde, konstant war.

7.2.2 Versuch

Nach dem Einstellen des stationären Betriebes wurden beide Tropftrichter über die Rundkolben entleert.

Anschließend wurden diese zeitgleich geschlossen und die Versuchszeit gestartet. Während des Versuches wurde alle 5 Minuten das Volumen von Bodenprodukt und Brüdenkondensat in dem jeweiligen Tropftrichter protokolliert.

Durch die im Pyrolyseöl enthaltenen Säuren wurden die Dichtringe zwischen den Tropftrichtern und den Rundkolben angegriffen. Dadurch konnten sich diese bei der Evakuierung verziehen, und Umgebungsluft konnte in den Verdampfer eindringen.

Um dieses Problem zu minimieren, wurden die Produkte im Tropftrichter so lang als möglich gesammelt. Nur bei Bedarf, d.h. bei Volllaufen der Tropftrichter oder am Versuchsende, wurden diese schnellstmöglich in die Rundkolben entleert.

Nach der vorher festgelegten Versuchszeit von 30 Minuten wurden die Produkte in die Rundkolben entleert. Folgend wurde die Masse an Bodenprodukt und Brüdenkondensat bestimmt und eine Probe für die analytischen Bestimmungen gezogen. Danach wurde auf die nächste Versuchseinstellung umgestellt oder der Versuchstag beendet.

7.2.3 Reinigung

Am Ende eines Versuchstages wurde der Zylinder des RDV 650 abgekühlt. Anschließend wurde dieser als auch die Rundkolben sorgfältig mit Aceton gereinigt.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Parameterstudie zur Entwässerung des Pyrolyseöls beschrieben.

7.3.1 Massenerhalt (ME)

Durch die Abtrennung von Wasser und leicht flüchtigen organischen Komponenten - wie kurzkettige Säure, Ketone, Aldehyde oder aliphatische Kohlenwasserstoffe - in das Brüdenkondensat verringerte sich naturgemäß die Menge an anfallendem Bodenprodukt (entwässertem Pyrolyseöl).

Der ME, welcher den Anteil an Brüdenkondensat und Bodenprodukt m_{Phase} zum Feedstrom m_{Feed} darstellt, wird nach Formel 10 berechnet. Diese Kennzahl liefert Erkenntnisse über die Auswirkung von gewählten Prozessparametern auf die Gesamtabscheidung. Im praktischen Kontext zeigt der ME an, mit welchen Produktströmen zu rechnen ist.

$$ME = \frac{m_{Phase}}{m_{Feed}}$$ Formel 10

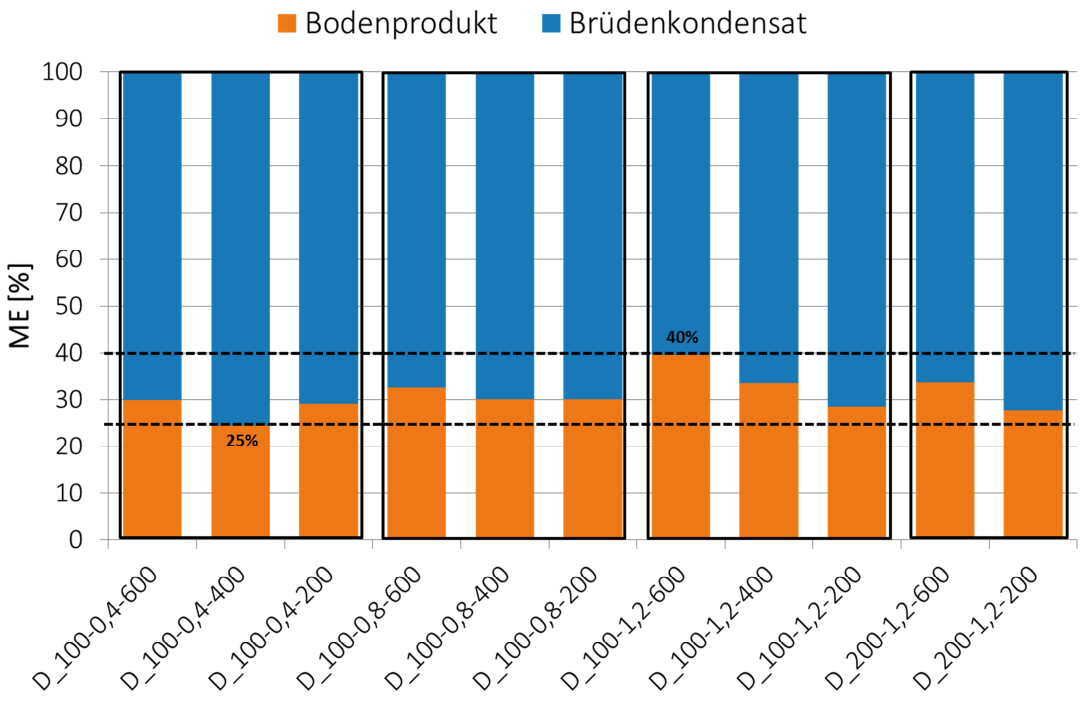


Abb. 7-1: Massenerhalt (ME).

In Abb. 7-1 ist einerseits erkennbar, dass der ME des Bodenproduktes:

- mit der Feedrate zunahm und
- mit sinkendem Druck und steigender Rührerdrehzahl abfiel.

Darüber hinaus ist erkennbar, dass mit steigender Feedrate der Einfluss des Druckes zunahm. Das kann dadurch erklärt werden, dass bei geringen Feedraten das Pyrolyseöl nur als sehr dünne Schicht auf der Trocknerinnenseite verstrichen werden konnte. Dadurch konnte einerseits bereits bei relativ „hohem“ Druck viel Masse in das Brüdenkondensat abgeschieden werden, andererseits hatten die Wischer in diesem Bereich keinen Effekt auf den Stofftransport, wodurch generell die Abscheideleistung sankt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass, um ein Bodenprodukt mit geringem Anteil an leicht flüchtigen Komponenten zu produzieren, ein niedriger Druck, eine hohe Rührerdrehzahl und eine hohe Feedrate gewählt werden sollten.

7.3.2 Wassergehalt (RDW, WAG, WRG)

Das Hauptziel des Entwässerungsschrittes ist es, ein Bodenprodukt, das möglichst wasser-frei und frei an leichten Komponenten ist, für die nachfolgende HDO zu erzeugen. Diese „unerwünschten“ Komponenten würden bei den Temperaturen der HDO zu unnötig hohen Drücken im Reaktor führen.

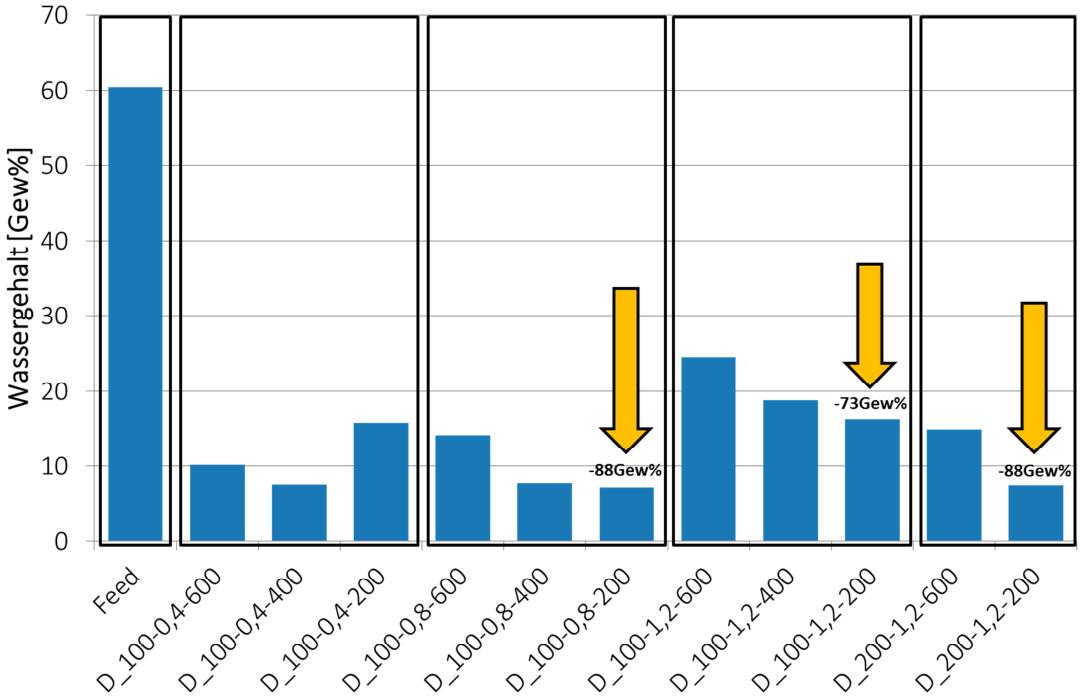


Abb. 7-2: Wassergehalt des Bodenproduktes und des Feed.

Das bei der Entwässerung aus dem Pyrolyseöl abgezogene Wasser und die leichtflüchtigen Komponenten wurden in das Brüdenkondensat abgeschieden. Dieses besteht neben organischen Komponenten zu ca. 80Gew% aus Wasser. Wie in Abb. 7-2 erkennbar ist, verhält sich der Wassergehalt des Bodenproduktes ähnlich wie der ME (siehe Kapitel 7.3.1). Das heißt, dass der Wassergehalt des Bodenproduktes:

- mit der Feedrate zunahm und
- mit sinkendem Druck und steigender Rührerdrehzahl abfiel.

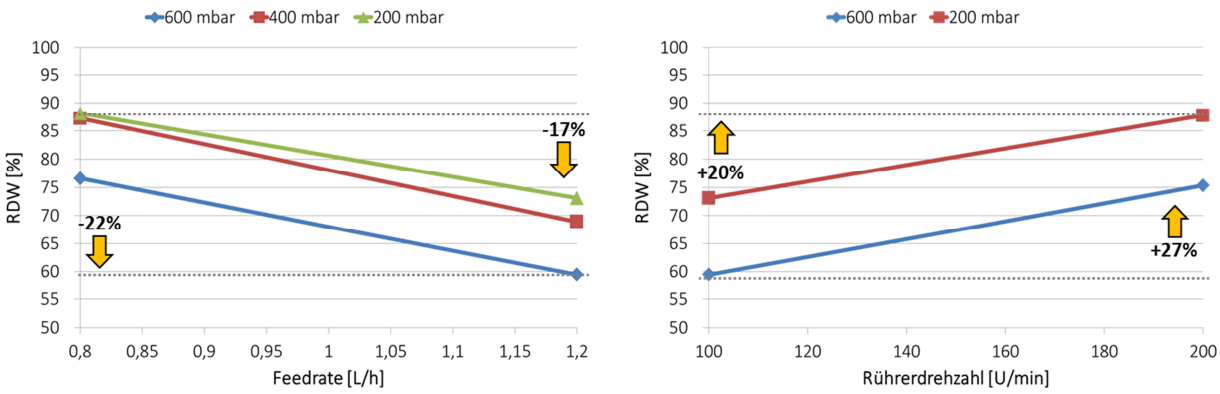


Abb. 7-3: A: RDW in Abhängigkeit der Feedrate. Rührerdrehzahl: 100U/min B: RDW in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl.

Um die Einflüsse noch besser ersichtlich zu machen, ist in Abb. 7-3 die Reduktion des Wassergehaltes (RDW) (siehe Formel 11) in Abhängigkeit der Feedrate und Rührerdrehzahl gezeigt.

$$RDW = \frac{w_{Feed,Wasser} - w_{Bodenprodukt,Wasser}}{w_{Feed,Wasser}} \qquad \text{Formel 11}$$

Aus dieser Abbildung ist erkennbar, dass durch eine Steigerung der Feedrate von 0,8 auf 1,2L/h, der RDW um 17 bis 22% verringert wurde. Darüber hinaus ist ablesbar, dass durch die Erhöhung der Rührerdrehzahl der RDW um 20 bis 27% erhöht werden konnte.

Zusammenfassend kann man sagen, dass im untersuchten Bereich gezeigt werden konnte, dass bei hohen Feedraten durch eine Erhöhung der Rührerdrehzahl der RDW auf gleichbleibendem Niveau gehalten werden konnte.

Um die absoluten Wasserströme darzustellen, wurde über den Entwässerungsschritt eine Massenbilanz erstellt. Es wurde festgelegt, dass sich das gesamte mit dem Feed zugeführte Wasser in den beiden Produktströmen (Bodenprodukt und Brüdenkondensat) wieder findet. Demnach konnte der Wasserabscheide- (WAG, siehe Formel 12) und der Wasserrückhaltegrad (WRG, siehe Formel 13) folgend formuliert werden:

$$WAG = 1 - \frac{m_{Bodenprodukt,Wasser}}{m_{Feed,Wasser}} \qquad \text{Formel 12}$$

$$WRG = \frac{m_{Brüdenkondensat,Wasser}}{m_{Feed,Wasser}} \qquad \text{Formel 13}$$

Der WAG in Abb. 7-4 zeigt direkt an, wie viel Wasser durch die Entwässerung abgezogen wurde. Der Trend ist ähnlich jenem des Massenerhaltes.

Durch niedrigere Drücke, eine hohe Rührerdrehzahl und eine Feedrate von 1,2l/h konnte das meiste Wasser aus dem Pyrolyseöl entfernt werden. In diesem Fall wurden bis zu 96Gew% des Wassers aus dem Feed in das Brüdenkondensat abgeschieden.

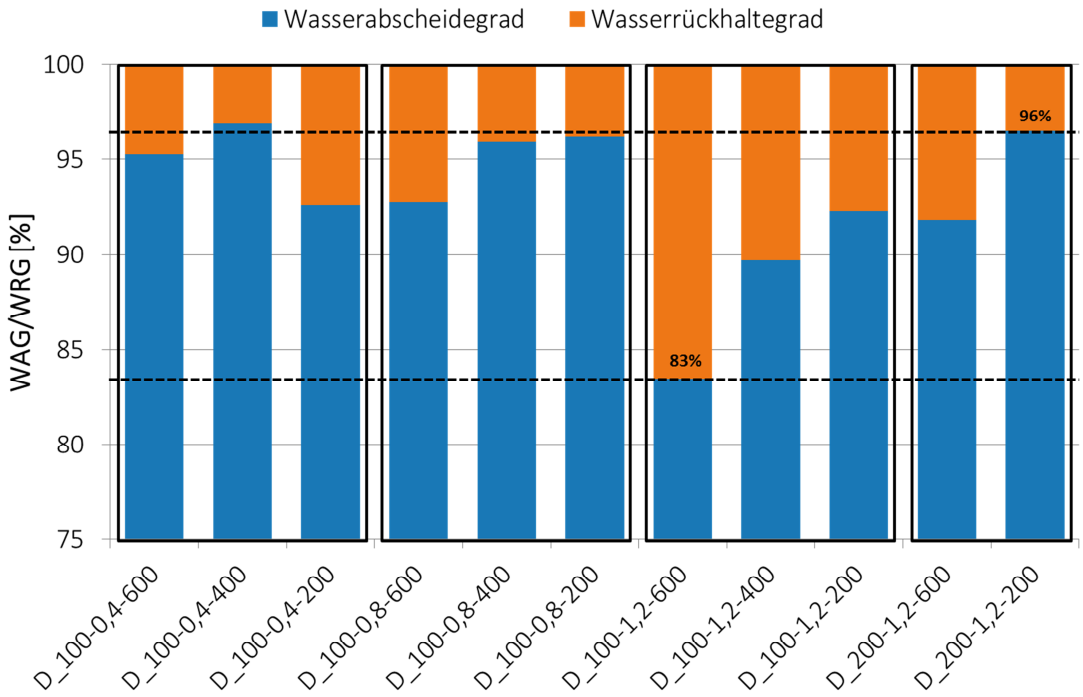


Abb. 7-4: Wasserabscheide- (WAG) und Wasserrückhaltegrad (WRG).

7.3.3 Säureerhalt (SAG, SRG)

Die Säuren entsprechen kurzkettigen organischen Säuren, wie z.B. Essigsäure oder Propansäure. Diese wurden je nach Temperatur ebenfalls abgetrennt und mit den Brüden kondensiert. Langkettige organische Säuren mit einem niedrigeren Dampfdruck verblieben im Bodenprodukt.

Wie in Abb. 7-5 ersichtlich, war die SZ, d.h. die Konzentration der organischen Säuren, des Bodenproduktes höher als die des Feed. Erst bei höheren Feedraten von 1,2L/h folgte die SZ einem ähnlichen Trend wie bei der Wasserabscheidung (siehe Kapitel 7.3.2).

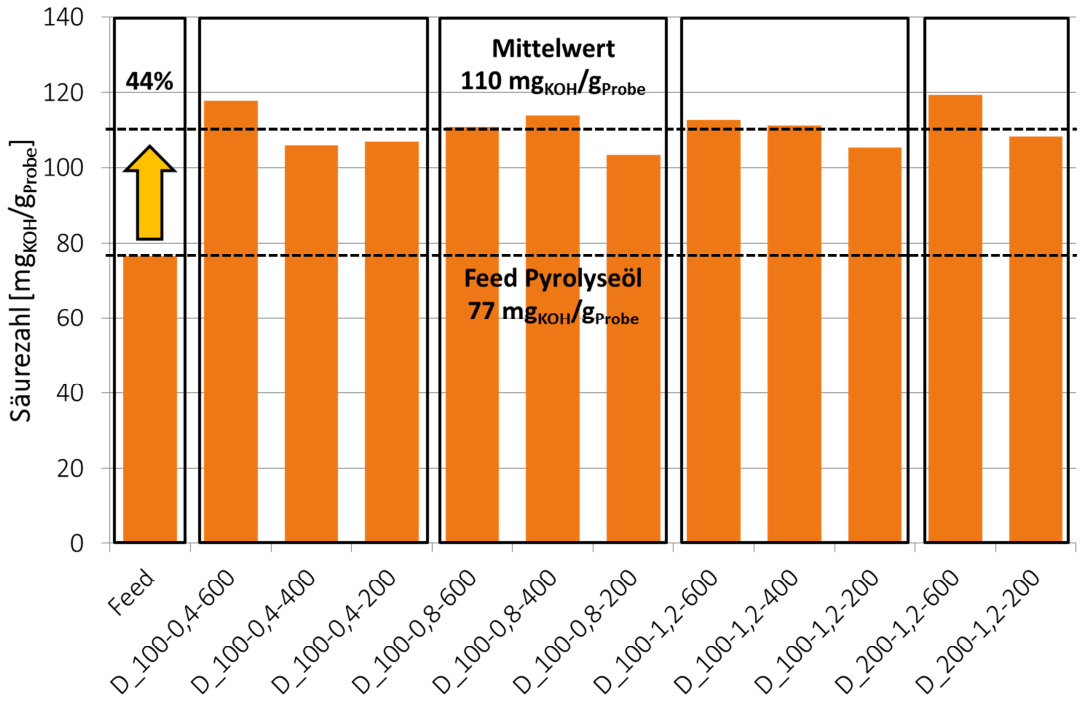


Abb. 7-5: Säurezahl (SZ) des Bodenproduktes und des Feed.

Der Anstieg der Säurezahl im Bodenprodukt könnte ein Indiz dafür sein, dass sich im ursprünglichen Pyrolyseöl neben kürzeren organischen Säuren, welche leicht flüchtig sind, auch langkettige organische Säuren, welche schlecht abgezogen werden können, befanden. Darüber hinaus ist anzumerken, dass relativ gesehen mehr Wasser als Säure abgezogen wurde und dadurch die Säuren im Bodenprodukt aufkonzentriert wurden.

Die Säurezahl des entwässerten Pyrolyseöles schwankte um 110mg_{KOH}/g_{Probe}. Die Säurezahl des ursprünglichen Pyrolyseöles entsprach 77mg_{KOH}/g_{Probe}. Im Mittel musste mit einer Steigerung der Säurezahl um 44% durch den Entwässerungsschritt gerechnet werden.

Analog zur Berechnung des WAG und WRG kann man auch im Falle der organischen Säuren eine Massenbilanz aufstellen und den Säureabscheidegrad (SAG) und den Säurerückhaltegrad (SRG) berechnen (siehe Formel 14 und Formel 15). Es ist anzumerken, dass die Gesamtsäuremenge im System konstant blieb und keine Säuren durch den Entwässerungsschritt gebildet noch umgewandelt wurden.

$$SRG = \frac{SZ_{Bodenprodukt}}{SZ_{Feed}}$$ Formel 14

$$SAB = 1 - SRG$$ Formel 15

Der SRG berechnet sich aus der Säurezahl des Bodenproduktes $SZ_{Bodenprodukt}$ im Verhältnis zur Säurezahl des Feed SZ_{Feed} und gibt an, wieviel Säuren im Bodenprodukt verbleiben. Der SAG entspricht dem Anteil der abgezogenen Säuren, welche ins Brüdenkondensat transferiert wurden. In Abb. 7-6 ist der SRG und SAG für die durchgeführten Versuche dargestellt.

Der SAG war abhängig von den Prozessbedingungen zwischen 40 und 61%. Hohe Abscheidegrade wurden bei niedrigem Druck erreicht. Die Feedrate wirkte sich negativ auf die Abtrennung aus, während eine steigende Rührerdrehzahl die Abtrennung begünstigte. Die Effekte sind analog zum WAG (siehe Kapitel 7.3.2).

Interessant ist, dass bei einem hohen Durchsatz und niedrigem Druck die Rührerdrehzahl im untersuchten Bereich keinen Einfluss mehr hatte. Der Stoffaustausch dürfte bereits bei niedrigerer Rührerdrehzahl ausreichend gewesen sein.

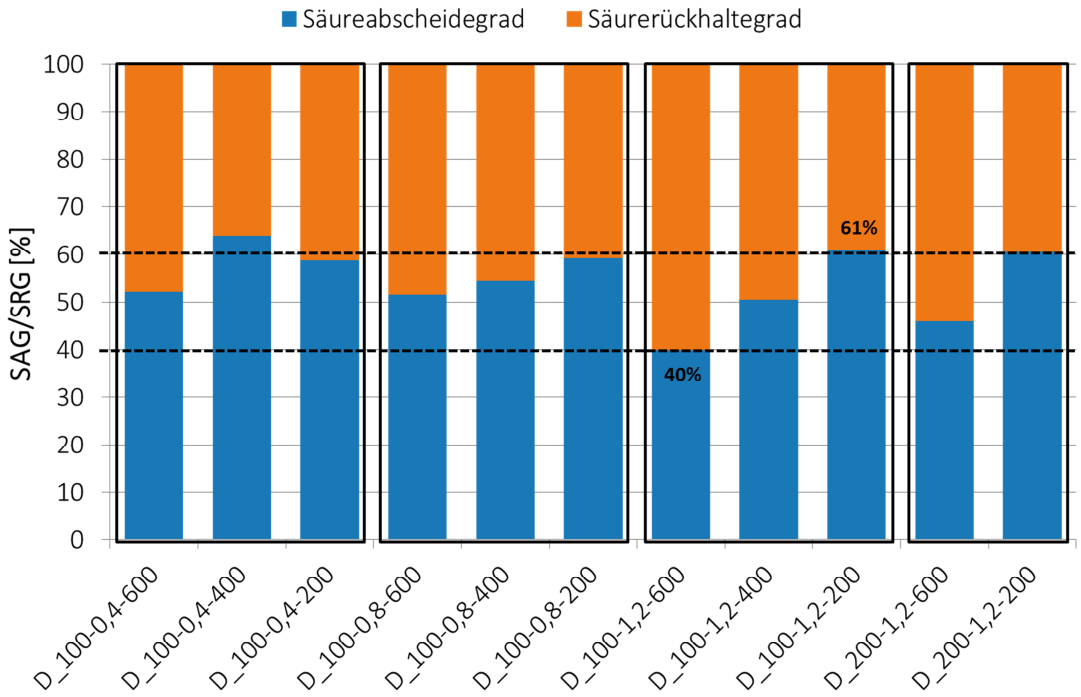


Abb. 7-6: Säureabscheidegrad (SAG) und Säurerückhaltegrad (SRG).

7.3.4 Kohlenstofferhalt (KE, KV)

Der gemessene Kohlenstoffgehalt der Produkte des Entwässerungsschrittes setzte sich aus

- den langkettigen Kohlenwasserstoffen,
  welche im Bodenprodukt (entwässertem Pyrolyseöl) verblieben, sowie
- den kürzeren und weniger verzweigten Kohlenwasserstoffen,
  welche in das Brüdenkondensat abgeschieden werden konnten,

zusammen.

Aus den Produktströmen, deren Kohlenstoffgehalt $m_{aufbereites\ Pyrolyseöl,C}$ und den Kohlenstoffgehalt des Feed $m_{Feed,C}$ lässt sich dadurch der Kohlenstofferhalt (KE) und der Kohlenstoffverlust (KV), siehe Formel 16 und Formel 17, berechnen. Aus Abb. 7-7 ist ersichtlich, wieviel Kohlenstoff über das Brüdenkondensat „verloren“ geht.

$$KE = \frac{m_{aufbereites\ Pyrolyseöl,C}}{m_{Feed,C}} \qquad \text{Formel 16}$$

$$KV = 1 - KE \qquad \text{Formel 17}$$

Der Erhalt an Kohlenstoff lag zwischen 67 und 77% und verhält sich ähnlich dem ME (siehe Kapitel 7.3.1).

Zusammenfassend kann man sagen, dass je mehr Wasser abgeschieden werden konnte, auch mehr Kohlenstoff in das Brüdenkondensat „verloren“ ging.

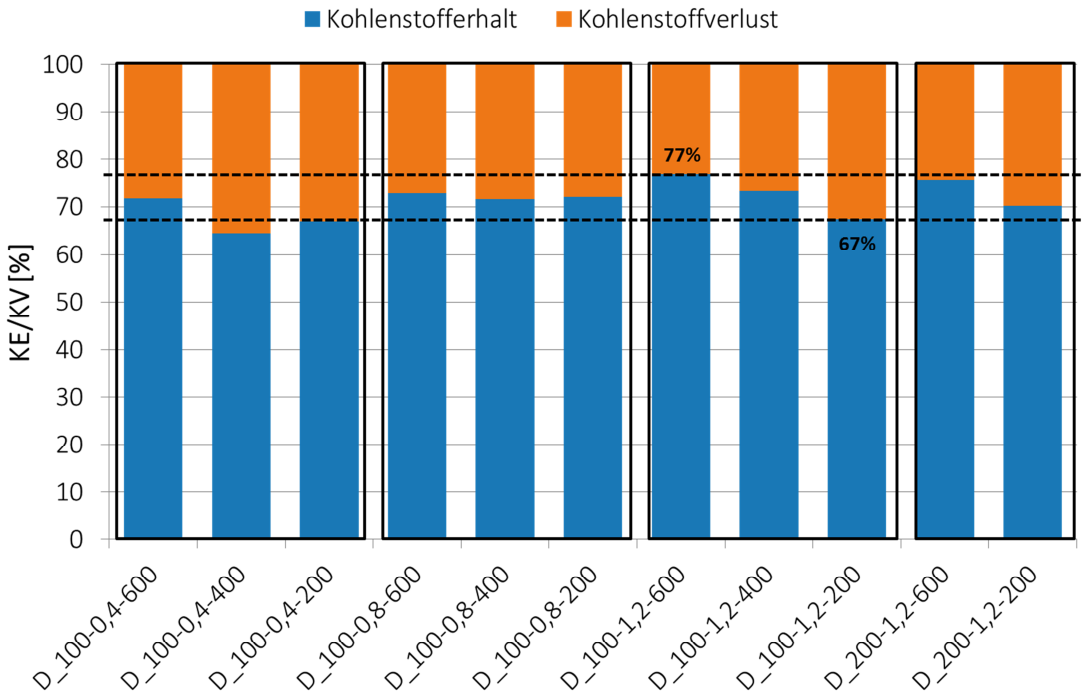


Abb. 7-7: Kohlenstofferhalt (KE) und Kohlenstoffverlust (KV).

7.3.5 ATR-IR Messungen

In Abb. 7-8 ist das ATR-IR Spektrum des (nicht entwässerten) Pyrolyseöl und des entwässerten Pyrolyseöls dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass durch die Entwässerung alle organischen Bestandteile des Pyrolyseöls im entwässerten Pyrolyseöl aufkonzentriert werden.

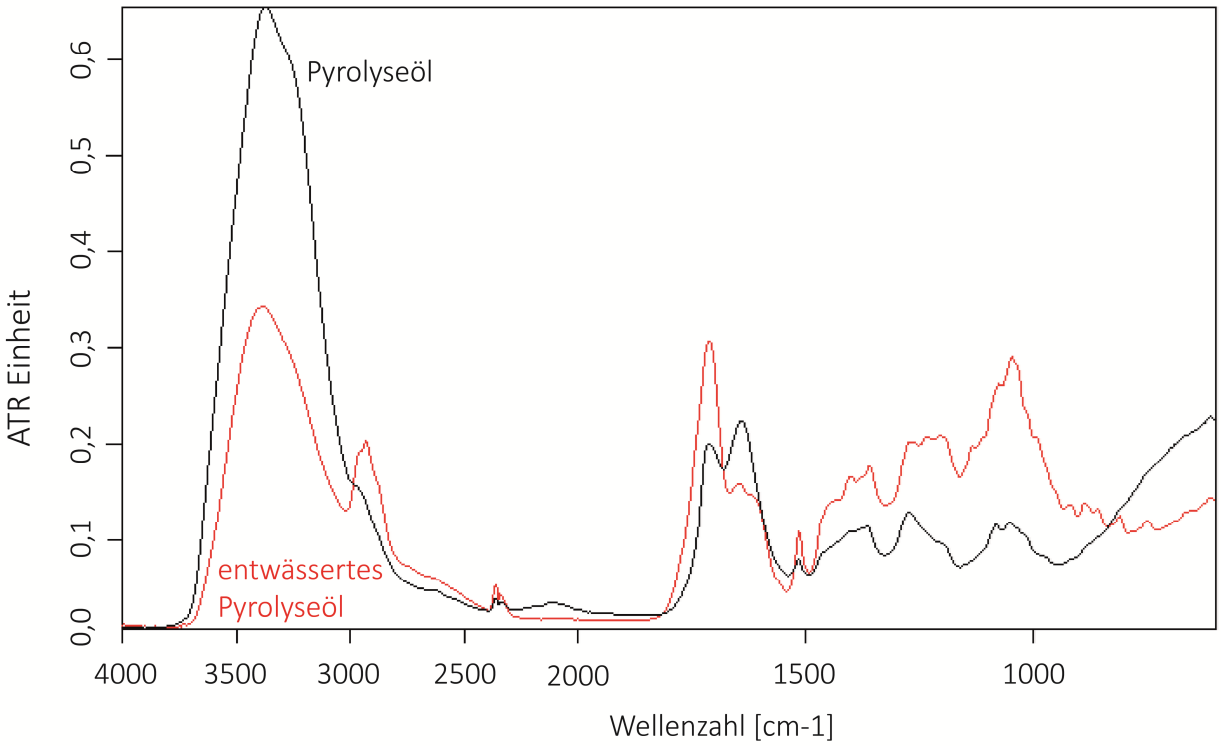


Abb. 7-8: ATR-IR Spektrum des Pyrolyseöls und des entwässerten Pyrolyseöls.

7.3.6 Produktzusammensetzung

Abhängig von den Prozessparametern konnten mehr oder weniger Wasser und kürzere Kohlenwasserstoffe aus dem Pyrolyseöl entfernt werden. Ausgehend von der Betrachtung, dass die organische Matrix des Pyrolyseöls rein aus Kohlenwasserstoffketten besteht, würde durch die Entfernung von kürzeren Kohlenwasserstoffen das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff (molare H/C-Verhältnis) sinken.

Um einen besseren Einblick in die Vorgänge zu bekommen, wurden die Produktzusammensetzungen trocken berechnet. Dabei wird der anorganische Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Wassergehalt der Produktphasen berechnet und von der jeweiligen Gesamtmenge subtrahiert (siehe Formel 18 bis Formel 20).

$$C_{trocken} = \frac{w_{Kohlenstoff} \cdot m_{Phase}}{MW_{Kohlenstoff}} \qquad \text{Formel 18}$$

$$H_{trocken} = \frac{w_{Wasserstoff} \cdot m_{Phase}}{MW_{Wasserstoff}} - \frac{w_{Wasser} \cdot m_{Phase} \cdot MW_{Wasserstoff}}{MW_{Wasserstoff} \cdot MW_{Wasser}} \qquad \text{Formel 19}$$

$$O_{trocken} = \frac{w_{Sauerstoff} \cdot m_{Phase}}{MW_{Sauerstoff}} - \frac{w_{Wasser} \cdot m_{Phase} \cdot MW_{Sauerstoff}}{MW_{Sauerstoff} \cdot MW_{Wasser}} \qquad \text{Formel 20}$$

Zur Veranschaulichung der organischen Bestandteile wird die berechnete Molzahl von Wasserstoff und Sauerstoff auf den Kohlenstoff normiert. Dadurch können die Summenformeln der Produktphasen folgendermaßen angeschrieben werden.

$$C_1H_xO_y$$

Die Zusammensetzung der organischen Bestandteile des Bodenproduktes ist in Tab. 7-2 ersichtlich und ändert sich kaum bei Variation der Prozessparameter. Im Durchschnitt entsprach die errechnete Zusammensetzung $C_1H_{1,5}O_{0,53}$.

Tab. 7-2: Summenformel der organischen Bestandteile des Bodenproduktes und des Brüdenkondensates.

Versuch	Summenformel	
	Bodenprodukt	Brüdenkondensat
D_100-0,4-600	$C_1H_{1,52}O_{0,52}$	$C_1H_{1,20}O_{0,31}$
D_100-0,4-400	$C_1H_{1,50}O_{0,53}$	$C_1H_{2,61}O_{1,05}$
D_100-0,4-200	$C_1H_{1,51}O_{0,69}$	$C_1H_{1,86}O_{0,65}$
D_100-0,8-600	$C_1H_{1,51}O_{0,52}$	$C_1H_{1,15}O_{0,30}$
D_100-0,8-400	$C_1H_{1,54}O_{0,53}$	$C_1H_{2,60}O_{1,00}$
D_100-0,8-200	$C_1H_{1,50}O_{0,51}$	$C_1H_{2,63}O_{1,04}$
D_100-1,2-600	$C_1H_{1,55}O_{0,54}$	$C_1H_{2,30}O_{0,87}$
D_100-1,2-400	$C_1H_{1,47}O_{0,50}$	$C_1H_{1,97}O_{0,68}$
D_100-1,2-200	$C_1H_{1,46}O_{0,49}$	$C_1H_{2,40}O_{1,03}$
D_200-1,2-600	$C_1H_{1,48}O_{0,50}$	$C_1H_{1,75}O_{0,61}$
D_200-1,2-200	$C_1H_{1,48}O_{0,51}$	$C_1H_{2,62}O_{1,02}$

Die Zusammensetzung der organischen Bestandteile des Brüdenkondensates, besonders der Wasserstoffanteil, änderte sich teilweise stark in Abhängigkeit der Prozessparameter. Tendenziell stieg das Verhältnis an Wasserstoff, aber auch an Sauerstoff im Brüdenkondensat mit sinkendem Druck. Das weist darauf hin, dass bei geringerem Druck Moleküle mit niedrigerem Dampfdruck bzw. höherem Molekulargewicht und/oder mit Verzweigungen abgezogen wurden.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass bei moderaten Drücken vor allem kurzkettige, organische Komponenten abgetrennt wurden. Je niedriger der Druck, desto mehr langkettige Kohlenwasserstoffe können abgetrennt werden.

Die Zusammensetzung der organischen Bestandteile wurde im untersuchten Prozessparameterbereich nicht wesentlich verändert.

7.3.7 Zusammenfassung und Diskussion

In der durchgeführten Parameterstudie zur Entwässerung von Pyrolyseöl mit dem RDV 650 von FISCHER Technology konnte gezeigt werden, dass bei niedrigem Druck und hoher Rührerdrehzahl Wasser und kurzkettige Kohlenwasserstoffe effizient in das Brüdenkondensat abgeschieden werden können.

Vor allem durch die entstehende größere Bugwelle verminderte ein hoher Durchfluss die Abtrennleistung. Dieser negative Effekt konnte durch die Erhöhung der Rührerdrehzahl reduziert werden.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzung der organischen Bestandteile im Bodenprodukt in dem untersuchten Prozessparameterbereich kaum änderte.

Aufgrund der hohen Produktivität, kombiniert mit dem hohen Wasserabscheidegrad und hohen Kohlenstofferhalt, wurden die in Tab. 7-3 stehenden Prozessparameter für die kontinuierliche Produktion des Bodenproduktes (entwässertes Pyrolyseöl) für die HDO verwendet. Diese entsprechen den Versuchseinstellungen von D_200-1,2-200.

Tab. 7-3: Prozessparameter des RDV 650 für die kontinuierliche Produktion von Bodenprodukt (entwässertes Pyrolyseöl).

Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Feedrate [l/h]	Rührerdrehzahl [U/min]
150	200	1,2	200

8 Chemische Grundoperationen: Parameterstudie

In diesem Kapitel sollen die Parameterstudien zur HDO der Modellkomponenten des entwässerten und (nicht entwässerten) Pyrolyseöls beschrieben werden.

Zur besseren Lesbarkeit ist dieses Kapitel, welches sich mit der HDO befasst, in 3 Abschnitte gegliedert.

1.) HDO von Modellkomponenten Kapitel 9

2.) HDO des entwässerten Pyrolyseöls Kapitel 10

3.) HDO des Pyrolyseöls Kapitel 11

9 HDO von Modellkomponenten: Parameterstudie

In diesem Kapitel werden die mit Modellkomponenten durchgeführten Versuche dokumentiert. Das Kapitel wurde in der Diplomarbeit von Glatz [112] *und in der Bachelorarbeit von Tandl* [134]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurden, erarbeitet. Die Auswertung erfolgte mit einem GC-MS im Hinblick auf die qualitative Identifizierung der entstandenen Produkte. Die genaue Analysen- und Auswertungsvorschrift kann den oben genannten Arbeiten entnommen werden.*

Um Einblicke in die verschiedenen ablaufenden Reaktionen und die komplexen Reaktionswege zu erlangen (siehe Kapitel 2.3.3.1), wurden in dieser Dissertation Versuche mit Modellkomponenten durchgeführt. Die zentrale Frage dieser Versuche war es zu klären, welche Katalysatoren bei welchen Bedingungen welche Produkte erzeugen.

Dafür wurden folgende 3 Komponenten, die für das Pyrolyseöl charakteristisch sind, siehe Kapitel 2.2.1, isoliert untersucht.

- Guajacol
- Isoeugenol
- Hydroxyaceton

9.1 Versuchsplan

Die Versuche mit Modellkomponenten wurden in zwei unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt:

- Minireaktor (siehe Kapitel 3.1.3)
- Hochdruck und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „midiclave“ (siehe Kapitel 3.1.2)

9.1.1 Minireaktorversuche

Um die zu testenden Katalysatoren schnell und kostengünstig untersuchen zu können, wurde für die erste Parameterstudie das in Kapitel 3.1.3 beschriebene Minireaktoren-Konzept verwendet. Erwähnenswert ist, dass durch die kompakte Bauweise des Minireaktors kein Rühren während der Versuche möglich war.

Da in der Literatur die untersuchten Modellkomponenten bereits bei „milden“ Bedingungen in hohem Ausmaß zu Produkten umgesetzt werden konnten und jeder Minireaktor bezüglich des Fülldrucks von Wasserstoff beschränkt war, wurden die im folgenden Absatz beschriebenen Prozessparameter gewählt [132], [135].

Jede der 3 Modellkomponenten wurde mit jedem der drei zu testenden Edelmetallkatalysatoren (Ru/C, Pt/C, Pd/C) im Temperaturbereich von 125 bis 200°C mit Wasserstoffüberschuss zur Reaktion gebracht. Um die Wirkung der Katalysatoren zu objektivieren, wurde zum Vergleich auch jeweils immer ein Versuch ohne Katalysator durchgeführt. Um einerseits einen Überschuss an Wasserstoff im Reaktor gewährleisten zu können und andererseits den Verbrauch von reinen Modellkomponenten zu verringern, wurden diese verdünnt eingesetzt. Als Trägersubstanz wurde in diesen Versuchen Methylcyclohexan verwendet, da es bei den untersuchten Prozessbedingungen stabil ist und die Versuche nicht beeinflusst. Das Verdünnungsverhältnis von Modellkomponente zu Methylcyclohexan betrug 1:20. Tab. 9-1 zeigt den Versuchsplan für die Untersuchung der HDO von Modellkomponenten im Minireaktoren.

Tab. 9-1: Versuchsplan für die Untersuchung der HDO von Modellkomponenten im Minireaktor.

Versuch	Parameter				
	Katalysator		Temperatur	Modellkomponente	Reaktionszeit
	Name	Menge[5] [Gew%]	[°C]		[min]
GM_Ru_05_200	Ru/C	5	200	Guajacol	60
HM_Ru_05_200		5	200	Hydroxyaceton	60
IM_Ru_05_200		5	200	Isoeugenol	60
GM_Ru_05_170		5	170	Guajacol	60
HM_Ru_05_170		5	170	Hydroxyaceton	60
IM_Ru_05_170		5	170	Isoeugenol	60
GM_Ru_05_125		5	125	Guajacol	60
HM_Ru_05_125		5	125	Hydroxyaceton	60
IM_Ru_05_125		5	125	Isoeugenol	60
GM_Pt_05_200	Pt/C	5	200	Guajacol	60
HM_Pt_05_200		5	200	Hydroxyaceton	60
IM_Pt_05_200		5	200	Isoeugenol	60
GM_Pt_05_170		5	170	Guajacol	60
HM_Pt_05_170		5	170	Hydroxyaceton	60
IM_Pt_05_170		5	170	Isoeugenol	60
GM_Pt_05_125		5	125	Guajacol	60
HM_Pt_05_125		5	125	Hydroxyaceton	60
IM_Pt_05_125		5	125	Isoeugenol	60
GM_Pd_05_200	Pd/C	5	200	Guajacol	60
HM_Pd_05_200		5	200	Hydroxyaceton	60
IM_Pd_05_200		5	200	Isoeugenol	60
GM_Pd_05_170		5	170	Guajacol	60
HM_Pd_05_170		5	170	Hydroxyaceton	60
IM_Pd_05_170		5	170	Isoeugenol	60

[5] Bezogen auf die Menge an eingesetzter Modellkomponente.

Versuch	Parameter				
	Katalysator		Temperatur	Modellkomponente	Reaktionszeit
	Name	Menge[6] [Gew%]	[°C]		[min]
GM_Pd_05_125		5	125	Guajacol	60
HM_Pd_05_125		5	125	Hydroxyaceton	60
IM_Pd_05_125		5	125	Isoeugenol	60
GM_-_05_200		5	200	Guajacol	60
HM_-_05_200		5	200	Hydroxyaceton	60
IM_-_05_200		5	200	Isoeugenol	60
GM_-_05_170		5	170	Guajacol	60
HM_-_05_170	-	5	170	Hydroxyaceton	60
IM_-_05_170		5	170	Isoeugenol	60
GM_-_05_125		5	125	Guajacol	60
HM_-_05_125		5	125	Hydroxyaceton	60
IM_-_05_125		5	125	Isoeugenol	60

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix GM/HM/IM_, für die jeweilige untersuchte Modelkomponente, gefolgt von einer Buchstaben- und Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. An den ersten zwei Buchstaben kann der verwendete Katalysator abgelesen werden. Die erste Ziffernfolge gibt die Katalysatormenge in Gew% bezogen auf die Einsatzmenge der Modellkomponente an. Die zweite Ziffernfolge gibt die Reaktionstemperatur in °C an.

Zur besseren Übersicht ist in Abb. 9-1 ein graphischer Überblick über die Versuche mit Modellkomponenten im Minireaktor abgebildet. Die Aufheizrate bei diesen Versuchen betrug 5°C/min und der Wasserstoff Startdruck wurde auf 50bar festgelegt.

[6] Bezogen auf die Menge an eingesetzter Modellkomponente.

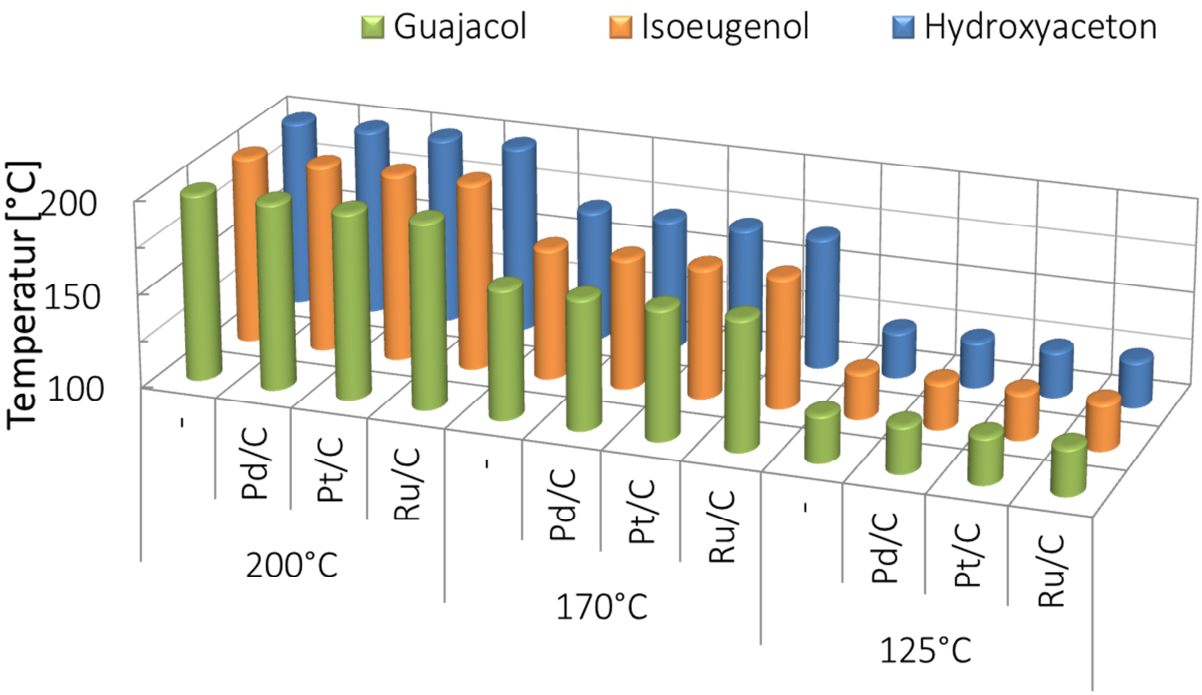


Abb. 9-1: Graphischer Überblick über die Versuche mit Modellkomponenten im Minireaktor.

9.1.2 „midiclave“ Versuche

Aufbauend auf die Ergebnisse und Erkenntnisse der Minireaktorversuche, wurde die aussagekräftigste Modellkomponente (Guajacol) in einem größeren Maßstab untersucht. Es wurde einerseits der „beste“ Katalysator (Ru/C) aus den Minireaktorversuchen untersucht. Andererseits wurde auch der aufgrund seiner Konsistenz nicht in den Minireaktoren einsetzbare Katalysator Raney-Nickel auf seine Hydrodeoxygenierungseffizienz geprüft.

Für diese Untersuchungen wurde der gerührte Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „midiclave“, siehe Kapitel 3.1.2.1, verwendet. Durch die dort eingebaute Probennahmevorrichtung konnten während des Versuches kontinuierlich Proben gezogen werden. Daraus wurden in weiterer Folge der zeitliche Verlauf der Reaktionen und die Reaktionswege ermittelt. Die Tab. 9-2 zeigt den Versuchsplan für die kontinuierliche Untersuchung der HDO von Modellkomponenten.

Tab. 9-2: Versuchsplan für die kontinuierliche Untersuchung der HDO von Modellkomponenten im „midiclave“.

Versuch	Parameter				
	Katalysator		Temperatur	Rührerdrehzahl	Reaktionszeit
	Name	Menge[7]			
		[Gew%]	[°C]	[U/min]	[min]
G_Ru_05_200	Ru/C	5	200	500	60
G_Ni_05_200	RaNi	5	200	500	240
G_Ni_10_200	RaNi	10	200	500	240
G_Ni_10_200_nst[8]	RaNi	10	200	-	240
G_Ni_20_200	RaNi	20	200	500	240

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix G_ (für Guajacol), gefolgt von einer Buchstaben- und Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. An den ersten zwei Buchstaben kann der verwendete Katalysator abgelesen werden. Die erste Ziffernfolge gibt die Katalysatormenge in Gew%, bezogen auf die Einsatzmenge der Modellkomponente, an. Die zweite Ziffernfolge gibt die Rührerdrehzahl in U/min an.

Ebenso wie bei den Minireaktorversuchen wurde der „midiclave“ bei sämtlichen Versuchen mit einem Wasserstoffvordruck von 50bar beaufschlagt. Des Weiteren wurde wieder Methylcyclohexan im Verdünnungsverhältnis 1:20 (Guajacol zu Methylcyclohexan) als Trägersubstanz eingesetzt.

[7] Bezogen auf die Menge an eingesetzter Modellkomponente.

[8] nst= nicht gerührt

9.2 Versuchsdurchführung

9.2.1 Minireaktorversuche

Zu Beginn wurden die Minireaktoren mit 10g der Trägersubstanz (Methylcyclohexan) befüllt. In diese wurden dann je nach Versuch 0,5g Modellkomponente pipettiert, sowie 0,025g Katalysator beigemengt (Katalysator/Modellkomponenten-Verhältnis: 5Gew%).

Nach dem Befüllen mit den Edukten wurden die Minireaktoren mit Wasserstoff (50bar) gefüllt und verschlossen. Danach wurden die Minireaktoren in einem Muffelofen mit einer maximalen Aufheizrate von 5°C/min auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Abb. 9-2 zeigt den Temperaturverlauf des verwendeten Muffelofens. Nach 60-minütiger Reaktionszeit wurden die Minireaktoren aus dem Ofen genommen und mit Druckluft auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlvorgang wurden die Minireaktoren entleert und die flüssigen Produkte durch Filtration vom Katalysator getrennt und analysiert.

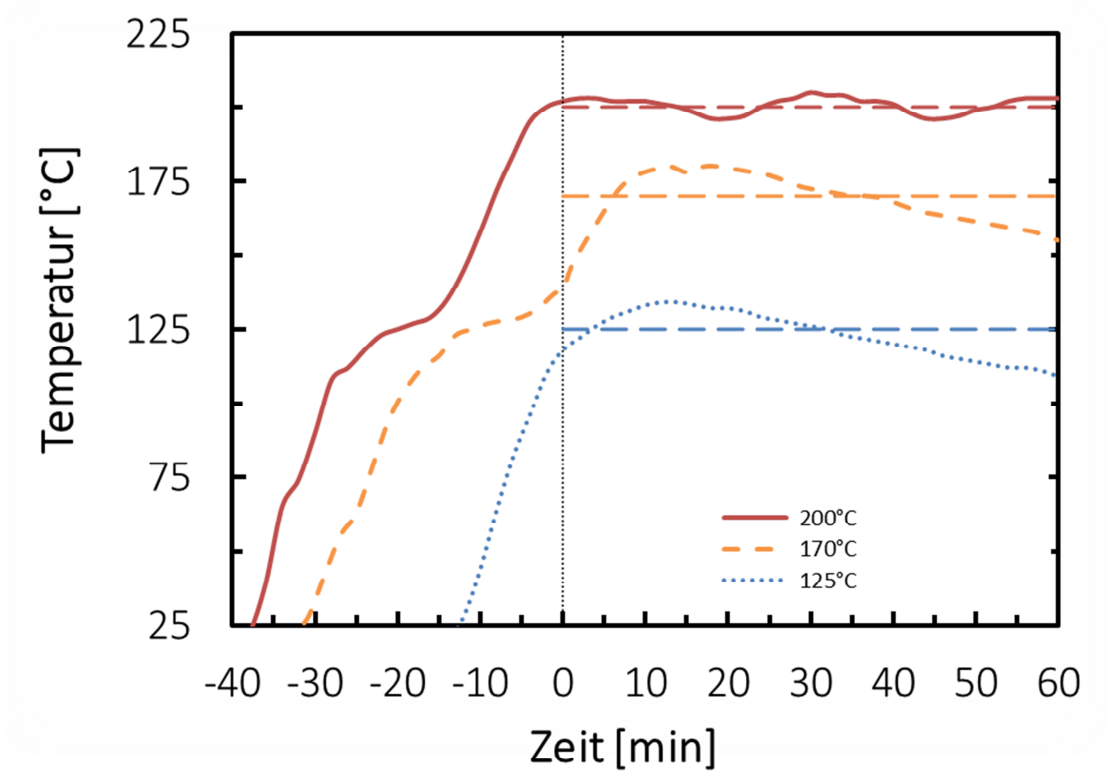


Abb. 9-2: Temperaturverlauf bei den Modellkomponentenversuchen im Minireaktor.

9.2.2 „midiclave“ Versuche

Aufbauend auf die Ergebnisse und Erkenntnisse der Minireaktorenversuche (siehe Kapitel 9.3) wurde beschlossen, die HDO der Modellkomponente Guajacol in einem größeren Maßstab und kontinuierlich gerührt zu untersuchen. Dazu wurde der 1100ml Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor mit Magnetrührer „midiclave“ (siehe Kapitel 3.1.2.1) eingesetzt.

Die Verhältnisse der Einsatzstoffe wurden aus den Minireaktorversuchen übernommen. Nach der Befüllung mit den Edukten wurde der Reaktor verschlossen und mit Wasserstoff (50bar) gefüllt. Danach wurde der Reaktor entweder ohne Rührung oder unter ständigem Rühren mit 500U/min auf 200°C aufgeheizt. Die Reaktionszeit bei konstanter Temperatur betrug bei den Versuchen mit dem Ru/C Katalysator 60 Minuten und bei den Versuchen mit dem Raney-Nickel Katalysator 240 Minuten. In regelmäßigen Abständen von 5 bis 10min wurden für die ersten 60 Minuten der Versuchszeit über das Probennahmesystem des Reaktors Proben gezogen. Danach wurde das Probennahmeintervall auf eine halbe Stunde (für die zweite Stunde der Versuchszeit) und auf 1 Stunde (nach der zweiten Stunde der Versuchszeit) erhöht. Die letzte Probe wurde bei der Entleerung des Reaktors gezogen. Alle diese Proben wurden anschließend innerhalb weniger Minuten in einem Wasserbad auf Umgebungstemperatur abgekühlt und analysiert.

9.3 Ergebnisse und Diskussion der Minireaktorversuche

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche mit Modelkomponenten in den Minireaktoren beschrieben.

9.3.1 Guajacol

In den Versuchen mit der Modellkomponente Guajacol wurden die in Abb. 9-3 dargestellten Produkte mit der GC-MS Analyse identifiziert.

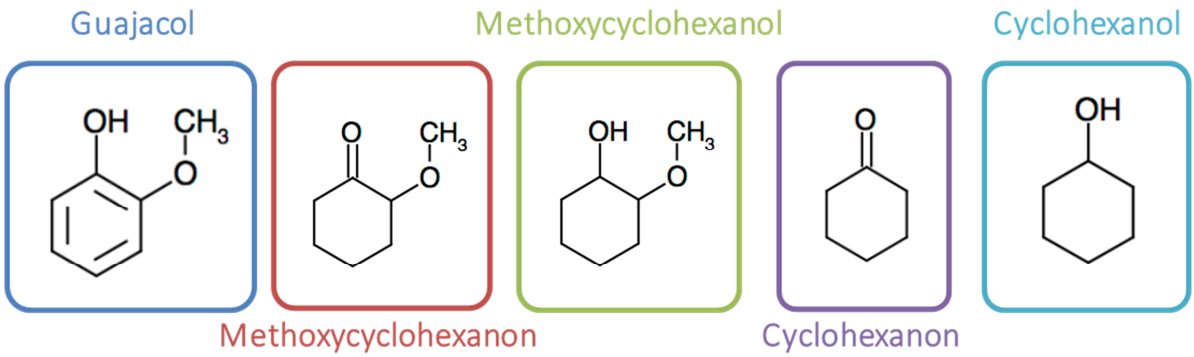


Abb. 9-3: Produkte der Minireaktorversuche mit Guajacol.

- $C_7H_8O_2$ - Guajacol
  Stellt das Ausgangsprodukt dieser Versuchsreihe dar.

- $C_7H_{12}O_2$ – Methoxycyclohexanon
  Zwei Doppelbindungen des aromatischen Rings des Guajacols wurden hydriert. Die dritte Doppelbindung bildet durch Keto-Enol-Tautomerie mit der OH-Gruppe ein Keton. Methoxycyclohexanol stellt daher vor allem in Bezug auf das molare H/C-Verhältnis eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Guajacol dar.

- $C_7H_{14}O_2$ - Methoxycyclohexanol
  Der gesamte aromatische Ring des Guajacols wurde vollständig hydriert. Im Vergleich zu Methoxycyclohexanol wird das molare H/C-Verhältnis nochmals verbessert.

- $C_6H_{10}O$ - Cyclohexanon

  Im Vergleich zu Methoxycyclohexanon wurde die Methoxy-Gruppe abgespalten. Dies bedeutete eine weitere Reduktion der Sauerstoffatome um 50%, beziehungsweise eine Reduktion des molaren O/C-Verhältnisses von 28,6 auf 16,7%.

- $C_6H_{12}O$ - Cyclohexanol

  Stellt von allen identifizierten Guajacol-Produkten im Minireaktor das beste Ergebnis dar. Die Methoxygruppe des Methoxycyclohexanol wird abgespalten. Im Vergleich zu Guajacol sinkt das molare O/C-Verhältnis von 28,6 auf 16,7%, und das H/C-Verhältnis wird von 1,14 auf 2 gesteigert.

Abb. 9-4 zeigt die ermittelten GC-MS-Flächenanteile der Verbindungen, welche eine Einschätzung der Verhältnisse der einzelnen Komponenten erlaubt.

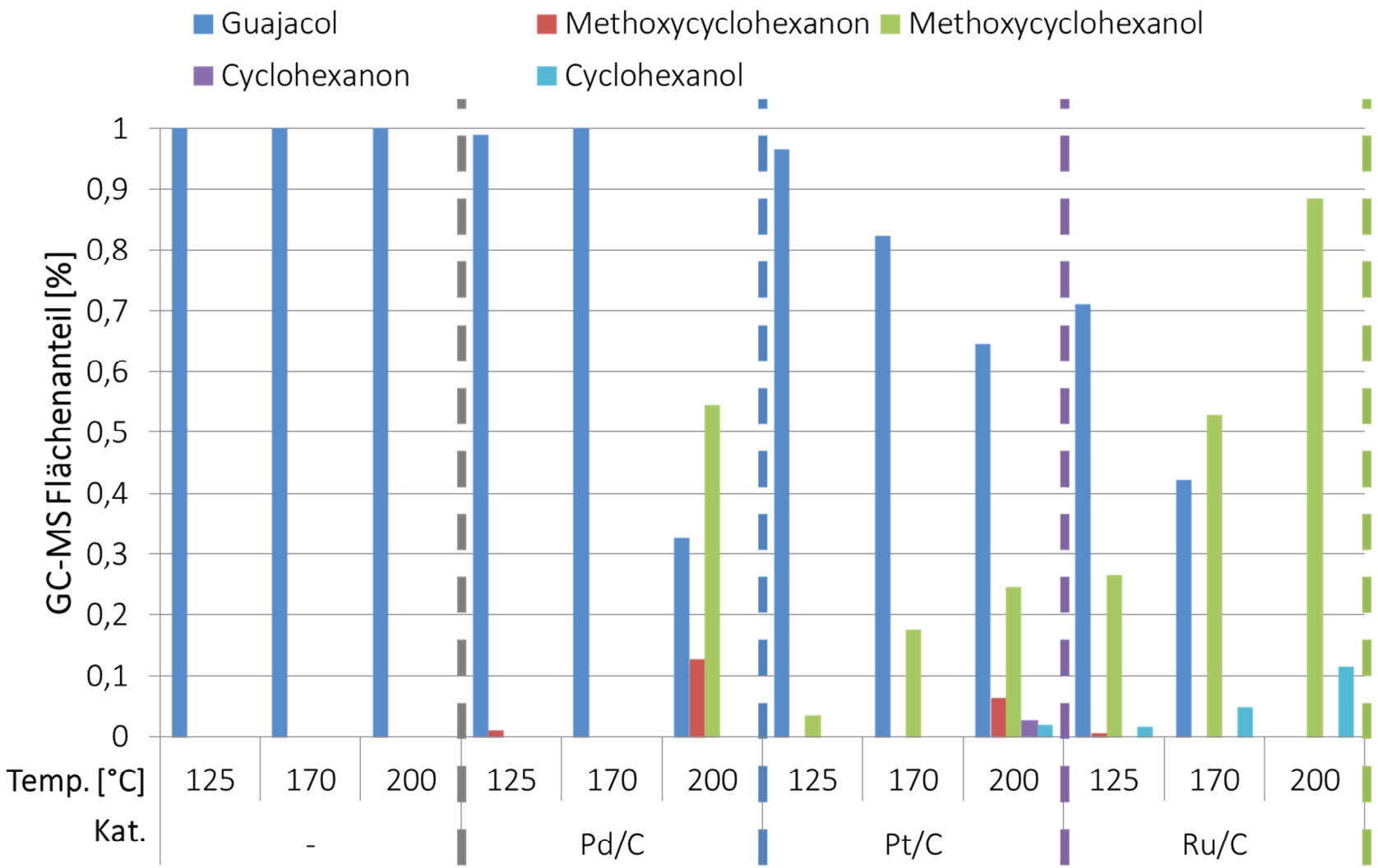


Abb. 9-4: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Guajacol.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass Guajacol ohne Katalysator im untersuchten Temperaturbereich nicht hydrodeoxygeniert werden konnte. Es war daher zwingend notwendig, einen Katalysator zu verwenden.

Der Pd/C Katalysator war bei niedrigen Temperaturen (125 und 170°C) nicht in der Lage, das Guajacol zu hydrieren. Bei 200°C reichte die Reaktionstemperatur aus, und die Produkte hatten ein wesentlich höheres molares H/C-Verhältnis. Es ist erwähnenswert, dass in dem Versuch von allen untersuchten Katalysatoren mit dem Pd/C Katalysator bei 200°C der höchste Anteil an Methoxycyclohexanon gebildet wurde.

Der Pt/C Katalysator war bereits bei 125°C in der Lage, Guajacol in einem geringen Ausmaß zu hydrodeoxygenieren. Mit steigender Temperatur nimmt dieses Ausmaß zu. Der Pt/C Katalysator setzte bei 125 und 175°C Guajacol nur zu Methoxycyclohexanol um. Bei 200°C wurde Guajacol zu sämtlichen in Abb. 9-3 dargestellten Produkten umgesetzt.

Ru/C war für die HDO von Guajacol der beste Katalysator. Bereits bei 125°C wurde von über 30% des eingesetzten Guajacols der aromatische Ring hydriert, und es entstand Methoxycyclohexanol. Bei einem kleinen Teil des gebildeten Methoxycyclohexanols wurde zudem bereits bei diesen Temperaturen die Methoxygruppe abgespalten, und es bildete sich Cyclohexanol. Mit steigender Temperatur setzte sich immer mehr Guajacol zu Methoxycyclohexanol und Cyclohexanol um, wobei das Verhältnis dieser beiden Komponenten zueinander in etwa konstant blieb. Über den gesamten Temperaturbereich war der Ru/C Katalysator mit Abstand die beste Wahl zur HDO von Guajacol.

Die Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Guajacol sind in Abb. 9-5 qualitativ-graphisch dargestellt. Die Produkte sind von links nach rechts, entsprechend ihrer erfolgreichen Hydrierung und Deoxygenierung, aufgelistet. Je weiter rechts ein Produkt dargestellt ist, desto „treibstoff-ähnlicher“ und erwünschter ist es. Die Pfeile geben unter Berücksichtigung der produzierten Produktanteile die Hydrodeoxygenierungseffizienz des entsprechenden Katalysators wieder.

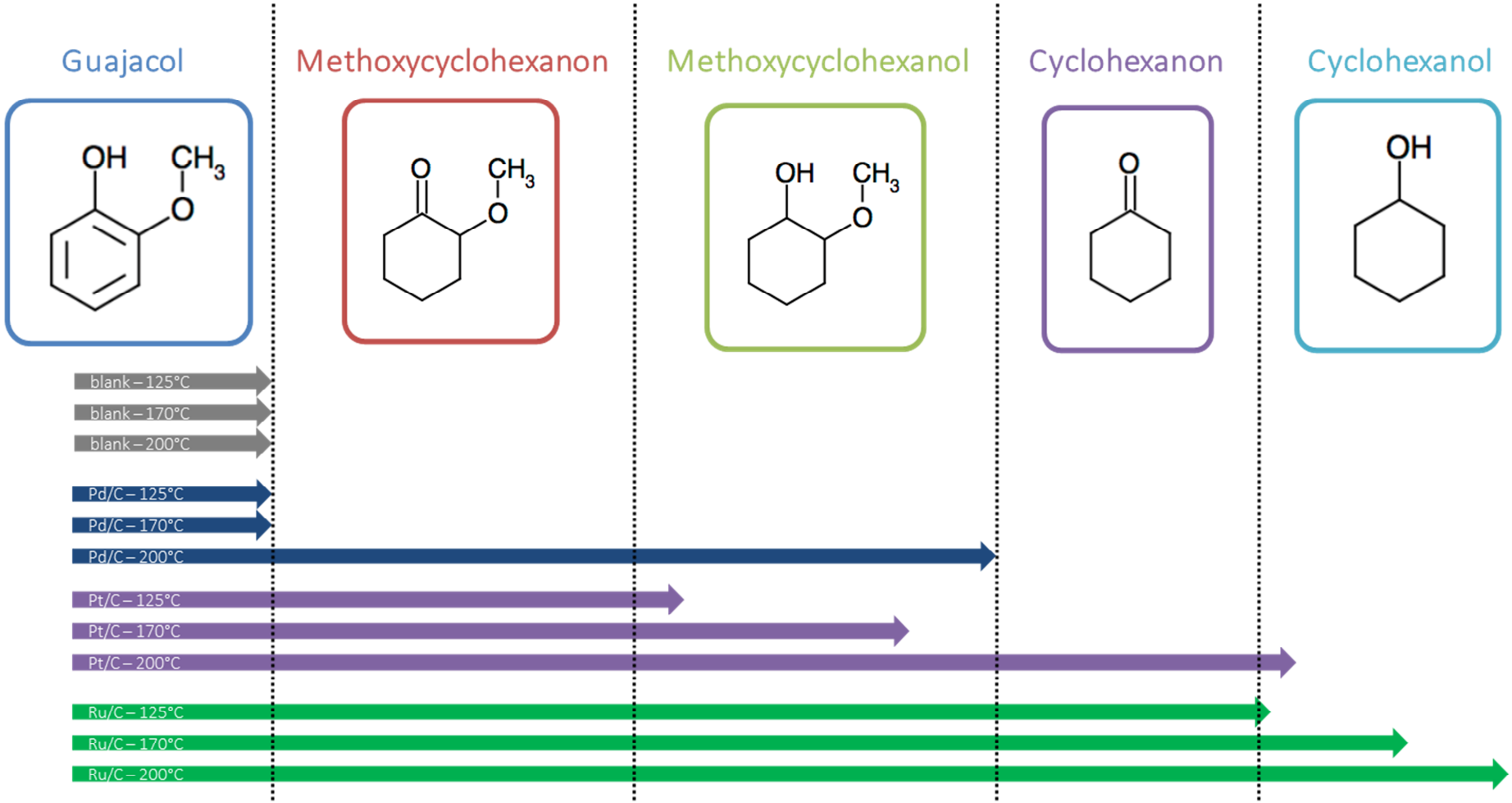


Abb. 9-5: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Guajacol.

9.3.2 Isoeugenol

In den Versuchen mit der Modellkomponente Isoeugenol wurden die in Abb. 9-6 dargestellten Produkte mit der GC-MS Analyse identifiziert.

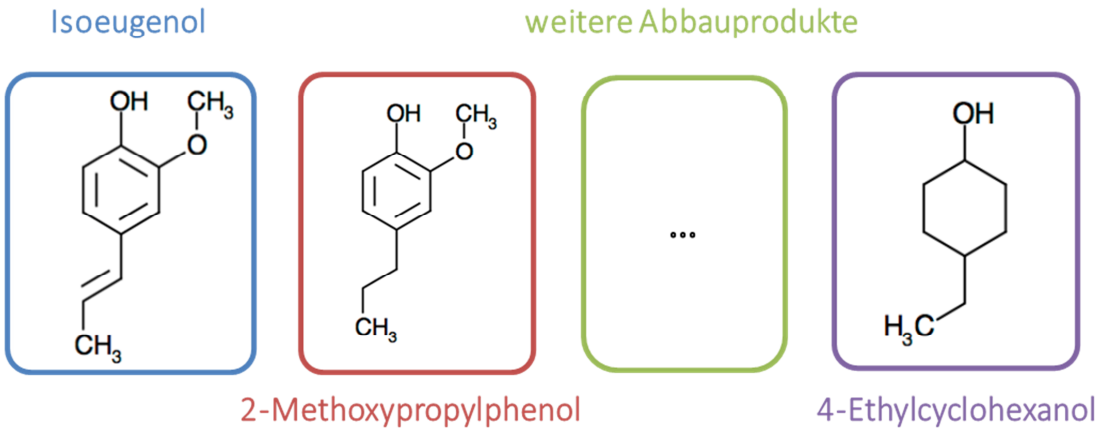


Abb. 9-6: Produkte der Minireaktorversuche mit Isoeugenol.

- $C_{10}H_{12}O_2$ - Isoeugenol
  Stellt das Ausgangsprodukt dieser Versuchsreihe dar.

- $C_{10}H_{14}O_2$ – 2-Methoxypropylphenol
  Die Doppelbindung in der Propylkette des Isoeugenols wurde hydriert. Dadurch verbesserte sich das molare H/C-Verhältnis von 1,2 auf 1,4.

- Weitere Abbauprodukte
  Bei der Auswertung wurden diverse weitere Isoeugenolabbauprodukte gefunden, die vom GC-MS nicht, oder nur mit geringen Übereinstimmungen, identifiziert werden konnten. Es wird vermutet, dass schrittweise die Hydrierung des aromatischen Ringes sowie die Abspaltung der Methoxygruppe stattfanden.

- $C_8H_{16}O$ - 4-Ethylcyclohexanol
  Als weiteres Produkt wurde 4-Ethylcyclohexanol identifiziert. Im Vergleich zu Isoeugenol wurde der aromatische Ring hydriert, die Methoxygruppe abgespalten und die Propylkette um ein Kohlenstoffatom verkürzt. Somit ergibt sich ein von 20 auf 12,5% verbessertes molares O/C-Verhältnis und ein von 1,2 auf 2 verbessertes molares H/C Verhältnis.

Abb. 9-7 zeigt die ermittelten GC-MS-Flächenanteile der Verbindungen, welche eine Einschätzung der Verhältnisse der einzelnen Komponenten erlaubt.

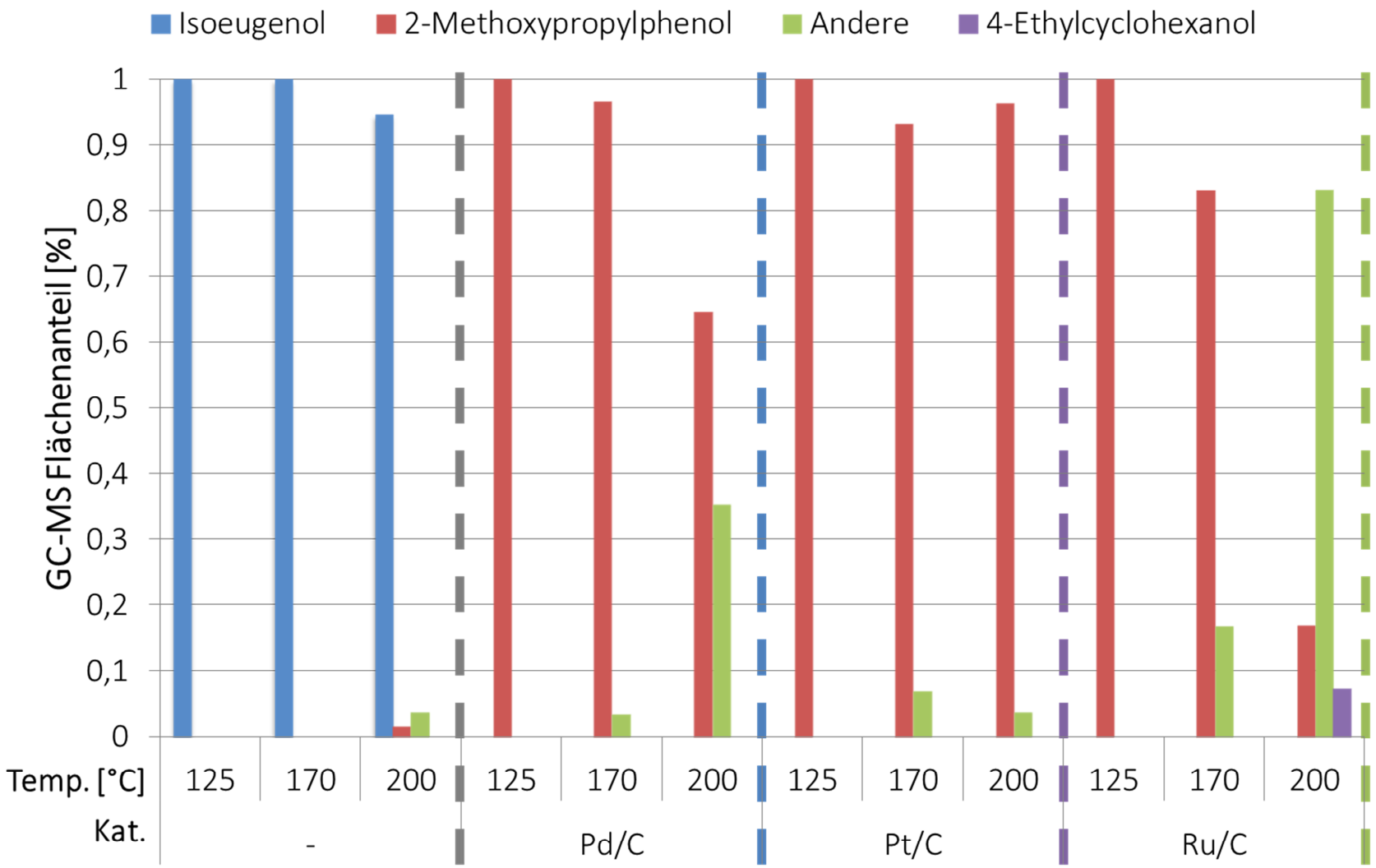


Abb. 9-7: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Isoeugenol.

Die Hydrodeoxygnierung von Isoeugenol im untersuchten Temperaturbereich fand ohne Katalysatoren nicht, beziehungsweise sehr gering ab 200°C statt. Es war daher zwingend notwendig, einen Katalysator zu verwenden.

Durch die Verwendung eines der 3 untersuchten Katalysatoren Pd/C, Pt/C und Ru/C wurde bereits bei 125°C das eingesetzte Isoeugenol durch Hydrierung der Doppelbindung zu 2-Methoxypropylphenol umgesetzt. Bei höheren Temperaturen entstanden weitere Abbauprodukte.

Der Pd/C Katalysator war ab 200°C in der Lage, das gebildete 2-Methoxypropenylphenol zu etwa 35% in weitere Abbauprodukte umzusetzen.

Der Pt/C Katalysator hingegen erzeugte bei 170 und 200°C nur 10% weitere Abbauprodukte.

Mit dem Ru/C Katalysator konnten, wie bereits bei den Guajacolversuchen (siehe Kapitel 9.3.1), die besten Ergebnisse erreicht werden. Bereits bei 170°C nahmen die weiteren Abbauprodukte deutlich zu. Bei 200°C wurden mehr als 80% des gebildeten 2-Methoxypropenylphenols zu weiteren Abbauprodukten und 4-Ethylcyclohexanol umgewandelt.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass für die HDO von Isoeugenol eine Temperatur von mindestens 200°C, sowie der Ru/C Katalysator oder, mit Abstrichen, der Pd/C Katalysator zu empfehlen ist. Der Pt/C Katalysator sollte nicht verwendet werden.

Die Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Isoeugenol sind in Abb. 9-8 qualitativ-graphisch dargestellt. Die Produkte sind von links nach rechts, entsprechend ihrer erfolgreichen Hydrierung und Deoxygenierung, aufgelistet. Je weiter rechts ein Produkt dargestellt ist, desto „treibstoff-ähnlicher“ und erwünschter ist es. Die Pfeile geben subjektiv unter Berücksichtigung der Produktanteile die Hydrodeoxygenierungseffizienz des entsprechenden Katalysators wieder.

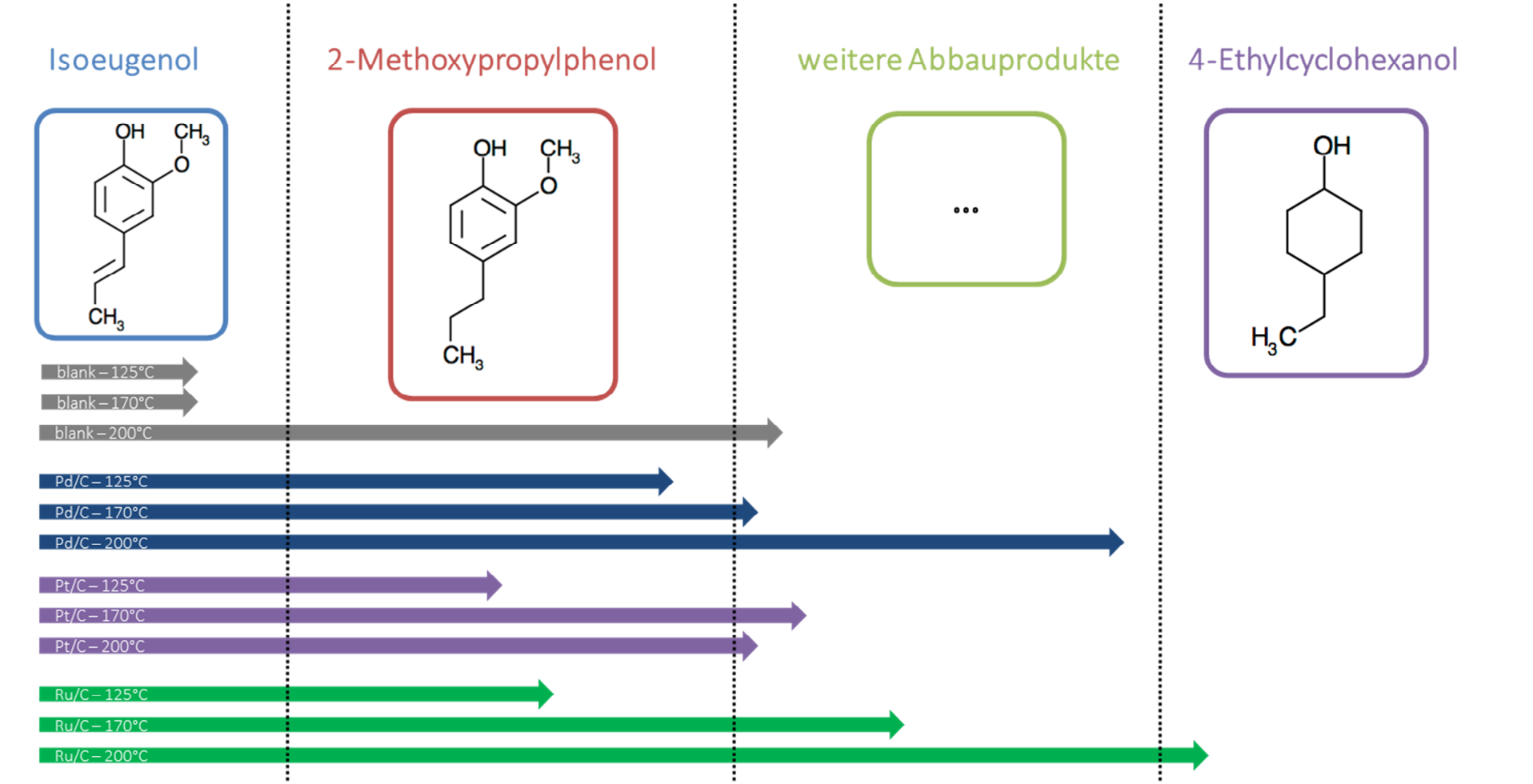


Abb. 9-8: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Isoeugenol.

9.3.3 Hydroxyaceton

In den Versuchen mit der Modellkomponente Hydroxyaceton wurden die in Abb. 9-9 dargestellten Produkte mit der GC-MS Analyse identifiziert.

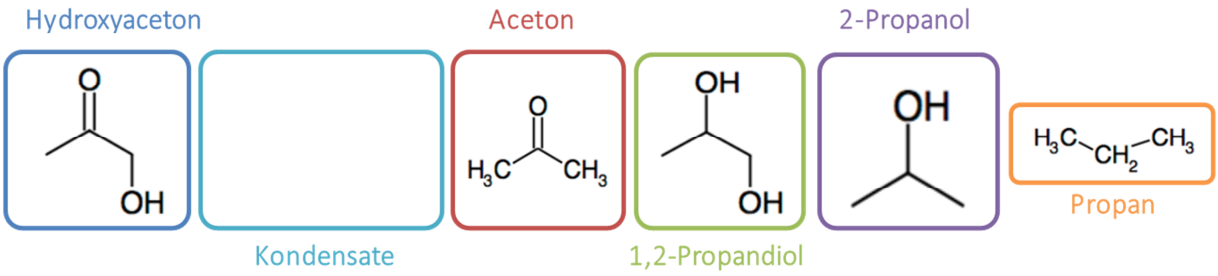


Abb. 9-9: Produkte der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton.

- $C_3H_6O_2$ - Hydroxyaceton
  Stellt das Ausgangsprodukt dieser Versuchsreihe dar.

- Kondensate
  Hydroxyaceton ist eine sehr reaktive Komponente. Viele unterschiedliche Komponenten wurden gefunden, in denen das Hydroxyaceton-Molekül oder Teile davon erkennbar sind. Diese wurden in der Auswertung als Kondensate zusammengefasst. Sie bringen meist Sauerstoff in die Moleküle ein und sind somit unerwünschte Produkte.

- C_3H_6O - Aceton
  Entsteht aus Hydroxyaceton durch Hydrierung der OH-Gruppe.

- $C_3H_8O_2$ - 1,2-Propandiol
  Stellt eine geringe Verbesserung dar, da das molare H/C-Verhältnis im Vergleich zu Hydroxyaceton leicht erhöht wird.

- C_3H_8O - 2-Propanol
  Kann durch Hydrierung einer weiteren OH-Gruppe aus 1,2-Propandiol entstehen, und verbessert somit das molare O/C-Verhältnis.

- C_3H_8 - Propan

  Durch die komplette Entfernung des Sauerstoffs aus dem Hydroxyaceton Molekül ist es vollkommen hydrodeoxygeniert. Da Propan bei Normalbedingungen gasförmig ist, gehen somit die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome über das Gas verloren. Der Anteil des gebildeten Propans wurde über den fehlenden Teil an Hydroxyaceton im Vergleich zu den Versuchen ohne Katalysator berechnet.

Abb. 9-10 zeigt die ermittelten GC-MS-Flächenanteile der Verbindungen, was eine Einschätzung der Verhältnisse der einzelnen Komponenten erlaubt.

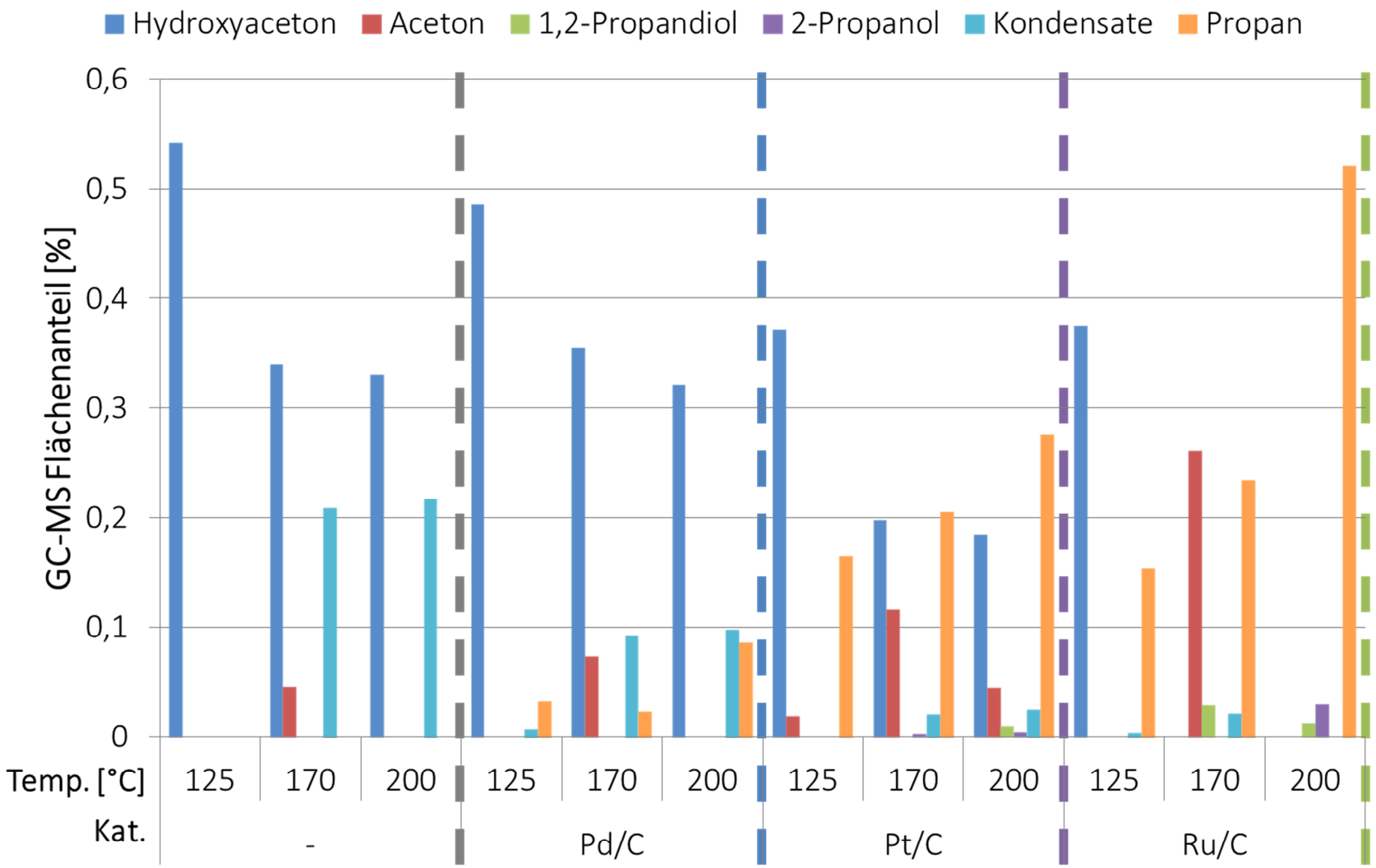


Abb. 9-10: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton.

Hydroxyaceton ist sehr flüchtig und reaktiv. Bereits bei einer Temperatur von 125°C und ohne Verwendung eines Katalysators fand man nach dem Versuch nur noch etwa 55% der eingesetzten Menge. Es entstanden größtenteils Kondensate und nicht detektierbare Gase. Für die Auswertung der Versuche mit Katalysatoren wurde dieser Kondensat-Anteil als „Nullwert“ für Kondensate festgelegt. Mit steigender Temperatur (170 und 200°C) kam es in allen Versuchen zur Bildung von etwa weiteren 20% an Kondensaten.

Der Pd/C Katalysator erzeugte von den drei untersuchten Katalysatoren temperaturunabhängig die meisten Kondensate, welche unerwünschte Produkte darstellen.

Mit dem Pt/C Katalysator wurden nur geringe Mengen an Kondensaten gebildet. Bei 170°C bildete sich verstärkt Aceton. Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Katalysatoren konnten dieses bei 200°C jedoch nicht vollständig zu weiteren Produkten umgesetzt werden.

Der Ru/C Katalysator erzeugte die geringsten Mengen an Kondensaten. Bei 200°C wurden zudem mehr als 50% des eingesetzten Hydroxyacetons vollständig hydrodeoxygeniert.

Sowohl Pt/C als auch Ru/C sind geeignet, Hydroxyaceton effizient ohne Bildung von zusätzlichen Kondensaten abzubauen.

Wenn die Bildung von Gas durch die Prozessführung erwünscht ist, ist der Ru/C Katalysator aufgrund der hohen Gasausbeute zu präferieren.

Die Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton sind in Abb. 9-11 qualitativ-graphisch dargestellt. Die Produkte sind von links nach rechts, entsprechend ihrer erfolgreichen Hydrierung und Deoxygenierung, aufgelistet. Je weiter rechts ein Produkt dargestellt ist, desto „treibstoff-ähnlicher“ und erwünschter ist es. Die Pfeile geben subjektiv unter Berücksichtigung der Produktanteile die Hydrodeoxygenierungseffizienz des entsprechenden Katalysators wieder.

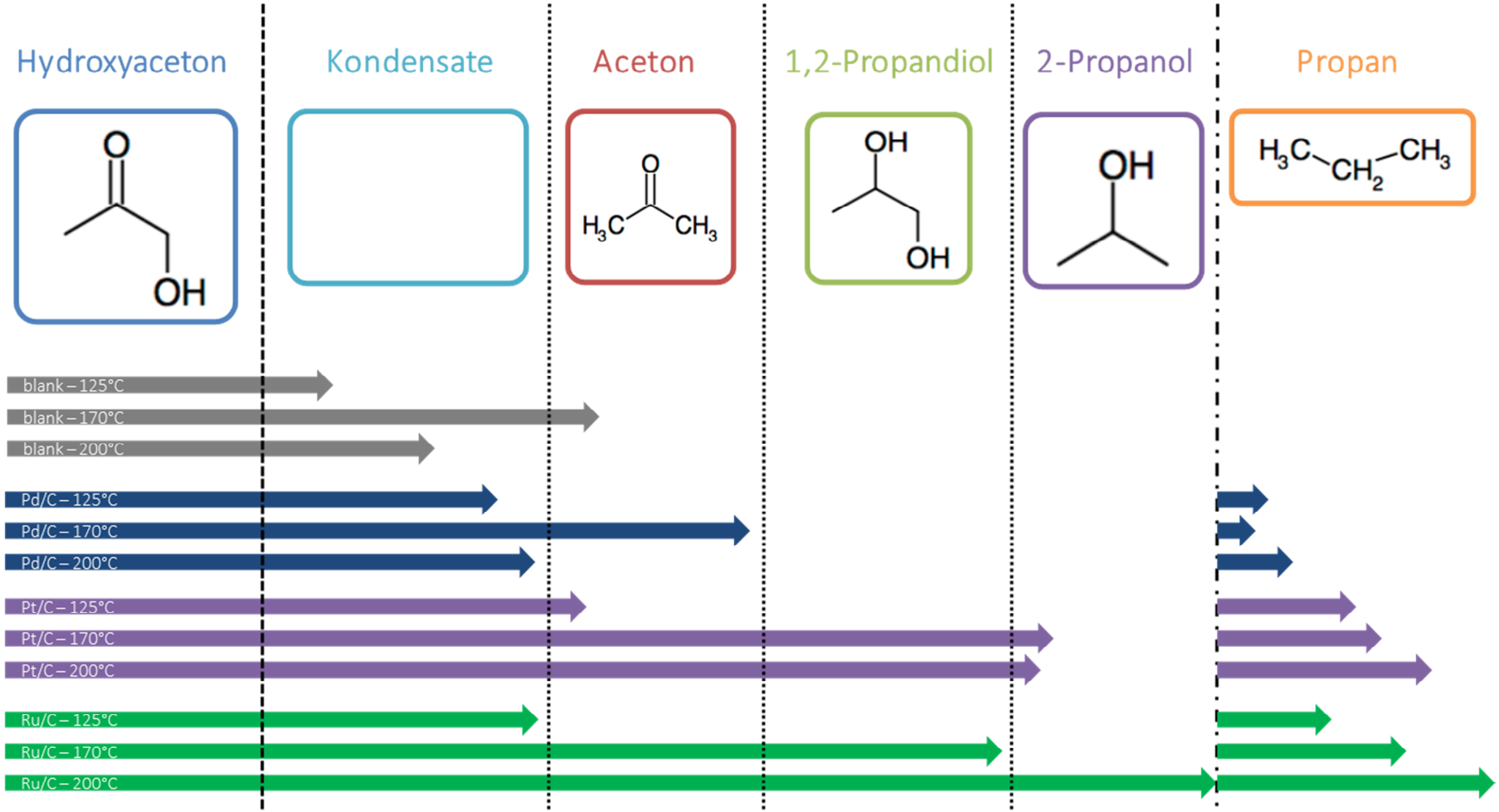


Abb. 9-11: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton.

9.4 Ergebnisse und Diskussion der „midiclave“ Versuche

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der „midiclave“ Versuche mit Modelkomponenten beschrieben.

9.4.1 Versuche mit dem Ru/C Katalysator

Abb. 9-12 zeigt die zeitlichen Verläufe der ermittelten GC-MS-Flächenanteile der Verbindungen bei der HDO von Guajacol mit dem Ru/C Katalysator bei 200°C im „midiclave“. Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten auf Reaktionstemperatur (in Abb. 9-12 ca. Minute 50) waren sämtliche Deoxygenierungs- und Hydrierungsreaktionen beendet. Im Vergleich zu den Versuchen in den Minireaktoren wurde Methoxycyclohexan als weiteres Produkt identifiziert. Die Hauptprodukte dieses Versuches waren Methoxycyclohexanol und Cyclohexanol.

Die Produkte und deren Mengen waren den unter gleicher Temperatur und Druck stattfindenden Minireaktorversuchen sehr ähnlich. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Ergebnisse der Parameterstudie in den Minireaktoren auf einen größeren Maßstab übertragbar sind.

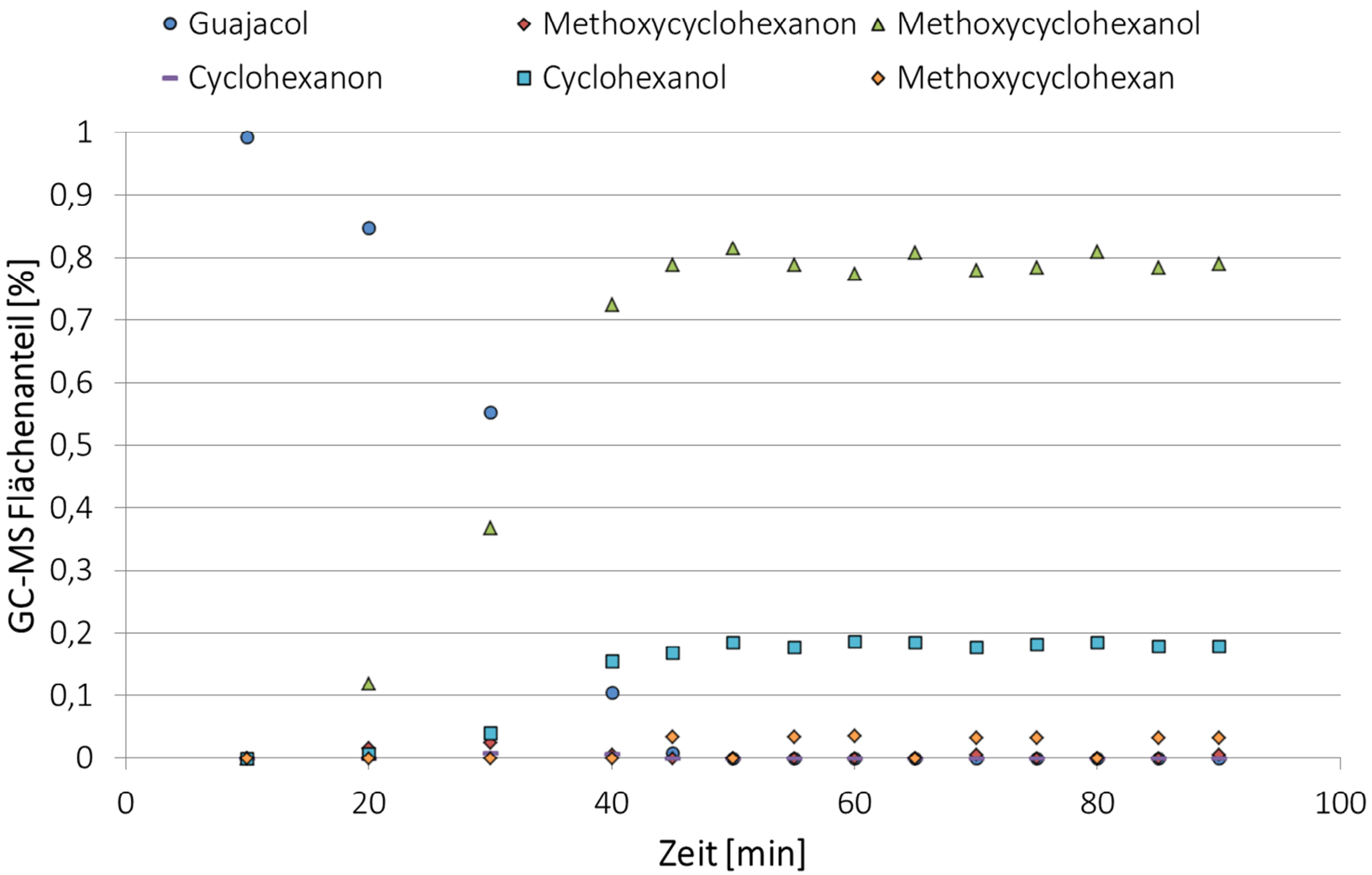


Abb. 9-12: Ergebnisse des G_Ru_05_200.

9.4.2 Versuche mit dem Raney-Nickel Katalysator

In Abb. 9-13 bis Abb. 9-16 sind die zeitlichen Verläufe der ermittelten GC-MS-Flächenanteile der Verbindungen bei der HDO von Guajacol unter Verwendung des Raney-Nickel Katalysators dargestellt. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den Edelmetallkatalysatoren Pt/C und Pd/C konnten, wie bei den Versuchen im Minireaktor mit dem Ru/C Katalysator (siehe Kapitel 9.3.1), nur Cyclohexanol und Methoxycyclohexanol als Produkte gefunden werden.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass mit zunehmender Katalysatormenge die Umsetzung von Guajacol in Produkte schneller und in einem größeren Ausmaß erfolgte. Durch die fehlende Durchmischung der Komponenten im Versuch G_Ni_10_200_nst konnte Guajacol in diesem großen Maßstab nur sehr begrenzt hydrodeoxygeniert werden.

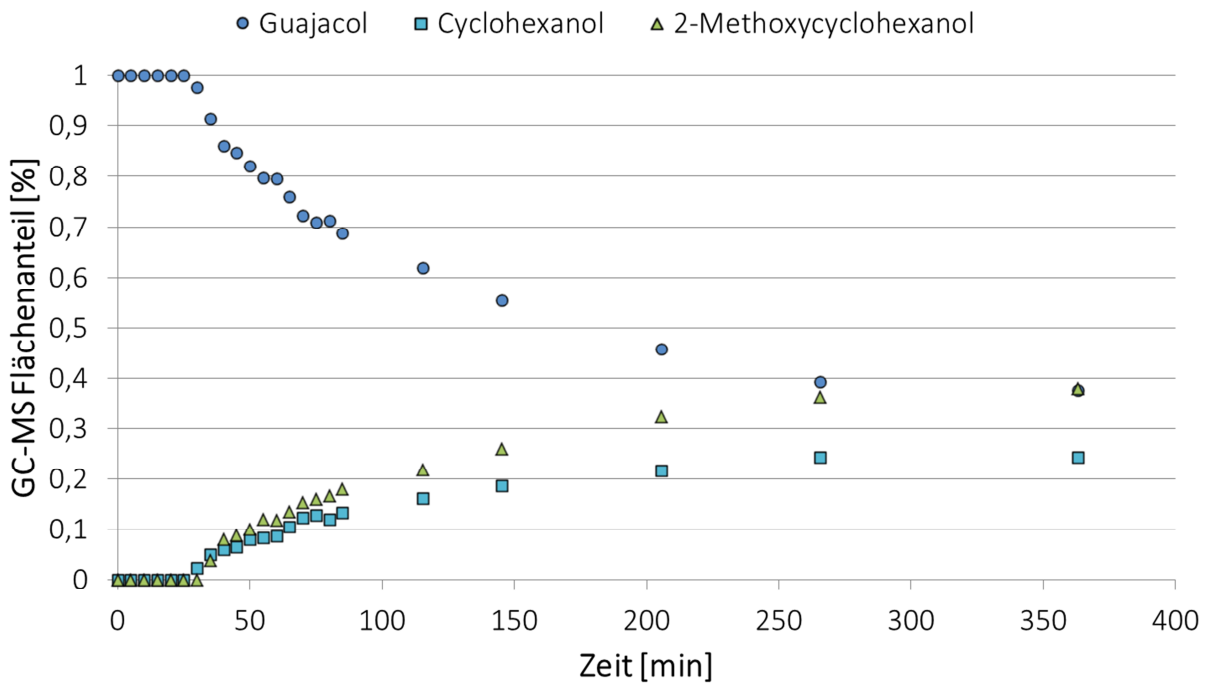


Abb. 9-13: Ergebnisse des G_Ni_05_200.

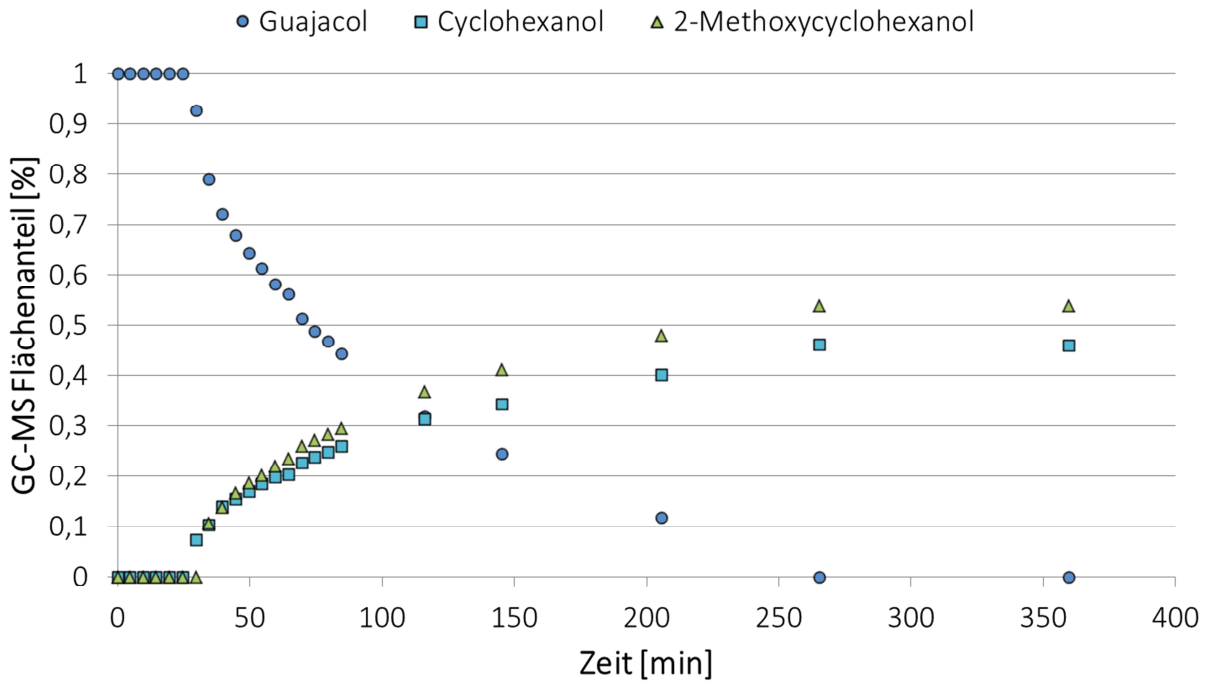


Abb. 9-14: Ergebnisse des G_Ni_20_200.

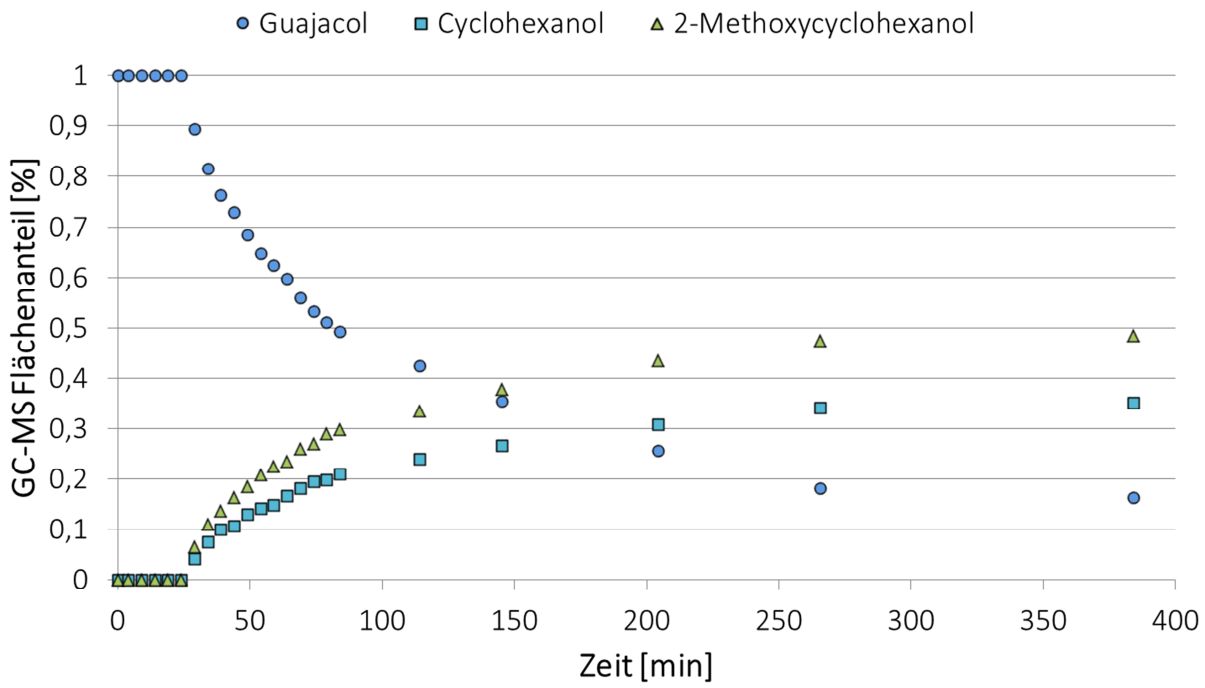


Abb. 9-15: Ergebnisse des G_Ni_10_200.

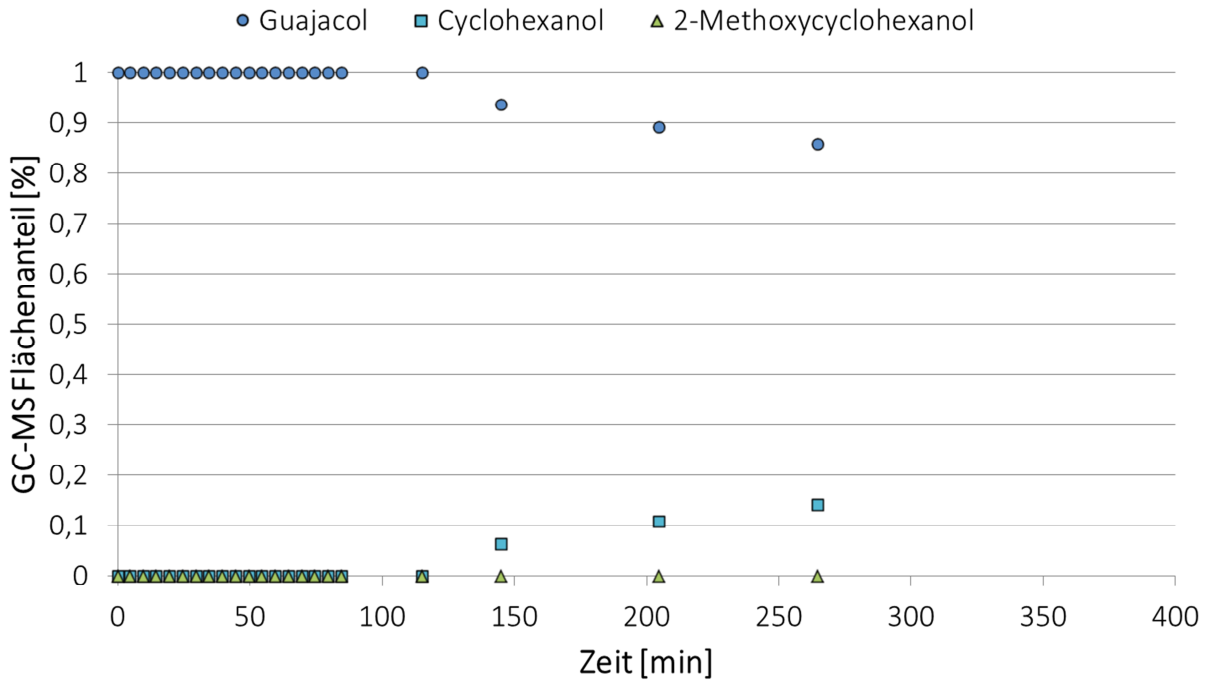


Abb. 9-16: Ergebnisse des G_Ni_10_200_nst.

9.4.3 Gegenüberstellung der Versuche

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der verschiedenen „midiclave“ Versuche mit Guajacol gegenübergestellt.

9.4.3.1 Umsatz

Um die unterschiedlichen „midiclave“ Versuche besser vergleichen zu können, ist in Abb. 9-17 die Abnahme von Guajacol über die Zeit, der Umsatz, abgebildet. Daraus ist ersichtlich, dass der Edelmetallkatalysator Ru/C das Guajacol am schnellsten in Produkte umsetzen konnte. Der Raney-Nickel Katalysator benötigte für den ähnlichen Umsatz fast die 6-fache Reaktionszeit und die 4-fachen Katalysatormenge. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass im „midiclave“ eine Rührung unbedingt notwendig ist, da sonst nur sehr wenig (ca. 15%) Guajacol zu Produkten umgesetzt werden kann.

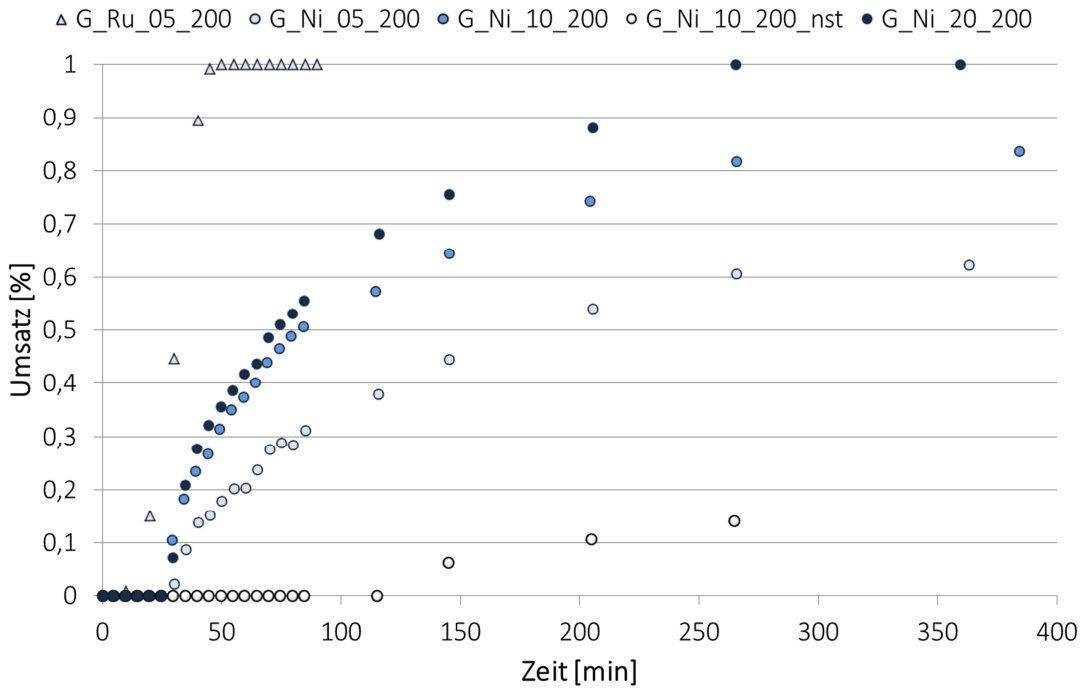


Abb. 9-17: Abnahme von Guajacol über der Zeit für die „midiclave“ Versuche.

9.4.3.2 Van Krevelen Plot

Als wichtiges Qualitätsmaß und zum Vergleich mit anderen Treibstoffen sind die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) zu nennen. Abb. 9-18 stellt verschiedene Energieträger im Van Krevelen Plot [136] dar. Daraus ist abzulesen, dass für die Herstellung von diesel- und benzinähnlichen Treibstoffen das molare O/C-Verhältnis reduziert und das H/C-Verhältnis erhöht werden muss. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes werden die chemische Stabilität, der Heizwert und die Energiedichte des Treibstoffes verbessert.

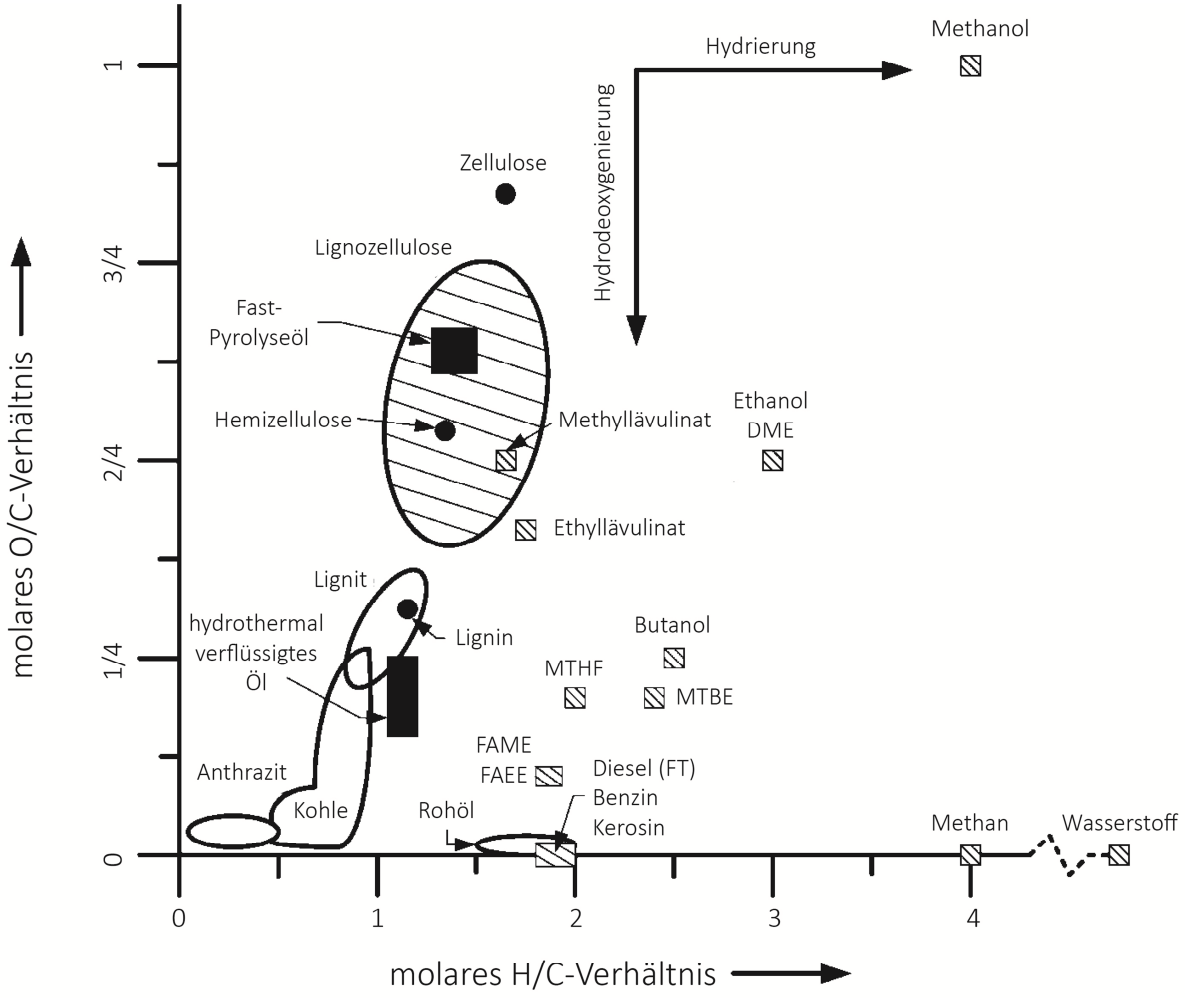


Abb. 9-18: Van Krevelen Plot verschiedener Energieträger [137].

In Abb. 9-19 sind die Ergebnisse der „midiclave“ Versuche mit Modellkomponenten in einem Van Krevelen Plot dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass mit dem Katalysator Raney-Nickel selbst bei gleicher Katalysatormenge und gleicher Reaktionszeit fast die gleiche Menge an

Sauerstoff aus der Modellkomponente entfernt werden konnte. Darüber hinaus konnte mit fortschreitender Reaktionszeit das Guajacol bei den Versuchen mit dem Raney-Nickel Katalysator in sauerstoffärmere Produkte, als bei den Versuchen mit dem Ru/C Katalysator, umgesetzt werden. Die molaren H/C-Verhältnisse der Produkte aus Guajacol bei Verwendung des Ru/C Katalysators konnten aber erst bei der 4-fachen Katalysatormenge und Reaktionszeit mit dem Raney-Nickel Katalysator erreicht werden.

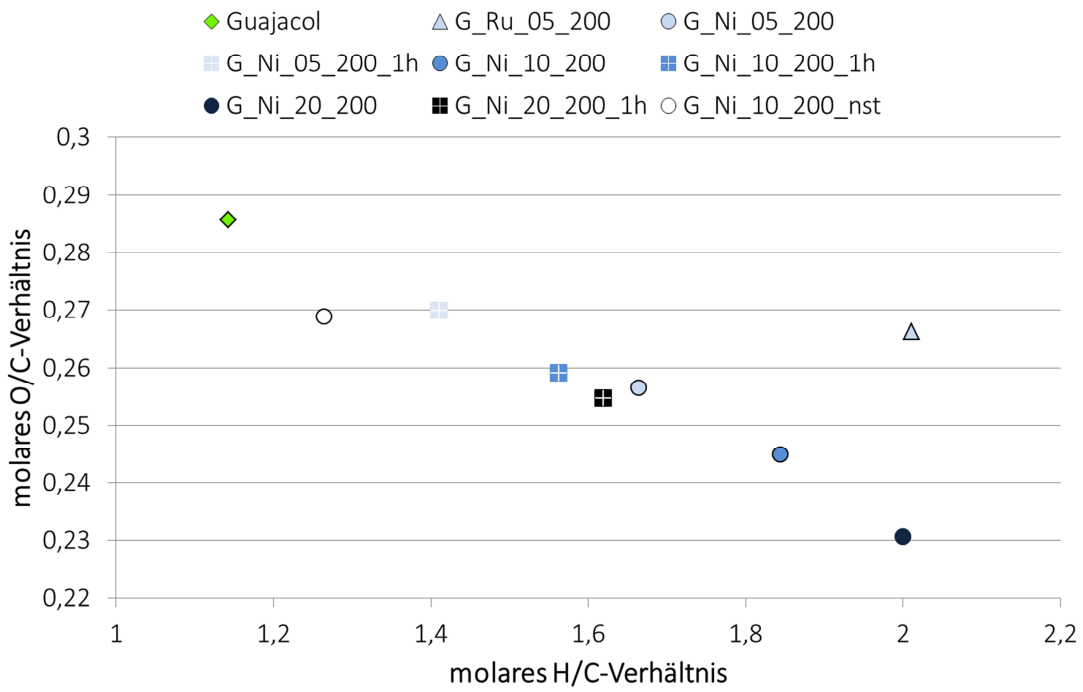


Abb. 9-19: Van Krevelen Plot der „midiclave“ Versuche.

9.4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Durch die Studie an den Modellkomponenten Guajacol, Isoeugenol und Hydroxyaceton konnte einerseits die Hydrodeoxygenierungseffizienz der verschiedenen Katalysatoren getestet werden. Andererseits konnten aus den zeitlichen Verläufen der „midiclave“ Versuche (siehe Kapitel 9.4) und den Ergebnissen der Minireaktorversuche (siehe Kapitel 9.3) die Reaktionswege zwischen Guajacol und den unterschiedlichen Produkten erarbeitet werden. In Abb. 9-20 sind diese Reaktionswege dargestellt.

Durch diese Ergebnisse und Erkenntnisse wurden die Vorgänge bei der HDO von Pyrolyseöl verständlicher.

Darüber hinaus wurde in der Arbeit von Tandl [134], welche in Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, versucht, die Ergebnisse und Erkenntnisse der Modellkomponentenversuche mit den Pyrolyseölversuchen zu verlinken. Es wurde versucht, die Ergebnisse der Modellkomponenten-Versuche auf die Pyrolyseöl-Versuche umzulegen und z.B. die Umsetzung des Guajacols im Pyrolyseöl zu verfolgen. Dieses sogenannte „Crosslinking“ zeigte, dass eine direkte Umlegung der Ergebnisse der Modellkomponentenversuche auf die Pyrolyseölversuche schwierig ist, sich aber einige Informationen daraus gewinnen lassen.

Diese Erkenntnisse unterstreichen die von Bridgwater [41] getätigte Aussage, dass keine Modellkomponente bzw. deren Mischung adäquat die komplexe Komposition von Pyrolyseölen beschreiben kann.

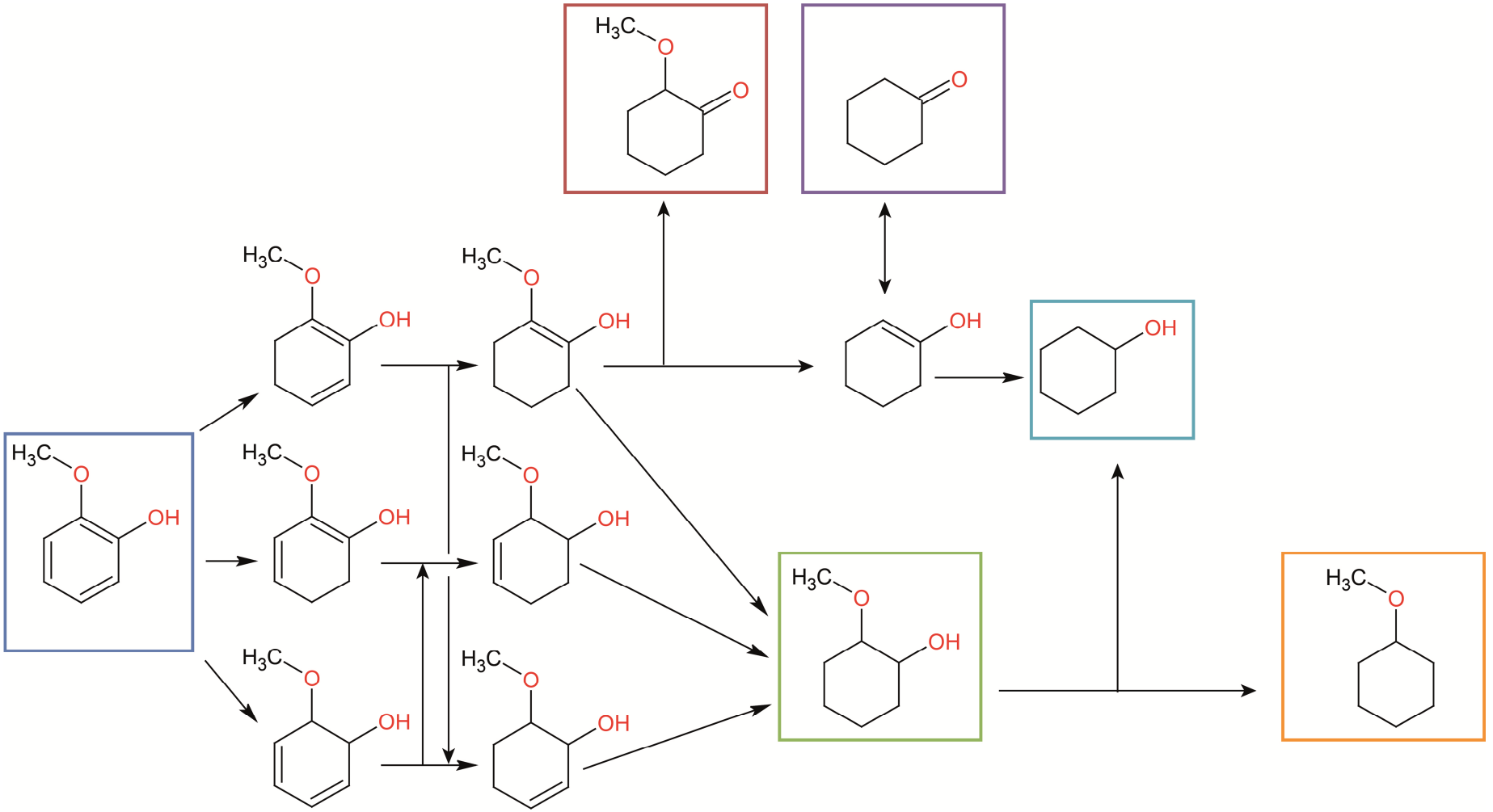


Abb. 9-20: Reaktionswege von Guajacol.

10 HDO des entwässerten Pyrolyseöls: Parameterstudie

In diesem Kapitel wird die HDO des entwässerten Pyrolyseöls, welches mit dem Rotationsdünnschichtverdampfer (RDV 650) hergestellt wurde (siehe Kapitel 7), beschrieben. Die HDO von entwässertem Pyrolyseöl wurde noch nie in der Literatur dokumentiert, und die Ergebnisse dieses Kapitels wurden auch als Publikation im „International Journal of Energy Research" veröffentlicht [138].

10.1 Versuchsplan

Um die optimalen Betriebsbedingungen für die HDO des entwässerten Pyrolyseöls festzulegen, wurde der Einfluss verschiedenster Prozessparameter untersucht. Diese Versuche wurden ausnahmslos in Reaktor II (siehe Kapitel 3.1.2.1) durchgeführt. In Tab. 10-1 ist der Versuchsplan für die Parameterstudie zur HDO von entwässertem Pyrolyseöl dargestellt.

Tab. 10-1: Versuchsplan für die Untersuchung der HDO von entwässertem Pyrolyseöl.

Versuche	Parameter					
	Katalysator		Temperatur	Druck	Reaktionszeit	Rührerdrehzahl
	Name	Menge[9]				
		[Gew%]	[°C]	[bar]	[min]	[U/min]
EP_Ru_250_100	Ru/C	5	250 „milden“ Bedingungen	100	120	500
EP_Pt_250_100	Pt/C					
EP_Pd_250_100	Pd/C					
EP_Ni_250_100	RaNi					
EP_Ru_300_150	Ru/C	5	300 „rauen“ Bedingungen	150	120	500
EP_Pt_300_150	Pt/C					
EP_Pd_300_150	Pd/C					
EP_Ni_300_150	RaNi					

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix EP_ (entwässertes Pyrolyseöl), gefolgt von einer Buchstaben- und Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. Die ersten zwei Buchstaben geben den verwendeten Katalysator an, die erste Ziffernfolge die Temperatur in °C und die zweite Ziffernfolge den Reaktionsdruck in bar. Die Katalysatormenge wurde in allen Versuchen mit 5Gew% bezogen auf das eingesetzte entwässerte Pyrolyseöl festgelegt. Die Reaktionszeit betrug in allen Versuchen 120min.

[9] Bezogen auf die Menge an eingesetztem entwässerten Pyrolyseöl.

10.2 Versuchsdurchführung

Um eine gute Reproduzierbarkeit und repräsentative Ergebnisse zu gewährleisten, wurde die experimentelle Durchführung genau festgelegt. Diese wird in den folgenden Unterkapiteln ausgeführt.

10.2.1 Einwaage

Vor dem Versuchsstart wurde der Reaktor gewogen und anschließend mit den Einsatzstoffen (Katalysator, entwässertes Pyrolyseöl) befüllt. Im Anschluss wurde an den Kontaktstellen von Dehnschraubenmutter und Reaktor Kupferpaste aufgetragen um ein Kaltverschweißen zu verhindern. Nachdem der Reaktor und alle Leitungen, Messgeräte und der Rührermotor angeschlossen waren, wurde der Reaktor bei Raumtemperatur mit 50bar Wasserstoff beaufschlagt.

10.2.2 Aufheizphase I

Nach der Befüllung mit Wasserstoff wurde das Wasserstoffeinlassventil verschlossen. Im Anschluss wurde der Rührer auf die gewünschte Drehzahl eingestellt und eingeschalten. Die Heizungsregelung wurde auf die Reaktionstemperatur eingestellt und gestartet. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht worden war, wurde automatisch die Heizung gestoppt und die Luftkühlung aktiviert.

10.2.3 Aufheizphase II

Vor dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Leitungsdruck auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht. Nachdem im Reaktor zum ersten Mal die Reaktionstemperatur gemessen worden war, wurde das Wasserstoffeinlassventil geöffnet und der Reaktor auf Reaktionsdruck gebracht. Um die kontinuierliche Versorgung mit Wasserstoff während der Reaktion gewährleisten zu können, blieb dieses Ventil über die gesamte Reaktionszeit geöffnet.

10.2.4 Reaktionsphase

Sobald der Reaktor die Reaktionstemperatur erreicht hatte, begann die Messung der Reaktionszeit. Dabei wurde die gewünschte Reaktionstemperatur mit dem Heizungsregler gehalten. Die verbrauchte Menge an Wasserstoff wurde über zwei Massendurchflussmesser (MFM) detektiert (siehe Kapitel 3.1.2). An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass während der normaler-

weise ohne weiteren Eingriff erfolgenden isothermen Reaktionsphase der Prozess immer überwacht wurde, um im Störfall eingreifen zu können.

10.2.5 Abkühlungsphase

Nach Ablauf der vorgegebenen Reaktionszeit wurde das Wasserstoffeinlassventil geschlossen und die Versorgungsleitung entleert. Anschließend wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Sobald der Reaktor eine Temperatur von 40°C erreicht hatte, wurde der Rührermotor abgeschaltet und demontiert.

10.2.6 Auswaage

Nachdem der Reaktor Raumtemperatur (ca. 25°C) erreicht hatte, wurde die Menge des im Reaktor befindlichen Gases mit einer Gasuhr bzw. durch das Abwiegen des Reaktors vor und nach der Gasentleerung bestimmt. Das entstandene Gas wurde anschließend einer Gasanalyse unterzogen (siehe Kapitel 4.1.7).

Danach wurden alle angeschlossenen Leitungen und Messgeräte abgeschlossen und die flüssigen und festen Produkte entnommen. Diese wurden anschließend in einem Schütteltrichter getrennt.

10.3 Ergebnisse der HDO von entwässertem Pyrolyseöl

Bei den Versuchen mit dem entwässerten Pyrolyseöl konnten nach den Versuchen 4 Produktphasen gefunden werden:

- eine leicht bräunliche Wasserphase (wässrige Phase),
- eine dunkelbraune Ölphase (organische Phase),
- eine feste teerartige Phase (feste Phase) und
- eine Gasphase.

Es ist erwähnenswert, dass die Dichte und Viskosität der organischen Phase in allen Versuchen größer als die der wässrigen Phase war.

10.3.1 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der 250°C Versuche

Durch die Umwandlung des entwässerten Pyrolyseöls in die verschiedenen Phasen wird auch der eingebrachte Energieinhalt dieser Phase aufgeteilt. Die Ungenauigkeit der Massenbilanz, also die Differenz zwischen Ein- und Auswaage, betrug in dieser Versuchsreihe zwischen 4 und 9Gew%.

Die Mengenausbeute (MA_{Phase}), welche den Anteil an Produktphase $m_{Phase,trocken}$ zu der Summe der Produktphasen $\sum m_{Phase,trocken}$ auf trockener Basis darstellt, wird nach Formel 21 berechnet. Trockene Basis bedeutet, dass die enthaltene Wassermenge aus den Phasen herausgerechnet wurde, d.h. diese wasserfrei betrachtet werden. Nur diese wasserfreie Betrachtung ermöglicht es, Versuche miteinander vergleichbar zu machen.

Um die Energieausbeute (EA_{Phase}) einer einzelnen Phase berechnen zu können, wurde der Heizwert ($H_{i,Phase}$) nach Formel 22 berechnet [139]. Die Berechnung der Energieausbeute (EA_{Phase}), welche den Anteil des Energieinhaltes der Produktphase $m_{Phase,} \cdot H_{i,Phase}$ zur Summe des Energieinhalts der Produktphasen $\sum m_{Phase} \cdot H_{i,Phase}$ darstellt, ist in Formel 23 beschrieben.

$$MA_{Phase} = \frac{m_{Phase,trocken}}{\sum m_{Phase,trocken}} \qquad \text{Formel 21}$$

$$H_{i,Phase} = 34{,}0 \cdot w_C + 101{,}6 \cdot w_H + 6{,}3 \cdot w_N + 19{,}1 \cdot w_S - 9{,}8 \cdot w_O - 2{,}5 \cdot w_{H_2O} \qquad \text{Formel 22}$$

$$EA_{Phase} = \frac{m_{Phase} \cdot H_{i,Phase}}{\sum m_{Phase} \cdot H_{i,Phase}} \qquad \text{Formel 23}$$

Wie aus Abb. 10-1 ersichtlich ist, wurde in allen Versuchen ein Großteil des eingesetzten entwässerten Pyrolyseöls in die organische Phase umgesetzt. Die elementare Zusammensetzung der flüssigen Produktphasen und die Zusammensetzung der Gasphase ist in Tab. 10-2 darge-

stellt. Daraus ist ersichtlich, dass in allen Versuchen dieser Versuchsreihe der Sauerstoffgehalt gesenkt und der Wasserstoffgehalt erhöht werden konnte.

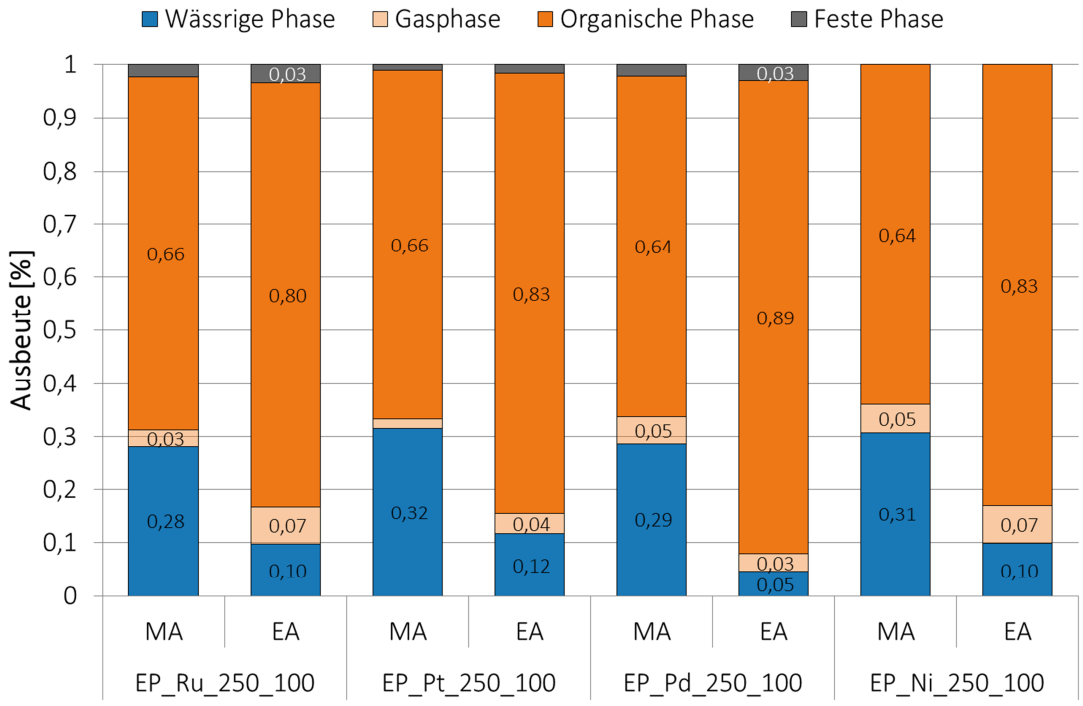


Abb. 10-1: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen bei Einsatz des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 250°C und verschiedenen Katalysatoren.

Bei den Versuchen mit dem Katalysator Ru/C wurde einerseits am meisten des eingesetzten entwässerten Pyrolysöls in die organische Phase umgesetzt ($MA_{Org.Phase}$: 66%). Andererseits ging aber auch die meiste Energie bei diesen Versuchen in die wässrige Phase (10%), Gasphase (7%) und feste Phase (3%) verloren. Darüber hinaus war auch der Sauerstoffgehalt (27,1Gew%) der organischen Phase hoch.

Mit dem Pt/C Katalysator konnte gleich viel wie bei den Versuchen mit Ru/C Katalysator des entwässerten Pyrolyseöls in die organische Phase ($MA_{Org.Phase}$: 66%) umgesetzt werden. Darüber hinaus wies die organische Phase den höchsten Wasserstoffanteil (8,6Gew%) auf, was auf die hohe Hydrierfähigkeit des Katalysators zurückzuführen ist. Des Weiteren konnte mit dem Pt/C Katalysator mehr Energie (83%) als mit dem Katalysator Ru/C (80%) in der organischen Phase „behalten“ werden.

Die höchste $EA_{Org.\ Phase}$ (89%) wurde mit dem Pd/C Katalysator erreicht, obwohl nur 64% der Masse erhalten werden konnten. Darüber hinaus wurde der niedrigste Sauerstoffanteil (24,9Gew%) der organischen Phase erreicht.

Der Raney-Nickel Katalysator lag mit einer $MA_{Org.Phase}$ (64%) und $EA_{Org.Phase}$ (83%) zwischen den getesteten Edelmetallkatalysatoren. Die produzierte organische Phase hatte einen niedrigen Sauerstoff- (25,4Gew%) und Wasserstoffgehalt (7,6Gew%). Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass unter den gewählten Bedingungen der nickelbasierte Katalysator ähnlich aktiv ist wie die Edelmetallkatalysatoren.

Die Umsetzung des entwässerten Pyrolyseöls in eine feste Phase betrug in dieser Versuchsreihe unter 2%. In vergleichbaren Versuchen mit Fast-Pyrolyseölen wurde wesentlich mehr, bis zu 10%, feste Phase erzeugt [44].

Des Weiteren wurden bei diesen Versuchen 2 bis 5% des eingesetzten entwässerten Pyrolyseöl in eine Gasphase umgesetzt. Die Hauptkomponenten dieser Phase, wie unverbrauchter Wasserstoff und Kohlendioxid, sind in Tab. 10-2 zusammengefasst. Das Kohlendioxid (7-18Vol%) kann durch Decarboxylierung organischer Säuren, wie Essig- und Ameisensäure, entstehen [140]–[142]. Diese organische Säuren sind häufig in entwässertem Pyrolyseöl enthalten (8-10Gew%).

Tab. 10-2: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 250°C und verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[10]	20,5	55,5	6,9	37,3	<1	-	-	-	-
Ru/C	Org.[10]	24,8	64,4	7,9	27,1	<1	-	-	-	-
	Wässrig	10,1	26,9	9,3	63,4	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	8,1	0,0	0,0	91,9
Pt/C	Org.[10]	23,6	63,8	8,6	27,2	<1	-	-	-	-
	Wässrig	12,0	30,2	9,6	59,7	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	6,8	0,1	0,2	92,9
Pd/C	Org.[10]	24,2	67,1	7,6	24,9	<1	-	-	-	-
	Wässrig	5,1	27,2	9,2	63,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	17,8	1,0	0,0	81,2
Ni	Org.[10]	24,5	66,7	7,6	25,4	<1	-	-	-	-
	Wässrig	9,2	25,5	9,1	65,1	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	12,3	0,1	0,7	86,9

[10] Auf trockener Basis.

10.3.2 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der 300°C Versuche

Die Ungenauigkeit der Massenbilanz, also die Differenz zwischen Ein- und Auswaage, betrug in dieser Versuchsreihe zwischen 4 und 6Gew%.

Die Berechnung der in weiterer Folge verwendeten Kennzahlen Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) sind in 10.3.1 unter Formel 21 und Formel 23 zu finden.

Wie aus Abb. 10-2 und Tab. 10-3 ersichtlich ist, konnte unter „raueren" Bedingungen das entwässerte Pyrolyseöl zu einer sauerstoffärmeren organischen Phase umgesetzt werden als bei „milden" Bedingungen. Die $MA_{Org.\ Phase}$ ging aber von 64 – 66% bei den Versuchen mit 250°C auf 51 – 58% zurück. Diese Verringerung kann durch den steigenden Deoxygenierungsgrad (DOD), welcher mehr Sauerstoff aus der organischen Phase in Form von Wasser und Kohlendioxid entfernt, erklärt werden [44], [57].

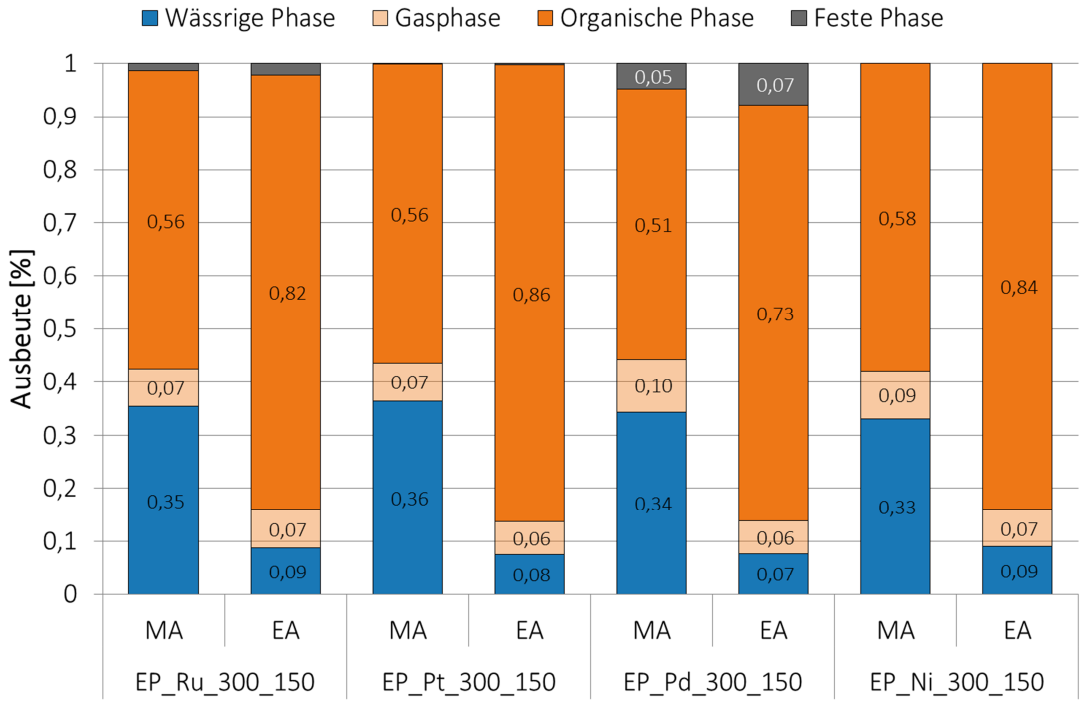


Abb. 10-2: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen bei Einsatz des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und verschiedenen Katalysatoren.

Der Ru/C Katalysator lag mit seiner Hydrodeoxygenierungseffizienz unter den „rauen" Bedingungen im Mittelfeld der getesteten Katalysatoren. Einerseits konnte dieser den Sauerstoffanteil der organischen Phase auf 17,9Gew% senken und gleichzeitig den Wasserstoffanteil auf

8,5Gew% und die $EA_{Org.\ Phase}$ auf 82% erhöhen. Andererseits ging die $MA_{Org.\ Phase}$ auf 56% zurück.

Mit dem Pt/C Katalysator konnte eine organische Phase mit dem niedrigsten Sauerstoffanteil (13,0Gew%) aus dem entwässerten Pyrolyseöl hergestellt werden. Darüber hinaus hatte diese organische Phase auch noch die höchste $EA_{Org.\ Phase}$ 86% aller Versuche und eine $MA_{Org.\ Phase}$ von 56Gew%. Aufgrund dessen war dieser Katalysator die beste Wahl für diese Bedingungen.

Einerseits wurde mit dem Pd/C Katalysator die geringste $MA_{Org.\ Phase}$ (51%) und $EA_{Org.\ Phase}$ (73%) erreicht. Andererseits konnte auch eine organische Phase mit dem höchsten Wasserstoffanteil (8,8Gew%) dieser Versuchsreihe hergestellt werden. Dabei wurde aber auch der größte Anteil an fester Phase gebildet (7Gew%). Die geringe $MA_{Org.\ Phase}$ und $EA_{Org.\ Phase}$, gepaart mit einem großen Anteil an fester Phase sind Hinweise darauf, dass der Pd/C Katalysator nicht in der Lage war, die Repolymerisationsreaktionen zu unterdrücken.

Unter „rauen" Bedingungen konnte mit dem Raney-Nickel Katalysator die höchste $MA_{Org.\ Phase}$ (58%) und die zweithöchste $EA_{Org.\ Phase}$ (84%) erreicht werden. Auf der anderen Seite war der Sauerstoffgehalt der organischen Phase mit 19,4Gew% der höchste und der Wasserstoffgehalt mit 7,8Gew% der niedrigste in dieser Versuchsreihe.

Zusammenfassend kann man sagen, dass alle untersuchten Katalysatoren unter den „raueren" Bedingungen das entwässerte Pyroylseöl zu einem höheren Grad hydrodeoxygenieren und hydrieren konnten. Die MA der organischen Phase nahm aber ab.

Die Umsetzung des entwässerten Pyrolyseöls in eine feste Phase betrug in diesen Versuchen unter 7%.

Des Weiteren wurde bei diesen Versuchen 7 bis 10% des eingesetzten entwässerten Pyrolyseöls in eine Gasphase umgesetzt. Die Hauptkomponenten dieser Phase, wie unverbrauchter Wasserstoff und Kohlendioxid (16-27Vol%), sind in Tab. 10-3 zusammengefasst. Der höhere Anteil an Kohlendioxid, im Vergleich zu den Versuchen unter „milden" Bedingungen, lässt vermuten, dass unter „raueren" Bedingungen mehr Decarboxylierungsreaktionen stattfinden [140]–[142].

Tab. 10-3: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[11]	20,5	55,5	6,9	37,3	<1	-	-	-	-
Ru/C	Org.[11]	29,9	72,9	8,5	17,9	<1	-	-	-	-
	Wässrig	5,9	17,7	9,9	72,1	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	16,0	0,3	0,9	82,8
Pt/C	Org.[11]	31,3	77,8	8,6	13,0	<1	-	-	-	-
	Wässrig	5,2	15,7	10,2	73,8	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	19,4	0,5	0,4	79,7
Pd/C	Org.[11]	29,8	72,6	8,8	18,1	<1	-	-	-	-
	Wässrig	5,1	16,2	9,9	73,5	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	27,4	0,7	1,8	70,1
RaNi	Org.[11]	28,1	72,2	7,8	19,4	<1	-	-	-	-
	Wässrig	6,6	19,7	9,6	70,4	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	21,5	0,5	1,5	76,5

[11] Auf trockener Basis.

10.3.3 Deoxygenierungsgrad (DOD)

Um die einzelnen Versuche besser vergleichen zu können, wurde der Deoxygenierungsgrad (DOD) der organischen Phase wie nachfolgend dargestellt definiert. Dieser ist nach Formel 24 zu berechnen und beschreibt den Sauerstoffgehalt in einer Produktphase $w_{Sauerstoff,Org.Phase,trocken}$ zum Sauerstoffgehalt im Feed $w_{Sauerstoff,Feed,trocken}$ [85]. Um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, wurde aus den Phasen das Wasser herausgerechnet und diese wasserfrei verglichen (siehe Kapitel 10.3.1)

$$DOD = 1 - \frac{w_{Sauerstoff,Org.Phase,trocken}}{w_{Sauerstoff,Feed,trocken}} \qquad \text{Formel 24}$$

In Abb. 10-3 sind für die „milden“ und „rauen“ Bedingungen 2 verschiedene Bereiche ersichtlich. Darüber hinaus geht aus der Abbildung hervor, dass die DOD (48 – 65%) unter „raueren“ Bedingungen höher war als unter „milderen“ (27-35%). Aufgrund dessen ist es offensichtlich, dass unter „raueren“ Bedingungen die HDO-Reaktionen verstärkt wurden.

Mit dem Ru/C Katalysator wurde eine DOD von 35% unter „milden“ und 52% unter „rauen“ Bedingungen erreicht. Der Wasserstoffverbrauch betrug unter „milden“ Bedingungen 7,5mol/kg_{Feed} und unter „raueren“ 8,7mol/kg_{Feed}. Diese Resultate zeigten, dass der Ru/C Katalysator bereits bei „milden“ Bedingungen sehr aktiv war und seine Aktivität unter den „rauen“ Bedingungen nochmals gesteigert werden konnte.

Der höchste DOD (65%) wurde mit dem Pt/C Katalysator unter „rauen“ Bedingungen erreicht. Unter „milden“ Bedingungen schnitt dieser Katalysator mit einem DOD von 27% am schlechtesten ab. Darüber hinaus hatte dieser Katalysator unter beiden Bedingungen den höchsten Wasserstoffverbrauch mit 10,8mol/kg_{Feed} und 12,1 mol/kg_{Feed}.

Der Pd/C Katalysator lieferte vergleichbare Ergebnisse wie der Pt/C Katalysator. Unter „milden“ Bedingungen betrug der DOD 33%, unter „rauen“ Bedingungen 51%. Der Wasserstoffkonsum war der zweithöchste in dieser Versuchsreihe und betrug 8,7mol/kg_{Feed} und 11,2 mol/kg_{Feed}.

Die Ergebnisse des Raney-Nickel Katalysators zeigten, dass dieser in der Lage ist, entwässertes Pyrolyseöl zu hydrodeoxygenieren, aber die HDO Effizienz der Edelmetallkatalysatoren nicht erreicht werden konnte. Es wurde ein DOD unter „milden" Bedingungen von 32% und unter „rauen" Bedingungen von 48% erreicht. Der Wasserstoffkonsum war unter beiden Bedingungen sehr ähnlich (5,4mol/kg_{Feed} und 5,3mol/kg_{Feed}) und ist der geringste dieser Versuchsreihe.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sowohl der Pt/C Katalysator als auch der Pd/C Katalysator unter „milden" Bedingungen als Hydrierkatalysatoren und unter „rauen" Bedingungen als Hydrodeoxygenierkatalysatoren fungieren.

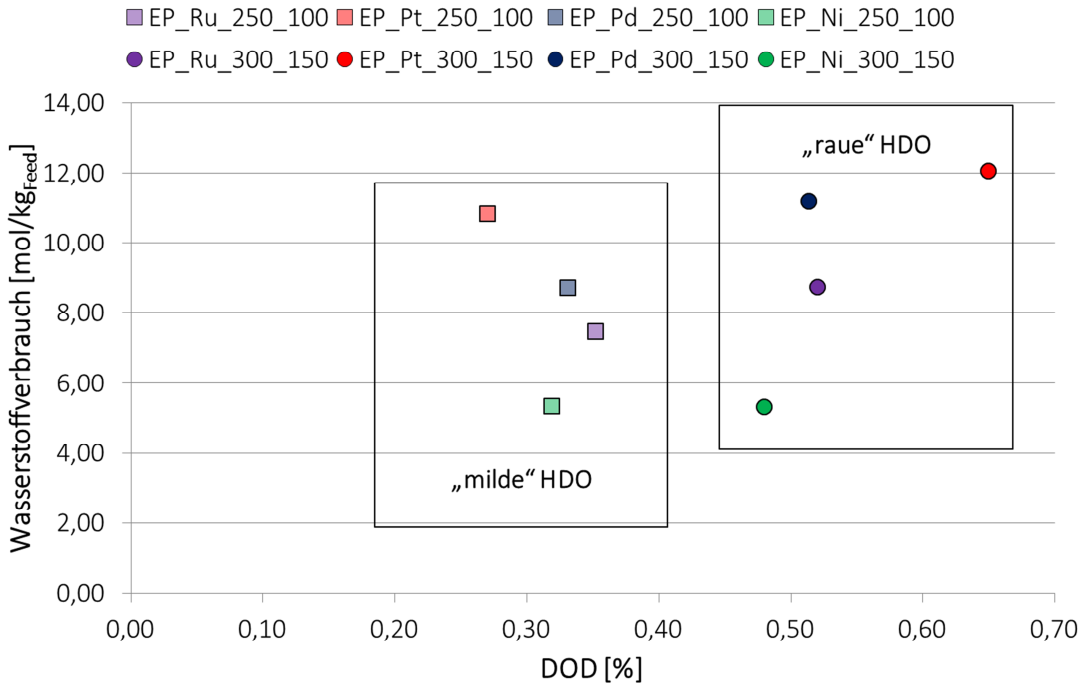


Abb. 10-3: Wasserstoffverbrauch über Deoxygenierungsgrad (DOD) für die HDO von entwässertem Pyrolyseöl.

10.3.4 Van Krevelen Plot

Wie in Kapitel 9.4.3.2 bereits beschrieben, sind die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) ein weiteres wichtiges Qualitätsmaß das den Vergleich mit anderen Treibstoffen (siehe Abb. 9-18) erleichtert.

Um aus entwässertem Pyrolyseöl einen diesel- und benzinähnlichen Treibstoff herstellen zu können, muss das molare O/C-Verhältnis reduziert und das molare H/C-Verhältnis erhöht werden. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes wird die chemische Stabilität verbessert, der Heizwert und die Energiedichte des Treibstoffes angehoben.

In Abb. 10-4 sind die Einflüsse der verschiedenen Katalysatoren und Prozessparameter auf die elementare Zusammensetzung der organischen Phase im Van Krevelen Plot dargestellt. In dieser Abbildung sind 2 verschiedene Bereiche für die „milden“ und „rauen“ Bedingungen ersichtlich.

„Milde“ Bedingungen

Mit dem Ru/C Katalysator konnte das molare H/C-Verhältnis der organischen Phase im Vergleich zum Feed annähernd konstant gehalten werden (-1%/1,46). Das molare O/C-Verhältnis wurde um 37% auf 0,32 verringert.

Die organische Phase bei der Verwendung des Pt/C Katalysator erreichte das beste molare H/C-Verhältnis 1,61 was einer Steigerung um 9% im Vergleich zum Feed bedeutete. Das molare O/C-Verhältnis betrug 0,32, was eine Verringerung um 36% bedeutet. Dieses Ergebnis zeigte, dass der Katalysator bereits bei diesen Bedingungen in der Lage war, das entwässerte Pyroylseöl zu hydrieren.

Die Versuche mit dem Pd/C und dem Raney-Nickel Katalysator führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Das molare H/C-Verhältnis der organischen Phase wurde im Vergleich zum Feed um 8% und das molare O/C-Verhältnis um 43-45% gesenkt. Aufgrund dessen kann man sagen, dass der Einfluss des Katalysators auf die Zusammensetzung der organischen Phase unter „milden“ Bedingungen nicht so entscheidend war.

„Raue" Bedingungen

Der Pt/C Katalysator hatte, wie bereits unter „milden" Bedingungen, die beste HDO Effizienz. Es wurde eine organische Phase mit dem besten molaren O/C-Verhältnis (0,13) der Versuchsreihe erreicht. Dies entspricht einer Verringerung um 75% im Vergleich zum Feed. Das molare H/C-Verhältnis der organischen Phase in diesem Fall wurde aber auch um 10% auf 1,32 verringert.

Einerseits variierten die molaren H/C-Verhältnisse der organischen Phasen zwischen 1,44 und 1,28 (1,44 Pd/C, 1,39 Ru/C, 1,28 Raney-Nickel). Andererseits war das molare O/C-Verhältnis in allen 3 Fällen mit 0,19 für den Pd/C Katalysator, 0,18 für Ru/C den Katalysator und 0,20 für den Raney-Nickel Katalysator sehr ähnlich. Diese Versuche lassen darauf schließen, dass der Pd/C Katalysator das entwässerte Pyrolyseöl besser hydrieren konnte als der Pd/C und Raney-Nickel Katalysator.

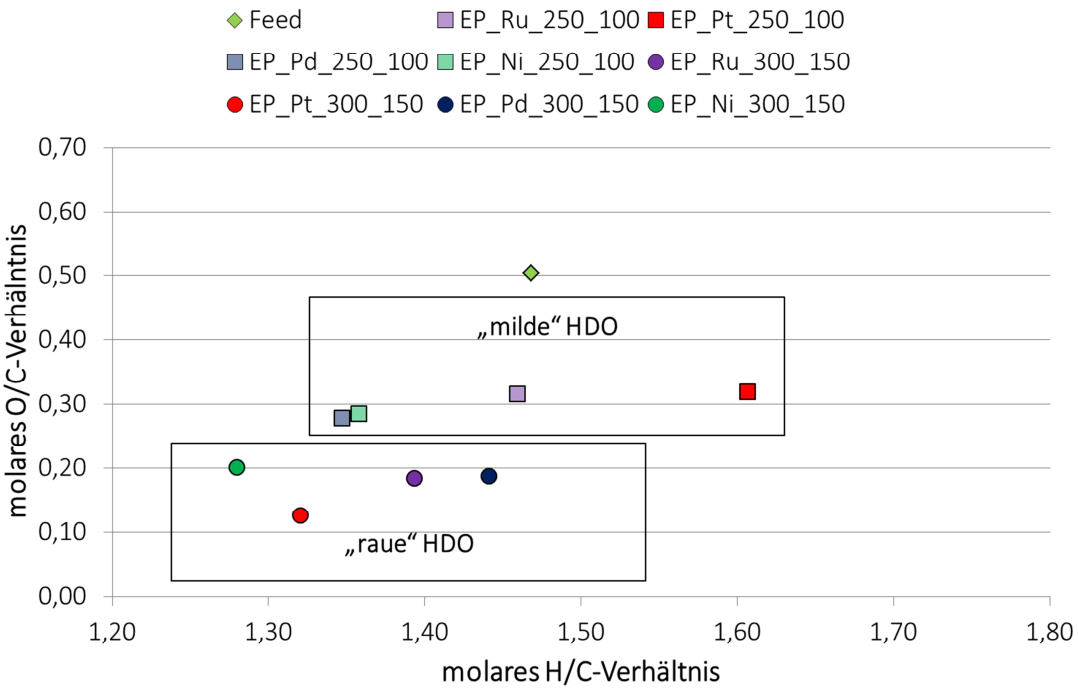


Abb. 10-4: Van Krevelen Plot der organischen Phase bei der HDO von entwässertem Pyrolyseöl.

10.3.5 Molekülgrößenverteilung (MGV)

Die Hydrodeoxygenierungs- und Repolymerisationsreaktionen laufen, wie in Abb. 2-11 gezeigt, gleichzeitig ab. Dadurch ist es möglich, dass durch die Behandlung von entwässertem Pyrolyseöl unter HDO Bedingungen, wie in Tab. 10-1 dargestellt, die Moleküle vergrößert werden. Demzufolge verschiebt sich die MGV zu größeren Molekülen, und das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ steigt.

„Milde" Bedingungen

Wie in Abb. 10-5 gezeigt, hatten alle organischen Phasen eine etwas höhere MGV als das entwässerte Pyrolyseöl ($\bar{M}$=500g/mol). Dieses Ergebnis zeigt an, dass die Repolymerisationsreaktionen in dieser Versuchsreihe nicht verhindert werden konnten.

Das niedrigste $\bar{M}$ (700g/mol) der organischen Phase wurde mit dem Pt/C Katalysator erreicht. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass ein Katalysator, der das entwässerte Pyrolyseöl in einem hohen Maß (siehe Kapitel 10.3.4) hydrieren kann, auch die Polymerisationsreaktion am besten unterbindet. Auch der Pd/C Katalysator kann die Polymerisationsreaktionen etwas unterdrücken ($\bar{M}$=740g/mol). Die MGV der organischen Phase, welche mit dem Ru/C ($\bar{M}$=850g/mol) und Raney-Nickel Katalysator ($\bar{M}$=860g/mol) erzielt wurden, sind sehr ähnlich.

„Raue" Bedingungen

Wie in Abb. 10-6 ersichtlich, waren die getesteten Katalysatoren auch unter „rauen" Bedingungen in der Lage, die Repolymerisationsreaktionen zu einem gewissen Grad zu unterdrücken. Erwähnenswert ist, dass die erhaltenen organischen Phasen (Pt/C $\bar{M}$=700g/mol, Pd/C $\bar{M}$=830g/mol, Ru/C $\bar{M}$=800g/mol, Raney-Nickel $\bar{M}$=800g/mol) ein ähnliches mittleres Molekulargewicht wie unter „milden" Bedingungen hatten.

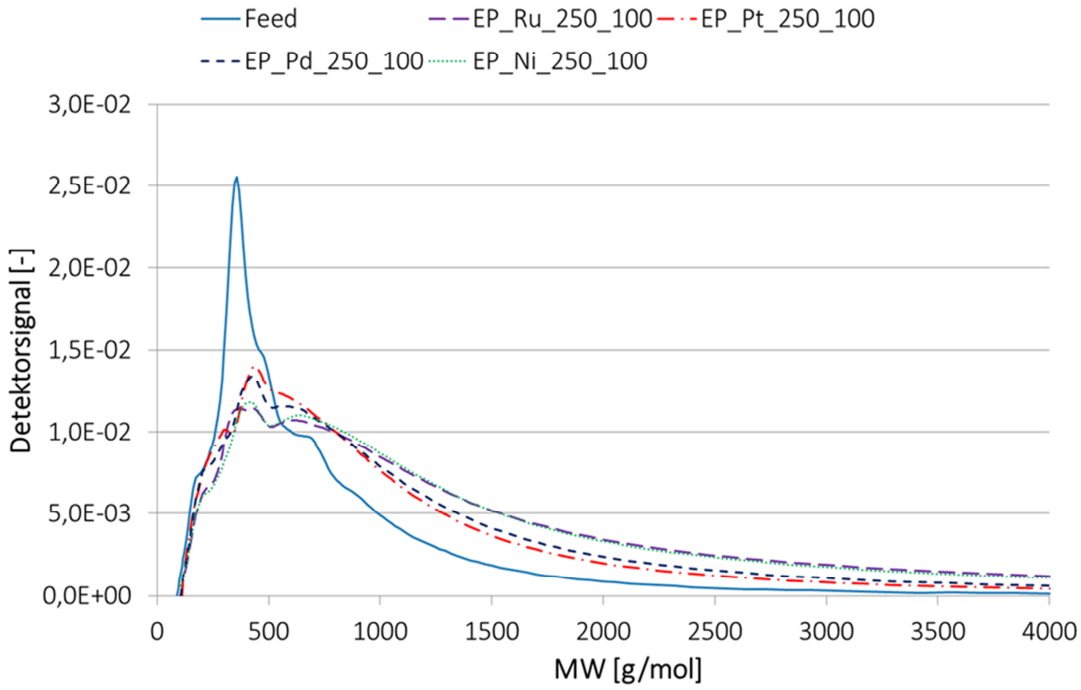


Abb. 10-5: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die „milden“ HDO Versuche von entwässertem Pyrolyseöl.

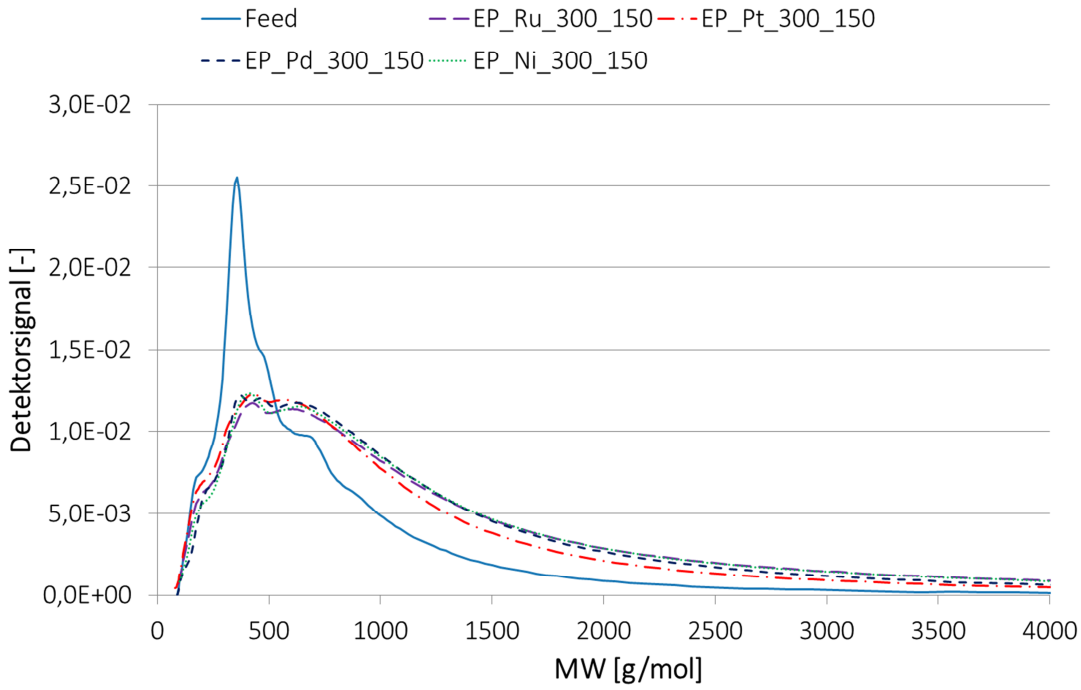


Abb. 10-6: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die „rauen“ HDO Versuche von entwässertem Pyrolyseöl.

10.3.6Zusammenfassung und Diskussion

Durch die durchgeführte Parameterstudie konnte gezeigt werden, dass die drei am häufigsten für die HDO von Fast-Pyrolyseölen verwendeten Katalysatoren und der Katalysator Raney-Nickel auch für die HDO von entwässertem Pyrolyseöl eingesetzt werden können.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Parameterstudie sind nachfolgend aufgeführt:

- Die HDO von entwässertem Pyrolyseöl mit den Edelmetallkatalysatoren Ru/C, Pt/C und Pd/C als auch mit dem Katalysator Raney-Nickel ist möglich.
- Unter „rauen“ Bedingungen (300°C und 150bar) konnte ein DOD von 65% erreicht werden.
- Die Bildung einer festen teerartigen Phase war geringer als bei der HDO von Fast-Pyrolyseölen.
- Mit dem Pt/C Katalysator ließen sich die besten Ergebnisse erreichen.
- 73-90% der eingebrachten Energie konnte in die organische Phase transferiert werden.

Trotzdem konnte die Qualität eines Biotreibstoffes in diesen Versuchen nicht erreicht werden.

11 HDO des Pyrolyseöl: Parameterstudie

In diesem Kapitel wird die HDO des (nicht entwässerten) Pyrolyseöls mit dem Katalysator Raney-Nickel beschrieben. Die HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl wurde noch nie in der Literatur dokumentiert. Um die wichtigsten Prozessparameter und deren Einfluss festlegen zu können, wurden zu Beginn Versuche mit unterschiedlicher Katalysatormenge und Rührerdrehzahl, die sogenannte Basis-Studie, durchgeführt. Aufbauend auf diese Ergebnisse und Erkenntnisse wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit (Kinetik-Studie) untersucht. Im letzten Unterkapitel dieses Kapitels wird im Anschluss der in dieser Dissertation entwickelte 2-stufige Prozess (Stufen-Studie) dargestellt.

11.1 Versuchsplan

Zur besseren Lesbarkeit ist dieses Kapitel in folgende 3 Unterkapitel gegliedert:

1.) Basis-Studie
(Untersuchung des Einflusses der Rührerdrehzahl und der Katalysatormenge)

2.) Kinetik-Studie
(Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit)

3.) Stufen-Studie
(Untersuchung des entwickelten 2-stufigen Prozesses)

Alle diese Studien wurden mit dem Katalysator Raney-Nickel, welcher aufgrund von Ergebnissen diverser Vorversuche mit Pyrolyseöl ausgewählt wurde, durchgeführt. Die Edelmetallkatalysatoren, siehe Tab. 6-4, sind zwar in der Lage das Pyrolyseöl im höheren Ausmaß zu hydrodeoxygenieren, können aber aufgrund ihrer geringen Dichte und der Feinheit des Trägermaterials nur sehr schwer von der organischen Phase abgetrennt werden. Darüber hinaus ist der Preis dieser Katalysatoren um das 10-100 fache höher, welches große wirtschaftliche Nachteile mit sich bringt.

11.1.1 Basis-Studie

Um den Einfluss der Katalysatormenge und der Rührerdrehzahl in der Praxis zu quantifizieren, wurden die in Tab. 11-1 dargestellten Versuche durchgeführt. Diese Versuche wurden alle in Reaktor II, siehe Kapitel 3.1.2.1, bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und mit dem Katalysator Raney-Nickel durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 120 Minuten, und das Prozessschema ist in Abb. 11-1 zu finden.

Tab. 11-1: Versuchsplan für die Basis-Studie der HDO von Pyrolyseöl.

Versuche	Parameter					
	Katalysator		Temperatur	Druck	Reaktionszeit	Rührerdrehzahl
	Name	Menge[12] [Gew%]	[°C]	[bar]	[min]	[U/min]
BS_2,5_500	RaNi	2,5	300	150	120	500
BS_5_500		5				500
BS_10_500		10				500
BS_5_1000		5				1000

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix BS_ (Basis-Studie), gefolgt von einer Buchstaben- und Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. Die erste Ziffernfolge gibt die Katalysatormenge in Gew%, bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl, und die zweite Ziffernfolge die Rührerdrehzahl in U/min an.

[12] Bezogen auf die Menge an eingesetztem Pyrolyseöl.

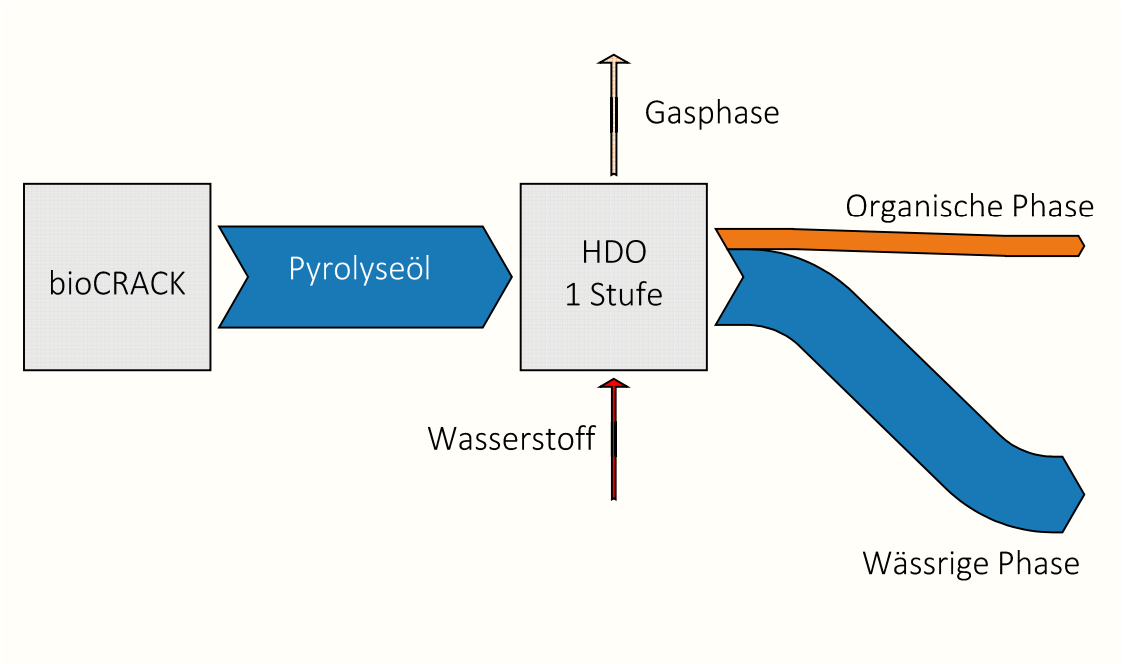


Abb. 11-1: Schema der Versuche der Basis-Studie und der Kinetik-Studie.

11.1.2 Kinetik-Studie

Aufbauend auf die Ergebnisse und Erkenntnisse der Basis-Studie wurde der Einfluss von Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit untersucht. Die Reaktionstemperatur und der Reaktionsdruck wurden dafür von 250°C und 100bar Wasserstoff, in „50iger" Schritten, auf 350°C und 200bar schrittweise erhöht.

Um den Einfluss der Reaktionszeit festlegen zu können, mussten die einzelnen Versuche bei den diversen Messpunkten abgebrochen werden. Das heißt, die Versuche wurden nach dem Erreichen einer gewissen Zeit gestoppt, der Reaktor gekühlt, die gesamten Produkte entnommen und die Analysen durchgeführt. Darüber hinaus wurden auch die Vorgänge in der Aufheizphase bestimmt. In Tab. 11-2 sind die verschiedenen Versuche nach Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck gegliedert dargestellt. Alle diese Versuche wurden in Reaktor II bei einer Rührerdrehzahl von 500U/min und einer Raney-Nickel Menge von 5Gew%, bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl, durchgeführt. Das Prozessschema ist in Abb. 11-1 dargestellt, und Diagramme, welche den Verlauf der Temperatur über der Zeit zeigen, sind im Appendix unter *Temperaturverläufe* zu finden.

Tab. 11-2: Versuchsplan für die Kinetik-Studie der HDO von Pyrolyseöl.

Versuche	Parameter				
	Aufheizzeit [min]	Reaktionszeit [min]	Gesamtzeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [bar]
KS_250_5	5	-	5	73	-
KS_250_9	9	-	9	136	-
KS_250_16	16	-	16	225	-
KS_250_31	31	-	31	250	-
KS_250_151	31	120	151	250	100
KS_250_271	31	240	271	250	100
KS_300_5	5	-	5	73	-
KS_300_9	9	-	9	136	-
KS_300_16	16	-	16	225	-
KS_300_19	19	-	19	264	-
KS_300_23	23	-	23	277	-
KS_300_33	33	-	33	299	-

Versuche	Parameter				
	Aufheizzeit [min]	Reaktionszeit [min]	Gesamtzeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [bar]
KS_300_153	33	120	153	300	150
KS_300_273	33	240	273	300	150
KS_350_6	6	-	6	73	-
KS_350_11	11	-	11	136	-
KS_350_16	16	-	16	227	-
KS_350_21	21	-	21	297	-
KS_350_25	25	-	25	334	-
KS_350_33	33	-	33	346	-
KS_350_153	33	120	153	350	200
KS_350_273	33	240	273	350	200

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix KS_ (Kinetik-Studie) gefolgt von einer Buchstaben- und Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. Die erste Ziffernfolge gibt die Reaktionstemperatur °C und die zweite Ziffernfolge die Summe der Aufheiz- und Reaktionszeit (die Gesamtzeit) in min an.

11.1.3 Stufen-Studie

Aufbauend auf die Basis- und Kinetik-Studie wurde ein Prozess, bestehend aus 2 Stufen entwickelt. Das Schema dieses Prozesses ist in Abb. 11-3 dargestellt. In der ersten Stufe sollte das Pyrolyseöl bei „milden" Bedingungen stabilisiert und in der zweiten Stufe bei „rauen" Bedingungen in Biotreibstoff umgewandelt werden. In Tab. 11-3 sind ausgewählte Versuche dieser Studie beschrieben.

Bei dem Versuch SP_Single wurde die erste und zweite Stufe in einem Batchversuch ohne Zugabe eines Carrier-Mediums realisiert. Das bedeutet, dass bei diesem Versuch nach der ersten Stufe, in welcher der Reaktor kontinuierlich mit Wasserstoff versorgt wurde, die Wasserstoffversorgung abgeschlossen und der Reaktor gleich anschließend auf die Reaktionstemperatur der zweiten Stufe aufgeheizt wurde (siehe Abb. 11-2).

Da in den Versuchen nur mit dem Pyrolyseöl alleine die gewünschte Biotreibstoffqualität nicht erreicht werden konnte, wurde ein zusätzliches Carrier-Medium verwendet. Dabei wurde das unpolare Flüssigphasenpyrolyseöl (BCO), welches auch beim dem bioCRACK-Prozess entsteht (siehe Kapitel 2.2.1) und weiter verarbeitet werden muss, eingesetzt. In dieser Studie wurde aufgrund der bereits in Kapitel 11.1 beschriebenen Vorteile wieder der Katalysator Raney-Nickel verwendet.

Der Versuch SP_Carrier wurde nur mit Carrier-Medium durchgeführt. Dieses sollte so vorab auf seine Stabilität unter Bedingungen der zweiten Stufe getestet werden.

Tab. 11-3: Versuchsplan für die Stufen-Studie der HDO von Pyrolyseöl.

Versuche	Parameter					
	Stufe	Katalysatormenge [Gew%]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Reaktionszeit [min]	Carrier/Org.Ph.
SP_Single	1	10	250	70	120	-
	2	10	390	270	120	-
SP_1_4	1	5	250	85	240	-
SP_2_4	2	10	400	170	120	4
SP_1_2,5	1	5	250	85	120	-
SP_2_2,5	2	10	400	150	120	2,5
SP_Carrier	2	10	400	150	240	-

Zur Nomenklatur der Versuche werden diese mit dem Präfix SP_ (Stufenprozess) gefolgt von einer Ziffernfolge, welche die Prozessparameter beinhaltet, bezeichnet. Die erste Ziffer gibt den Prozessschritt und die zweite Ziffer das Verhältnis zwischen Carrier-Medium und organischer Phase an.

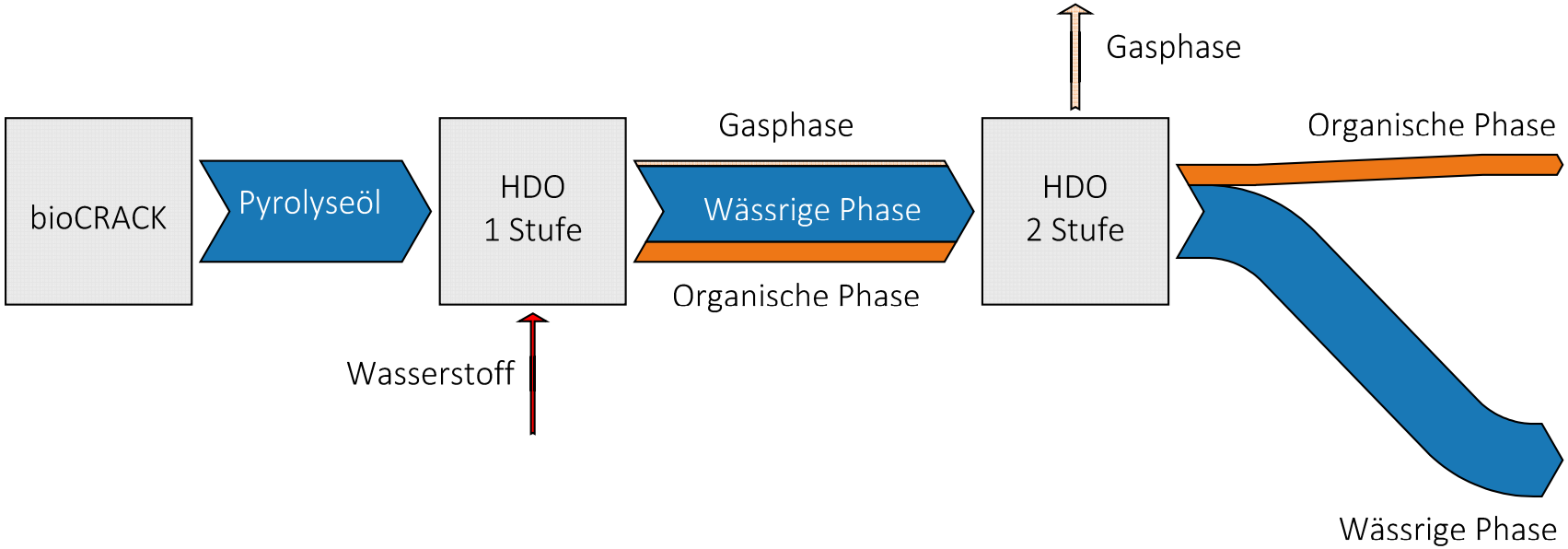


Abb. 11-2: Schema des SP_Single Versuchs.

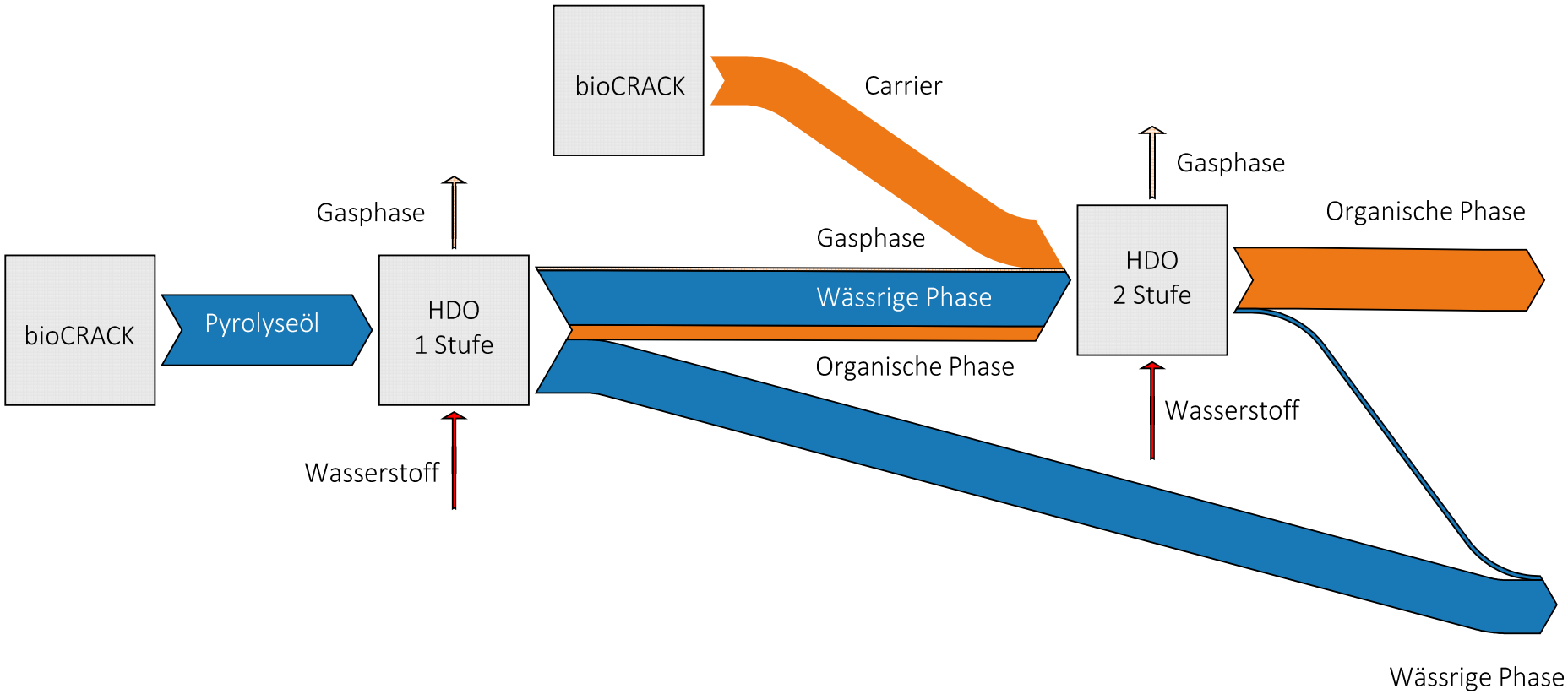


Abb. 11-3: Schema des 2 stufigen Prozesses (SP_1_XX und SP_2_XX).

11.2 Versuchsdurchführung

Die Durchführung der Versuche der Basis-, Kinetik- und Stufen-Studie erfolgten analog zu den Versuchen mit entwässertem Pyrolyseöl und ist in Kapitel 10.2 detailliert beschrieben.

11.3 Ergebnisse der Basis-Studie

Bei der Basis-Studie mit dem Pyrolyseöl konnten nach den Versuchen 3 Produktphasen gefunden werden:

- eine leicht bräunliche Wasserphase (wässrige Phase),
- eine dunkelbraune Ölphase (organische Phase) und
- eine Gasphase.

Es ist erwähnenswert, dass die Dichte und Viskosität der organischen Phase in allen Versuchen größer als die der wässrigen Phase war.

11.3.1 Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA)

Die Ungenauigkeit der Massenbilanz, also die Differenz zwischen Ein- und Auswaage, betrug in dieser Versuchsreihe zwischen 1 und 4Gew%.

Die Berechnung der in weiterer Folge verwendeten Kennzahlen Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) sind in Kapitel 10.3.1 unter Formel 21 und Formel 23 zu finden.

Wie aus Abb. 11-4 ersichtlich, ist, konnte in allen Versuchen unabhängig von der Katalysatormenge und der Rührerdrehzahl an die 18-21% der Masse und 62-64% der Energiedichte in eine organische Phase umgewandelt werden. Auch die Gasmenge und deren Zusammensetzung in diesen Versuchen waren ähnlich.

Darüber hinaus war auch die Produktzusammensetzung der Phasen, welche in Tab. 11-4 dargestellt ist, gleichartig. In Abb. 11-5 ist die elementare Zusammensetzung der organischen Phase auf trockener Basis dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass in allen Versuchen der Sauerstoffanteil der organischen Phase im Vergleich zum Feed verringert und der Wasserstoff- und Kohlenstoffanteil erhöht werden konnte.

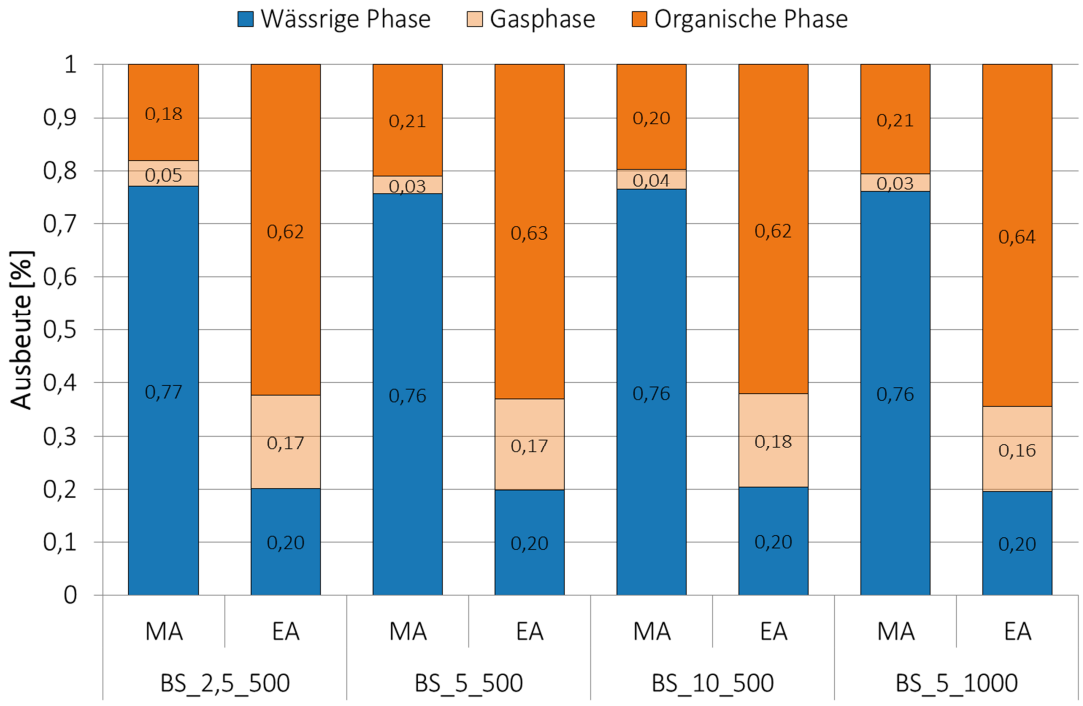


Abb. 11-4: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen der Basis-Studie.

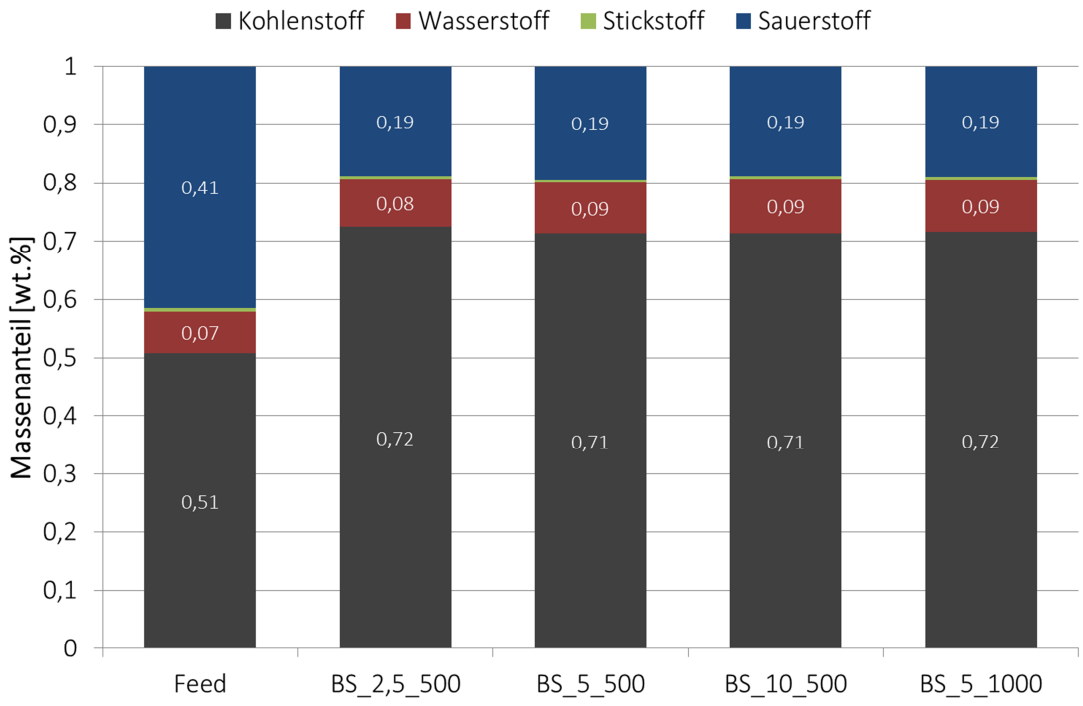


Abb. 11-5: Elementare Zusammensetzung der organischen Phase der Basis-Studie auf trockener Basis.

Tab. 11-4: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Basis-Studie.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[13]	20,6	50,8	7,2	41,4	<1	-	-	-	-
	Org.[13]	31,1	72,4	8,1	18,9	<1	-	-	-	-
BS_2,5_500	Wässrig	2,4	10,3	10,5	79,0	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	11,6	0,5	0,0	87,9
	Org.[13]	31,3	71,3	8,8	19,4	<1	-	-	-	-
BS_5_500	Wässrig	2,8	10,8	10,5	78,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	5,5	0,7	0,4	93,4
	Org.[13]	31,9	71,4	9,3	18,8	<1	-	-	-	-
BS_10_500	Wässrig	2,8	10,9	10,7	78,1	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	6,8	1,2	0,0	92,0
	Org.[13]	31,6	71,6	9,0	18,9	<1	-	-	-	-
BS_5_1000	Wässrig	2,7	10,8	10,6	78,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	6,8	0,9	0,0	92,3

[13] Auf trockener Basis.

11.3.2 Van Krevelen Plot

Wie in Kapitel 9.4.3.2 bereits beschrieben, sind die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) ein weiteres wichtiges Qualitätsmaß das den Vergleich mit anderen Treibstoffen (siehe Abb. 9-18) erleichtert.

Um aus Pyrolyseöl einen diesel- und benzinähnlichen Treibstoff herstellen zu können muss das molare O/C-Verhältnis reduziert und das molare H/C-Verhältnis erhöht werden. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes wird die chemische Stabilität verbessert, der Heizwert und die Energiedichte des Treibstoffes angehoben.

In Abb. 11-6 sind die Einflüsse der verschiedenen Katalysatormenge und Rührerdrehzahl auf die Zusammensetzung der organischen Phase auf trockener Basis im Van Krevelen Plot dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass mit steigender Katalysatormenge das eingesetzte Pyrolyseöl zu einem höheren Ausmaß hydriert werden konnte und somit das molare H/C-Verhältnis stieg. Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf dieses Verhältnis war gering und lag in der Messtoleranz der Analysemethoden. Das molare O/C-Verhältnis hingegen blieb bei diesen Versuchen konstant und ließ den Schluss zu, dass dieses unabhängig von Katalysatormenge und Rührerdrehzahl war.

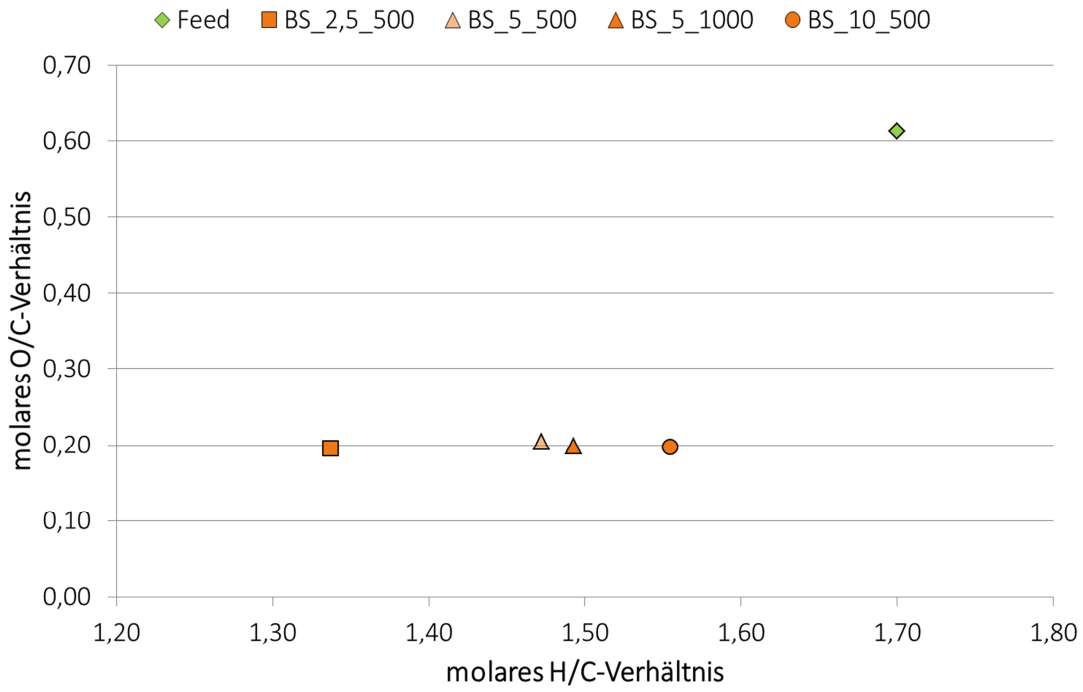


Abb. 11-6: Van Krevelen Plot der organischen Phasen der Basis-Studie auf trockener Basis.

11.3.3 Molekülgrößenverteilung (MGV)

Die Hydrodeoxygenierungs- und Repolymerisationsreaktionen laufen, wie in Abb. 2-11 gezeigt, gleichzeitig ab. Dadurch ist es möglich, dass sich durch die Behandlung von Pyrolyseöl unter HDO Bedingungen, wie in Tab. 11-1, dargestellt, die Moleküle vergrößern. Demzufolge verschiebt sich die MGV zu größeren Molekülen, und das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ steigt.

Wie in Abb. 11-7 ersichtlich ist, hat die Katalysatormenge einen wesentlichen Einfluss auf die MGV der organischen Phasen. Bei nur 2,5Gew% Katalysator, bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl, konnten die Repolymerisationsreaktionen nicht zur Gänze verhindert werden, und es entstand die organische Phase mit dem höchstem $\bar{M}$ von 630g/mol. Bei den Versuchen mit höheren Katalysatormengen entstanden organische Phasen mit einem sehr ähnlichem $\bar{M}$ von 510g/mol bei 5Gew% und 500g/mol bei 10Gew%.

Die Rührerdrehzahl hatte, wie bereits auf die elementare Zusammensetzung und die MA und EA (siehe Kapitel 11.3.1), keinen Einfluss auf die MGV (siehe Abb. 11-8). Das mittlere Molekulargewicht liegt in diesen Versuchen bei 510g/mol bei 500U/min und 530g/mol bei 1000U/min.

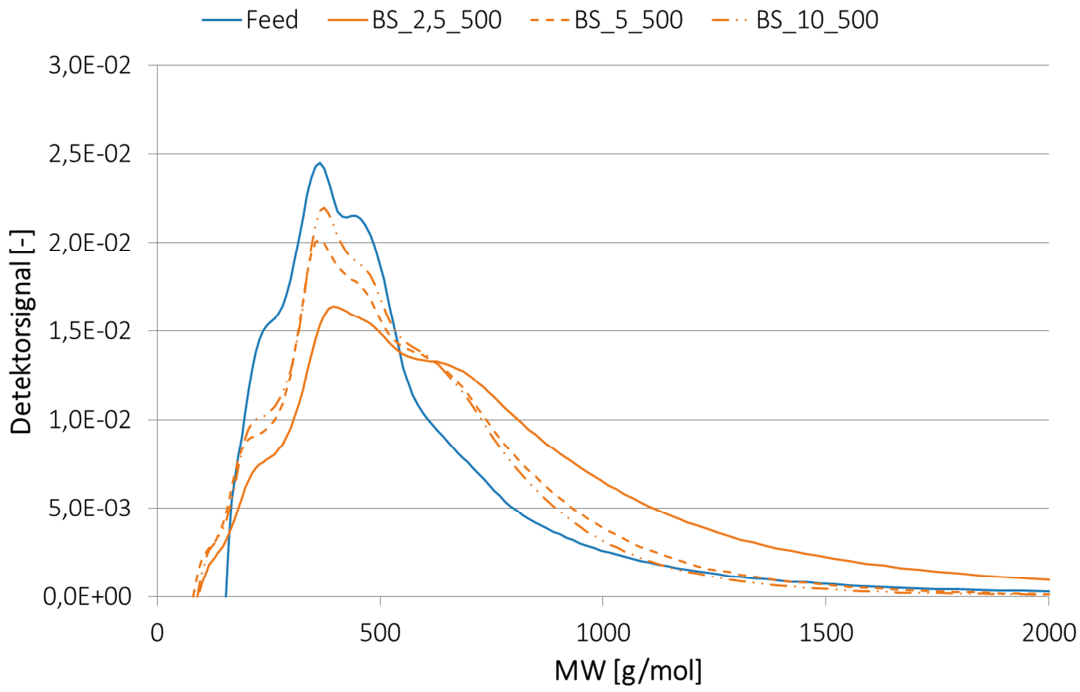


Abb. 11-7: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die HDO Versuche der Basis-Studie mit unterschiedlicher Katalysatormenge.

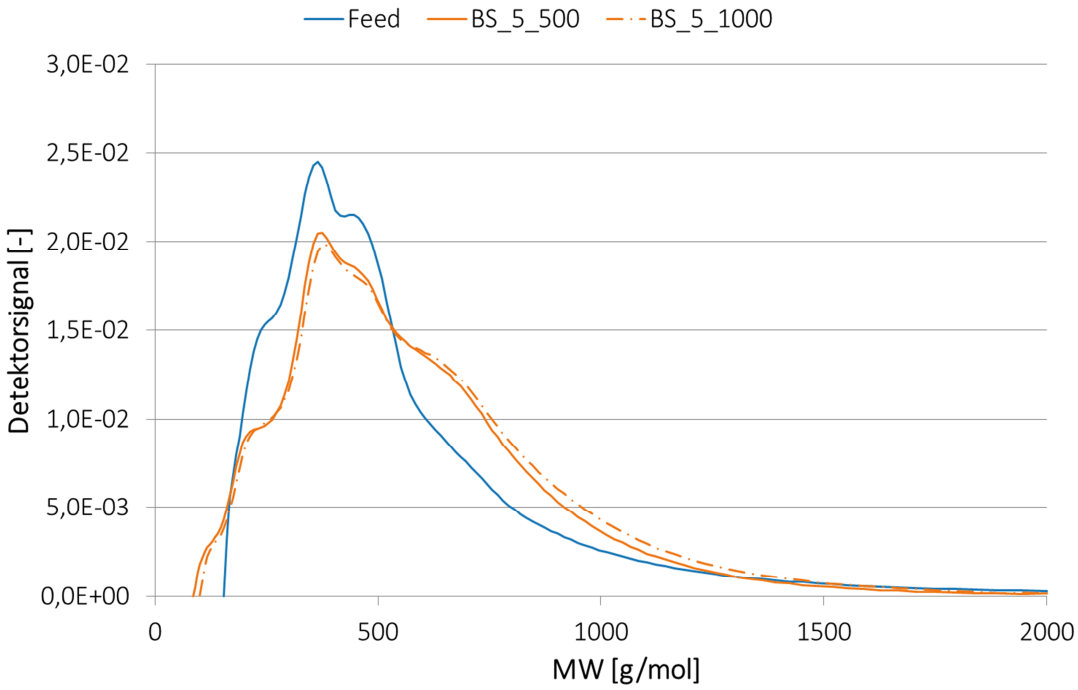


Abb. 11-8: Molekülgrößenverteilung (MGV) für HDO Versuche der Basis-Studie mit unterschiedlicher Rührerdrehzahl.

11.3.4Zusammenfassung und Diskussion

Durch die Basis-Studie konnte der Einfluss der Rührerdrehzahl und der Katalysatormenge festgelegt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rührerdrehzahl im untersuchten Bereich von 500–1000U/min keinen wesentlichen Einfluss auf die Produktqualität der organischen Phase hatte.

Die Katalysatormenge hingegen wirkte sich wesentlich auf die Qualität und Zusammensetzung der organischen Phase aus. Bei einer geringen Katalysatormenge (2,5Gew% bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl) wurde das mittlere Molekulargewicht - im Vergleich zu dem Versuch mit 5Gew% dieser Basis-Studie – um 24% vergrößert. Diese Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass durch die geringe Menge an Katalysator die Repolymerisationsreaktionen nicht verhindert werden konnten (siehe Kapitel Abb. 2-11).

Darüber hinaus führte eine Erhöhung der Katalysatormenge über 5Gew% nur mehr zu geringen Verbesserungen der Qualität und Zusammensetzung der organischen Phase. Da in diesem Fall das mittlere Molekulargewicht dieser Phase nur um 2% und die elementare Zusammensetzung - im Vergleich zu den Versuchen mit 5Gew% - nicht verbessert werden konnte, wurden die in Tab. 11-5 dargestellten Standardwerte für weitere Versuche festgelegt.

Tab. 11-5: Standardparameter für die Katalysatormenge und Rührerdrehzahl.

Katalysatormenge[14] [Gew%]	Rührerdrehzahl [U/min]
5	500

[14] Bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl.

11.4 Ergebnisse der Kinetik-Studie

Bei der Kinetik-Studie mit dem Pyrolyseöl konnten nach den Versuchen, wie bereits bei der Basis-Studie (siehe Kapitel 11.3), drei Produktphasen gefunden werden:

- eine leicht bräunliche Wasserphase (wässrige Phase),
- eine dunkelbraune Ölphase (organische Phase) und
- eine Gasphase.

Es ist erwähnenswert, dass die Dichte und Viskosität der organischen Phase in allen Versuchen größer als die der wässrigen Phase war.

11.4.1 Mengenausbeute (MA)

Die Ungenauigkeit der Massenbilanz, also die Differenz zwischen Ein- und Auswaage, betrug in den Versuchen der Kinetik-Studie bei 250°C zwischen 1 und 4Gew%, bei 300°C zwischen 1 und 5Gew% und bei 350°C zwischen 1 und 2Gew%.

Die Berechnung der in weiterer Folge verwendeten Kennzahl Mengenausbeute (MA) ist in Kapitel 10.3.1 unter Formel 21 zu finden.

Wie aus Abb. 11-9 bis Abb. 11-11 ersichtlich, war die MA in allen Versuchen ähnlich, und es konnten an die 20% des eingesetzten Pyrolyseöls in eine organische Phase umgesetzt werden. Der Anstieg der organischen Phase bei der Versuchsreihe mit 350°C in der isothermen Reaktionsphase ist auf eine ungenaue Trennung der Produktphasen bei der Nachbereitung des Versuchs zurückzuführen und ist somit keine Änderung der Reaktionen.

Darüber hinaus kann aus diesen Abbildungen abgeleitet werden, dass bis zu einer gewissen Reaktionszeit/temperatur keine organische Phase aus dem Pyrolyseöl entstehen konnte. Bis ca. 140°C entstand, wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, aus dem Pyrolyseöl nur eine Gasphase.

In Abb. 11-12 bis Abb. 11-14 und Tab. 11-6 bis Tab. 11-8 ist der Unterschied der Produktphasen ersichtlich. Mit steigender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur wurden der Sauerstoffanteil der organischen Phase und der Kohlenstoffanteil der wässrigen Phasen vermindert. Dabei ist offensichtlich, dass bereits in der Aufheizphase Hydrodeoxygenierungsreaktionen ablaufen und der Sauerstoffanteil verringert wurde. Diese Verringerung war zum Großteil auf die Phasentrennung in dieser Phase zurückzuführen.

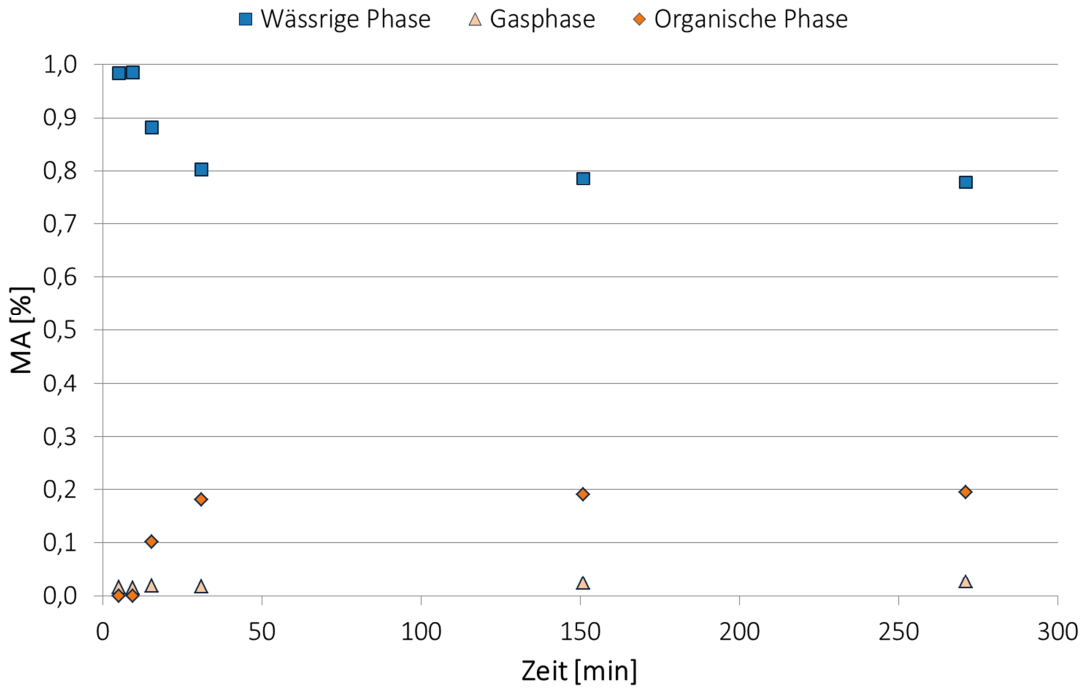


Abb. 11-9: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 250°C.

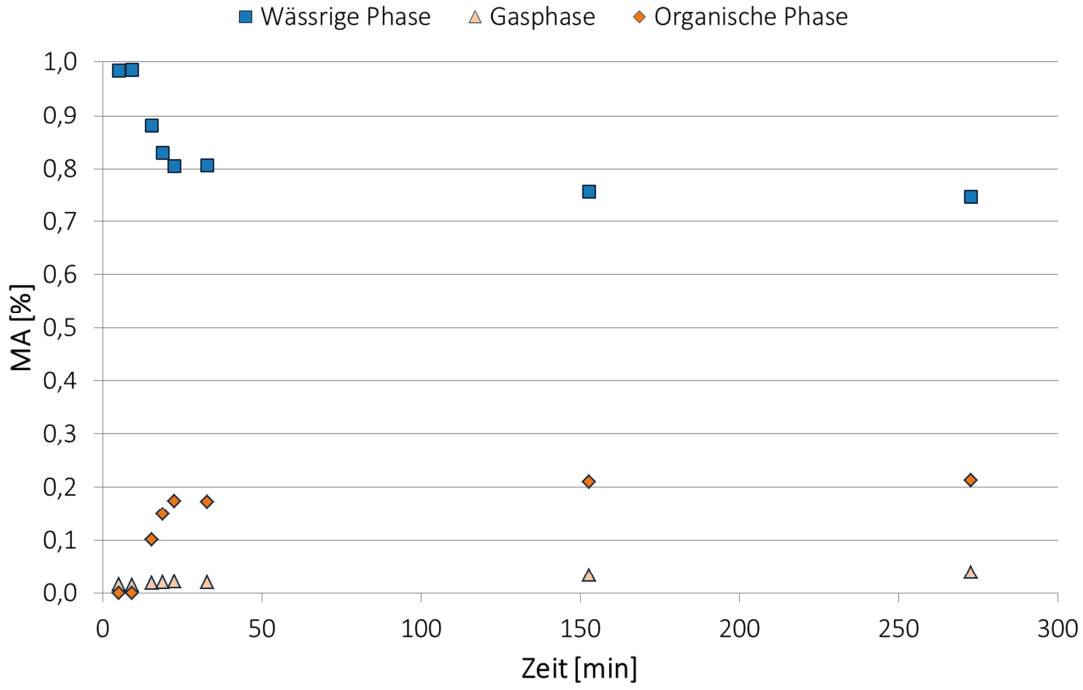


Abb. 11-10: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 300°C.

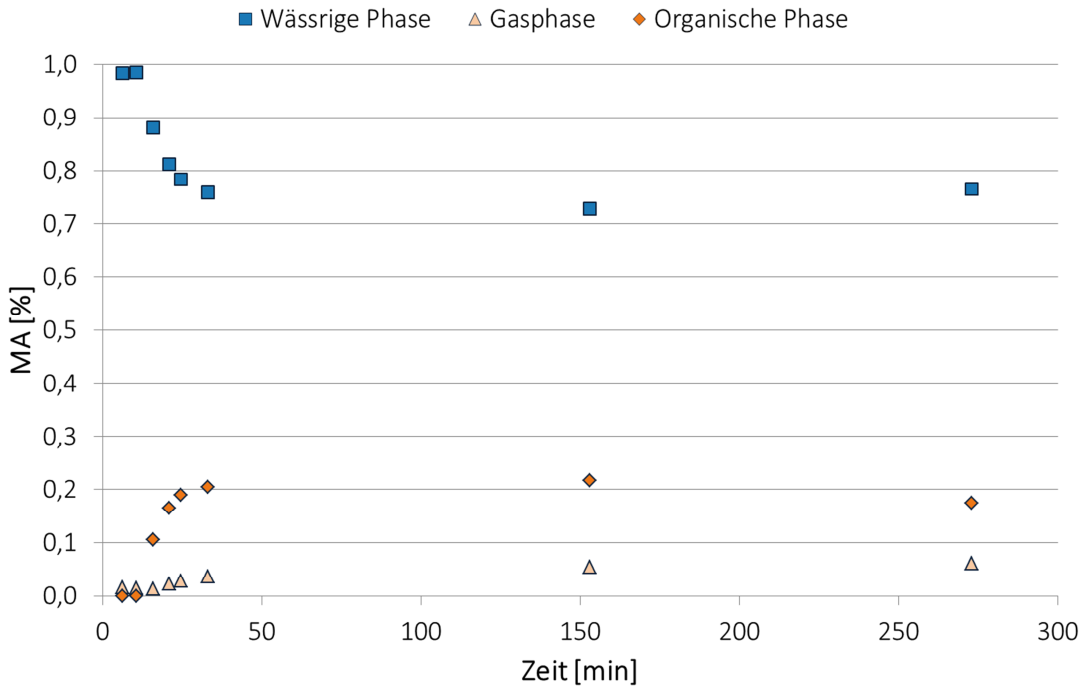


Abb. 11-11: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 350°C.

Vergleicht man die organische Phase nach 2 und 4 Stunden, zeigt sich deutlich der Vorteil der höheren Reaktionstemperatur und des höheren Reaktionsdruckes.

Nach 2 und 4 Stunden bei 250°C und 100bar fand man noch immer 23,9 und 21,4Gew% Sauerstoff auf trockener Basis in der organischen Phase. Bei den Versuchen mit 350°C und 200bar lag der Sauerstoffgehalt auf trockener Basis der organischen Phase nach dieser Reaktionszeit bereits bei nur mehr 16,3Gew% (2h) und 11,2Gew% (4h). Der Sauerstoffgehalt der organischen Phase auf trockener Basis der Versuche bei 300°C und 150bar lag zwischen den beiden anderen und beträgt 19,4Gew% nach 2 Stunden und 18,5Gew% nach 4 Stunden.

Des Weiteren wurde mit steigender Reaktionstemperatur mehr Pyrolyseöl in Gas umgesetzt. Wurden bei 250°C und 100bar nur 2,5% (2h) und 2,8% (4h) des Pyrolyseöls in eine Gasphase umgewandelt, sind es bei 300°C und 150bar bereits 3,4% (2h) und 4,0% (4h) und bei 350°C und 200bar bereits 5,4% (2h) und 6,2% (4h). Darüber hinaus änderte sich auch die Zusammensetzung dieser Phase, und der Gehalt des Kohlendioxids nahm mit steigender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur zu. Dies lässt vermuten, dass unter „raueren“ Bedingungen mehr Decarboxylierungsreaktionen ablaufen können [140]–[142].

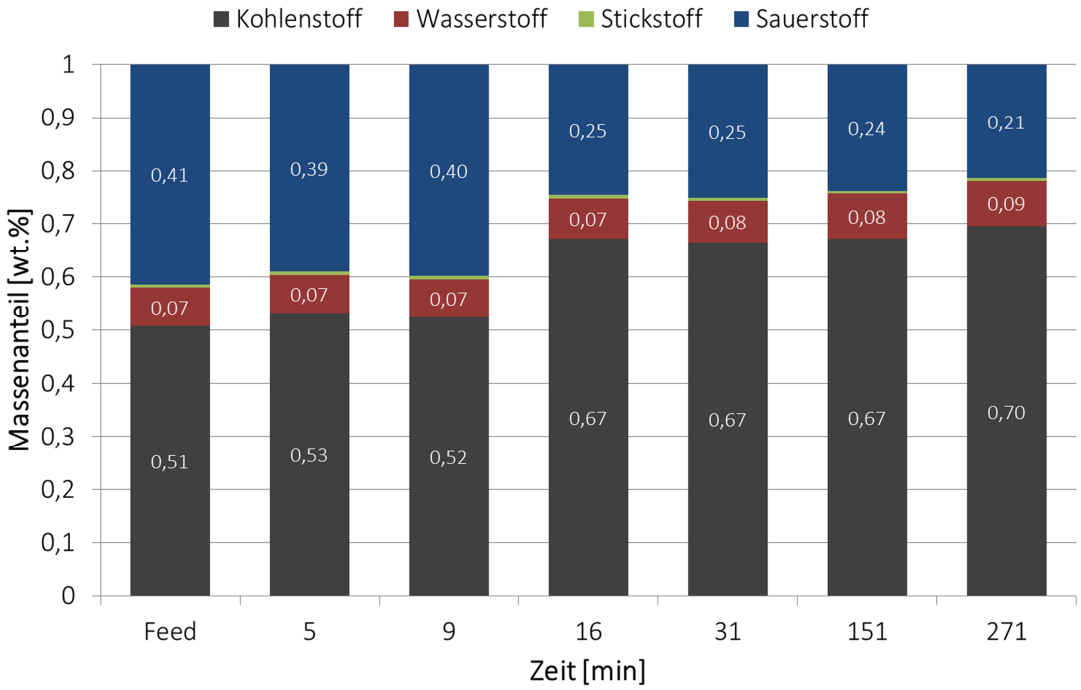


Abb. 11-12: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 250°C auf trockener Basis.

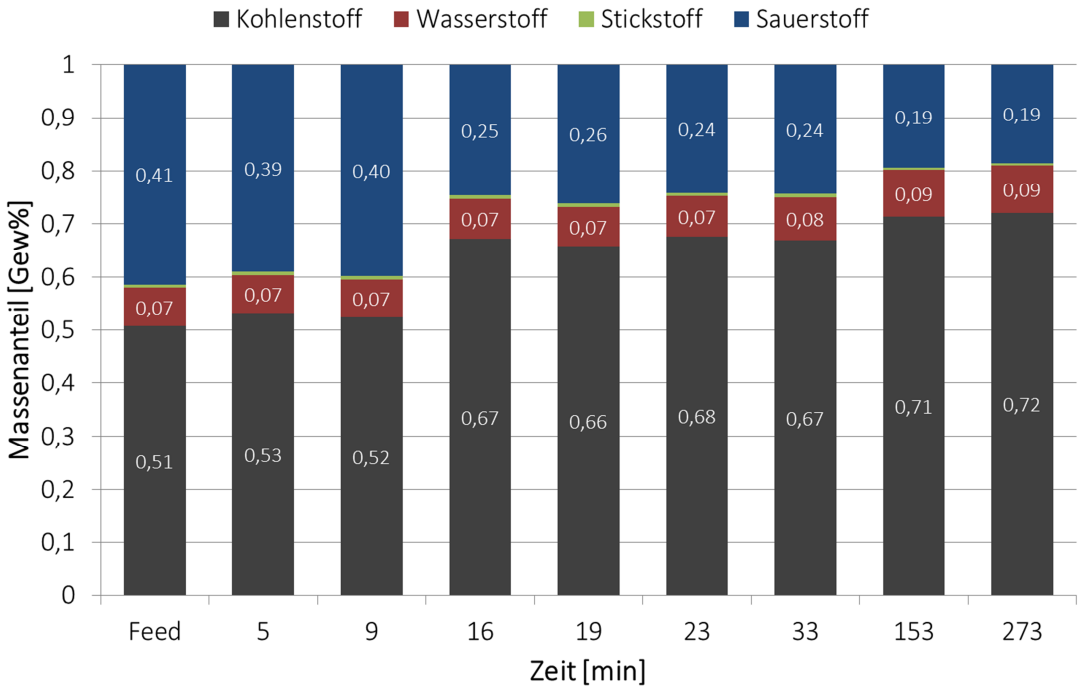


Abb. 11-13: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 300°C auf trockener Basis.

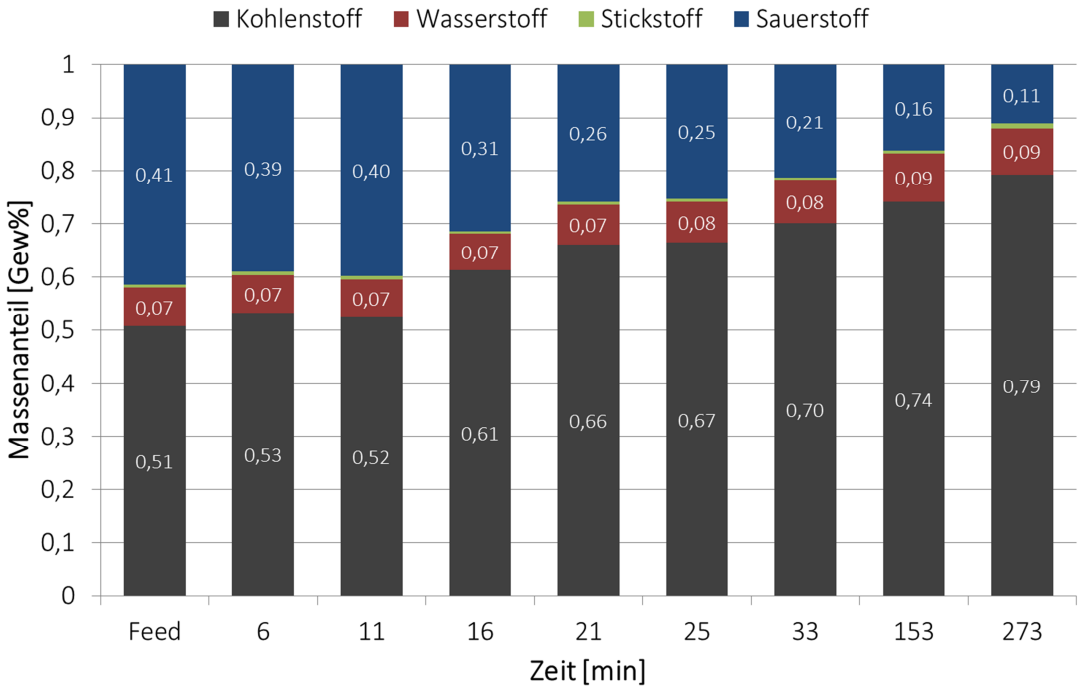


Abb. 11-14: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 350°C auf trockener Basis.

Tab. 11-6: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 250°C.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[15]	20,6	50,8	7,2	41,4	<1	-	-	-	-
KS_250_5	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[15]	21,6	53,2	7,2	38,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	0,0	0,0	0,0	100
KS_250_9	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[15]	21,3	52,3	7,2	39,8	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,1	0,0	0,0	99,9
KS_250_16	Org.[15]	28,0	67,3	7,4	24,7	<1	-	-	-	-
	W.	7,3	20,9	9,8	68,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,9	0,0	0,0	99,1
KS_250_31	Org.[15]	28,1	66,6	7,7	25,2	<1	-	-	-	-
	W.	5,5	16,8	10,1	72,8	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	5,0	0,0	0,0	95,0

[15] Auf trockener Basis.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
KS_250_151	Org.[15]	29,0	67,3	8,3	23,9	<1	-	-	-	-
	W.	4,5	14,3	10,3	75,0	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	5,4	0,3	0,0	94,4
KS_250_271	Org.[15]	30,3	69,5	8,6	21,4	<1	-	-	-	-
	W.	3,7	12,6	10,4	76,7	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	4,3	1,6	0,1	94,0

Tab. 11-7: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 300°C.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[16]	20,6	50,8	7,2	41,4	<1	-	-	-	-
KS_300_5	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[16]	21,6	53,2	7,2	38,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	0,0	0,0	0,0	100
KS_300_9	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[16]	21,3	52,3	7,2	39,8	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,1	0,0	0,0	99,9
KS_300_16	Org.[16]	28,0	67,3	7,4	24,7	<1	-	-	-	-
	W.	7,3	20,9	9,8	68,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,9	0,0	0,0	99,1
KS_300_19	Org.[16]	27,3	65,8	7,3	26,2	<1	-	-	-	-
	W.	5,6	17,5	9,8	72,2	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	2,9	0,2	0,2	96,7

[16] Auf trockener Basis.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
KS_300_23	Org.[16]	28,3	67,7	7,5	24,2	<1	-	-	-	-
	W.	5,1	16,3	10,1	73,2	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	4,4	0,3	0,2	95,1
KS_300_33	Org.[16]	28,5	67,0	8,0	24,4	<1	-	-	-	-
	W.	4,8	15,0	10,3	74,2	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	6,0	0,8	0,4	92,8
KS_300_153	Org.[16]	31,3	71,3	8,8	19,4	<1	-	-	-	-
	W.	2,8	10,8	10,5	78,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	6,1	0,9	0,4	92,6
KS_300_273	Org.[16]	31,8	72,0	8,9	18,5	<1	-	-	-	-
	W.	2,4	9,6	10,7	79,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	5,5	0,7	0,4	93,4

Tab. 11-8: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 350°C.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[17]	20,6	50,8	7,2	41,4	<1	-	-	-	-
KS_350_6	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[17]	21,6	53,2	7,2	38,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	<1	0,0	0,0	0,0	100
KS_350_11	Org.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	W.[17]	21,3	52,3	7,2	39,8	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,1	0,0	0,0	99,9
KS_350_16	Org.[17]	24,8	61,3	6,9	31,4	<1	-	-	-	-
	W.	7,1	20,7	9,7	69,2	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	0,9	0,1	0,0	99,0
KS_350_21	Org.[17]	27,6	66,1	7,5	25,8	<1	-	-	-	-
	W.	5,6	17,4	10,1	72,2	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	4,0	0,2	0,2	95,6

[17] Auf trockener Basis.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
KS_350_25	Org.[17]	27,9	66,5	7,7	25,3	<1	-	-	-	-
	W.	4,4	14,6	10,2	74,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	5,9	0,4	0,5	93,2
KS_350_33	Org.[17]	29,9	70,2	8,0	21,4	<1	-	-	-	-
	W.	3,4	12,4	10,4	76,9	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	12,2	1,4	1,2	85,1
KS_350_153	Org.[17]	32,8	74,1	9,1	16,3	<1	-	-	-	-
	W.	1,8	8,8	10,6	80,3	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	11,7	2,2	1,2	84,9
KS_350_273	Org.[17]	34,7	79,2	8,7	11,2	<1	-	-	-	-
	W.	1,1	7,4	10,7	81,5	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	10,8	2,4	0,7	86,1

11.4.2 Van Krevelen Plot

Wie in Kapitel 9.4.3.2 bereits beschrieben ist, sind die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) ein weiteres wichtiges Qualitätsmaß das den Vergleich mit anderen Treibstoffen (siehe Abb. 9-18) erleichtert.

Um aus Pyrolyseöl einen diesel- und benzinähnlichen Treibstoff herstellen zu können, muss das molare O/C-Verhältnis reduziert und das molare H/C-Verhältnis erhöht werden. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes wird die chemische Stabilität verbessert, der Heizwert und die Energiedichte des Treibstoffes angehoben.

In Abb. 11-15 bis Abb. 11-17 sind die Einflüsse der verschiedenen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten, für die unterschiedlichen Versuche der Kinetik-Studie, auf die Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase auf trockener Basis im Van Krevelen Plot dargestellt.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit das molare H/C-Verhältnis zunimmt und das molare O/C-Verhältnis abnimmt.

Der Vergleich der verschiedenen Reaktionstemperaturen untereinander zeigt zusätzlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur mehr Sauerstoff aus der organischen Phase hydrodeoxygeniert werden konnte. Das molare O/C-Verhältnis verringerte sich mit steigender Temperatur von:

- 0,27 (2h) und 0,23 (4h) bei 250°C auf
- 0,20 (2h) und 0,19 (4h) bei 300°C und
- 0,17 (2h) und 0,11 (4h) bei 350°C.

Das molare H/C-Verhältnis hingegen war für alle 3 Kinetik Versuchsreihen zwischen 1,45 und 1,5. Der Ausreißer KS_350_273 ist auf die ungenaue Trennung der Produktphasen bei der Nachbereitung des Versuchs zurückzuführen. Dies lässt den Schluss zu, dass zwar mit steigender Temperatur die HDO-Reaktionen in einem größeren Ausmaß abliefen, die Hydrierungsreaktionen aber beschränkt waren.

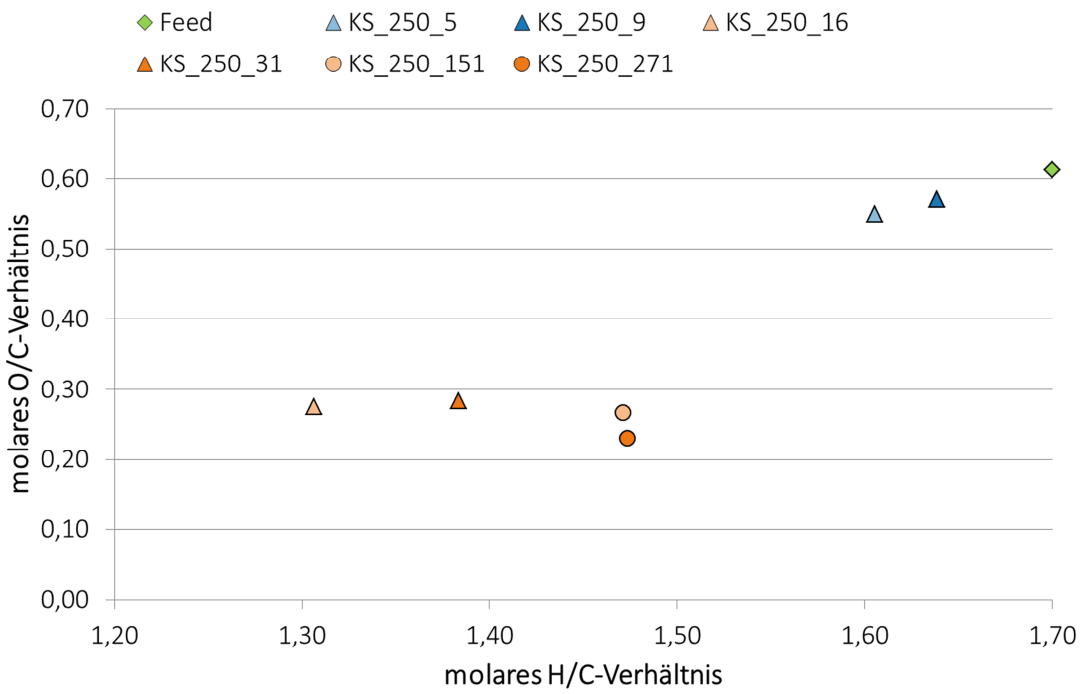


Abb. 11-15: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 250°C auf trockener Basis.

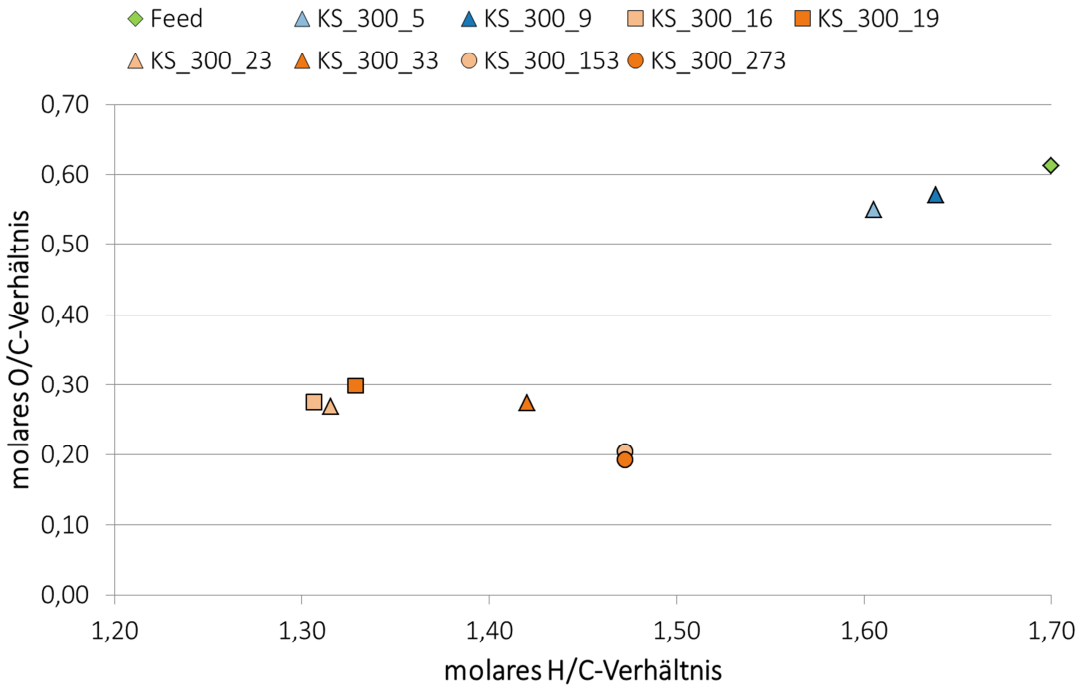


Abb. 11-16: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 300°C auf trockener Basis.

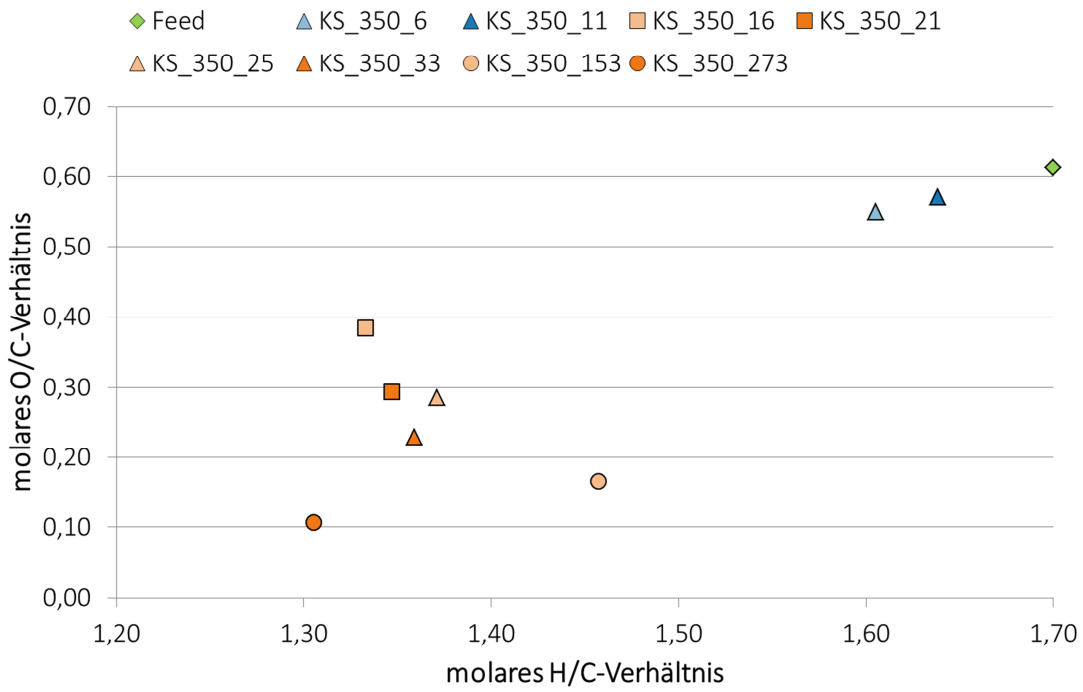


Abb. 11-17: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 350°C auf trockener Basis.

11.4.3 Molekülgrößenverteilung (MGV)

Die Hydrodeoxygenierungs- und Repolymerisationsreaktionen laufen, wie in Abb. 2-11 gezeigt, gleichzeitig ab. Dadurch ist es möglich, dass sich durch die Behandlung von Pyrolyseöl unter HDO Bedingungen, wie in Tab. 11-2 dargestellt, die Moleküle vergrößern. Demzufolge verschiebt sich die MGV zu größeren Molekülen und das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ steigt.

Wie in Abb. 11-18 bis Abb. 11-20 ersichtlich, hat sowohl die Reaktionszeit als auch die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die MGV der organischen Phase. Bis zu dem Zeitpunkt der Phasentrennung (ca. 140°C) war die wässrige Phase dem Feed sehr ähnlich. Erst mit dem Entstehen der organischen Phase wurden die MGV und somit auch das $\bar{M}$ (+32 bis 46% in Vergleich zum Feed) in allen Versuchen wesentlich erhöht. Die Moleküle dieser Phase konnten aber mit steigender Reaktionszeit zu immer kleineren Molekülen gecrackt werden. In Tab. 11-9 sind die $\bar{M}$ der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie dargestellt.

Vergleicht man wiederum die verschiedenen Reaktionstemperaturen miteinander, wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Temperatur auch positiven Einfluss auf das mittlere Molekulargewicht der organischen Phase hat. Nach 2 und 4 Stunden bei 250°C und 100bar betrug das $\bar{M}$ 580 und 570g/mol. Bei den Versuchen mit 300°C und 150bar lag es nach 2 und 4 Stunden in beiden Fällen bei 510g/mol und bei den Versuchen bei 350°C und 200bar bei 480 und 460g/mol.

Tab. 11-9: Mittleres Molekulargewicht $\bar{M}$ der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie und des Feed.

Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]	Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]	Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]
Feed	420	Feed	420	Feed	420
KS_250_5	430	KS_300_5	430	KS_350_6	430
KS_250_9	440	KS_300_9	440	KS_350_11	440
KS_250_16	630	KS_300_16	630	KS_350_16	650
		KS_300_19	660	KS_350_21	640
		KS_300_23	640	KS_350_25	580
KS_250_31	610	KS_300_33	570	KS_350_33	550
KS_250_151	580	KS_300_153	510	KS_350_153	480

Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]	Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]	Versuch	$\bar{M}$ [g/mol]
KS_250_271	570	KS_300_273	510	KS_350_273	460

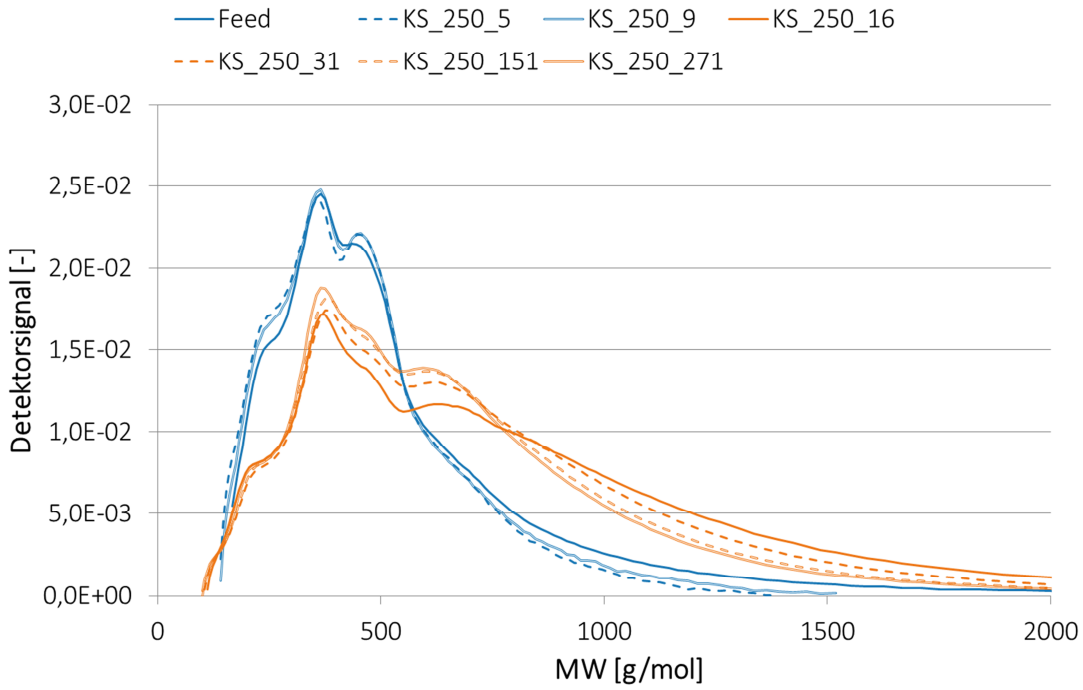


Abb. 11-18: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 250°C.

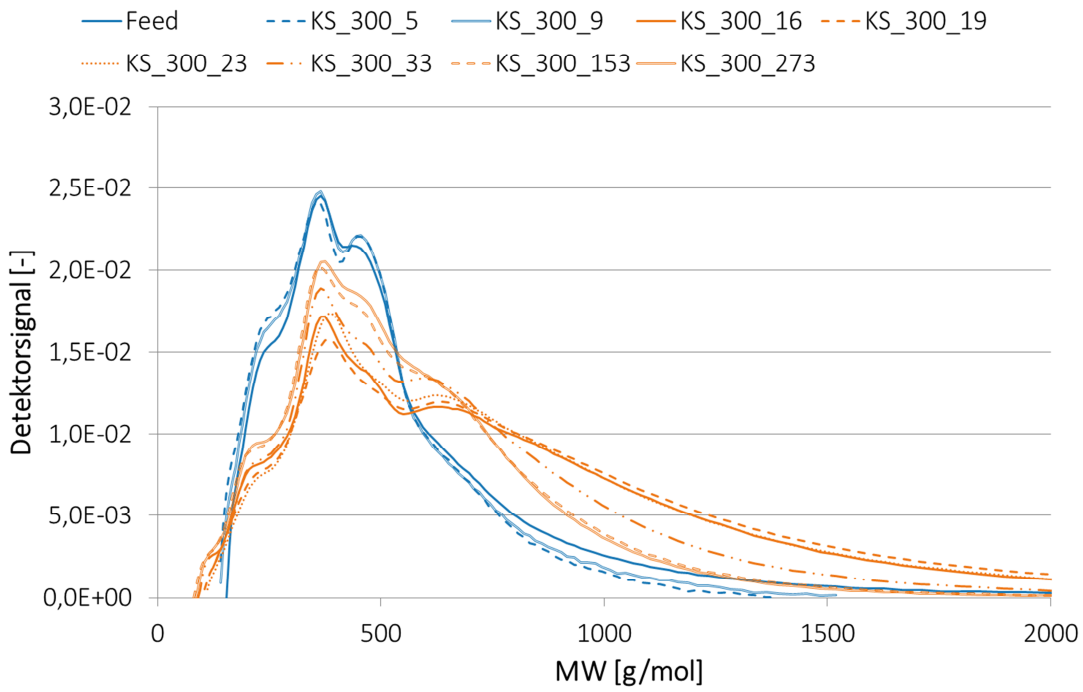


Abb. 11-19: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 300°C.

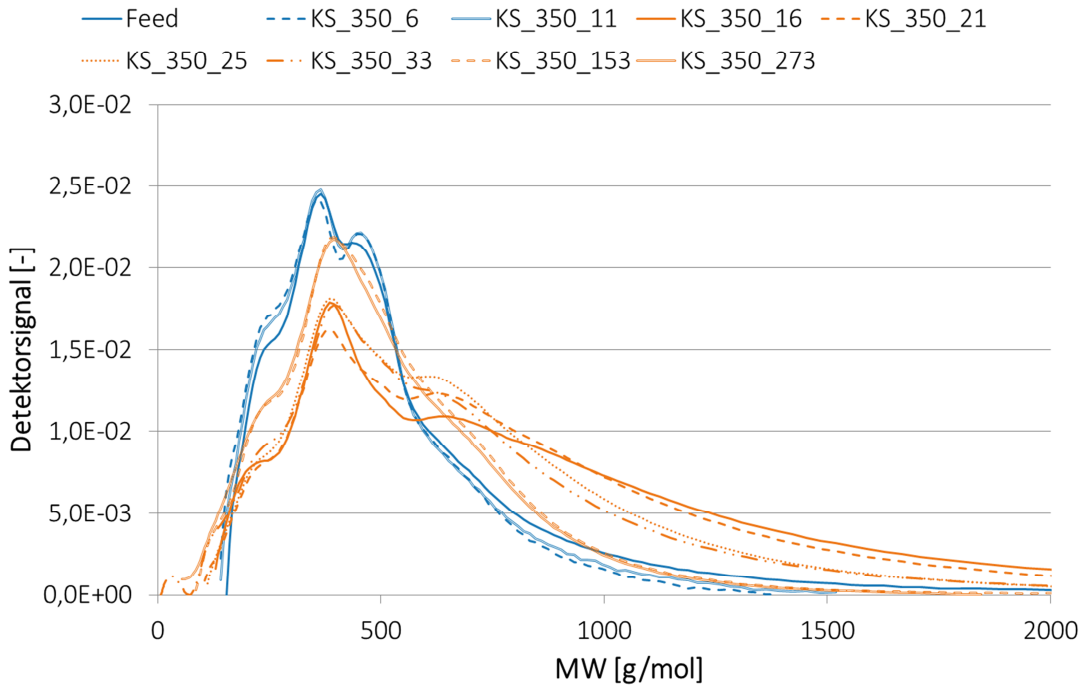


Abb. 11-20: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 350°C.

11.4.4 Modellierung

Das bereits in Kapitel 5.1 beschriebene reaktionstechnische Kinetik Modell sollte die Ergebnisse dieser Kinetik-Studie beschreiben. In Abb. 11-21 ist das Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells nochmals dargestellt.

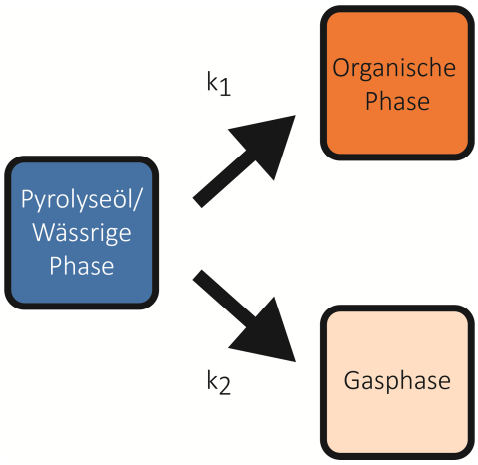


Abb. 11-21: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells.

In Abb. 11-22 bis Abb. 11-24 sind die mit den gemittelten Geschwindigkeitskonstanten (siehe Tab. 11-10) berechneten Kurven in den 3 verschiedenen Regimen dargestellt.

Aus diesen Abbildungen und der Tabelle lässt sich schließen, dass die Umsetzung von Pyrolyseöl in eine Gasphase im Regime I für alle 3 Kinetik-Versuchsreihen ähnlich schnell ablief.

Im Regime II erfolgte hingegen die Ausbildung der Gas- und organischen Phase mit steigender Reaktionstemperatur schneller und in einem höheren Ausmaß. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die 350°C Versuchsreihe ist 5-mal so hoch wie die der 250°C Versuchsreihe. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 um 15% größer.

Im Regime III, der isothermen Reaktionsphase, erfolgte hingegen keine große Änderung der Ausbeute der einzelnen Phasen. Die negative Geschwindigkeitskonstante, die im Falle k_{1_350} mit dem Modell errechnet wurde, ist auf die ungenaue Trennung der Produktphasen bei der Nachbereitung des Versuchs zurückzuführen (oder indiziert eine Zersetzungsreaktion).

Tab. 11-10: Geschwindigkeitskonstanten der Kinetik-Studie.

	k_{2_250}	k_{1_250}	k_{2_300}	k_{1_300}	k_{2_350}	k_{1_350}
			10^{-5} [1/s]			
Regime I	2,41	0	2,42	0	2,01	0
Regime II	0,36	14,06	0,56	14,76	1,78	16,1
Regime III	0,05	0,07	0,11	0,05	0,13	-0,78

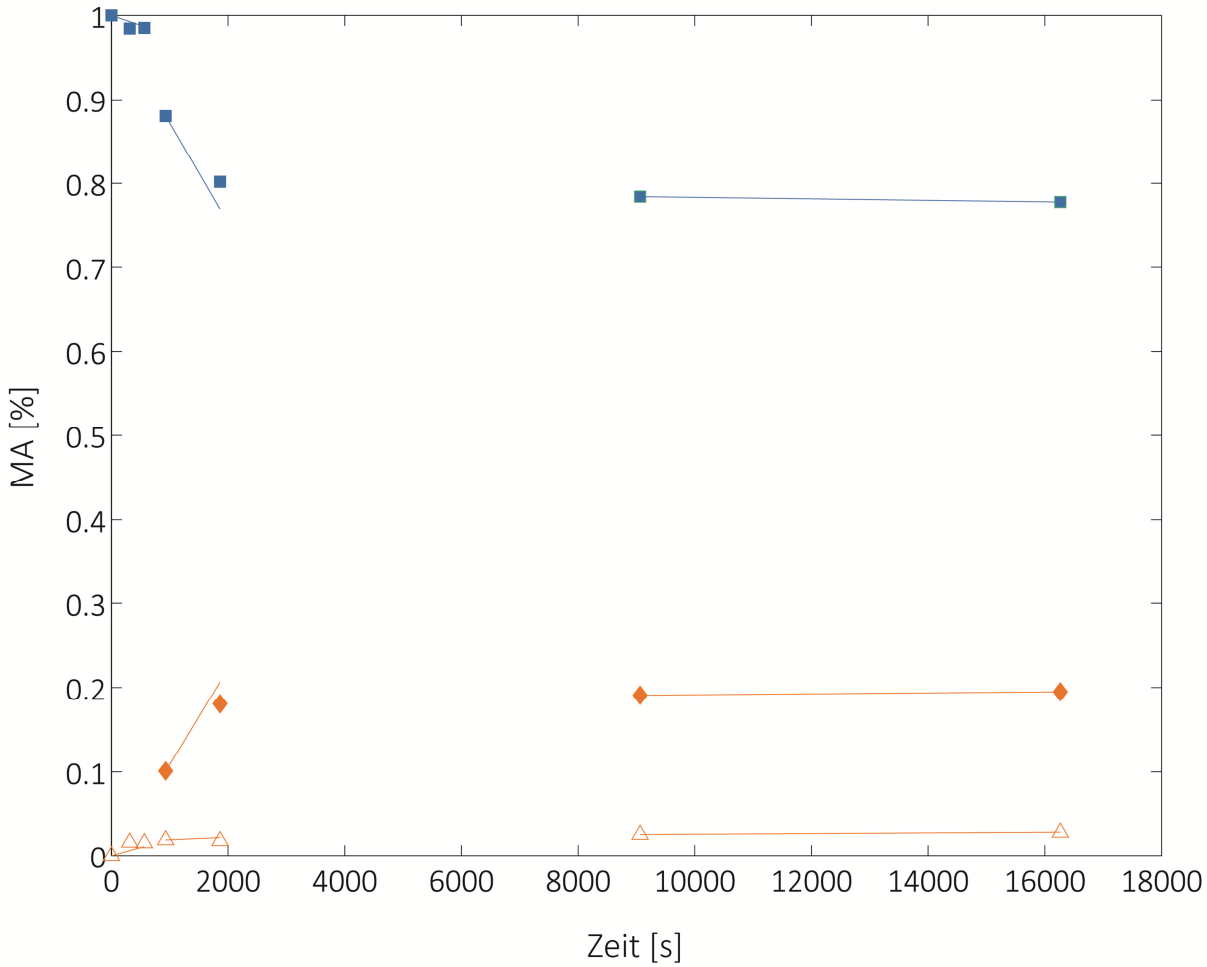


Abb. 11-22: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 250°C.

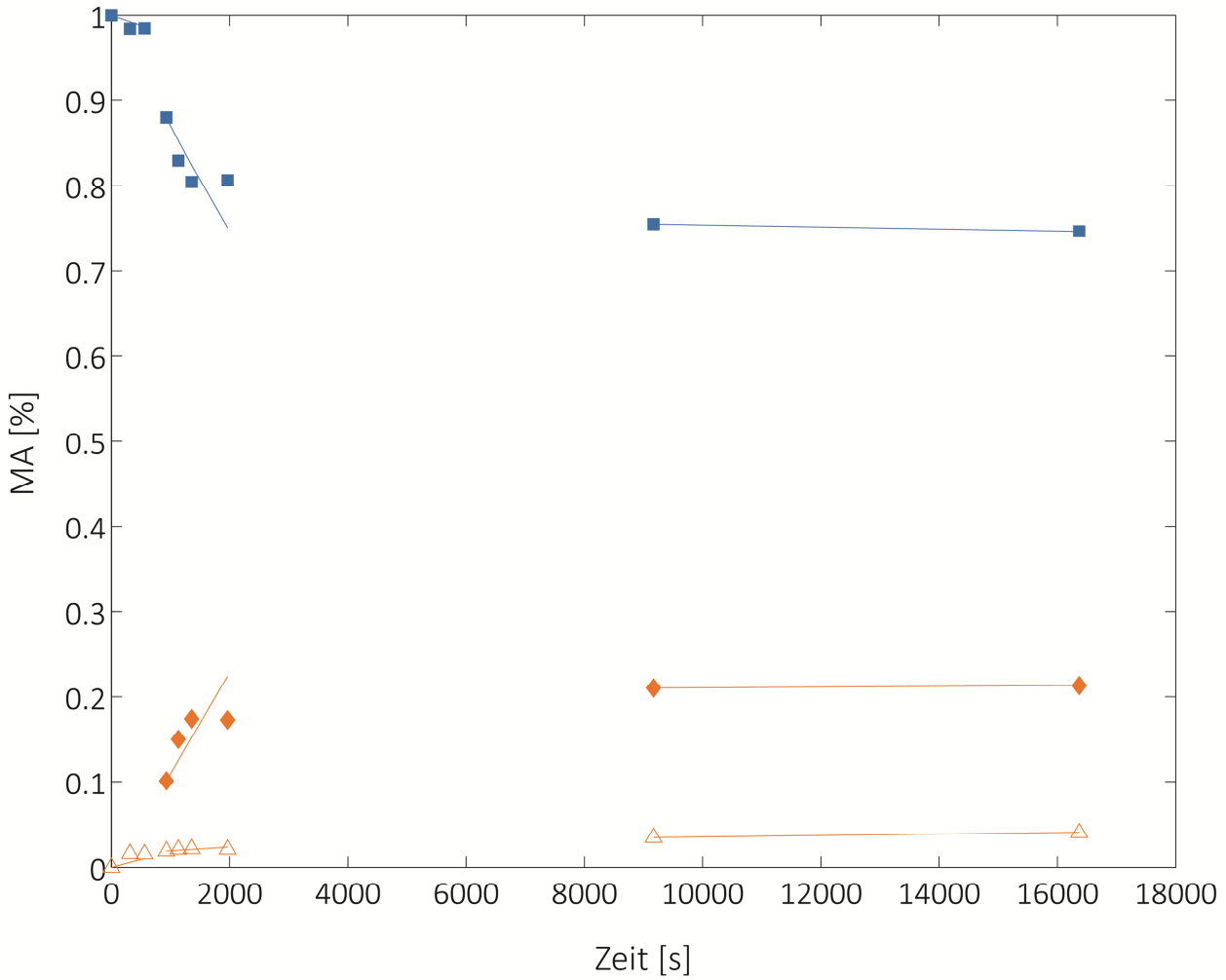


Abb. 11-23: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 300°C.

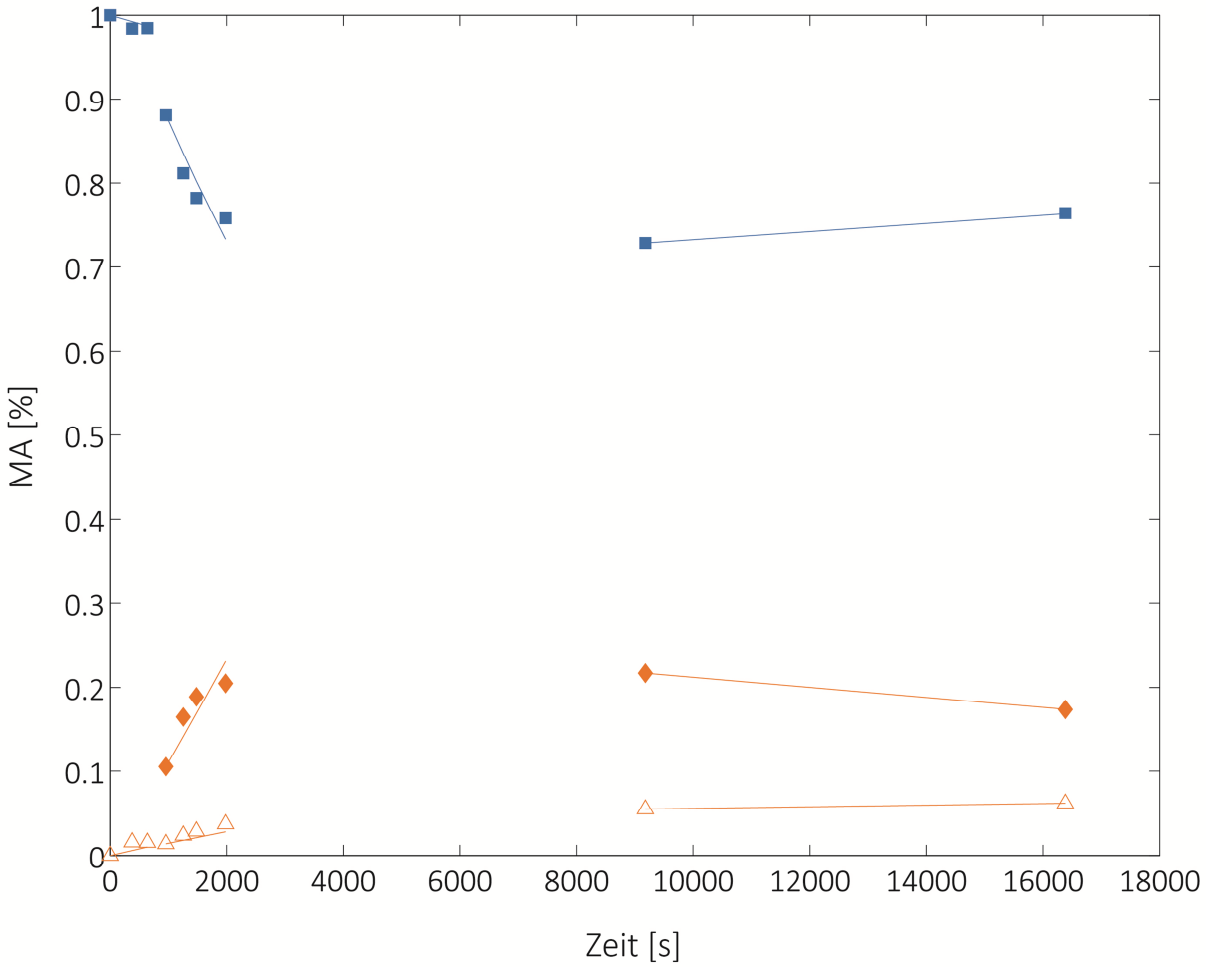


Abb. 11-24: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 350°C.

11.4.5 Dichte und Viskosität

Dichte und Viskosität sind weitere wichtige Eigenschaften von Treibstoffen. Besonders bei Dieselmotoren spielt während der Einspritzung in den Motor die Viskosität eine entscheidende Rolle. Sie bestimmt die Größe der Tropfen und die Qualität der Zerstäubung des Treibstoffes. Zudem führt eine zu hohe Viskosität zu einem höheren Energieverbrauch hinsichtlich der Pumpenleistung sowie zu Abnützungen am Injektor.

In der ÖNORM EN 590 [143] wird als Anforderung für Dieselkraftstoffe eine Dichte von 0,82-0,845g/cm^2 bei 15°C und eine dynamische Viskosität von 2,44-5,33mPa s bei 40°C angegeben. Da die Vermessung der Dichte und Viskosität (siehe Kapitel 4.1.4) im Zuge dieser Dissertation bei 20°C stattgefunden hat, und die Dichte und Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt, wird ein Referenzwert von 0,82g/cm^2 und 5,33 mPa s angenommen.

In Abb. 11-25 ist die Dichte und in Abb. 11-26 die Viskosität von organischen Phasen von 4 ausgewählten Versuchen der Kinetik-Studie abgebildet. Der Referenzwert der ÖNORM EN 590 ist in beiden Abbildungen mit einer schwarzen horizontalen Linie gekennzeichnet. Aus diesen Abbildungen ist erkennbar, dass sowohl die Viskosität als auch die Dichte mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit abnahm. Die Dichte wurde im Vergleich zum Feed in beiden Fällen leicht gesenkt, die Viskosität hingegen drastisch erhöht. Bei der Hydrodeoxygenierung bei 250°C betrug die Viskosität nach der Aufheizphase 141,8mPa s (+3600%) und nach 2 Stunden auf Reaktionstemperatur 78,0mPa s (+1905%). Bei der Hydrodeoxygenierung bei 350°C betrug diese nach der Aufheizphase 88,0m Pa s (+2200%) und nach 2 Stunden auf Reaktionstemperatur betrug sie 34,6mPa s (+790%). Aufgrund dessen kann man schlussfolgern, dass der Grad der HDO mit steigender Reaktionstemperatur, als auch Reaktionszeit ansteigt. Der Referenzwert für die beiden Parameter konnte aber in diesen Versuchen nicht erreicht werden.

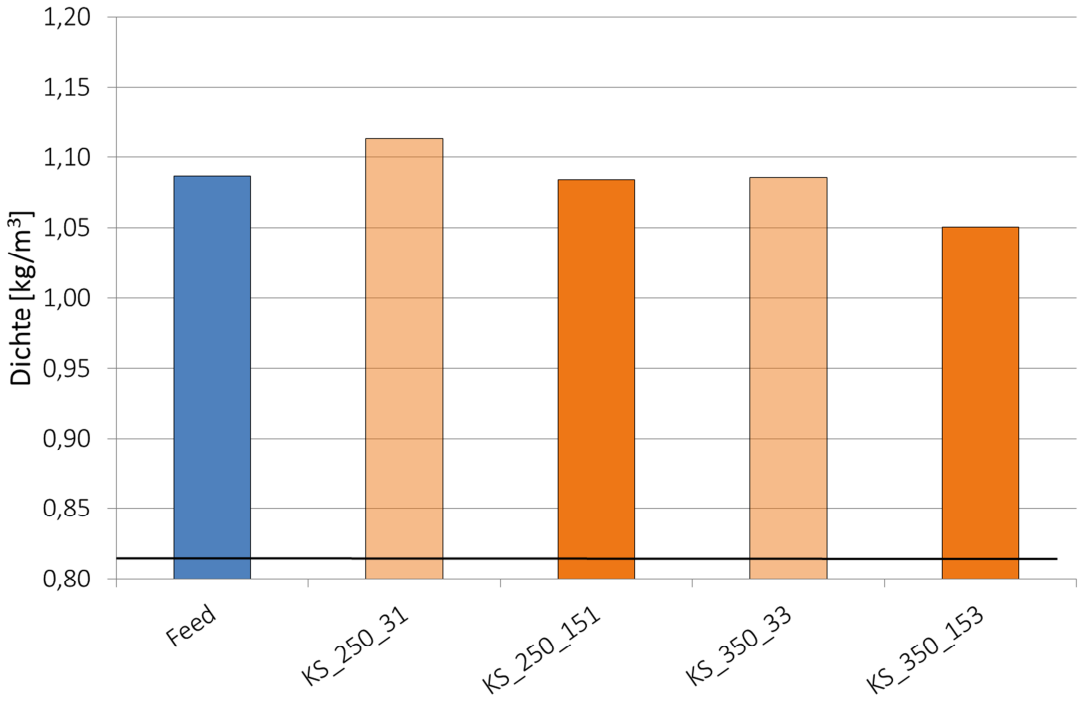


Abb. 11-25: Dichte von vier ausgewählten organischen Phasen der Kinetik-Studie und des Feed.

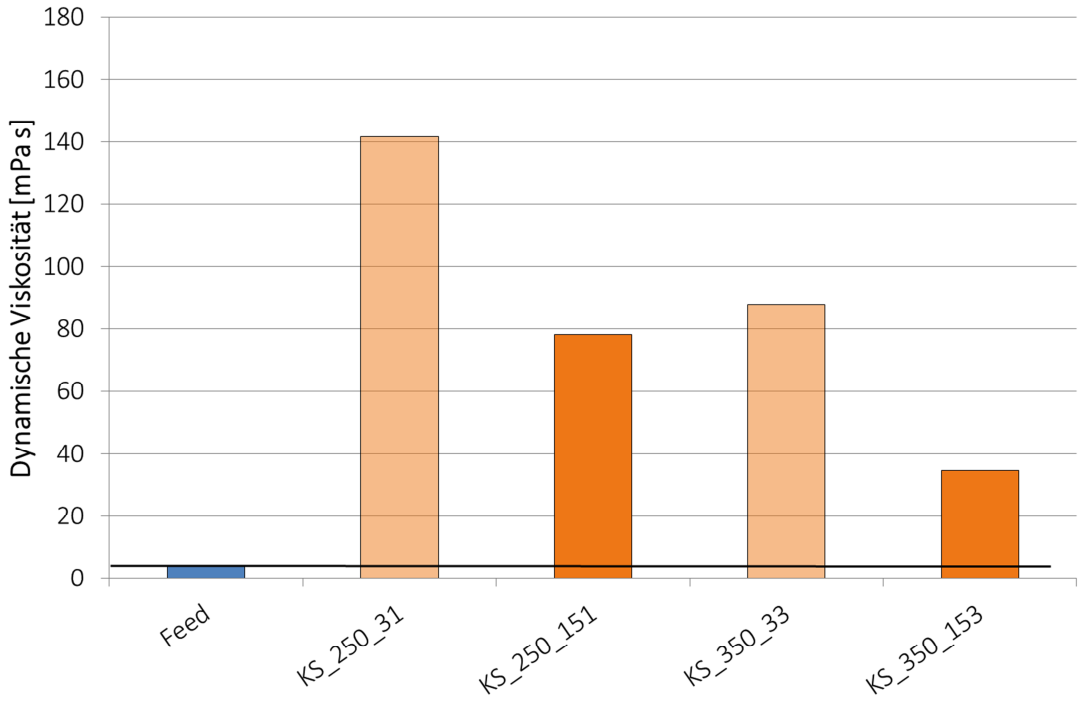


Abb. 11-26: Dynamische Viskosität von vier ausgewählten organischen Phasen der Kinetik-Studie und des Feed.

11.4.6ATR IR Auswertung

In Abb. 11-27 bis Abb. 11-29 sind ATR-IR Spektren für Phasen ausgewählter Versuche der Kinetik-Studie dargestellt.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass mit steigender Temperatur und Zeit der OH-Peak zwischen 3000 und 3500cm^{-1} verkleinert wurde. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anteil an Wasser und Hydroxygruppen sank.

Der C-H Peak um die 3000cm^{-1} und die für die Aromaten charakteristischen Peaks wurden hingegen mit steigender Temperatur und Zeit immer größer. Das zeigte, dass die Anteile dieser Komponenten anstiegen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass durch die ATR-IR Messungen weitere Einblicke in die Abläufe der HDO von Pyrolyseöl ermöglicht werden. In allen Versuchsreihen der Kinetik-Studie wird durch die HDO in der organischen Phase der Wasser- und Sauerstoffgehalt gesenkt und der Anteil der Kohlenstoffverbindungen und Aromaten erhöht.

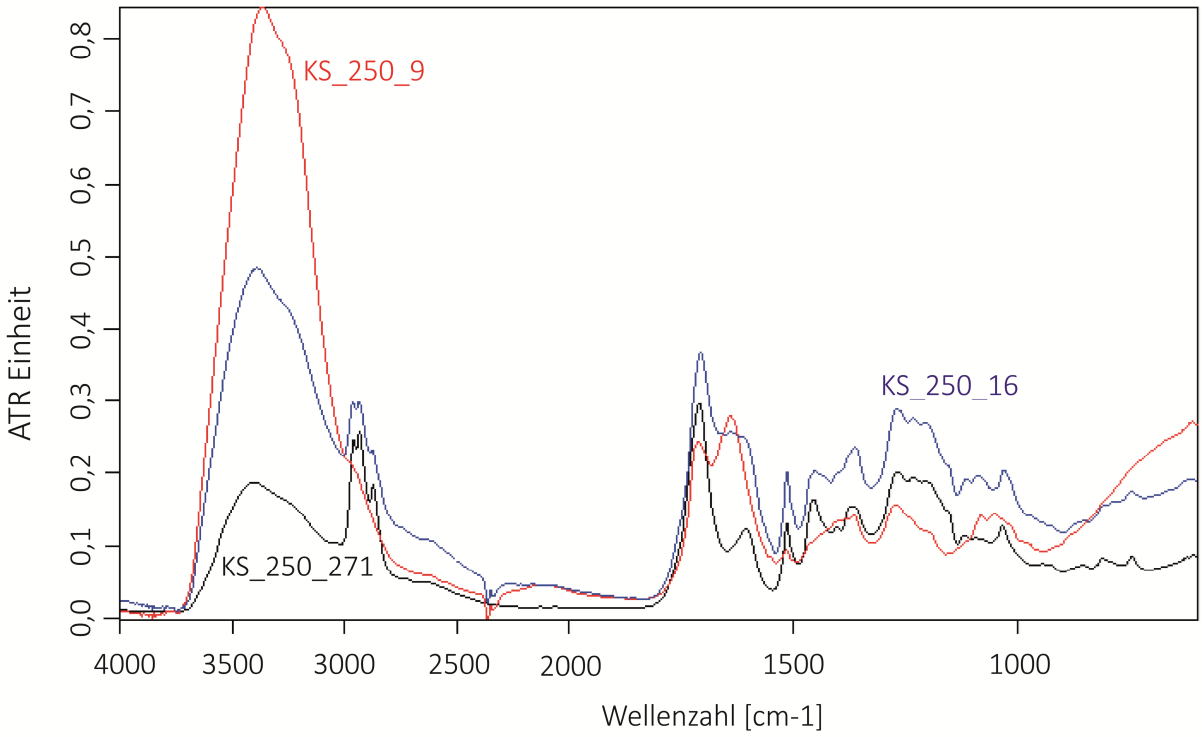


Abb. 11-27: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_250_9, KS_250_16 und KS_250_271.

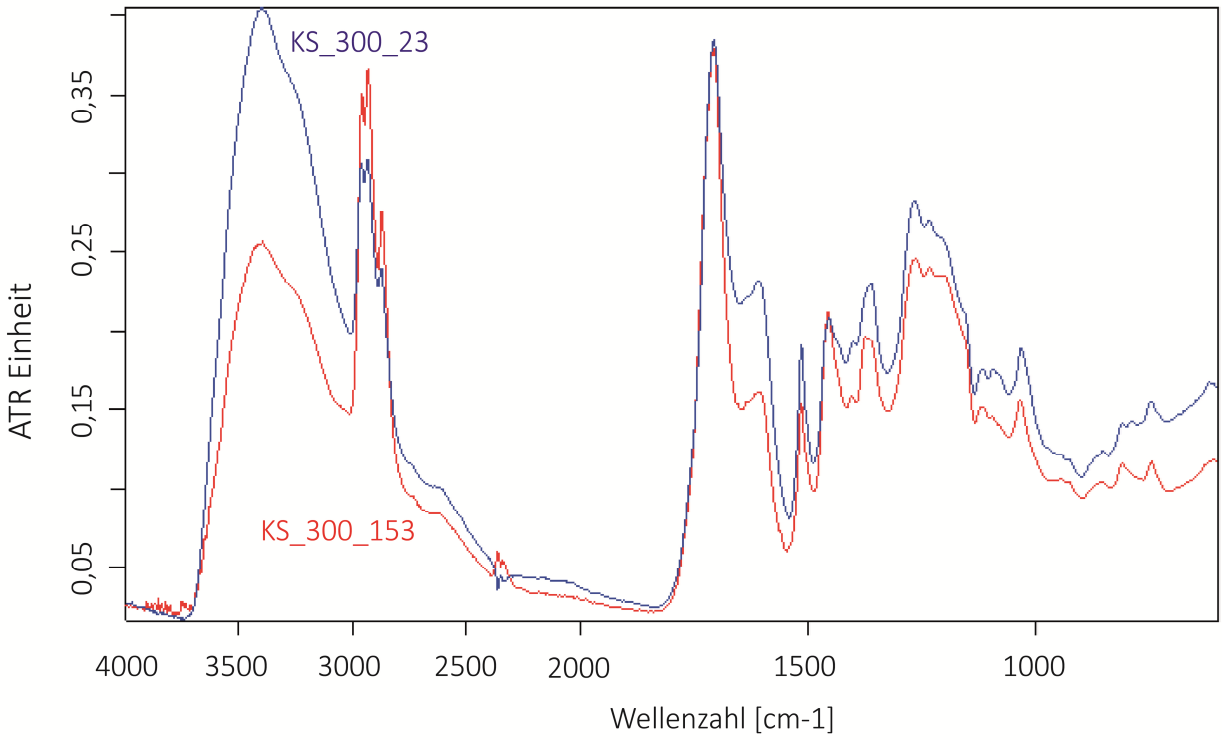


Abb. 11-28: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_300_23 und KS_300_153.

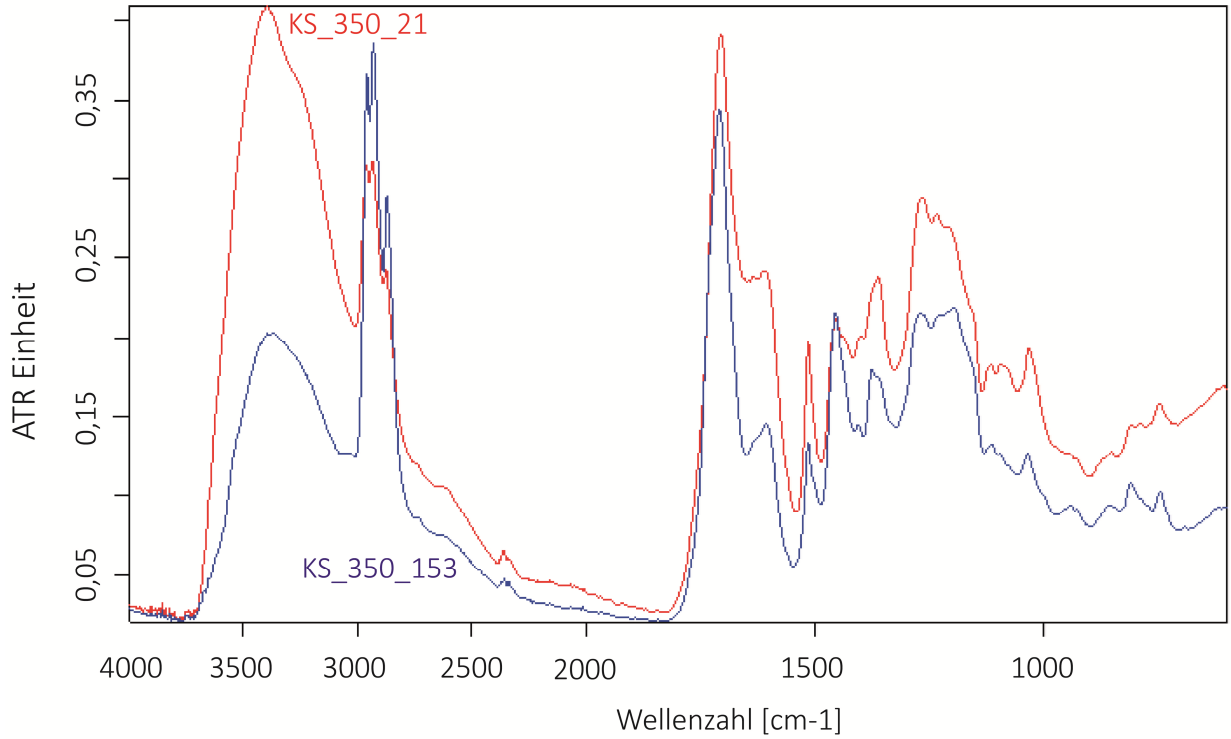


Abb. 11-29: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_350_21 und KS_350_153.

11.4.7Zusammenfassung und Diskussion

Durch die durchgeführte Kinetik-Studie konnte der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit festgelegt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bereits in der Aufheizphase des Reaktors Hydrodeoxygenierungsreaktionen ablaufen und es bei einer Temperatur zwischen 140 und 225°C zur Ausbildung einer organischen Phase kommt. Einerseits verminderten diese Reaktionen den Sauerstoffgehalt und erhöhten den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in der organischen Phase. Andererseits wurde das mittlere Molekulargewicht ($\overline{M}$) (+32-46%[18]) wie auch die Viskosität (+2200-3600%[18]) in der Aufheizphase wesentlich erhöht.

Darüber hinaus fand man in allen Versuchen - unabhängig von der Reaktionstemperatur - nach einer Reaktionszeit von 2 und 4 Stunden ähnliche Mengen der selben 3 Produktphasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Kapitel 11.4).

Mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit wurde die Qualität der organischen Phase verbessert. Dabei wurden der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt erhöht und der Sauerstoffgehalt, das mittlere Molekulargewicht[19], die Dichte[19] und Viskosität[19] verringert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass, je höher die Temperatur und der Druck sind, die Qualität der organischen Phase zunahm. Die Qualität eines Biotreibstoffes konnte aber in diesen Versuchen nicht erreicht werden.

[18] Bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl (Feed).

[19] Bezogen auf die organische Phase nach der Aufheizzeit.

11.5 Ergebnisse der Stufen-Studie

Bei der Stufen-Studie mit dem Pyrolyseöl konnten nach den Versuchen, wie bereits bei der Basis-Studie und Kinetik-Studie (siehe Kapitel 11.3 und 11.4), 3 Produktphasen gefunden werden.

- eine Wasserphase (wässrige Phase),
- eine Ölphase (organische Phase) und
- eine Gasphase.

Nach der ersten Stufe waren diese 3 Produktphasen den Produktphasen der anderen beiden Studien sehr ähnlich. Die Dichte und Viskosität der organischen Phase war in diesen Versuchen größer als die der wässrigen Phase.

Nach der zweiten Stufe hingegen unterschieden sich diese wesentlich von den Produktphasen der anderen beiden Studien. Einerseits war die wässrige Phase nicht mehr leicht bräunlich, sondern aufgrund ihres niedrigen Kohlenstoffgehalts fast durchsichtig. Andererseits war die Dichte und Viskosität der organischen Phase in diesen Versuchen kleiner als die der wässrigen Phase und des eingesetzten Pyrolyseöls.

11.5.1Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA)

Die Ungenauigkeit der Massenbilanz, also die Differenz zwischen Ein- und Auswaage betrug in den Versuchen der Stufen-Studie zwischen 1 und 3Gew%.

Die Berechnung der in weiterer Folge verwendeten Kennzahlen Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) sind in Kapitel 10.3.1 unter Formel 21 und Formel 23 zu finden. In Abb. 11-30 ist die jeweilige MA und EA der einzelnen Versuche dargestellt. Die elementare Zusammensetzung der diversen Produktphasen ist in Tab. 11-11, und die der organischen Phase auf trockener Basis ist in Abb. 11-31 zu finden.

Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich, konnte in dem Versuch SP_Single das eingesetzte Pyrolyseöl zu 20% in eine organische Phase umgesetzt werden. Diese enthielt 86% der eingebrachten Energie und bestand auf trockener Basis aus 74,6Gew% Kohlenstoff und 9,6Gew% Wasserstoff. Der Sauerstoffanteil dieser Phase auf trockener Basis konnte um 63% auf 15,2Gew% reduziert werden.

Der Versuch SP_Carrier zeigte, dass das eingesetzte BCO aus dem bioCRACK-Prozess unter den gewählten Bedingungen (siehe Tab. 11-3) auch weiter verarbeitet werden konnte. Es wurden 3% der Masse und 5% der Energie des eingesetzten Carrier-Mediums in eine Gasphase umgesetzt. Der Sauerstoffgehalt dieser Phase auf trockner Basis konnte um 99,9% auf 3,36‰ gesenkt werden.

Bei dem Versuch SP_1_4 und dem Versuch SP_1_2,5 wurde das eingesetzte Pyrolyseöl zu 19 und 22% in eine organische Phase umgesetzt, welche 67 und 70% der eingesetzten Energie enthielt. Diese organische Phase auf trockner Basis enthielt 69,7 und 70,4Gew% Kohlenstoff und 8,4 und 8,0Gew% Wasserstoff. Der Sauerstoffanteil auf trockner Basis im Vergleich zum Feed konnte um 48 und 49% auf 21,5 und 21,1Gew% reduziert werden.

In der zweiten Stufe, den Versuchen SP_2_4 und SP_2_2,5, konnten an die 86 und 88% der eingesetzten Menge des Carriers und des stabilisierten Pyrolyseöl in einer organischen Phase wiedergewonnen werden. Diese Phase enthielt 92 und 96% der eingesetzten Energie. Bei Betrachtung der elementaren Zusammensetzung ist erkennbar, dass die entstandene Produktphase weniger Sauerstoff und mehr Wasserstoff und Kohlenstoff als das Carrier-Medium enthält. Daraus kann man schlussfolgern, dass durch die 2. Stufe trotz der Erhöhung des bio-

genen Kohlenstoffanteils im Carrier (siehe Kapitel 11.5.5) die elementare Gesamtzusammensetzung verbessert werden konnte.

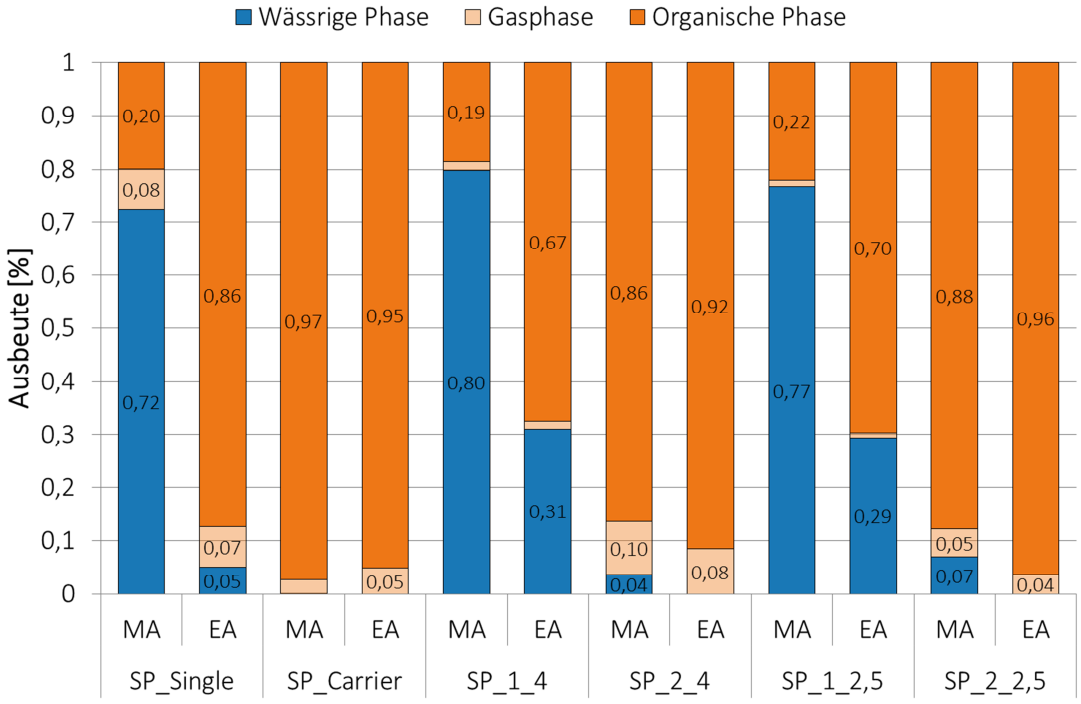


Abb. 11-30: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen der Stufen-Studie.

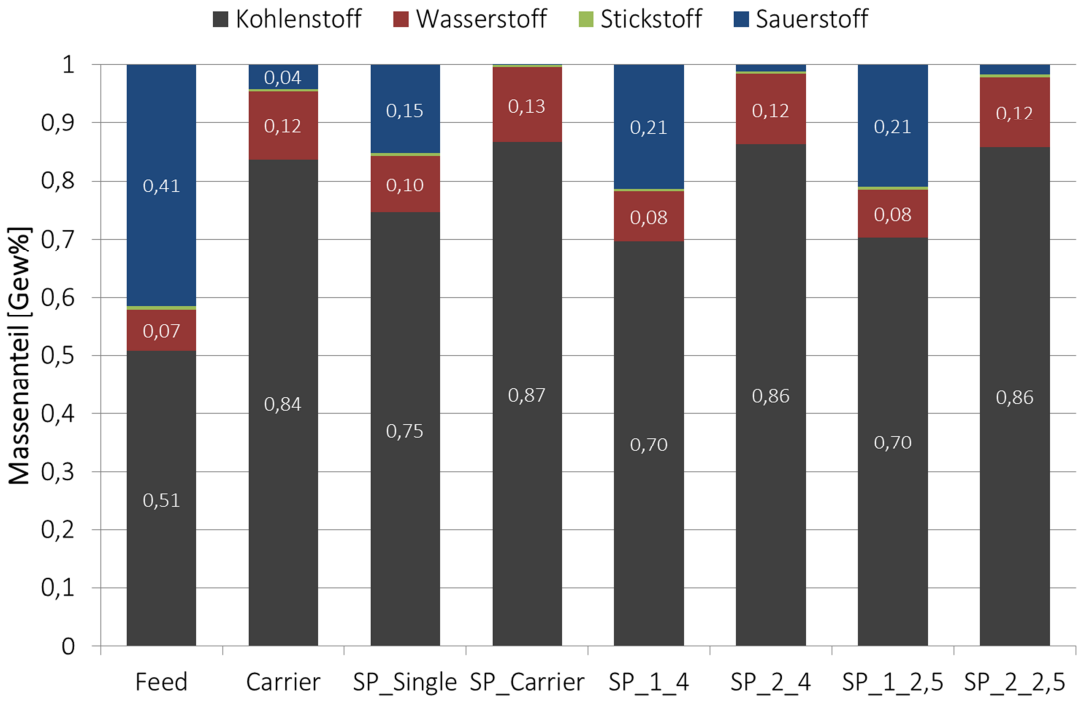


Abb. 11-31: Elementare Zusammensetzung der organischen Phase der Stufen-Studie auf trockener Basis.

Tab. 11-11: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Stufen-Studie.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
-	Feed[20]	20,6	50,8	7,2	41,4	<1	-	-	-	-
-	Carrier[20]	40,1	83,6	11,8	4,1	<1	-	-	-	-
SP_Single	Org. [20]	29,7	74,6	9,6	15,2	<1	-	-	-	-
	W.	0,6	6,6	10,8	82,4	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	38,1	11,0	2,1	22,0
SP_Carrier	Org.[20]	42,6	86,6	12,9	0,0	<1	-	-	-	-
	W.	0,0	-	-	-	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	1,4	5,8	0,0	91,9
SP_1_4	Org.[20]	30,2	69,7	8,4	21,5	<1	-	-	-	-
	W.	3,3	12,5	10,3	77,0	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	44,1	3,7	0,0	51,6
SP_2_4	Org.[20]	41,7	86,3	12,2	1,2	<1	-	-	-	-
	W.	-1,5	2,1	10,9	86,7	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	10,1	22,8	1,5	59,5

[20] Auf trockener Basis.

Versuch	Phase	Heizwert [MJ/kg]	Kohlenstoffgehalt [Gew%]	Wasserstoffgehalt [Gew%]	Sauerstoffgehalt [Gew%]	Stickstoffgehalt [Gew%]	CO_2 [Vol%]	CH_4 [Vol%]	CO [Vol%]	H_2 [Vol%]
	Org.[20]	30,0	70,4	8,0	21,1	<1	-	-	-	-
SP_1_2,5	W.	3,7	13,3	10,3	76,1	<1	-	-	-	-
	Gas[21]	-	-	-	-	-	44,1	3,7	0,0	51,6
	Org.[20]	41,3	85,7	12,1	1,7	<1	-	-	-	-
SP_2_2,5	W.	-0,6	3,8	10,9	85,0	<1	-	-	-	-
	Gas	-	-	-	-	-	16,9	17,3	0,0	65,8

[21] Gaswerte von SP_1_4 übernommen, da bei der Gasmessung ein Fehler autrat und die wirklichen Werte so verloren gingen.

11.5.2 Van Krevelen Plot

Wie in Kapitel 9.4.3.2 bereits beschrieben, sind die molaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) ein weiteres wichtiges Qualitätsmaß, und erleichtert den Vergleich mit anderen Treibstoffen (siehe Abb. 9-18).

Um aus Pyrolyseöl einen diesel- und benzinähnlichen Treibstoff herstellen zu können muss das molare O/C-Verhältnis reduziert und das molare H/C-Verhältnis erhöht werden. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes wird die chemische Stabilität verbessert, der Heizwert und die Energiedichte des Treibstoffes angehoben.

Abb. 11-32 zeigt die Zusammensetzung der organischen Phase auf trockner Basis nach den Versuchen der Stufen-Studie im Van Krevelen Plot.

In dem Versuch SP_Single wurde das molare O/C-Verhältnis um 75% auf 0,15 gesenkt. Durch die fehlende Wasserstoffversorgung bei gleichzeitigen hohen Temperaturen in der zweiten Stufe fiel auch das molare H/C-Verhältnis um 9% auf 1,54.

Der Van Krevelen Plot zeigt, dass bei dem Versuch SP_Carrier der Katalysator Raney-Nickel in der Lage war, diese zu hydrieren. Einerseits wurde das molare O/C-Verhältnis auf 0 gesenkt, anderseits konnte das molare H/C-Verhältnis in diesem Versuch, um 5% auf 1,78 erhöht werden.

In der ersten Stufe beider Versuche, namentlich dem SP_1_4 und SP_1_2,5, wurde das molare O/C-Verhältnis um 63 und 64% auf 0,23 und 0,22 gesenkt. Gleichzeitig nahm aber das molare H/C-Verhältnis deutlich ab. Im Fall SP_1_4 um 16% auf 1,43 und im Falle SP_1_2,5 um 21% auf 1,35. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass weder die Reaktionstemperatur, noch der Reaktionsdruck ausreichten, um eine Hydrierung des Pyrolyseöls zu ermöglichen.

Die Versuche der zweiten Stufe waren sich in ihrer molaren Zusammensetzung sehr ähnlich. Beide organischen Phasen hatten nach dem Versuch fast das gleiche molare H/C-Verhältnis wie die Carrier-Phase. Darüber hinaus konnte das molare O/C-Verhältnis hingegen in beiden Fällen, trotz Beimengung des sauerstoffreichen stabilisierten Pyrolyseöls, im Vergleich zu Carrierphase um weitere 75% verringert werden.

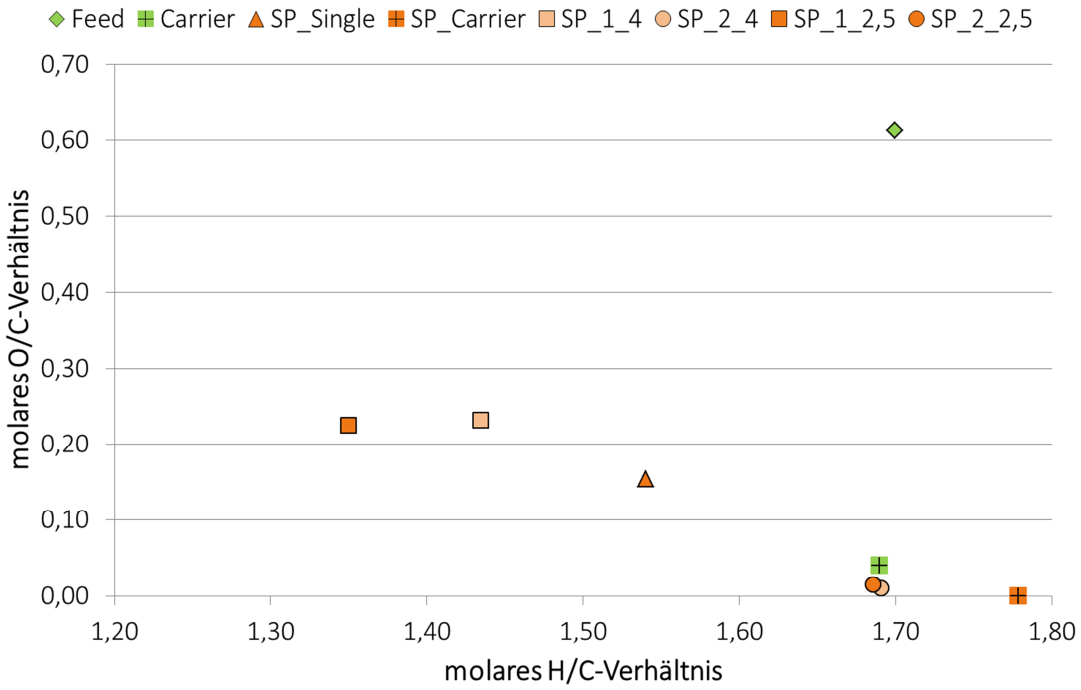


Abb. 11-32: Van Krevelen Plot der organischen Phasen der Stufen-Studie auf trockner Basis.

11.5.3 Molekülgrößenverteilung (MGV)

Die Hydrodeoxygenierungs- und Repolymerisationsreaktionen laufen, wie in Abb. 2-11 gezeigt, gleichzeitig ab. Dadurch ist es möglich, dass sich durch die Behandlung von Pyrolyseöl unter HDO Bedingungen, wie in Tab. 11-3 dargestellt, die Moleküle vergrößern. Demzufolge verschiebt sich die MGV zu größeren Molekülen, und das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ steigt.

In Abb. 11-33 bis Abb. 11-35 sind die MGV der organischen Phase der Stufen-Studie dargestellt.

In dem Versuch SP_Single konnte das $\bar{M}$ um 2% auf 410g/mol gesenkt werden. Das bedeutet, dass in diesen Versuchen trotz fehlender Wasserstoffversorgung in der zweiten Stufe Repolymerisationsreaktionen verhindert werden konnten.

Bei den Versuchen mit reinem Carrier-Medium SP_Carrier betrug das $\bar{M}$ 390g/mol.

Das $\bar{M}$ in der ersten Stufe wurde in Bezug auf den Feed (420g/mol) um 38% (SP_1_4) und 55% (SP_1_2,5) auf 580 und 650g/mol erhöht. Weder die Reaktionstemperatur, noch der Reaktionsdruck waren hier ausreichend, um die Polymerisationsreaktionen unterdrücken zu können.

In der zweiten Stufe hingegen konnte trotz oder gerade wegen der höheren Temperatur das $\bar{M}$, bezogen auf das in der ersten Stufe eingesetzte Pyrolyseöl, wesentlich verringert werden. Im Versuch SP_2_4 hatte die organische Phase nach dem Versuch ein um 29% geringeres $\bar{M}$ von 300g/mol. Die organische Phase des Versuches SP_2_2,5 hatte ein $\bar{M}$ von 360g/mol, welches einer Verringerung um 14% entsprach.

Im Vergleich zum Carrier-Medium war das $\bar{M}$ geringfügig kleiner. Vergleicht man aber die $\bar{M}$ der beiden Versuche mit den $\bar{M}$ der Einsatzstoffe, also den organischen Phasen (stabilisierte Pyrolyseöl) der Versuche SP_1_4 und SP_1_2,5, wird die Notwendigkeit der zweiten Stufe nochmals verdeutlicht. In der zweiten Stufe wurde das $\bar{M}$ um 48 und 45%, im Vergleich zur jeweils ersten Stufe, verringert.

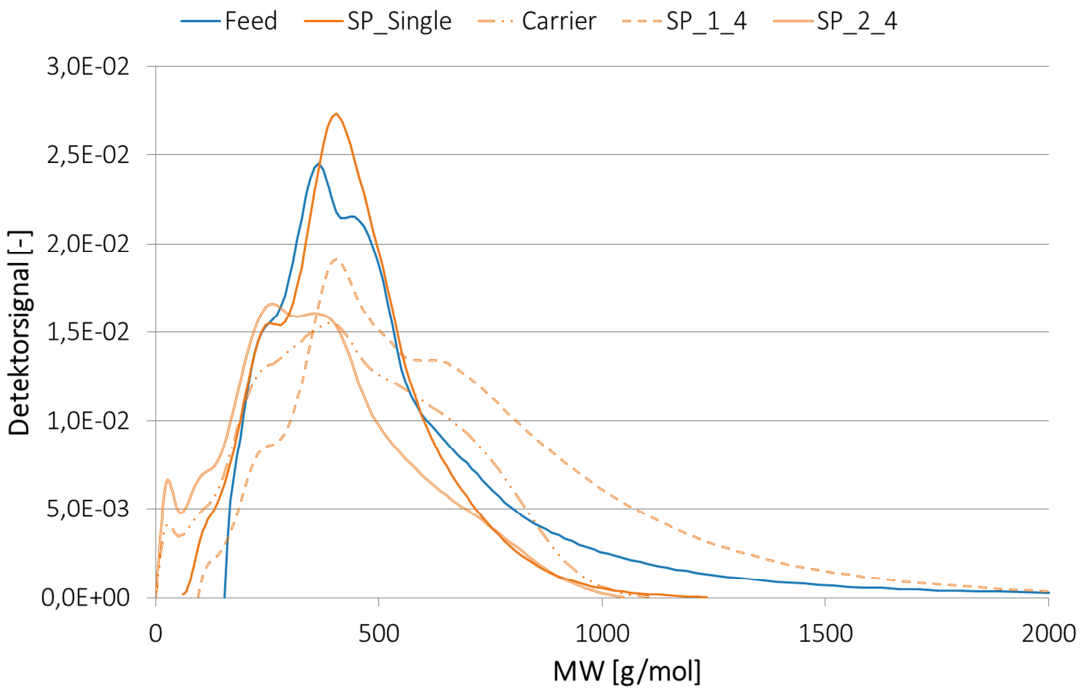


Abb. 11-33: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Single, SP_1_4 und SP_2_4.

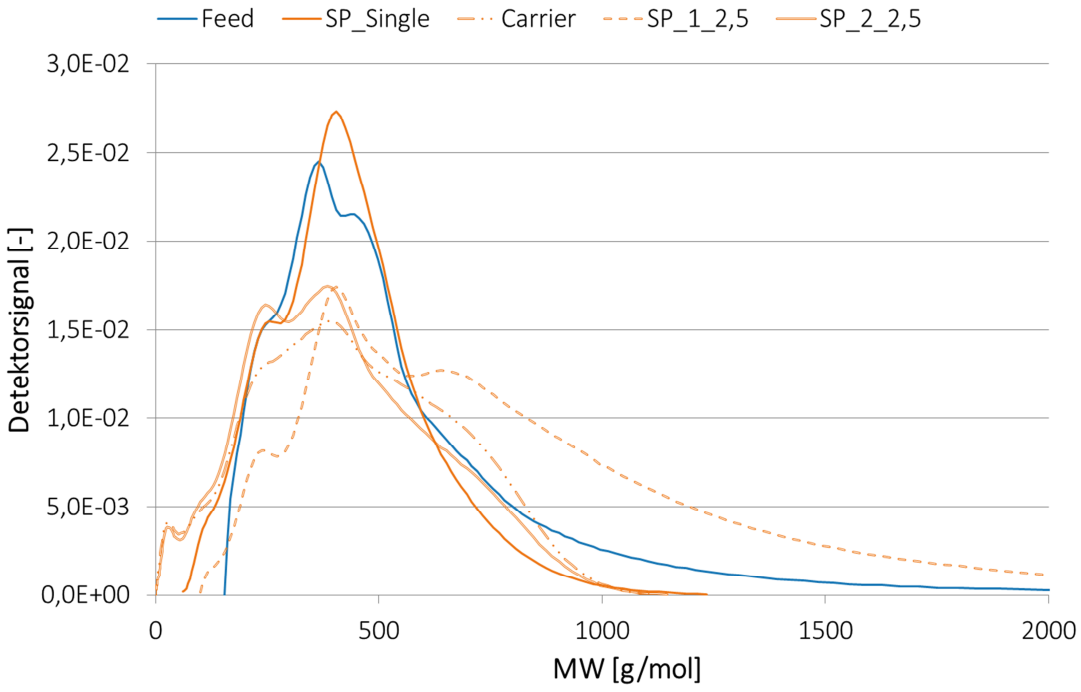


Abb. 11-34: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Single, SP_1_2,5 und SP_2_2,5.

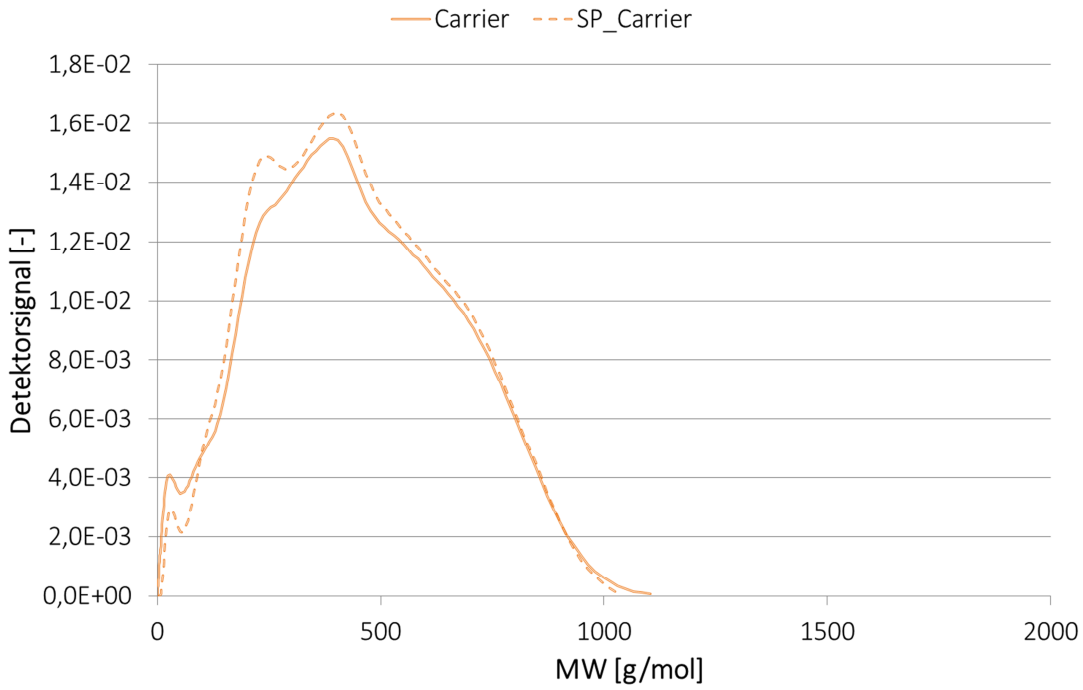


Abb. 11-35: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Carrier.

11.5.4 Dichte und Viskosität

Wie in Kapitel 11.4.5 besprochen, sind die Dichte und Viskosität weitere wichtige Eigenschaften von Treibstoffen. Diese spielen eine entscheidende Rolle, um die Abnützung und den Energieverbrauch insbesondere bei Dieselmotoren zu senken.

In Abb. 11-36 sind die Dichten, und in Abb. 11-37 die Viskositäten der organischen Phasen der Stufen-Studie Versuche abgebildet. Der Referenzwert der ÖNORM EN 590 [143] von 0,82kg/m^3 für die Dichte und 5,33mPa s für die dynamische Viskosität sind in beiden Abbildungen mit schwarzen horizontale Linien gekennzeichnet.

Es ist erkennbar, dass für den SP_Single einerseits die Dichte um 10% auf 0,97kg/m^3 gesenkt werden konnte. Andererseits wurde die Viskosität um 120% auf 8,5mPa s erhöht. In Relation zu dem erreichten Entwässerungsgrad von 94% ist diese Erhöhung aber nicht weiter von Bedeutung.

Bei dem Versuch mit reinem Carrier-Medium, dem SP_Carrier, wurde die Dichte um 4% auf 0,85kg/m^3 und die Viskosität um 44% auf 4,46mPa s gesenkt. Wie bereits bei den anderen Analysen zeigte sich, dass unter den gewählten HDO Bedingungen (siehe Tab. 11-3) das Carrier-Medium weiter „veredelt“ werden konnte.

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass in der ersten Stufe des Prozesses die Viskosität der organischen Phase im Vergleich zum Feed erheblich vergrößert wurde. Diese wurde im Versuch SP_1_4 um 1749% auf 71,9mPa s und im Versuch SP_1_2,5 sogar um 4079% auf 162,6mPa s erhöht. Die Dichten der organischen Phasen waren hingegen der des Feeds sehr ähnlich und betrugen nach dieser Stufe bei dem Versuch SP_1_4 1,07kg/m^3 und bei dem Versuch SP_1_2,5 1,10kg/m^3. Zusammenfassend kann man sagen, dass in der ersten Stufe des Prozesses durch den Entwässerungsgrad von 82 und 77% und den noch sehr geringen Hydrodeoxygenierungsgrad die Viskosität enorm anstieg. Die Dichte hingegen wurde durch die erste Stufe nicht wesentlich verändert (Feed 1,09kg/m^3). Um aus der im ersten Prozessschritt produzierten organischen Phase Biotreibstoffe herstellen zu können und die Normwerte zu erreichen, muss diese in einem zweiten Prozessschritt weiterverarbeitet werden.

In der zweiten Stufe des entwickelten Prozesses wurde die organische Phase aus der ersten Stufe, das stabilisierte Pyrolyseöl, zusammen mit dem Carrier-Medium, BCO aus der bio-

CRACK-Anlage eingesetzt. Aus beiden Abbildungen ist deutlich erkennbar, dass die organischen Phasen nach dem zweiten Prozessschritt viel „bessere“ Dichten und Viskositäten hatten als das stabilisierte Pyrolyseöl. Darüber hinaus lagen beide Messwerte trotz des erhöhten biogenen Anteils (siehe Kapitel 11.5.5) unter denen des Carrier-Mediums. Im Vergleich zu dem eingesetzten stabilisierten Pyrolyseöl konnte die Dichte in beiden Fällen um 21% auf 0,84kg/m^3 für den SP_2_4 und 0,87kg/m^3 für den SP_2_2,5 gesenkt werden. Des Weiteren konnte auch die Viskosität drastisch verringert werden. Beim Versuch SP_2_4 betrug diese nur 2,5mPa s (-96%) und beim Versuch SP_2_2,5 nur 4,5mPa s (-97%). Zusammenfassend kann man sagen, dass durch den zweiten Prozessschritt eine organische Phase mit fast dieselähnlicher Dichte und Viskosität erzeugt werden konnte. Weiters war es durch diesen Prozessschritt möglich, das eingesetzte Carrier-Medium trotz des erhöhten biogenen Anteils in seinen Eigenschaften weiter zu verbessern.

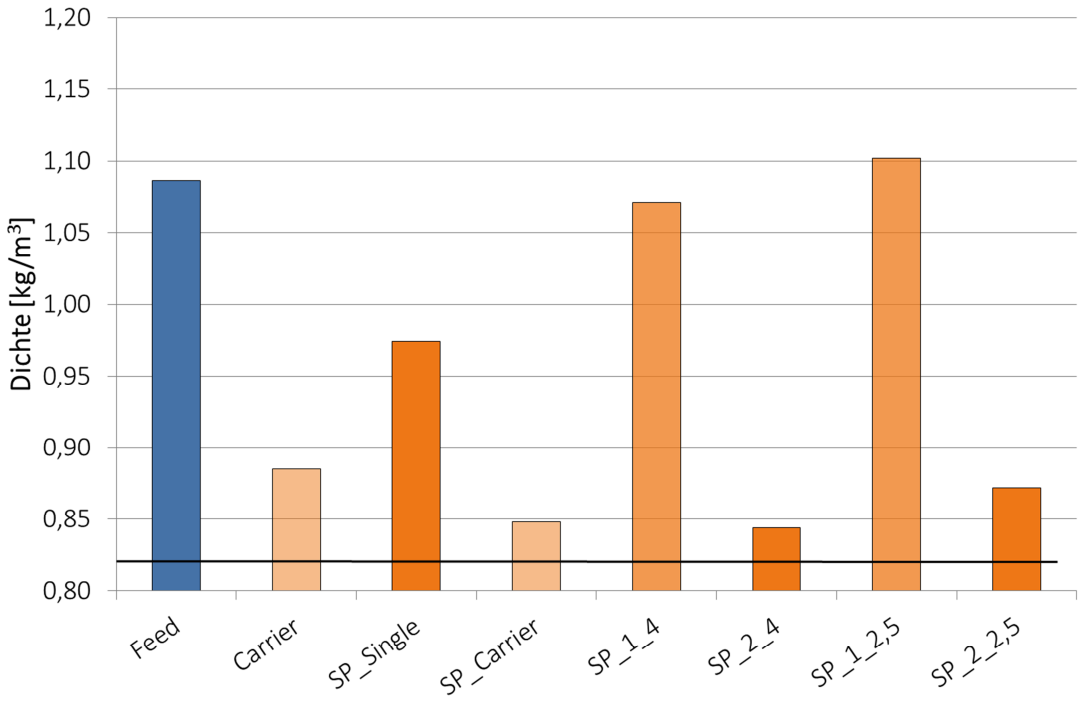


Abb. 11-36: Dichten der organischen Phase der Versuche der Stufen-Studien.

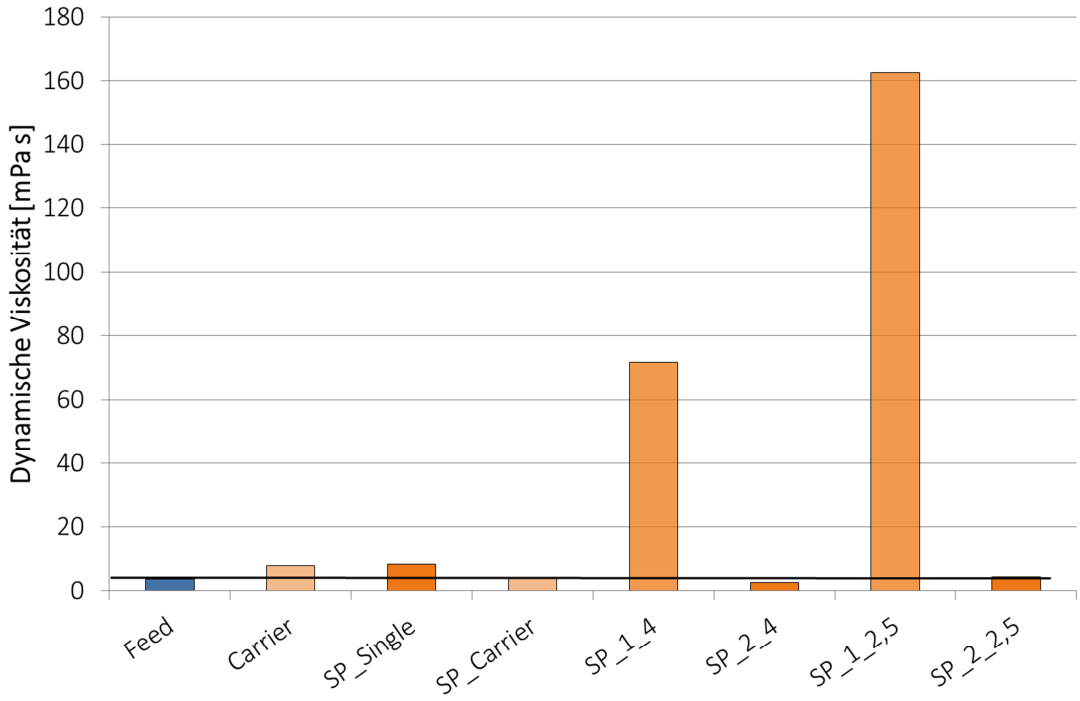


Abb. 11-37: Dynamische Viskosität der organischen Phase der Versuche der Stufen-Studie Versuche.

11.5.5 ^{14}C Ergebnisse

Um den Anteil des biogenen Kohlenstoffs in der organischen Phase nach der zweiten Stufe des Prozesses festzustellen, wurden ^{14}C Messungen bei Beta Analytic Inc. durchgeführt. Der genaue Analysenbericht ist im Appendix unter *Analysenberichte Beta Analytic Inc.* zu finden.

Der Versuch SP_Single wurde nicht dieser Analysenmethode unterzogen, da der gesamte eingebrachte Kohlenstoff im Pyrolyseöl (Feed) biogen ist. Somit ist nach dem Versuch auch der gesamte Kohlenstoff der organischen Phase biogenen Ursprungs.

Die Messergebnisse der organischen Phase nach der zweiten Prozessstufe sind in Tab. 11-12 dargestellt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass der Anteil des biogenen Kohlenstoffes im Vergleich zum Carrier-Medium erhöht werden konnte. Dieses Ergebnis zeigt, dass mit dem in dieser Dissertation entwickelten zweistufigen Prozess das Pyrolyseöl in eine organische Phase mit dieselähnlichen Eigenschaften und hohem biogenem Kohlenstoffanteil umgesetzt werden kann. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei einer Verringerung des Verhältnisses von Carrier-Medium zu stabilisiertem Pyrolyseöl der biogene Kohlenstoffanteil in der organischen Phase der zweiten Stufe weiter erhöht werden konnte.

Tab. 11-12: Biogener Kohlenstoffanteil der organischen Phase der Stufen-Studie.

	^{14}C-Wert [Gew%]	Verbesserung[22] [%]
Carrier	9,8	-
SP_2_4	22,0	125
SP_2_2,5	28,0	186

[22] Bezogen auf den biogenen Kohlenstoffanteil des Carrier-Mediums.

11.5.6 Simulierte Destillation

Um die Qualität der organischen Phase nach der zweiten Stufe weiter zu quantifizieren, wurde diese in einer simulierten Destillationseinheit (siehe Kapitel 4.1.5.1) auf ihre Verdampfbarkeit geprüft. Da die SimDist nur bei sauerstofffreien Proben zu sinnvollen Ergebnissen führt, wurden der Versuch SP_Carrier, SP_2_4 und SP_2_2,5 vermessen.

In Abb. 11-38 ist der Siedeverlauf des Carrier-Mediums, der organischen Phase des Versuches SP_Carrier und eines herkömmlichen Dieseltreibstoffs abgebildet. Daraus kann abgelesen werden, dass durch die gewählten HDO Bedingungen, siehe Tab. 11-3, das Carrier-Medium nach dem Versuch bei niedrigeren Temperaturen zu größeren Anteilen verdampfbar war. Die vorgegebene Referenzkurve (Diesel) wurde aber nicht erreicht.

Aus Abb. 11-39 ist ersichtlich, dass die Erhöhung des biogenen Anteils des Carrier-Mediums keine Auswirkungen auf den Siedeverlauf hatte. Die beiden organischen Phasen der zweiten Stufe SP_2_4 und SP_2_2,5 liegen sogar näher und teils über der vorgegebenen Referenzkurve von Diesel. Die organische Phase des Versuches mit reinem Carrier-Medium wurde in beiden Fällen übertroffen. Diese Daten lassen darauf schließen, dass die Erhöhung des biogenen Anteils sich „positiv“ auf das Siedeverhalten der organischen Phasen auswirkt.

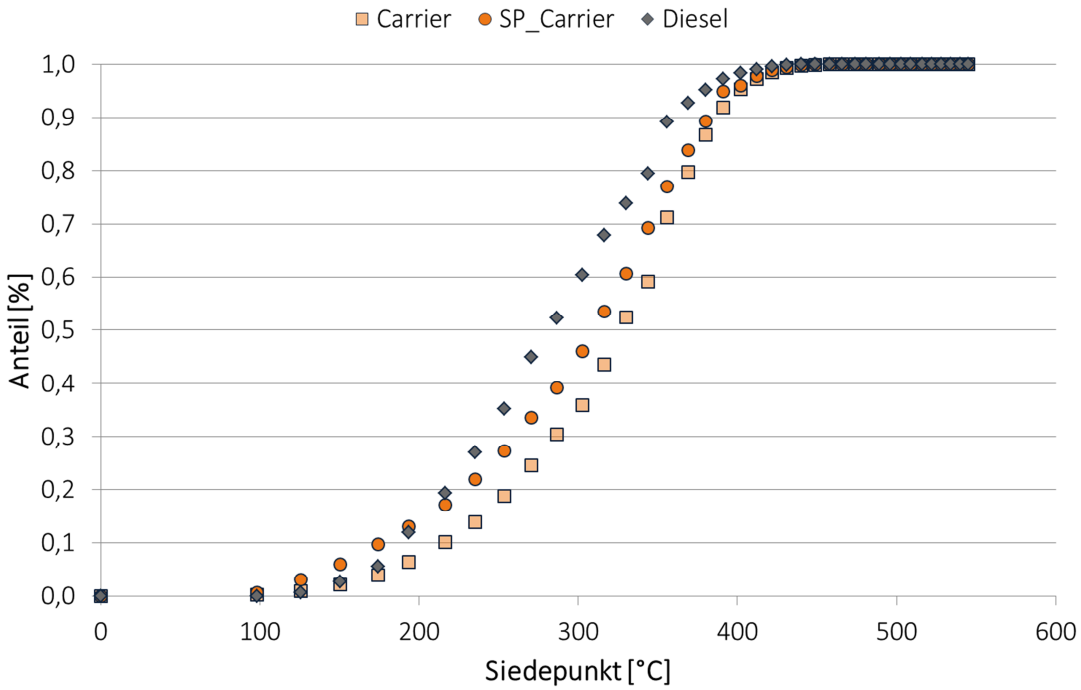


Abb. 11-38: Siedeverlauf des Carrier-Mediums, der organischen Phase des Versuchs SP_Carrier und von Diesel.

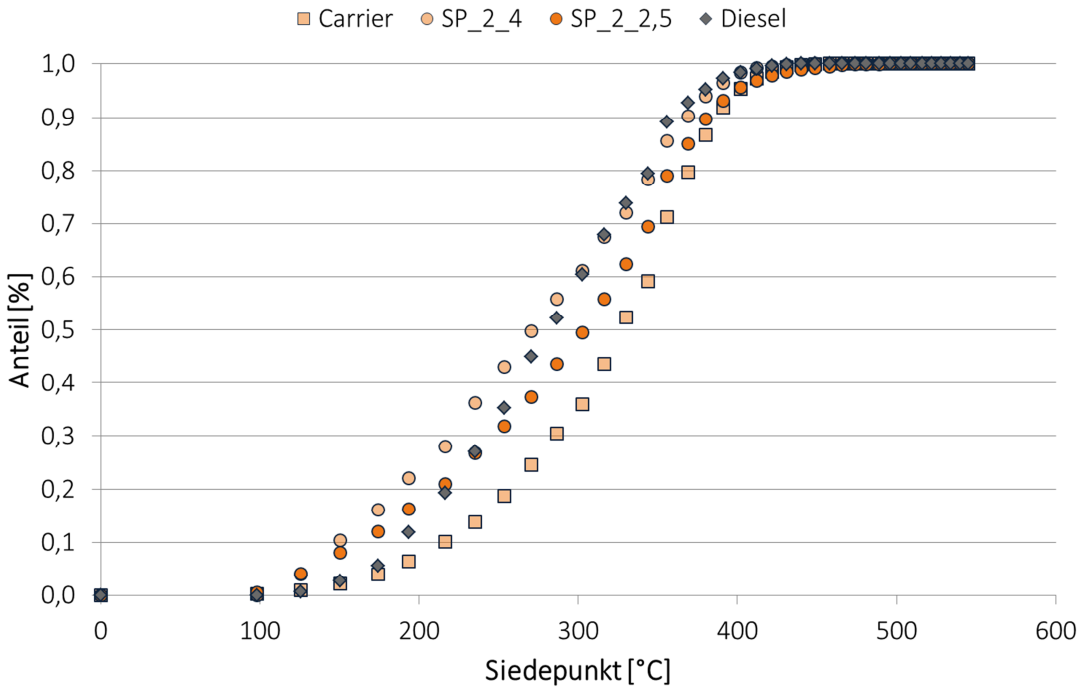


Abb. 11-39: Siedeverlauf des Carrier-Medium, der organischen Phase des Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5 und von Diesel.

11.5.7ATR IR Auswertung

In Abb. 11-40 bis Abb. 11-42 sind ATR-IR Spektren organischer Phasen ausgewählter Versuche der Stufen-Studie dargestellt.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass durch die erste Prozessstufe (SP_1_4), wie bereits in Kapitel 11.4 beschrieben, der Wasser- und Sauerstoffgehalt gesenkt und der Anteil der Kohlenstoffverbindungen und Aromaten in der organischen Phase erhöht werden kann.

Erst durch die zweite Prozesstufe kann diese organische Phase (SP_1_4) in eine biotreibstoffähnliche Phase umgesetzt werden. Diese Phasen (SP_2_4 und SP_2_2,5) bestehen im Vergleich zum Carrier-Medium nur mehr aus C-H Verbindungen (3000cm^{-1}) und Aromaten (1500-1700cm^{-1}). Darüber hinaus muss erwähnt werden, dass die Erhöhung des Anteils an biogenem Kohlenstoff keine Veränderung im ATR-IR Spektrum zu Folge hat (siehe Abb. 11-42).

Zusammenfassend kann man sagen, dass die durch den in dieser Arbeit entwickelten Prozess hergestellte organische Phase dem im Appendix zu findenden *ATR-IR Spektrum von Polypropylen* sehr ähnlich ist. Wie bereits in Kapitel 11.5.1 beschrieben, besteht diese Phase größtenteils aus Kohlenstoff und Wasserstoff.

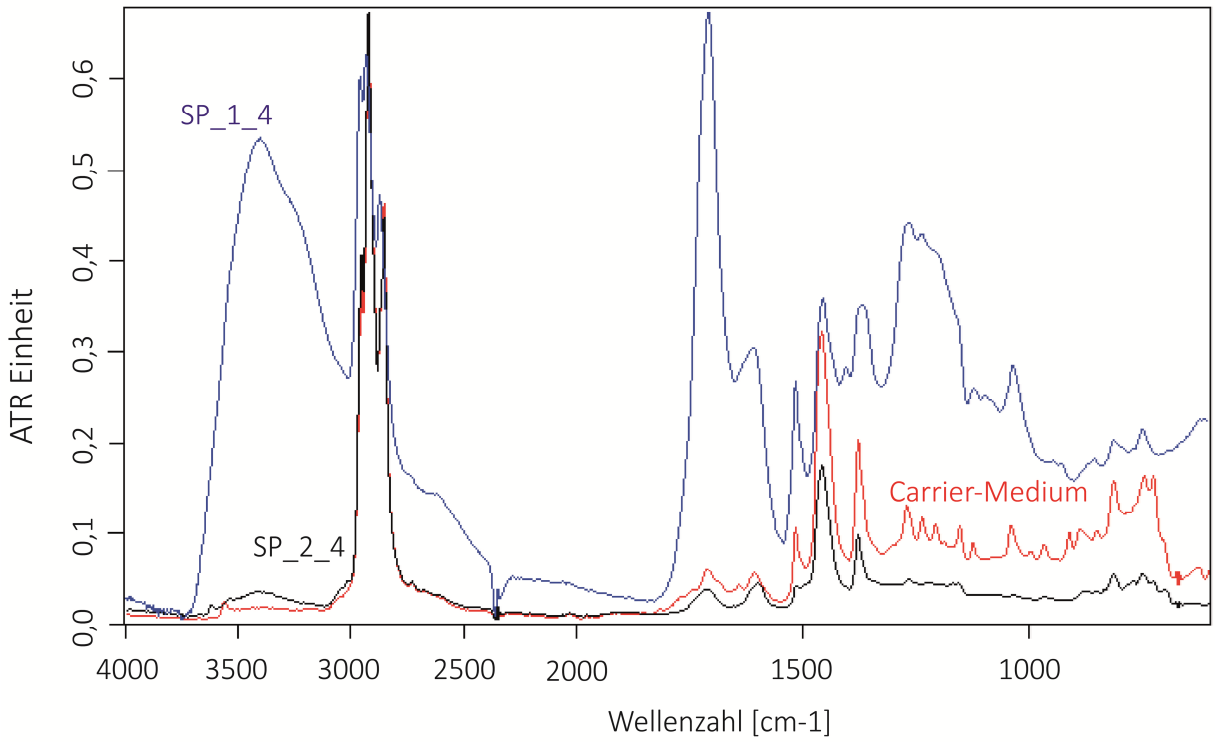


Abb. 11-40: ATR-IR Spektrum des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_1_4 und SP_2_4.

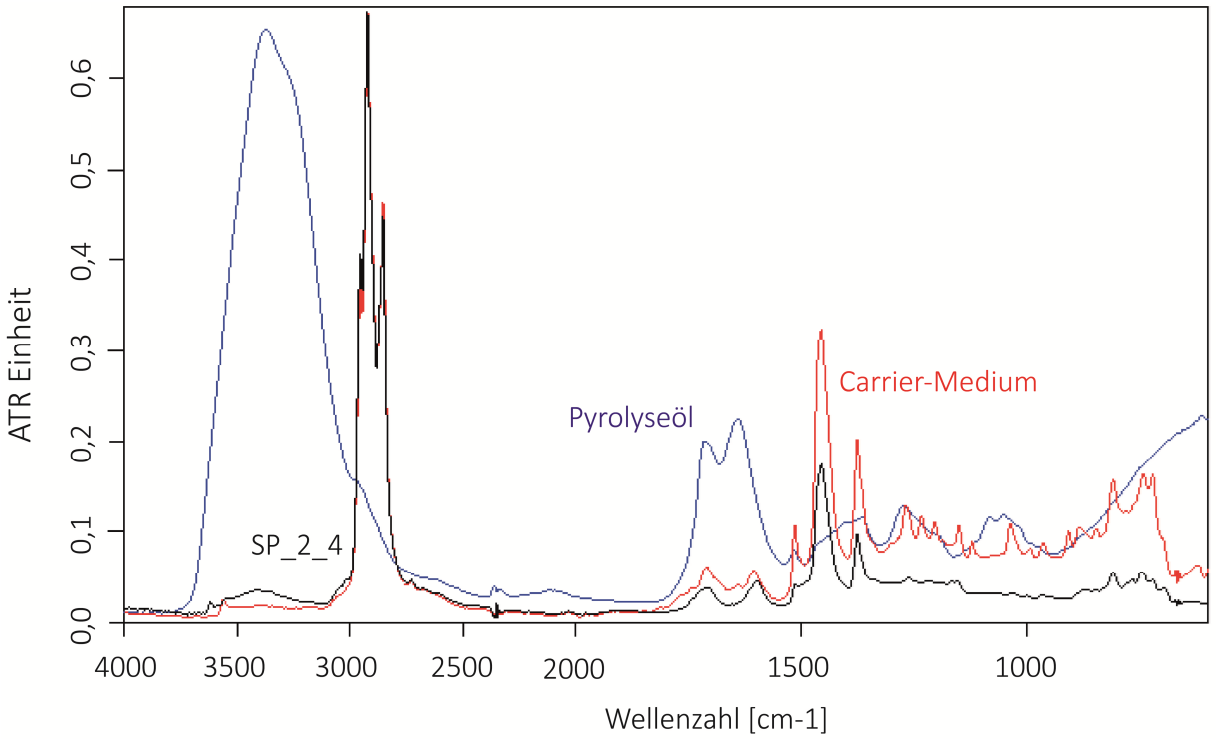


Abb. 11-41: ATR-IR Spektrum des Carrier-Mediums, des Pyrolyseöls und der organischen Phase des Versuches SP_2_4.

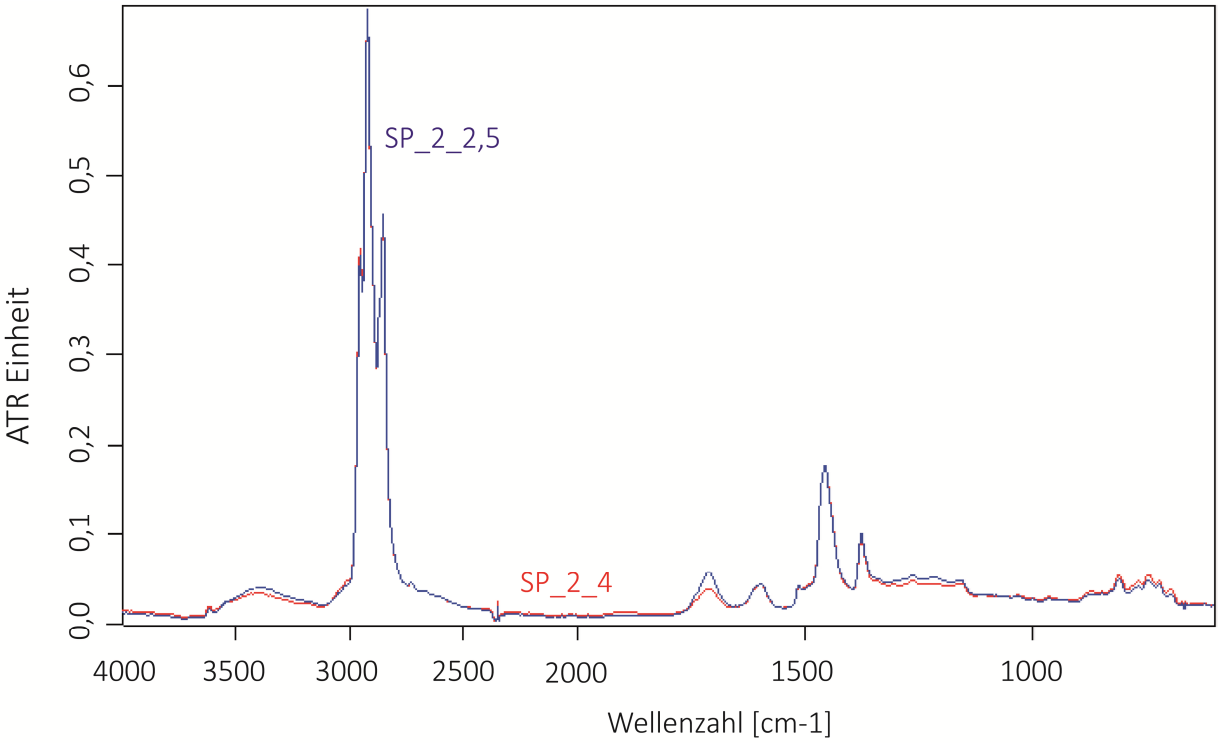


Abb. 11-42: ATR-IR Spektrum der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5.

11.5.8Zusammenfassung und Diskussion

Durch die durchgeführte Stufen-Studie konnte ein Prozess entwickelt werden, in welchem das Pyrolyseöl in eine treibstoffähnliche Phase umgesetzt werden kann.

Dieser Prozess besteht aus zwei Stufen (siehe Abb. 11-3). In der ersten Stufe wird das Pyrolyseöl bei Temperaturen von 250°C und 85bar stabilisiert. Nachfolgend wird es in der zweiten Stufe bei höheren Temperaturen (400°C) und Drücken (100bar) zu einer treibstoffähnlichen Phase umgesetzt. Um die Repolymerisationen zu verhindern, wird in dieser das ebenfalls weiterzuverarbeitende unpolare Flüssigphasenpyrolyseöl (siehe Kapitel 2.2.1) als Carrier-Medium eingesetzt.

Durch diesen Prozess war es möglich, den Sauerstoffgehalt der organischen Phase, bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl, um 96–97% auf unter 2Gew% zu senken. Darüber hinaus konnte das $\overline{M}$ um 14 – 29% und die Dichte um 20-23% gesenkt und Viskosität annähernd konstant gehalten werden. Der Vergleich auf einer SimDist zeigte, dass die mit diesem Prozess hergestellte organische Phase ein ähnliches Siedeverhalten wie konventioneller Diesel aufweist.

Zusammenfassend kann man sagen, dass trotz der Erhöhung des biogenen Anteils (siehe Kapitel 11.5.5) die organische Phase, die mit dem entwickelten zweistufigen Prozess hergestellt wurde, eine „bessere“ Qualität als das Carrier-Medium hat. In beiden Fällen konnten die von der ÖNORM EN 590 vorgegebenen Grenzwerte für die Viskosität erreicht werden.

Eine Alterungsstudie der Edukte und Produkte ist im Appendix unter *Alterungsstudie* zu finden.

12 Konzept

Aufbauend auf die Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit und Versuchsdaten der bioCRACK-Anlage, wurde ein Gesamtprozessschema erstellt. Dieses Gesamtprozessschema (siehe Abb. 12-1) beinhaltet die bioCRACK-Anlage und den in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess für die Weiterverarbeitung des Pyrolyseöls.

Das Pyrolyseöl der bioCRACK-Anlage wird in einer ersten Hydrodeoxygenierungsstufe (HDO 1 Stufe) bei „milden“ Bedingungen stabilisiert. Durch diese Stabilisierung kann die „Polymerisationsneigung“ des Pyrolyseöls gesenkt und ein Großteil des Wassers abgeschieden werden.

Die organische Phase der ersten Stufe, das stabilisierte Pyrolyseöl, wird anschließend in einer zweiten Hydrodeoxygenierungsstufe (HDO Stufe 2) zu Biotreibstoffen weiterverarbeitet. Um die Repolymerisationsreaktionen bei den „rauen“ Bedingungen in dieser Stufe zu verhindern, wird das auch weiterzuverarbeitende Carrier-Medium der bioCRACK-Anlage zugesetzt. Das Produkt dieser Stufe ist einem Biotreibstoff sehr ähnlich. Die Analysen sind dem Kapitel 11.5 zu entnehmen.

In Abb. 12-2 ist eine Massenbilanz dargestellt, und in Abb. 12-3 ist der Weg des biogenen Kohlenstoffs abgebildet.

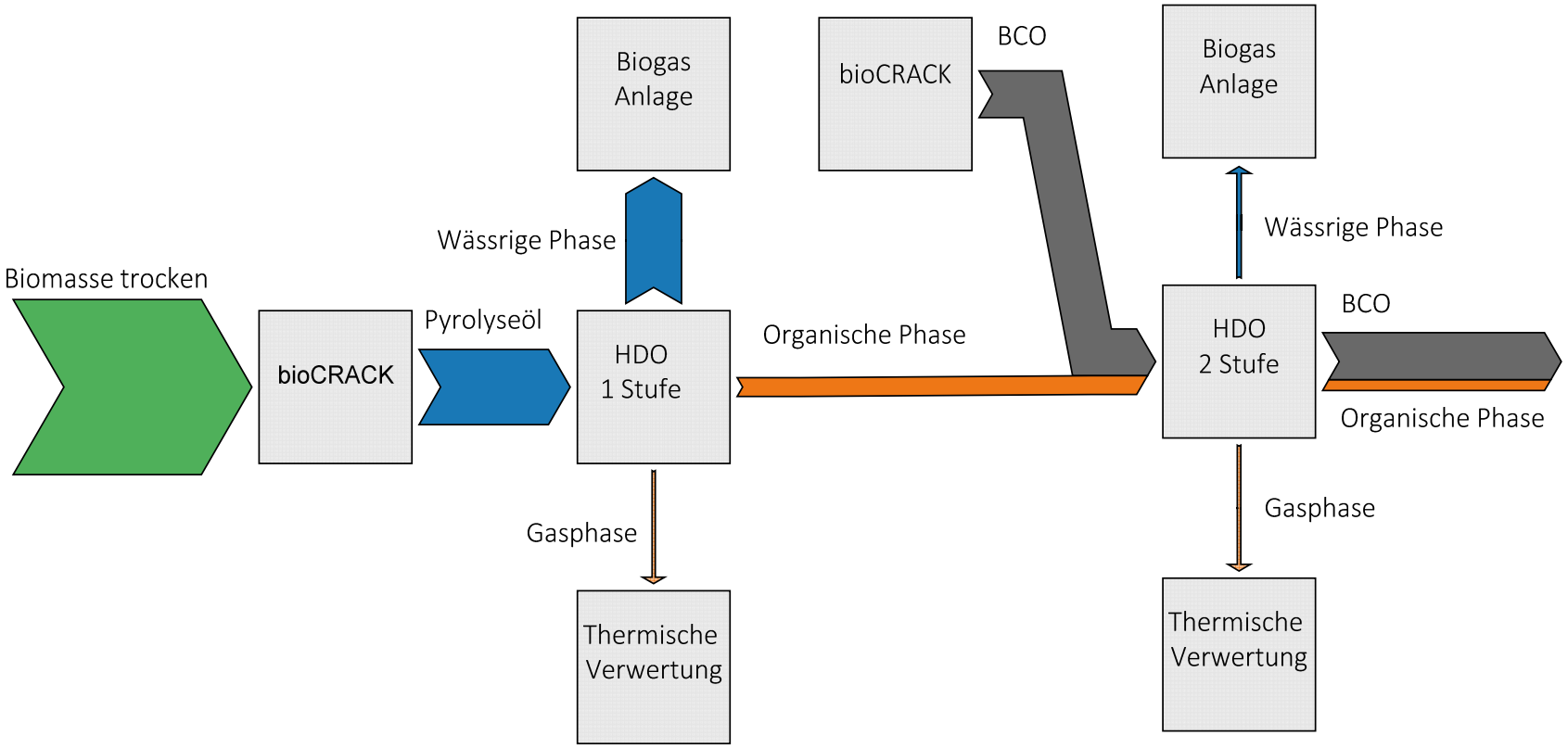


Abb. 12-1: Gesamtprozessschema.

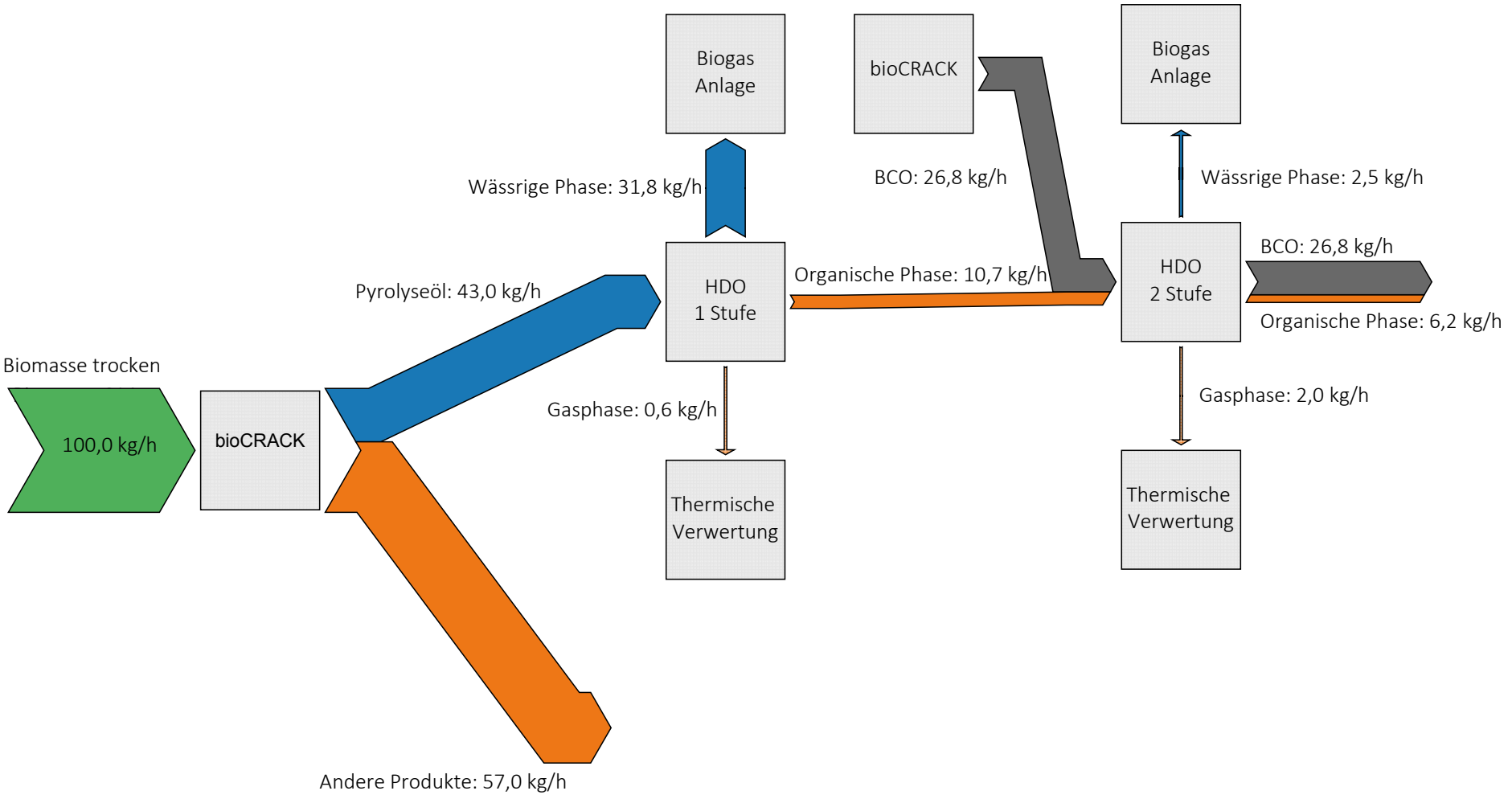


Abb. 12-2: Massenbilanz der bioCRACK-Anlage gekoppelt mit dem entwickelten zweistufigen Prozess.

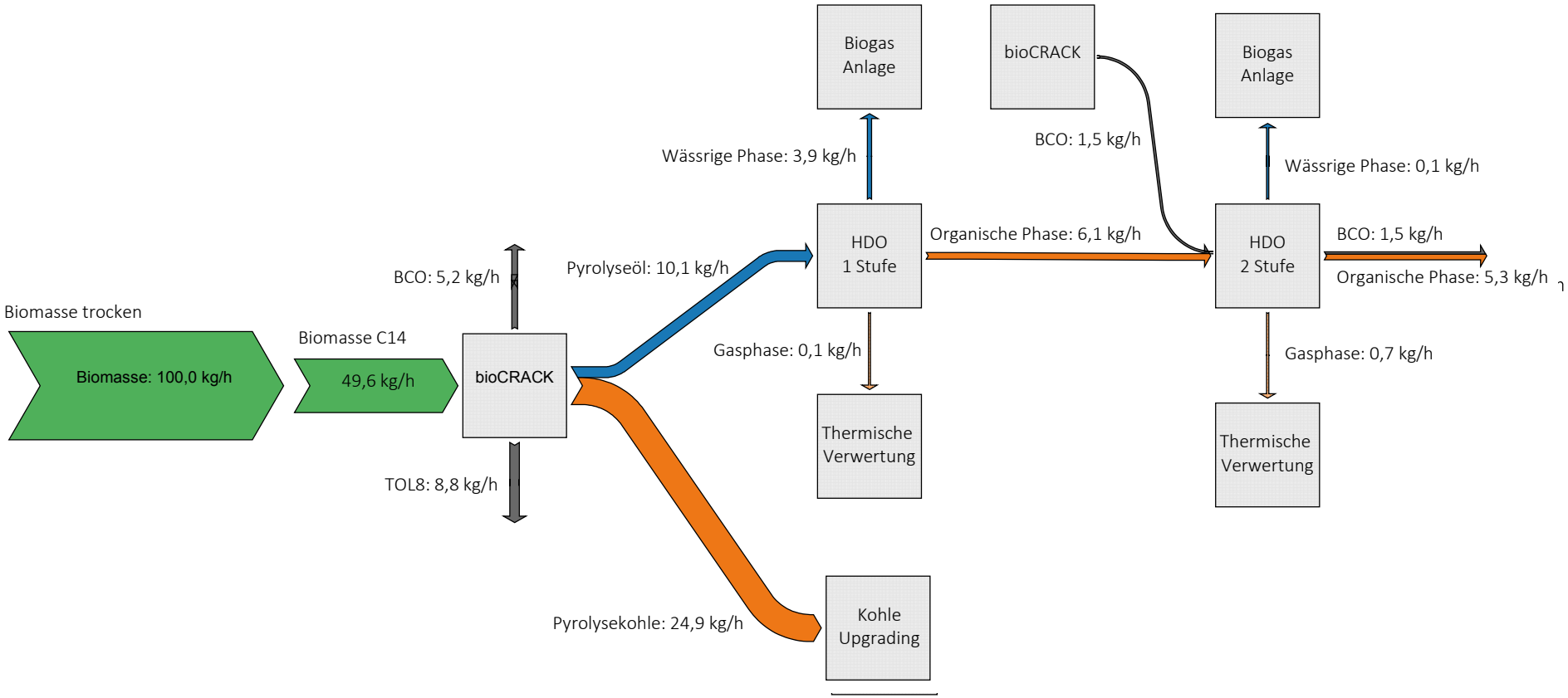


Abb. 12-3: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs der bioCRACK-Anlage (Bilanzfehler ca. 2%) gekoppelt mit dem entwickelten zweistufigen Prozess.

13 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der vorgelegten Arbeit war es, das bei der bioCRACK-Technologie der Firma BDI-BioEnergy International AG entstehende polare Pyrolyseöl in einen den fossilen Treibstoffen gleichwertigen Biotreibstoff umzuwandeln. Diese Erweiterung soll die Gesamteffizienz der bioCRACK-Technologie von Biotreibstoffen aus lignozellulosehaltiger Biomasse steigern.

Dieses Ziel und die damit einhergehenden Herausforderungen konnten nur durch gezielte reaktionstechnische Untersuchungen und umfassende instrumentelle analytische Begleitung gelöst werden.

Um die einzelnen *Prozessschritte entwickeln* bzw. festzulegen zu können, wurde zu Beginn eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt. Da die Weiterverarbeitung von Pyrolyseöl zum Zeitpunkt der Recherche in der Literatur nicht dokumentiert war, musste auf Publikationen, die sich mit der Weiterverarbeitung von Fast-Pyrolyseölen befassen, zurückgegriffen werden. Die fehlende Erfahrung, ob die beschriebenen Weiterverarbeitungsverfahren auch auf das Pyrolyseöl anwendbar sind, musste im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet werden.

Aufgrund des Projektziels, flüssige Biotreibstoffe herzustellen, und der Ergebnisse der Literaturrecherche wurden von den vier Grundoperationen der Verfahrenstechnik die zwei aussichtsreichsten untersucht:

- Thermische Grundoperationen:
  Entwässerung mit einem Rotationsdünnschichtverdampfer
- Chemische Grundoperationen:
  Hydrodeoxygenierung (HDO)

Um die festgelegten *Prozessschritte zu designen*, d.h. die optimalen Prozessparameter festzulegen, wurden experimentelle Parameterstudien durchgeführt.

Aufgrund des hohen Wassergehalts (ca. 50Gew%) und Säureanteils (ca. 10Gew%) ist die wirtschaftliche Wertigkeit des Pyrolyseöls gering. Daraus folgend sind die Transportkosten im Vergleich zum Energieinhalt hoch.

Diese nicht idealen Eigenschaften wurden mit Hilfe einer thermischen Grundoperation, der Destillation, verringert. Dafür wurde der institutseigene Rotationsdünnschichtverdampfer

RDV 650 der Firma FISCHER Technology in Betrieb genommen und modifiziert. Dieser ist aufgrund der relativ kurzen Verweilzeit, der hohen Wärmeübertragungsfläche, der guten Trennleistung und der Unempfindlichkeit gegenüber Feststoffbeladung für die Weiterverarbeitung von Pyrolyseölen geeignet. Durch die Parameterstudie mit dem Rotationsdünnschichtverdampfer konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Drücken und hoher Rührerdrehzahl Wasser und kurzkettige Kohlenwasserstoffe effizient in das Brüdenkondensat ausgetrieben werden können. Dadurch war es möglich, den Wassergehalt im Vergleich zum eingesetzten Pyroylseöl um 96Gew% zu senken. Darüber hinaus konnten 70% des Kohlenstoffs im entwässerten Pyrolyseöl wiedergefunden werden. In Tab. 13-1 sind die Zusammensetzungen des eingesetzten Pyrolyseöls und des entwässerten Pyrolyseöls (E-PO) dargestellt.

Tab. 13-1: Vergleich zwischen Pyrolyseöl und entwässertem Pyrolyseöl (E-PO).

	Pyrolyseöl I	E-PO
Wassergehalt [Gew%]	60,5	7,4
Heizwert [MJ/kg]	7,3	20,3
Säurezahl [mg_{KOH}/g_{Probe}]	79,5	108,1
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	420	560
	Elementare Zusammensetzung	
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	21,3	51,3
Wasserstoffgehalt [Gew%]	9,7	7,2
Sauerstoffgehalt [Gew%]	68,6	41,2
Stickstoffgehalt [Gew%]	>1	>1

Da es mit Destillation alleine nicht möglich war, einen Biotreibstoff von ausreichender Qualität zu erzeugen, wurden auch ein chemischer Verfahrensschritt, die HDO, in dieser Arbeit untersucht. Dafür musste der Versuchstand für die Hydrierung von Pyrolysekohle modifiziert und um einen Hochdruck- und Hochtemperatur–Batch-Reaktor erweitert werden. Darüber hinaus wurde, um die Versuche schneller durchführbar und kostengünstiger zu machen, ein Minireaktoren-Konzept entwickelt.

Zu allererst wurden HDO Versuche mit 3 für das Pyrolyseöl charakteristischen Modellkomponenten (Guajacol, Isoeugenol und Hydroxyaceton) durchgeführt. Durch die isolierte Untersuchung der einzelnen Komponenten konnten die Hydrodeoxygenierungseffizienz der verschie-

denen Katalysatoren und die Reaktionswege des Guajacols festgelegt werden. Des Weiteren wurde versucht, die Ergebnisse der Modellkomponentenversuche mit den HDO Versuchen von Pyrolyseöl zu verlinken. Dadurch wurden die Vorgänge bei der HDO von Pyrolyseöl verständlicher.

Aufbauend darauf wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht, ob die drei am häufigsten für die HDO von Fast-Pyrolyseölen verwendeten Katalysatoren (Pt/C, Ru/C, Pd/C) und der Katalysator Raney-Nickel auch für die HDO von entwässertem Pyrolyseöl eingesetzt werden können. Darüber hinaus wurde geklärt, inwieweit das entwässerte Pyrolyseöl in einen Biotreibstoff umgewandelt werden kann. Es wurden Versuche bei Temperaturen von 250-300°C und Drücken von 100-150bar durchgeführt. In Tab. 13-2 sind die Stoffdaten des entwässerten Pyrolyseöls (E-PO) und des hydrodeoxygenierten entwässerten Pyrolyseöls (EP_Pt_300_150) zusammengefasst.

Tab. 13-2: Vergleich zwischen entwässertem Pyrolyseöl (E-PO) und hydrodeoxygeniertem entwässertem Pyrolyseöl (EP_Pt_300_150).

	E-PO	EP_Pt_300_150
Wassergehalt [Gew%]	7,4	7,2
Heizwert [MJ/kg]	20,3	31,3
Säurezahl [mg_{KOH}/g_{Probe}]	108,1	60,5
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	560	700
	Elementare Zusammensetzung	
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	51,3	72,2
Wasserstoffgehalt [Gew%]	7,2	8,8
Sauerstoffgehalt [Gew%]	41,2	18,5
Stickstoffgehalt [Gew%]	>1	>1

Durch diese Versuchsreihe konnte einerseits gezeigt werden, dass die HDO von entwässertem Pyrolyseöl möglich ist, andererseits konnte dadurch eine ausreichende Biotreibstoffqualität noch nicht erreicht werden. Die unter HDO Bedingungen ablaufenden Repolymerisationsreaktionen im Pyrolyseöl konnten selbst durch den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren nicht verhindert werden.

Aufgrund dieser Erkenntnisse, wurden anschließend Versuche mit dem (nicht entwässerten) Pyrolyseöl durchgeführt. Aufgrund von Voruntersuchungen, dem geringen Preis (im Vergleich zu Edelmetallkatalysatoren) und der leichten Abtrennung von den Produktphasen wurden alle folgenden Versuche mit dem Katalysator Raney-Nickel durchgeführt.

Um den Einfluss der Rührerdrehzahl und der Katalysatormenge zu quantifizieren, wurde die sogenannte Basis-Studie durchgeführt. Diese Studie ergab, dass, um eine organische Phase mit „guter" Qualität zu erzeugen, eine Rührerdrehzahl von 500U/min und eine Katalysatormenge von 5Gew% - bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl - ausreicht. Eine Steigerung beider Parameter führte nur zu unwesentlichen Verbesserungen.

In der darauf aufbauenden Kinetik-Studie wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, des Reaktionsdruckes und der Reaktionszeit auf die Produktqualität untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass bereits in der Aufheizphase Hydrodeoxygenierungsreaktionen ablaufen. Die Ausbildung einer organischen Phase erfolgt erst zwischen 140 bis 225°C. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Qualität dieser mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit zunimmt. Die Qualität eines Biotreibstoffes konnte aber in diesen Versuchen nicht erreicht werden. In Tab. 13-3 sind Stoffdaten der Produktphasen nach einer HDO bei 250-350°C und 100-200bar mit dem eingesetzten Pyrolyseöl (Feed) verglichen.

Tab. 13-3: Vergleich zwischen der organischen Phase des Versuches KS_150_151, KS_350_153 und des Feed

	Feed	KS_250_151	KS_350_153
Wassergehalt [Gew%]	49,6	12,0	6,7
Heizwert [MJ/kg]	9,2	25,2	30,5
Säurezahl [mg_{KOH}/g_{Probe}]	82,2	78,4	67,2
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	420	580	480
Dichte [kg/m^3]	1,09	1,08	1,05
Viskosität [mPa s]	3,9	141,8	34,6
	Elementare Zusammensetzung		
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	25,6	59,2	69,1
Wasserstoffgehalt [Gew%]	9,2	8,7	9,2
Sauerstoffgehalt [Gew%]	64,9	31,7	21,2
Stickstoffgehalt [Gew%]	>1	>1	>1

Die Daten der Kinetik-Studie bildeten die Grundlage für die *Modellierung des Prozessschrittes* und die Entwicklung eines reaktionstechnischen Kinetikmodells.

Aufbauend auf diese Ergebnisse und Erkenntnisse wurde in der sogenannten Stufen-Studie ein zweistufiger Prozess (siehe Abb. 11-3) entwickelt, welcher die Umsetzung des Pyrolyseöls in eine treibstoffähnliche Phase ermöglicht. In der ersten Stufe wird das Pyrolyseöl bei einer Temperatur von 250°C und 85bar stabilisiert. Nachfolgend wird es in der zweiten Stufe bei höheren Temperaturen (400°C) und Drücken (100bar) zu einer treibstoffähnlichen Phase umgesetzt. Um die Repolymerisationsreaktionen zu verhindern, wird in dieser das ebenfalls weiterzuverarbeitende unpolare Pyrolyseöl (siehe Kapitel 2.2.1) als Carrier-Medium eingesetzt.

Durch diesen Prozess kann eine organische Phase erzeugt werden, die unter 2Gew% Sauerstoff enthält und ein ähnliches Siedeverhalten wie konventioneller Diesel aufweist. In Tab. 13-4 sind die Stoffdaten der Produktphasen nach dem zweistufigen Prozess mit dem Carrier-Medium und dem eingesetzten Pyrolyseöl verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass trotz der Erhöhung des biogenen Anteils um das 3-fache, die produzierte organische Phase eine „bessere“ Qualität als das Carrier-Medium aufweist.

Tab. 13-4: Vergleich zwischen der organischen Phase des Versuches SP_2_2,5, des Carrier-Mediums und des Feed.

	Feed	Carrier-Medium	SP_2_2,5
Wassergehalt [Gew%]	49,6	0,1	0,2
Heizwert [MJ/kg]	9,2	40,1	41,2
Säurezahl [mg_{KOH}/g_{Probe}]	82,2	-	-
Mittleres Molekulargewicht [g/mol]	420	370	360
Dichte [kg/m^3]	1,09	0,88	0,87
Viskosität [mPa s]	3,9	8,0	4,5
^{14}C-Gehalt [Gew%]	100	9,8	28,0
	Elementare Zusammensetzung		
Kohlenstoffgehalt [Gew%]	25,6	83,6	85,5
Wasserstoffgehalt [Gew%]	9,2	11,8	12,1
Sauerstoffgehalt [Gew%]	64,9	4,2	1,9
Stickstoffgehalt [Gew%]	>1	>1	>1

In Abb. 13-1 ist eine Bilanz des biogenen Kohlenstoffs der bioCRACK-Anlage, gekoppelt mit dem in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess, dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass durch den in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess das Ziel, die Gesamteffizienz der bioCRACK-Technologie zu erhöhen, erreicht wird.

Der entwickelte Prozess ermöglicht die Umsetzung des polaren, wasser- und säurereichen Pyrolyseöls der bioCRACK-Technologie in eine biotreibstoffähnliche Phase.

Durch diese Arbeit wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die großtechnische Realisierung von BtL-Prozessen geschaffen.

Den entwickelten zweistufigen Prozess in einen kontinuierlichen Rohrreaktor zu übertragen stellt die Herausforderung an die Zukunft dar.

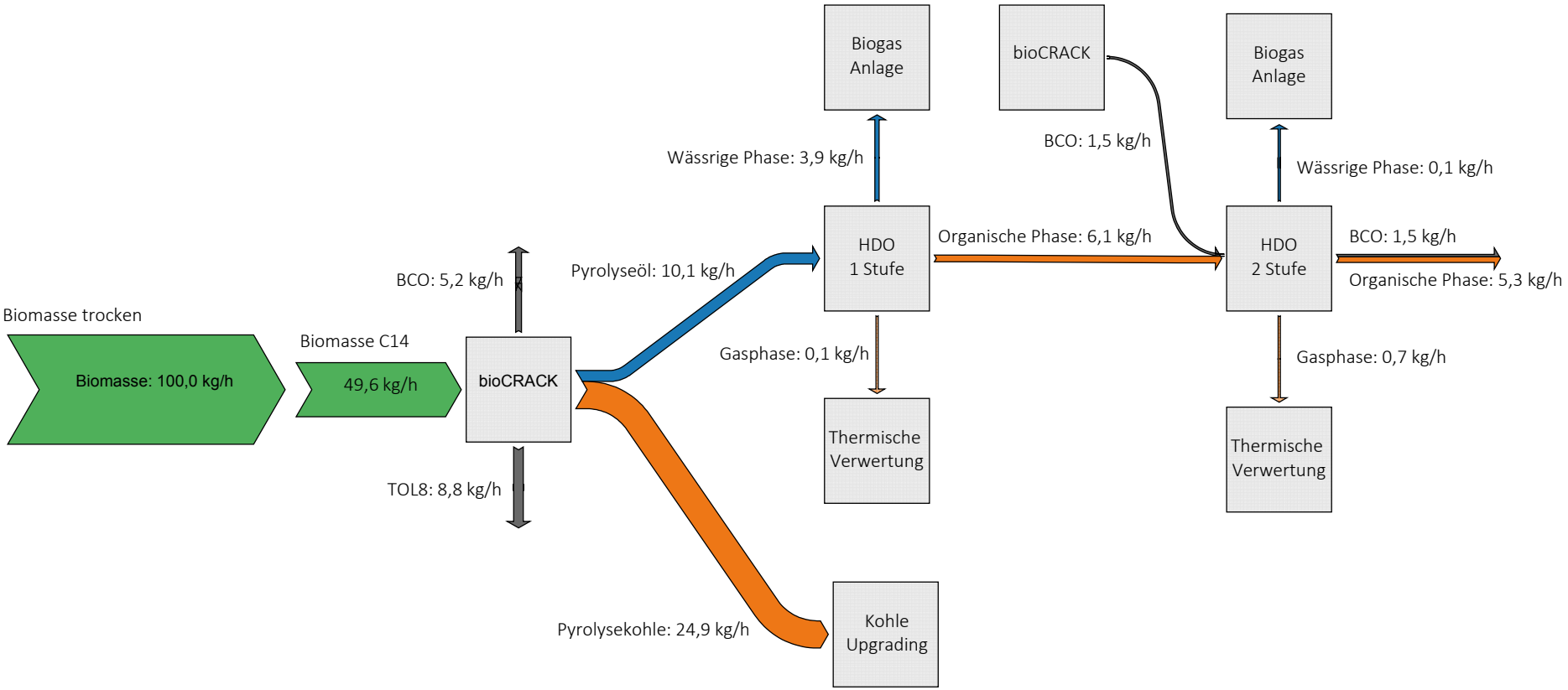


Abb. 13-1: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs der bioCRACK-Anlage (Bilanzfehler ca. 2%) gekoppelt mit dem in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess.

Literaturverzeichnis

[1] G. Wang, W. Li, H. Chen, and B. Li, "The Direct Liquefaction of Sawdust in Tetralin," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 13, pp. 1221–1231, 2007.

[2] Z. He and X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading," *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28–52, Jan. 2012.

[3] J.-P. Lange, "Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, pp. 39–48, 2007.

[4] M. Balat, "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 2, pp. 858–875, Feb. 2011.

[5] OPEC, "World Oil Outlook 2012," 2012.

[6] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2013," Iea, Nov. 2013.

[7] Enerdata, "Global Energy & CO2 Data," 2012.

[8] P. Capors, L. Mantzos, N. Tasios, A. De Vita, and N. Kouvaritakis, "EU Energy Trends 2030," 2010.

[9] E. Commission, "Europe's Energy Position. Present & Future," *Mark. Obs. Energy. Rep.*, 2008.

[10] OPEC, "The Oil Industry." [Online]. Available: http://www.opec.org/opec_web/en/press_room/179.htm. [Accessed: 28-Dec-2011].

[11] OPEC, "World Oil Outlook 2008," 2008.

[12] ASPO Deutschland, "Peak Oil ?" [Online]. Available: http://aspo-deutschland.blogspot.de/p/peak-oil.html. [Accessed: 11-Dec-2013].

[13] N. Schmitz, J. Henke, and G. Klepper, *Biokraftstoffe: eine vergleichende Analyse*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2009.

[14] T. Bull, "Biomass in the Energy Picture," *Science (80-.).*, vol. 285, no. 5431, p. 1209, 1999.

[15] N. Schwaiger, “Reaktionstechnische Analyse für die Optimierung der Flüssigphasenpyrolyse,” Technische Universität Graz, 2011.

[16] H. H. Nimz, U. Schmitt, E. Schwab, O. Wittmann, and F. Wolf, “Wood,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2000, pp. 454–503.

[17] L. Plass and S. Reimelt, “Status und Zukunft der Biotreibstoffe,” *Chemie Ing. Tech.*, vol. 79, no. 5, pp. 561–568, May 2007.

[18] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 1–19, Nov. 2011.

[19] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, A. Brandt, and R. Miller, “Global oil depletion: A review of the evidence,” *Energy Policy*, vol. 38, no. 9, pp. 5290–5295, Sep. 2010.

[20] L. Bernstein, P. Bosch, O. Canziani, Z. Chen, R. Christ, O. Davidson, W. Hare, S. Huq, D. Karoly, V. Kattsov, Z. Kundzewicz, J. Liu, U. Lohmann, M. Manning, T. Matsuno, B. Menne, B. Metz, M. Mirza, N. Nicholls, L. Nurse, R. Pachauri, J. Palutikof, M. Parry, D. Qin, N. Ravindranath, A. Reisinger, J. Ren, K. Riahi, C. Rosenzweig, M. Rusticucci, S. Schneider, Y. Sokona, S. Solomon, P. Stott, R. Stouffer, T. Sugiyama, R. Swart, D. Tirpak, C. Vogel, and G. Yohe, “IPCC: Climate Change 2007: Synthesis Report,” *Assessment*, vol. 21, no. September, 2007.

[21] EU, *Richtlinie zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen*, vol. 2008, no. April. 2009, pp. 16–62.

[22] A. Demirbas, “Competitive liquid biofuels from biomass,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 1, pp. 17–28, Jan. 2011.

[23] G. W. Huber and B. E. Dale, “Grasoline an der Zapfsäule,” *Spektrum der Wiss.*, vol. 9, pp. 88–94, 2009.

[24] N. Schmitz, “Technikfolgenabschätzung- Theorie und Praxis, Bioethanol als Kraftstoff – Stand und Perspektiven,” *1*, pp. 6–26, 2006.

[25] M. Tredici and G. Zittelli, “Efficiency of sunlight utilization: tubular versus flat photobioreactors,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 57, no. 2, pp. 187–197, Jan. 1998.

[26] A. Richmond, “Microalgal biotechnology at the turn of the millennium: a personal view,” *J. Appl. Phycol.*, vol. 12, no. 3–5, pp. 441–451, 2000.

[27] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), “Biomass to Liquid – BtL Realisierungsstudie,” p. 18, 2006.

[28] BioEnergy International AG, “Mit BioCrack erschließt BDI neue Wertstoffe aus Nebenprodukten der Erdölindustrie,” 2012. [Online]. Available: http://www.bdi-bioenergy.com/de-pressroom-7-info-46.html. [Accessed: 12-Jun-2012].

[29] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schröttner, and M. Siebenhofer, “Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood,” *Bioenergy Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 294–302, 2011.

[30] N. Schwaiger, V. Witek, R. Feiner, H. Pucher, K. Zahel, A. Pieber, P. Pucher, E. Ahn, B. Chernev, H. Schroettner, P. Wilhelm, and M. Siebenhofer, “Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 90–94, Nov. 2012.

[31] V. Mertlitz, “Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte,” Technische Universität Graz, 2010.

[32] F. de Miguel Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. a. Kersten, N. W. J. Way, C. J. Schaverien, and K. J. A. Hogendoorn, “Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 57–66, Apr. 2010.

[33] M. Balat, M. Balat, E. Kırtay, and H. Balat, “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 12, pp. 3147–3157, Dec. 2009.

[34] E. Ignatowitz, *Chemietechnik*, 9th ed. 2009.

[35] J. Zhang, H. Toghiani, and D. Mohan, “Product analysis and thermodynamic simulations from the pyrolysis of several biomass feedstocks,” *Energy & Fuels*, no. 11, pp. 2373–2385, 2007.

[36] A. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, “An overview of fast pyrolysis of biomass,” *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, 1999.

[37] J. Lédé, F. Broust, F. Ndiaye, and M. Ferrer, “Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1800–1810, 2007.

[38] R. Fahmi, A. Bridgwater, and I. Donnison, “The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability,” *Fuel*, vol. 87, no. 7, pp. 1230–1240, 2008.

[39] D. A. Bulushev and J. R. H. Ross, “Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review,” *Catal. Today*, vol. 171, no. 1, pp. 1–13, Aug. 2011.

[40] T. Bridgwater, “Biomass for energy,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 1768, pp. 1755–1768, 2006.

[41] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.

[42] R. Feiner, “Hydrierende Verflüssigung biogener Einsatzstoffe,” Technische Universität Graz, 2013.

[43] R. Feiner, N. Schwaiger, H. Pucher, L. Ellmaier, P. Pucher, and M. Siebenhofer, “Liquefaction of Pyrolysis derived Biochar: A new step towards biofuel from renewable resource,” *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 17898–17903, 2013.

[44] J. Wildschut, F. H. Mahfud, R. H. Venderbosch, and H. J. Heeres, “Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 23, pp. 10324–10334, Dec. 2009.

[45] F. Behrendt, Y. Neubauer, and K. Schulz-Tönnies, “Direktverflüssigung von Biomasse–Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen,” *Stud. der Tech. Univ. Berlin*, 2006.

[46] J. Hicks, “Advances in C–O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 2280–2287, 2011.

[47] S. Czernik and A. Bridgwater, “Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil,” *Energy & Fuels*, no. 12, pp. 590–598, 2004.

[48] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, and Y. Xu, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 1, pp. 87–92, Jan. 2007.

[49] M. Balat, “An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils,” *Energy Sources, Part A*, vol. 33, pp. 674–689, 2011.

[50] D. C. Elliott, T. R. Hart, G. G. Neuenschwander, L. J. Rotness, and Zach, “Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products,” … *Sustain. energy*, vol. 28, no. 3, pp. 441–449, 2009.

[51] A. Oasmaa, D. C. Elliott, and J. Korhonen, “Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6548–6554, Dec. 2010.

[52] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,” *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006.

[53] G. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 4044–4098, 2006.

[54] W. Mu, H. Ben, A. Ragauskas, and Y. Deng, “Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review,” *BioEnergy Res.*, vol. 6, pp. 1138–1204, 2013.

[55] C. Zhao and J. A. Lercher, “Upgrading pyrolysis oil over Ni/HZSM-5 by cascade reactions.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 51, no. 24, pp. 5935–5940, Jun. 2012.

[56] D. Chiaramonti, A. Oasmaa, and Y. Solantausta, “Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 6, pp. 1056–1086, Aug. 2007.

[57] F. M. Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, C. Geantet, G. Toussaint, N. W. J. Way, C. J. Schaverien, and K. J. A. and Hogendoorn, “Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil fractions: process understanding and quality assessment through co-processing in refinery units,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 985–997, 2011.

[58] I. Graca, J. M. Lopes, H. S. Cerqueira, and M. F. Ribeiro, “Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 275–287, 2013.

[59] G. W. Huber and A. Corma, “Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass.,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 38, pp. 7184–7201, Jan. 2007.

[60] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, and R. Ruan, “A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis.,” *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 470–477, Nov. 2012.

[61] J. Diebold and S. Czernik, “Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage,” *Energy & Fuels*, no. 10, pp. 1081–1091, 1997.

[62] M. Ikura, S. Mirmiran, H. Sawatzky, and M. Stanciulescu, “Pyrolysis liquid-in-diesel oil microemulsions,” 1998.

[63] D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, a. V. Bridgwater, H. P. Grimm, I. Soldaini, a. Webster, and P. Baglioni, “Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1 : emulsion production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, no. 1, pp. 85–99, Jul. 2003.

[64] J. Redliner-Pohn, “Aufbereitung von Pyrolyseöl mittels Dünnschichtverdampfer,” Technische Universität Graz, 2013.

[65] A. K. Prettner, “Behandlung TOC-belasteter Abwässer durch Hydrophobierung,” Technische Universität Graz, 2011.

[66] B. Kaiser and M. Kranz, “Dünnschichtverdampfer in der thermischen Trenntechnik,” *Vak. Forsch. und Prax.*, no. 2, pp. 71–77, 1999.

[67] H. Fuhrmann, “Teil 1 Wärmeübertrager,” in *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden*, 1987.

[68] S. Pawar, A. Mujumdar, and B. Thorat, “CFD analysis of flow pattern in the agitated thin film evaporator,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, pp. 757–765, 2012.

[69] S. Zeboudj, N. Belhaneche-Bensemra, R. Belabbes, and P. Bourseau, “Modelling of flow in a wiped film evaporator,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 4, pp. 1293–1299, Feb. 2006.

[70] T. Dickerson and J. Soria, “Catalytic Fast Pyrolysis: A Review,” *Energies*, vol. 6, no. 1, pp. 514–538, Jan. 2013.

[71] A. Bridgwater, “Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass,” *Catal. today*, vol. 5861, no. 95, 1996.

[72] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, and K. McDonnell, “A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 8, pp. 4171–4186, Oct. 2011.

[73] A. Streitwieser, C. H. Heathcook, and E. M. Kosower, “Alkohole und Ether,” in *Organische Chemie*, 1994, p. 1374.

[74] A. Bridgwater, “Catalysis in thermal biomass conversion,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 116, pp. 5–47, 1994.

[75] R. H. Venderbosch, A. R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, and H. J. Heeres, “Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 5, pp. 674–686, May 2010.

[76] F. D. M. Mercader, “Competition between hydrotreating and polymerization reactions during pyrolysis oil hydrodeoxygenation,” *AIChE J.*, vol. 57, pp. 3160–3170, 2011.

[77] D. C. Elliott, “Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils,” *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1792–1815, May 2007.

[78] A. H. Zacher, M. V. Olarte, D. M. Santosa, D. C. Elliott, and S. B. Jones, “A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, p. 491, 2014.

[79] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B. C. Gates, and M. R. Rahimpour, “Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, p. 103, 2014.

[80] E. Furimsky, “Hydroprocessing challenges in biofuels production,” *Catal. Today*, vol. 217, pp. 13–56, Nov. 2013.

[81] D. Elliott and E. Baker, “Upgrading biomass liquefaction products through hydrodeoxygenation,” 1984.

[82] Y. Sheu, R. Anthony, and E. Soltes, “Kinetic studies of upgrading pine pyrolytic oil by hydrotreatment,” *Fuel Process. Technol.*, 1988.

[83] J. Gagnon and S. Kaliaguine, “Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from wood,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 1986, pp. 1783–1788, 1988.

[84] A. Oasmaa and D. Boocock, “The catalytic hydrotreatment of peat pyrolysate oils,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 70, pp. 294–300, 1992.

[85] W. Baldauf, U. Balfanz, and M. Rupp, “Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 7, pp. 237–244, 1994.

[86] D. Elliott and G. Neuenschwander, “Liquid fuels by low-severity hydrotreating of biocrude,” *Dev. Therochemical Convers.*, vol. 1, pp. 611–621, 1996.

[87] S.-P. Zhang, Y.-J. Yan, Z. Ren, and T. Li, “Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass,” *Energy sources*, vol. 25, pp. 57–65, 2003.

[88] J. Wildschut, M. Iqbal, F. H. Mahfud, I. M. Cabrera, R. H. Venderbosch, and H. J. Heeres, “Insights in the hydrotreatment of fast pyrolysis oil using a ruthenium on carbon catalyst,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 962–970, 2010.

[89] J. Wildschut, I. Melián-Cabrera, and H. J. Heeres, “Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 298–306, Aug. 2010.

[90] F. M. Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, R. H. Venderbosch, and J. A. Hogendoorn, “Pyrolysis oil upgrading by high pressure thermal treatment,” *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 2829–2837, Oct. 2010.

[91] A. Oasmaa, E. Kuoppala, A. Ardiyanti, R. H. Venderbosch, and H. J. Heeres, “Characterization of Hydrotreated Fast Pyrolysis Liquids,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 9, pp. 5264–5272, Sep. 2010.

[92] A. R. Ardiyanti, A. Gutierrez, M. L. Honkela, A. O. I. Krause, and H. J. Heeres, “Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 407, no. 1–2, pp. 56–66, Nov. 2011.

[93] R. J. French, J. Stunkel, and R. M. Baldwin, “Mild Hydrotreating of Bio-Oil: Effect of Reaction Severity and Fate of Oxygenated Species,” *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3266–3274, Jul. 2011.

[94] X. Wang and R. Rinaldi, “Exploiting H-transfer reactions with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 8244, 2012.

[95] K. C. Kwon, H. May, T. Marolla, B. Nichols, and M. Mashburn, “Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels,” vol. 36, pp. 907–915, 2011.

[96] J. Wildschut and H. Heeres, “Experimental studies on the upgrading of fast pyrolysis oil to liquid transportation fuels,” *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div Fuel chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 349–350, 2008.

[97] R. Venderbosch and W. Prins, “Fast pyrolysis technology development,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, no. 1, pp. 178–208, 2010.

[98] K.-D. Henkel, “Reactor Types and Their Industrial Applications,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, pp. 293–326.

[99] F. M. Mercader, *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*. Enschede, The Netherlands, 2010.

[100] J. Zakzeski, P. C. a Bruijnincx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, “The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals.,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3552–99, Jun. 2010.

[101] M. Balat, M. Balat, E. Kırtay, and H. Balat, “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 12, pp. 3158–3168, Dec. 2009.

[102] P. Williams and P. Horne, “Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 7, no. 1–6, pp. 223–236, 1994.

[103] J. D. Adjaye and N. N. Bakhshi, “Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 161–183, Dec. 1995.

[104] S. Katikaneni, J. Adjaye, and N. Bakhshi, “Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils,” *Energy & fuels*, no. 7, pp. 1065–1078, 1995.

[105] J. Huang, W. Long, P. K. Agrawal, and C. W. Jones, “Effects of Acidity on the Conversion of the Model Bio-oil Ketone Cyclopentanone on H−Y Zeolites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 38, pp. 16702–16710, Sep. 2009.

[106] X. Guo, Y. Zheng, B. Zhang, and J. Chen, “Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 10, pp. 1469–1473, Oct. 2009.

[107] G. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 2, 2006.

[108] FISCHER Technology GmbH, *RDV 650 - Betriebanleitung*. Meckenheim bei Bonn (Deutschland), 1990.

[109] Büchi AG, "Büchi 'midiclave.'"

[110] Büchi AG, "Büchi 'limbo.'"

[111] J. Drack, "Katalytische Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2013.

[112] T. Glatz, "Aufbereitung von Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse in Minireaktoren," Technische Universität Graz, 2013.

[113] K. Schöffski, "Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration," *Chemie unserer Zeit*, vol. 34, no. 3, pp. 170–175, Jun. 2000.

[114] M. Gey, "Chromatographie," in *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*, vol. : 2008; Ka, Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 470.

[115] U. Ulm, "Abteilung Analytische Chemie und Bioanalytische Chemie Praktikum Analytische Chemie „Quantitative Analyse"," no. I, 2000, pp. 1–40.

[116] J. S. Fritz and G. H. Schenk, *Quantitative analytische Chemie*, vol. 332, no. 1. Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn, 1990, p. 815.

[117] A. Berger, *Arbeitsbuch für analytische Chemie und das analytisch-chemische Laboratorium Band 3 - instrumentelle Methoden*. Wien: Eigenverlag, 1991.

[118] R. Matissek and G. Steiner, *Lebensmittelanalytik: Grundzüge, Methoden, Anwendungen*, 3. ed. Springer, 2005, p. 408.

[119] H. Leopold and H. Stabinger, "Density measuring instrument," *US Pat. 4,838,084*, 1989.

[120] A. Furtado, E. Batista, I. Spohr, and E. Filipe, "Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and uncertainties," *14eme Congrès Int. Métrologie*, p. 3, 2009.

[121] Anton Paar GmbH, "SVM 3000 Stabinger Viskosimeter," 2014.

[122] M. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen*, 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2008, p. 470.

[123] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*. Wiley-VCH, 2002, p. 258.

[124] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Springer Verlag, 2011, p. 802.

[125] T. Schmid, "Gaschromatographie (GC)," in *Analytische Chemie*, 2013, p. 135.

[126] W. Heitz, H. Ullner, and H. Hoecker, “Gel chromatography. I. Separation of oligomers,” *Makromol. Chemie*, vol. 98, pp. 42–57, 1966.

[127] P. Simon, “Gelpermeationschromatographie (GPC) in der Polymeranalytik: Eine kurze Einführung,” *Anal. News*, pp. 1–5, 2013.

[128] L. Steiner, “Aging and Storage Stability of Pyrolysis Oils,” Technische Universität Graz, 2013.

[129] G. Rabenstein, “Ethanolreformierung zur Wasserstoffproduktion für Brennstoffzellen,” Technische Universität Graz, 2010.

[130] S. Zhang, Y. Yan, T. Li, and Z. Ren, “Lumping Kinetic Model for Hydrotreating of Bio-oil from the Fast Pyrolysis of Biomass,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 31, no. 8, pp. 639–645, Mar. 2009.

[131] C. Botchwey, A. Dalai, and J. Adjaye, “Kinetics of Bitumen- Derived Gas Oil Upgrading Using a Commercial NiMo/Al2O3 Catalyst,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 82, pp. 478–487, 2004.

[132] D. Elliott and T. Hart, “Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 631–637, Feb. 2008.

[133] F. H. Mahfud, F. Ghijsen, and H. J. Heeres, “Hydrogenation of fast pyrolyis oil and model compounds in a two-phase aqueous organic system using homogeneous ruthenium catalysts,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 264, no. 1–2, pp. 227–236, Mar. 2007.

[134] M. J. Tandl, “Hydrodeoxygenierung von Guajacol als Modellkomponente eines Biomasse-Pyrolyseöls,” Technische Universität Graz, 2013.

[135] H. Wang, J. Male, and Y. Wang, “Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 5, pp. 1047–1070, May 2013.

[136] D. W. Krevelen, “Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal,” *Fuel*, vol. 29, pp. 269–284, 1950.

[137] S. Kersten, “Options for catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels,” *Catal. Renewables*, pp. 119–145, 2007.

[138] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, L. Ellmaier, P. Pucher, and M. Siebenhofer, “Catalytic hydrodeoxygenation of dehydrated liquid phase pyrolysis oil,” *Int. J. Energy Res.*, 2014.

[139] *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, 14th ed. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1981.

[140] E. Laurent and B. Delmon, “Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMo/γ^{3}-Al2O3 catalyst during hydrodeoxygenation,” *J. Catal.*, vol. 146, no. 1, pp. 281–291, 1994.

[141] Z. P. G. Masende, B. F. M. Kuster, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, J. H. Y. Katima, and J. C. Schouten, “Kinetics of malonic acid degradation in aqueous phase over Pt/graphite catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, no. 3, pp. 189–199, Mar. 2005.

[142] I. Kubičková, M. Snåre, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, and M. Dmitry Yu., “Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils,” *Catal. Today*, vol. 106, no. 1–4, pp. 197–200, Oct. 2005.

[143] Austrian Standards Institute, “Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren,” 2010.

[144] S. Krainer, “Analyse des katalytisch-hydrodeoxygenierten Pyrolyseöls,” Technische Universität Graz, 2013.

[145] A. Rollett, “Vergleich von Katalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl,” Technische Universität Graz, 2013.

[146] H. Kindermann, “Labortechnische Analyse von Pyrolyseölen sowie eine Untersuchung des Alterungsverhaltens,” Technische Universität Graz, 2014.

[147] R. Pichler, “HDO von Pyrolyseöl: Katalysator Studie und Untersuchung der Hydrodynamik,” Technische Universität Graz, 2014.

[148] ANSYS Inc., “ANSYS FLUENT theory guide,” vol. Release 14, 2011.

[149] ANSYS Inc., “ANSYS FLUENT User’s Guide,” vol. Release 14, 2011.

[150] A. Rollett, “Analyse des Alterungsverhalten sowie experimentelle und simulierte Bestimmung des Siedeverhalten von hydrodeoxygeniertem Pyrolyseöl,” Technische Universität Graz, 2014.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Weltenergiebedarf in Mtoe (2035 und *2012*) und Beitrag zum globalen Wachstum bis 2035 [6], [7]. 2

Abb. 1-2: Entwicklung des Energieverbrauchs in Europa nach Energieträgern [17]. 4

Abb. 1-3: bioCRACK-Pilotanlage in der Raffinerie der OMV AG in Wien Schwechat. 9

Abb. 1-4: 4 Grundoperationen der Verfahrenstechnik (Untersuchungen durchgeführt/*Untersuchungen nicht durchgeführt*). 12

Abb. 2-1: Thermochemische Prozesse um aus Biomasse Energie zu gewinnen [33]. 18

Abb. 2-2: Schematische Darstellung der Flüssigphasenpyrolyse. 22

Abb. 2-3: bioCRACK Massenbilanz bei 350°C mit Fokus auf das Flüssigphasenpyrolyseöl. 24

Abb. 2-4: bioCRACK Bilanz des organischen Kohlenstoffes (^{14}C) bei 350°C. 24

Abb. 2-5: Struktureller Aufbau von Holz [45]. 25

Abb. 2-6: Anwendungsbereiche von Pyrolyseprodukten nach Bridgwater [41]. 28

Abb. 2-7: Thermische Trennung mit einem Rotationsdünnschichtverdampfers. 33

Abb. 2-8: Aufbau eines Dünnschichtverdampfers [66]. 34

Abb. 2-9: A: Strömungsbild des Flüssigkeitsfilms (Rotor links drehend, linke Abbildung) [67]. B: Horizontalschnitt durch einen Rotationsdünnschichtverdampfer (Rotor rechts drehend, rechte Abbildung) [68]. 36

Abb. 2-10: Beispielreaktionen für die katalytische HDO von Pyrolyseöl [18], [44], [73]. 40

Abb. 2-11: Reaktionsschema für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseölen [75]. 42

Abb. 2-12: Mögliche Katalysatoren für die Biotreibstoffherstellung [46]. 49

Abb. 2-13: Bereich der Prozessbedingungen für eine mehrstufige HDO von Pyrolyseölen. Der Prozessschritt 1 und 2 sind unter H_2-Atmosphäre [46]. 50

Abb. 2-14: Verschiedene Darstellungsarten von Lignin wie es in der lignozellulosehaltigen Biomasse vorliegen kann (a) angepasst von Zakzeski et al., [100] (b) in der monomeren Form und (c) als Modellverbindungen für Pyrolyseöle aus lignozellulosehaltiger Biomasse [46]..... 54

Abb. 2-15: Methoden für die Weiterverarbeitung von Pyrolyseölen mittels katalytischen Cracken [41]. 58

Abb. 3-1: Aufbau des Rotationsdünnschichtverdampfer RDV 650 von FISCHER Technology. Das linke Bild zeigt den Versuchsaufbau im Technikum des ICVT, und rechts ist der Aufbau schematisch dargestellt [108]. 67

Abb. 3-2: A: RDV 650 vor der Einhausung (linke Abbildung). B: RDV 650 nach der Einhausung (rechte Abbildung). 70

Abb. 3-3: A.: Messstelle der Kopftemperatur (linke Abbildung). B.: Messstelle der Vorlauftemperatur des Heizmediums (rechte Abbildung)..... 71

Abb. 3-4: Fotos vom Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „midiclave“ (Reaktor I). 75

Abb. 3-5: Fotos vom Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor „limbo“ (Reaktor II). .. 76

Abb. 3-6: Technische Zeichnung des Reaktors „limbo“ (Reaktor II) [110]. 77

Abb. 3-7: Schematische Darstellung des Reaktors mit allen Ein- und Aufbauten [111]. 79

Abb. 3-8: Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema [112]. 80

Abb. 3-9: Foto des gesamten Versuchsstandes..... 81

Abb. 3-10: Minireaktor-Konzept. 83

Abb. 3-11: Aufbau eines Minireaktors. 84

Abb. 3-12: Zusammengebauter Minireaktor. 84

Abb. 3-13: Explosionsdarstellung eines Minireaktors. 85

Abb. 4-1: Prinzip eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) [114]. 90

Abb. 4-2: Prinzip eines Flammenionisationsdetektors (FID) [114]. 91

Abb. 4-3: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [120]. 94

Abb. 4-4: Aufbau des Stabinger Viskosimeters [121]. 95

Abb. 4-5: Schematischer Aufbau eines GC-MS [122]. 96

Abb. 4-6: Prinzip der massenspektrometrischen Detektion [122]. 98

Abb. 4-7: Prinzip der Trennung mit einem GPC [122]. 102

Abb. 5-1: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells. 108

Abb. 5-2: Schematische Darstellung der reaktionstechnischen Regime. 109

Abb. 5-3: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells für Regime I. 110

Abb. 6-1: Zusammensetzung von Pyrolyseöl III. 115

Abb. 6-2: ATR-IR Spektrum von Pyrolyseöl III. 117

Abb. 6-3: Overlay der ATR-IR Spektren von Wasser (blau), Pyrolyseöl III (schwarz) und Holz (rot). 118

Abb. 6-4: GC-MS Chromatogramm von Pyrolyseöl. 120

Abb. 6-5: Strukturformel der verwendeten Modellkomponenten. 122

Abb. 7-1: Massenerhalt (ME). 128

Abb. 7-2: Wassergehalt des Bodenproduktes und des Feed. 130

Abb. 7-3: A: RDW in Abhängigkeit der Feedrate. Rührerdrehzahl: 100U/min B: RDW in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl. 130

Abb. 7-4: Wasserabscheide- (WAG) und Wasserrückhaltegrad (WRG). 132

Abb. 7-5: Säurezahl (SZ) des Bodenproduktes und des Feed. 133

Abb. 7-6: Säureabscheidegrad (SAG) und Säurerückhaltegrad (SRG). 135

Abb. 7-7: Kohlenstofferhalt (KE) und Kohlenstoffverlust (KV). 137

Abb. 7-8: ATR-IR Spektrum des Pyrolyseöls und des entwässerten Pyrolyseöls. 138

Abb. 9-1: Graphischer Überblick über die Versuche mit Modellkomponenten im Minireaktor. 148

Abb. 9-2: Temperaturverlauf bei den Modellkomponentenversuchen im Minireaktor. 150

Abb. 9-3: Produkte der Minireaktorversuche mit Guajacol. 152

Abb. 9-4: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Guajacol. 154

Abb. 9-5: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Guajacol. 156

Abb. 9-6: Produkte der Minireaktorversuche mit Isoeugenol. 157

Abb. 9-7: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Isoeugenol. 159

Abb. 9-8: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Isoeugenol. 161

Abb. 9-9: Produkte der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton. 162

Abb. 9-10: Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton. 164

Abb. 9-11: Qualitativ-graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der Minireaktorversuche mit Hydroxyaceton. 166

Abb. 9-12: Ergebnisse des G_Ru_05_200. 168

Abb. 9-13: Ergebnisse des G_Ni_05_200.....170

Abb. 9-14: Ergebnisse des G_Ni_20_200.....170

Abb. 9-15: Ergebnisse des G_Ni_10_200.....171

Abb. 9-16: Ergebnisse des G_Ni_10_200_nst. 171

Abb. 9-17: Abnahme von Guajacol über der Zeit für die „midiclave“ Versuche.....172

Abb. 9-18: Van Krevelen Plot verschiedener Energieträger [137].....173

Abb. 9-19: Van Krevelen Plot der „midiclave“ Versuche.....174

Abb. 9-20: Reaktionswege von Guajacol. 176

Abb. 10-1: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen bei Einsatz des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 250°C und verschiedenen Katalysatoren. 183

Abb. 10-2: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen bei Einsatz des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und verschiedenen Katalysatoren. 186

Abb. 10-3: Wasserstoffverbrauch über Deoxygenierungsgrad (DOD) für die HDO von entwässertem Pyrolyseöl. 190

Abb. 10-4: Van Krevelen Plot der organischen Phase bei der HDO von entwässertem Pyrolyseöl. 192

Abb. 10-5: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die „milden“ HDO Versuche von entwässertem Pyrolyseöl. 194

Abb. 10-6: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die „rauen“ HDO Versuche von entwässertem Pyrolyseöl. 194

Abb. 11-1: Schema der Versuche der Basis-Studie und der Kinetik-Studie. 200

Abb. 11-2: Schema des SP_Single Versuchs. 205

Abb. 11-3:Schema des 2 stufigen Prozesses (SP_1_XX und SP_2_XX). 206

Abb. 11-4: Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen der Basis-Studie. 209

Abb. 11-5: Elementare Zusammensetzung der organischen Phase der Basis-Studie auf trockener Basis. 210

Abb. 11-6: Van Krevelen Plot der organischen Phasen der Basis-Studie auf trockener Basis. 212

Abb. 11-7: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die HDO Versuche der Basis-Studie mit unterschiedlicher Katalysatormenge. 213

Abb. 11-8: Molekülgrößenverteilung (MGV) für HDO Versuche der Basis-Studie mit unterschiedlicher Rührerdrehzahl. 214

Abb. 11-9: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 250°C. 218

Abb. 11-10: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 300°C. 218

Abb. 11-11: Mengenausbeute (MA) der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie; Versuche bei 350°C. 219

Abb. 11-12: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 250°C auf trockener Basis. 220

Abb. 11-13: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 300°C auf trockener Basis. 220

Abb. 11-14: Elementare Zusammensetzung der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie bei 350°C auf trockener Basis. 221

Abb. 11-15: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 250°C auf trockener Basis. 229

Abb. 11-16: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 300°C auf trockener Basis. 229

Abb. 11-17: Van Krevelen Plot der wässrigen/organischen Phasen der Kinetik-Studie bei 350°C auf trockener Basis. 230

Abb. 11-18: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 250°C. 232

Abb. 11-19: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 300°C. 233

Abb. 11-20: Molekülgrößenverteilung (MGV) der wässrigen/organischen Phasen der Versuche der Kinetik-Studie bei 350°C. 233

Abb. 11-21: Schema des reaktionstechnischen Kinetikmodells. 234

Abb. 11-22: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 250°C. 236

Abb. 11-23: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 300°C. 237

Abb. 11-24: Modellierung der Kinetik für die Versuche bei 350°C. 238

Abb. 11-25: Dichte von vier ausgewählten organischen Phasen der Kinetik-Studie und des Feed. 240

Abb. 11-26: Dynamische Viskosität von vier ausgewählten organischen Phasen der Kinetik-Studie und des Feed. 240

Abb. 11-27: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_250_9, KS_250_16 und KS_250_271. 241

Abb. 11-28: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_300_23 und KS_300_153. 242

Abb. 11-29: ATR-IR Spektrum der wässrigen/organischen Phase des Versuches KS_350_21 und KS_350_153. 242

Abb. 11-30: : Mengen- (MA) und Energieausbeute (EA) der HDO Produktphasen der Stufen-Studie.....246

Abb. 11-31: Elementare Zusammensetzung der organischen Phase der Stufen-Studie auf trockener Basis.....246

Abb. 11-32: Van Krevelen Plot der organischen Phasen der Stufen-Studie auf trockner Basis. 250

Abb. 11-33: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Single, SP_1_4 und SP_2_4. 252

Abb. 11-34: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Single, SP_1_2,5 und SP_2_2,5. 252

Abb. 11-35: Molekülgrößenverteilung (MGV) für die organischen Phasen des Versuches SP_Carrier.....253

Abb. 11-36: Dichten der organischen Phase der Versuche der Stufen-Studien. 255

Abb. 11-37: Dynamische Viskosität der organischen Phase der Versuche der Stufen-Studie Versuche.....256

Abb. 11-38: Siedeverlauf des Carrier-Mediums, der organischen Phase des Versuchs SP_Carrier und von Diesel. 259

Abb. 11-39: Siedeverlauf des Carrier-Medium, der organischen Phase des Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5 und von Diesel. 259

Abb. 11-40: ATR-IR Spektrum des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_1_4 und SP_2_4. 260

Abb. 11-41: ATR-IR Spektrum des Carrier-Mediums, des Pyrolyseöls und der organischen Phase des Versuches SP_2_4. 261

Abb. 11-42: ATR-IR Spektrum der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5. 261

Abb. 12-1: Gesamtprozessschema.....264

Abb. 12-2: Massenbilanz der bioCRACK-Anlage gekoppelt mit dem entwickelten zweistufigen Prozess. 265

Abb. 12-3: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs der bioCRACK-Anlage (Bilanzfehler ca. 2%) gekoppelt mit dem entwickelten zweistufigen Prozess. 266

Abb. 13-1: Bilanz des biogenen Kohlenstoffs der bioCRACK-Anlage (Bilanzfehler ca. 2%) gekoppelt mit dem in dieser Arbeit entwickelten zweistufigen Prozess. 273

Abb. 0-1: Guajacol und 4-Ethyl-2-methoxy-phenol. 319

Abb. 0-2: Pumpenkalibration MP-K. 322

Abb. 0-3: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators (Teil 1). 323

Abb. 0-4: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators (Teil 2). 323

Abb. 0-5: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators nach dem Versuch KS_350_273. 324

Abb. 0-6: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 250°C. 325

Abb. 0-7: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 300°C. 325

Abb. 0-8: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 350°C. 326

Abb. 0-9: ^{14}C Messung des Versuches SP_2_4. 327

Abb. 0-10: ^{14}C Messung des Versuches SP_2_2,5. 328

Abb. 0-11: ATR-IR Spektrum von Polypropylen. 329

Abb. 0-12: Modellierung eines Rührkessels mittels Moving-Reference-Frame (MRF) Methode [148] 333

Abb. 0-13: Lokale Geschwindigkeitskonturen der resultierenden Geschwindigkeit in Rotor-Schnittebene (H=70mm). 339

Abb. 0-14: Lokale Geschwindigkeitskonturen der resultierenden Geschwindigkeit im achsparallelen Querschnitt des Kessels. 339

Abb. 0-15: Lokale Geschwindigkeits-Vektoren im Kessel-Querschnitt. 340

Abb. 0-16: Auswertung der Durchmischungzahl (D_{H-i}) von Katalysatorpartikel in verschiedenen Höhen in Abhängigkeit der Drehzahl. 344

Abb. 0-17: Auswertung der Summendurchmischungszahl (D_S) der Partikel-Fraktionen über die Höhe des Rührkessels. 345

Abb. 0-18: Summendurchmischungzahl (D_S) bei Fraktions-Mix. 346

Abb. 0-19: Veränderung der Dichte von Pyrolyseöl. 352

Abb. 0-20: Veränderung der dynamischen Viskosität von Pyrolyseöl. 352

Abb. 0-21: Veränderung der Molekülgrößenverteilung (MGV) von Pyrolyseöl. 353

Abb. 0-22: Veränderung der Dichte der organischen Phase des Versuchs SP_1_4 354

Abb. 0-23: Veränderung der dynamischen Viskosität der organischen Phase des Versuchs SP_1_4. 354

Abb. 0-24: Veränderung der Molekülgrößenverteilung (MGV) der organischen Phase des Versuchs SP_1_4. 355

Abb. 0-25: Veränderung der Dichte des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5. 356

Abb. 0-26: Veränderung der dynamischen Viskosität des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5. 356

Abb. 0-27: Veränderung der MGV des Carrier-Mediums. 357

Abb. 0-28: Veränderung der MGV der organischen Phase des Versuches SP_2_4. 358

Abb. 0-29: Veränderung der MGV der organischen Phase des Versuches SP_2_2,5. 358

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Klassifizierung der Biotreibstoffe [22]. 5

Tab. 1-2: Vor- und Nachteile von BtL nach Schmitz et al. [13]. 6

Tab. 1-3: Kooperationsprojekte am ICVT im Bereich BtL. 7

Tab. 2-1: Vor- und Nachteile der verschiedenen Reaktortypen [36]–[38]. 20

Tab. 2-2: Pyrolysemodelle nach Bridgwater et al. und Bulushev et al. [40], [41]. 20

Tab. 2-3: Elementarzusammensetzungsbereich von Pyrolysekohle [42]. 22

Tab. 2-4: Vergleich von Fast- und Flüssigphasenpyrolyseöl [44]. 23

Tab. 2-5: Anteile von Zellulose, Hemizellulose, Lignin und Extraktstoffen/Asche in verschiedenen Biomassen [45]. 26

Tab. 2-6: Vergleich Fast-Pyrolyseöl, Flüssigphasenpyrolyseöl und Rohöl [18], [48]. 27

Tab. 2-7: Rotorformen für Rotationsdünnschichtverdampfer [67]. 35

Tab. 2-8: Überblicksmäßige Zusammenfassung der Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der HDO von Pyrolyseölen. 44

Tab. 2-9: Vor- und Nachteile eines diskontinuierlichen Reaktors [98]. 51

Tab. 2-10: Vor- und Nachteile von kontinuierlichen Rohrreaktoren [98]. 52

Tab. 2-11: Zusammenfassung über Studien mit Modellkomponenten (übernommen aus der Publikation von Graca et al. [58]). 56

Tab. 2-12: Überblicksmäßige Zusammenfassung der Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet des katalytischen Crackens von Pyrolyseölen. 61

Tab. 2-13: Vergleich von Pyrolyseöl, hydrodeoxygeniertem Pyrolyseöl (HDO Öl), katalytisch gekracktem Pyrolyseöl (Zeolith Öl) und Rohöl (Tabelle entnommen aus der Publikation von Mortensen et al. [18]). 63

Tab. 3-1: Komponenten des RDV 650. 68

Tab. 3-2: Kenndaten der Reaktoren [109], [110]. 72

Tab. 3-3: Stückliste eines Minireaktors. 85

Tab. 3-4: Spezifikation eines Minireaktors. 86

Tab. 3-5: Technische Daten des Muffelofens. 86

Tab. 4-1: Daten des Karl Fischer Titrationsgerätes. 89

Tab. 4-2: Daten des GC-WLD. 90

Tab. 4-3: Daten des Säurezahl-Titrators. 93

Tab. 4-4 Daten des GC-MS. 96

Tab. 4-5: Vor- und Nachteile eines GC-MS. 98

Tab. 4-6: Daten der SimDist. 99

Tab. 4-7: Daten des GPCs. 100

Tab. 4-8: Daten des Mikro GCs. 103

Tab. 5-1: Einteilung der Versuchsdaten in reaktionstechnische Regime. 108

Tab. 6-1: Daten der untersuchten Pyrolyseöle. 114

Tab. 6-2: ICP-OES Grobscreening der anorganischen Komponenten eines Pyrolyseöls (Werte in [mg/g] und Messunsicherheit 20%) [15]. 116

Tab. 6-3: ICP-OES Analyse von Pyrolyseöl und Fichtenholz [15]. 116

Tab. 6-4: Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren. 119

Tab. 6-5: Guajacol. 121

Tab. 6-6: Isoeugenol. 121

Tab. 6-7: Hydroxyaceton. 122

Tab. 7-1: Versuchsplan für die Parameterstudie zur Entwässerung von Pyrolyseöl. 124

Tab. 7-2: Summenformel der organischen Bestandteile des Bodenproduktes und des Brüdenkondensates. 140

Tab. 7-3: Prozessparameter des RDV 650 für die kontinuierliche Produktion von Bodenprodukt (entwässertes Pyrolyseöl). 141

Tab. 9-1: Versuchsplan für die Untersuchung der HDO von Modellkomponenten im Minireaktor. 146

Tab. 9-2: Versuchsplan für die kontinuierliche Untersuchung der HDO von Modellkomponenten im „midiclave“. 149

Tab. 10-1: Versuchsplan für die Untersuchung der HDO von entwässertem Pyrolyseöl. 178

Tab. 10-2: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 250°C und verschiedenen Katalysatoren. ... 185

Tab. 10-3: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen des entwässerten Pyrolyseöls bei einer Reaktionstemperatur von 300°C und verschiedenen Katalysatoren. ... 188

Tab. 11-1: Versuchsplan für die Basis-Studie der HDO von Pyrolyseöl. 199

Tab. 11-2: Versuchsplan für die Kinetik-Studie der HDO von Pyrolyseöl. 201

Tab. 11-3: Versuchsplan für die Stufen-Studie der HDO von Pyrolyseöl. 203

Tab. 11-4: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Basis-Studie. 211

Tab. 11-5: Standardparameter für die Katalysatormenge und Rührerdrehzahl. 215

Tab. 11-6: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 250°C. 222

Tab. 11-7: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 300°C. 224

Tab. 11-8: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Kinetik-Studie bei 350°C. 226

Tab. 11-9: Mittleres Molekulargewicht $\boldsymbol{M}$ der wässrigen/organischen Phase der Kinetik-Studie und des Feed. 231

Tab. 11-10: Geschwindigkeitskonstanten der Kinetik-Studie. 235

Tab. 11-11: Elementare Zusammensetzung der HDO Produktphasen der Stufen-Studie. 247

Tab. 11-12: Biogener Kohlenstoffanteil der organischen Phase der Stufen-Studie..... 257

Tab. 13-1: Vergleich zwischen Pyrolyseöl und entwässertem Pyrolyseöl (E-PO)..... 268

Tab. 13-2: Vergleich zwischen entwässertem Pyrolyseöl (E-PO) und hydrodeoxygeniertem entwässertem Pyrolyseöl (EP_Pt_300_150)..... 269

Tab. 13-3: Vergleich zwischen der organischen Phase des Versuches KS_150_151, KS_350_153 und des Feed 270

Tab. 13-4: Vergleich zwischen der organischen Phase des Versuches SP_2_2,5, des Carrier-Mediums und des Feed. 271

Tab. 0-1: Auflistung der GC-MS-Kalibrationsmoleküle. 316

Tab. 0-2: GC-MS Methode. 319

Tab. 0-3: Temperaturprogramm des GC-MS. 320

Tab. 0-4: Pumpenkalibration. 321

Tab. 0-5: Rahmenbedingungen für die CFD-Simulation. 331

Tab. 0-6: Simulationsmatrix zur Partikeldurchmischung. 336

Tab. 0-7: Report-Ergebnisse nach konvergiertem Ergebnis. 337

Tab. 0-8:: Ergebnistabelle der Berechnung der Durchmischungszahlen. 343

Acronyms

^{14}C	biogener/organischer Kohlenstoff	
^{14}C-Methode	Radiokarbonmethode	
AG	Aktiengesellschaft	
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion-Infrarotspektroskopie	
BCO	unpolare Flüssigphasenpyrolyseöl aus der bioCRACK-Anlage, Carrier-Medium	
BDI-AG	BioEnergy International AG	
BPR	BiomassPyrolysisRefinery	
BS_	Versuche der Basis-Studie	
BtL	Biomass to Liquid	
CEET	Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik	
CFD	Computational Fluid Dynamics	
D_	Versuche am RDV 650	
DOD	Deoxygenierungsgrad	[%]
EA_{Phase}	Energieausbeute	[%]
EN	Europäische Norm	
EP_	Versuche mit dem entwässerten Pyrolyseöl	
E-PO	Entwässertes Pyrolyseöl	
FCC	Fluid Catalytic Cracking Einheit	
FI	Durchflussanzeiger	
FID	Flammenionisationsdetektor	
FPP	Flüssigphasenpyrolyse	
G_	Versuch mit Guaiacol im kont. Reaktor	
Gas	Gasphase	
GC	Gaschromatographie	
GM_	Versuch mit Guaiacol im Minireaktor	
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung	
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	

H/C-Verhältnis	molares Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnis	
HDO	Hydrodeoxygenierung	
HDS	Hydrodesulfurierung	
HM_	Versuch mit Hydroxyaceton im Minireaktor	
HZSM-5	Hauptsächlich eingestetzter Zeolith-Katalysator	
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	
ICVT	Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik	
IM_	Versuch mit Isoeugenol im Minireaktor	
KE	Kohlenstofferhalt	[%]
KF	Karl-Fischer-Titration	
KS_	Versuche der Kinetik-Studie	
KV	Kohlenstoffverlust	[%]
m/z	Massen-Ladungs-Verhältnis	
MA_{Phase}	Mengenausbeute	[%]
MAT	Micro Activity Tester	
ME	Massenerhalt	[%]
MFM	Massendurchflussmesser	
MGV	Molekülgrößenverteilung	
Mikro GC	Mikro Gaschromatograph	
MS	Massenspektrometrie	
MZ	Meßzelle	
n	Reaktionsordnung	
NDIR	nichtdispersive Infratrotsensoren	
nst	nicht gerührt	
O/C-Verhältnis	molares Sauerstoff zu Kohlenstoff Verhältnis	
OPEC	Organisation erdölexportierender Länder	
Org.	Organische Phase	
Pd/C	Palladium auf Kohlenstoffpulver	
PI	Druckanzeiger	
PSU	Pilot Scale Unit	
Pt/C	Platin auf Kohlenstoffpulver	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
R&I	Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema	
RaNi	Raney Nickel	

RDV 650	Rotationsdünnschichtverdampfer von FISCHER Technology	
RDW	Reduktion des Wassergehalts	[%]
REM	Rasterelektronenmikroskop	
RT	Retentionszeit	[s, min, h]
Ru/C	Ruthenium auf Kohlenstoffpulver	
SAG	Säureabscheidegrad	[%]
SimDist	Simulierte Destillation	
SP_	Versuche der Stufen-Studie	
SRG	Säurerückhaltegrad	[%]
SZ	Säurezahl	[mg_{KOH}/g_{Probe}]
THF	Tetrahydrofuran	
TI	Temperaturanzeiger	
TIC	Temperaturaufnehmer	
VGO	Vakuumgasöl	
VZ	Vergleichszelle	
WAG	Wasserabscheidegrad	[%]
Wässrig/W.	Wässrige Phase	
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	
WRG	Wasserrückhaltegrad	[%]

Symbols

"	Zoll = 2,54 cm	
€	Euro	
$\mu_{50°C}$	Dynamische Viskosität bei 50°C	[mPa s]
µl	Mikroliter	
µm	Mikrometer	
μ_T	Turbulente Viskosität	[mPa s]
b	Barrel	119,24l
c	Konzentration	[mol/l]
d	Tag	
dm^2	Kubikdezimeter	
d_{max}	Maximaler Durchmesser	[µm]
d_{min}	Minimalster Durchmesser	[µm]
dt	Zeitdifferenz	[s, min, h]
g	Gramm	
Gew%	Massenanteil/prozent	
h	Stunde	
H_i	Heizwert	[MJ/kg]
k	Turbulente kinetische Energie	$[m^2/s^2]$
k_1 und k_2	Geschwindigkeitskonstanten	[1/s]
kg	Kilogramm	
kV	Kilovolt	
kW	Kilowatt	
l	Liter	
m	Masse	[mg, g, kg, t]
m	Meter	
$\bar{M}$	Mittleres Molekulargewicht	[g/mol]
m^3	Kubikmeter	
mbar	Millibar	

mboe/d	Tausend Barrel Öl pro Tag	
min	Minute	
MJ	Megajoule	
ml	Milliliter	
mm	Millimeter	
mPa	Millipascal	
Mtoe	Megatonnen Öleinheiten	
MW	Molekulargewicht	[g/mol]
n	Rührerdrehzahl	[U/min]
nm	Nanometer	
Pa	Pascal	
ppm	Teil von einer Million	
s	Sekunde	
U/min	Umdrehungen pro Minute	
V	Volumen	[µl, ml, l, m^3]
$\dot{V}$	Volumenförderstrom	[l/h]
Vol%	Volumenprozent	
	Massenanteil/prozent	[Gew%]
W	Watt	
Y_{Gas}	Ausbeute an Gas	[%]
$Y_{Kohlenstoff}$	Ausbeute an Kohlenstoff	[%]
$Y_{org.\ Phase}$	Ausbeute an organischer Phase	[%]
$Y_{Wasserphase}$	Ausbeute an wässriger Phase	[%]
Δm	Relative Massenzunahme	[g]
ε	Turbulente Dissipation	[m^2/s^3]
ρ	Dichte	[kg/m^3]

Betreute Arbeiten

Diplomarbeiten:

Steiner, L.:

Aging and Storage Stability of pyrolysis oil

September, 2013

Glatz, T.:

Aufbereitung von Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse in Minireaktoren

Juni, 2013

Konstruktionsübungen:

Toth, A.:

Entwicklung eines zweistufigen Prozesses für die HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl

Mai, 2014

Rollett, A.:

Analyse des Alterungsverhalten sowie experimentelle und simulierte Bestimmung des Siedeverhalten von hydrodeoxygeniertem Pyrolyseöl

Mai, 2014

Pichler, R.:

HDO von Pyrolyseöl: Katalysator Studie und Untersuchung der Hydrodynamik

Mai, 2014

Kindermann, H.:

Labortechnische Analyse von Pyrolyseölen sowie eine Untersuchung des Alterungsverhaltens

Februar, 2014

Derntl, M.:

Spezifizierung von hydrierten Produkten aus der Flüssigphasenpyrolyse von Biomasse

Mai, 2013

Redlinger-Pohn, J.:

Aufbereitung von Pyrolyseöl mittels Dünnschichtverdampfer

Mai, 2013

Glatz, T.:

Biomass-to-Liquid (BtL) – bioBOOST

August, 2012

Bachelorarbeiten:

Binder, J.:

Untersuchung der einflussreichsten Prozessparameter der katalytischen Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl

Jänner, 2014

Pühringer, P.:

bioBOOST – Veresterung von entwässerten Pyrolyseöl

Jänner, 2014

Fellner, R.:

Kinetische Untersuchung von Pyrolyseöl bei einer Hydrodeoxygenierung – Elementaranalyse des Aufheizbereiches

Dezember, 2013

Krainer, S.:

Analyse des katalytisch-hydrodeoxygenierten Pyrolyseöls

Dezember, 2013

Rollett, A.:

Vergleich von Katalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl

Dezember, 2013

Tandl, M.:

Hydrodeoxygenierung von Guajacol als Modellkomponente eines Biomasse-Pyrolyseöl

November, 2013

Drack, J.:

Katalytische Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl

September, 2013

Giebler, M.:

bioBOOST – Hydrierende Verflüssigung von bioCHAR – Hydrodeoxygenierung von entwässertem Pyrolyseöl

September, 2013

Toth, A.:

Bewertung von hydrodeoxygenierten Flüssigphasenpyrolyseölen nach der Produktpolarität

Mai, 2013

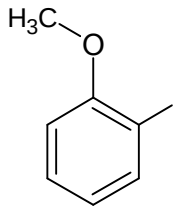
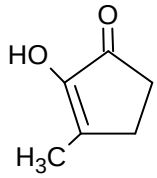
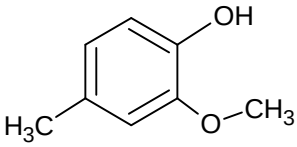
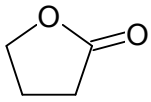
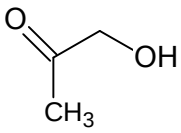
Appendix

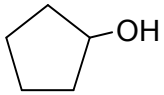
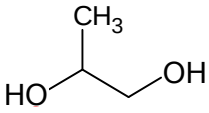
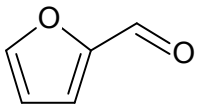
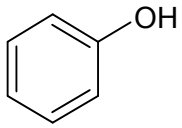
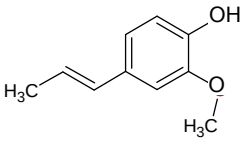
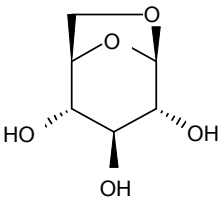
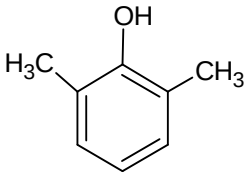
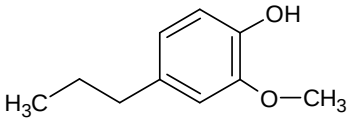
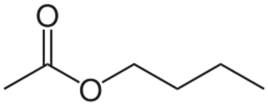
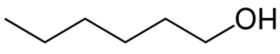
Auswertung der GC-MS Chromatogramme

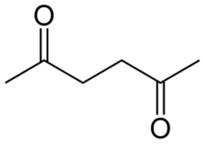
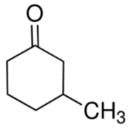
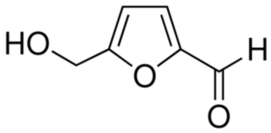
Das Kapitel wurde in der Diplomarbeit von Lisa Steiner [128] *und in den Bachelorarbeit von Sarah Krainer* [144] *und Andrea Rollett* [145] *sowie in der Konstruktionsübung von Helene Kindermann* [146]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurden, erarbeitet.*

Um auf die Konzentration der einzelnen Komponenten zurückschließen zu können, wurden die in Tab. 0-1 stehenden Kalibrationsmoleküle verwendet. Diese Moleküle wurden in verschiedenen bekannten Konzentrationen mit dem GC-MS vermessen. Aus den resultierenden Peakflächen konnten somit die nicht linearen Kalibrationsfunktionen ermittelt werden.

Tab. 0-1: Auflistung der GC-MS-Kalibrationsmoleküle.

Molekül	Strukturformel	$\bar{M}$	ρ	Lewis-Struktur
		[g/mol]	[kg/m³]	
Guajacol	$C_7H_8O_2$	124,1	1110	
2-Hydroxy-3-methylcyclopent-2-en-1-one	$C_6H_8O_2$	112,1	-	
Creosol	$C_8H_{10}O_2$	138,2	1092	
Dihydrofuran-2-on	$C_4H_6O_2$	86,1	1130	
Hydroxypropanon	$C_3H_6O_2$	74,1	1082	

Cyclopentanol	$C_5H_{10}O$	86,1	949	
1,2-Propandiol	$C_3H_8O_2$	76,1	1036	
Furfural	$C_5H_4O_2$	96,1	1160	
Phenol	C_6H_6O	94,1	1071	
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164,2	1082	
1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose	$C_6H_{10}O_5$	162,1	-	
2,6-Xylenol	$C_8H_{10}O$	122,2	-	
4-Propylguaiacol	$C_{10}H_{14}O_2$	166,2	-	
Essigsäure-butylester	$C_6H_{12}O_2$	116,2	880	
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	102,2	814	

2,5-Hexadion	$C_6H_{10}O_2$	114,1	973	
3-Methylcyclohexa-non	$C_7H_{12}O$	112,2	914	
Hydroxy-methylfurfural	$C_6H_6O_3$	126,1	1243	

Da das Pyrolyseöl an die 300 Komponenten enthält (siehe Kapitel 2.3), und diese sich durch die HDO unterschiedlich verändern (siehe Kapitel 2.3.3.1), werden anschließend am GC-MS in den flüssigen Proben „unzählige“ Moleküle detektiert. Da sich unterschiedliche Molekülpeaks überlagern können und auch die Datenbank des GC-MS beschränkt ist, kann in vielen Fällen durch den automatischem Abgleich mit der GC-MS Datenbank keine eindeutige Aussage über das sich in der Probe befindliche Molekül getroffen werden.

Um ein aussagekräftiges und richtiges Ergebnis zu bekommen, wurde im Rahmen dieser Dissertation eine manuelle Peak- und Massenanalyse für jedes Chromatogramm durchgeführt. Dafür wurde zuerst eine Mindest-Peakfläche festgelegt, und anschließend die automatisch erstellte Liste der Moleküle (welches Molekül aufgrund der Datenbank welchem Peak zugeordnet wurde) nochmal überprüft. Bei einer Abweichung von mehr als 10% zwischen gemessenem Molekül-Spektrum und Referenz-Molekül-Spektrum wurde diese Komponente, bzw. dieser Molekülpeak, verworfen und nicht in die weitere Datenverarbeitung einbezogen.

Die gemessenen Moleküle entsprechen in den seltensten Fällen den oben angeführten Kalibrationsmolekülen, sondern sind Derivate dieser. Da diese Derivate meist einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie die Kalibrationsmoleküle haben, wurden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Probe mit den nicht linearen Kalibrationsfunktionen der geeigneten strukturellen ähnlichen Moleküle bestimmt. Zum Beispiel wurde die Konzentration von 4-Ethyl-2-methoxy-phenol aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit mit der nicht linea-

ren Kalibrationsfunktion von Guajacol berechnet. Die strukturelle Ähnlichkeit ist in Abb. 0-1 sehr gut zu erkennen.

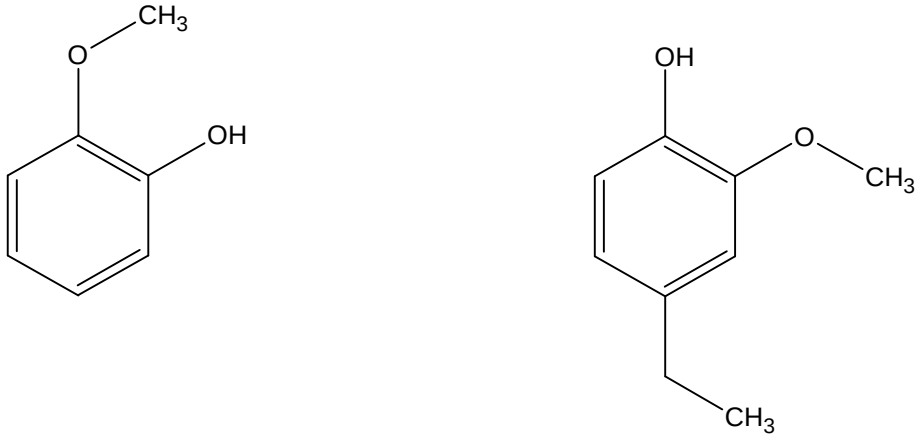


Abb. 0-1: Guajacol und 4-Ethyl-2-methoxy-phenol.

Die verwendete GC-MS Methode ist in Tab. 0-2 und das verwendete Temperaturprogramm in Tab. 0-3 dargestellt.

Tab. 0-2: GC-MS Methode.

Injektion		
Injektionstemperatur	[°C]	270
Injektionsmodus		split
Injektionsvolumen	[µl]	1
Splitrate		30 : 1
Gas		
Trägergas		Helium
Säulenfluss	[ml/min]	1,06
Interface		
Temperatur der Ionenquelle	[°C]	240
Interfacetemperatur	[°C]	280
Detektor		
Absolute Detektorspannung	[kV]	0,8
m/z-Verhältnis zu Beginn		35
m/z-Verhältnis am Ende		500

Tab. 0-3: Temperaturprogramm des GC-MS.

Heizrate [°C/min]	Zieltemperatur [°C]	Haltezeit [min]
-	60	1
5	280	10

Kalibrierung der Feedpumpe für die Entwässerung des Pyrolyseöls

Die verwendete Feedpumpe MP-K ist eine Peristaltikpumpe und erlaubt den Einsatz im Vakuum bis 200mbar. Der Durchfluss wurde durch Kalibration mit Wasser bestimmt (Dichte = 1000g/l). Die geförderte Masse (kumulative Masse) wurde im Minutenintervall für fünf Minuten gemessen. Daraus lässt sich die Massenzunahme und in weiterer Folge die Volumenzunahme pro Minute berechnen. In Tab. 0-4 ist die kumulative Massenzunahme über die Zeit und die relative Massenzunahme (Δm) pro Zeitintervall abzulesen. Der errechnete mittlere Volumenförderstrom $\dot{V}$ ist in l/h angegeben.

Tab. 0-4: Pumpenkalibration.

Stufe	5		11		16		22	
Zeit [min]	Masse [g]	Δm [g]	Masse [g]	Δm [g]	Masse [g]	Δm [g]	Masse [g]	Δm [g]
1	7,2	7,2	10,2	10,2	14,3	14,3	20,5	20,5
2	13,8	6,6	21,1	10,9	30,4	16,1	41,6	21,1
3	19,5	5,7	31,6	10,5	46,4	16,0	62,7	21,1
4	25,4	5,9	42,3	10,7	62,6	16,2	84,3	21,6
5	30,9	5,5	51,8	9,5	78,3	15,7	105,1	20,8
$\dot{V}$ [l/h]	0,371 ± 0,0378		0,622 ± 0,0293		0,940 ± 0,0420		1,261 ± 0,0219	

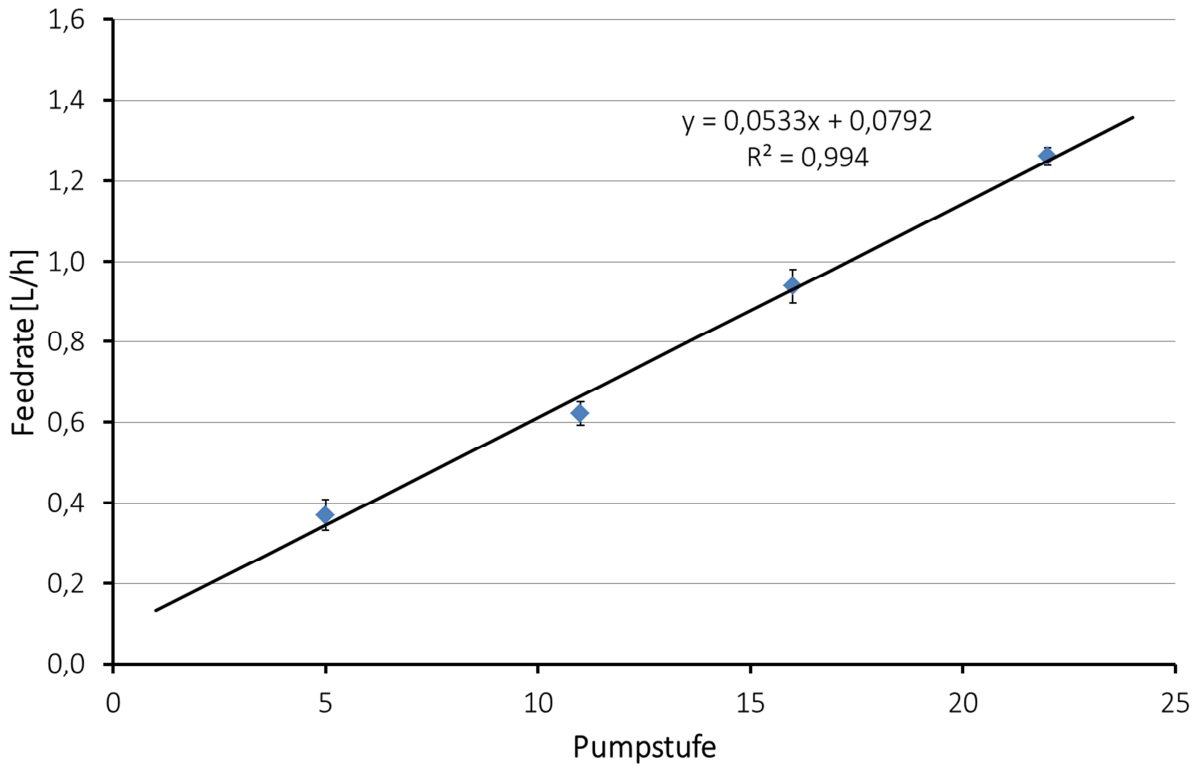


Abb. 0-2: Pumpenkalibration MP-K.

In Abb. 0-2 ist die Feedrate [l/h] über den Pumpenstufen aufgetragen. Daraus kann folgende Geradengleichung für die Feedrate bestimmt werden

$$\dot{V}[l/h] = 0{,}0533 * Pumpenstufe + 0{,}0792 \qquad \text{Formel 25}$$

REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators

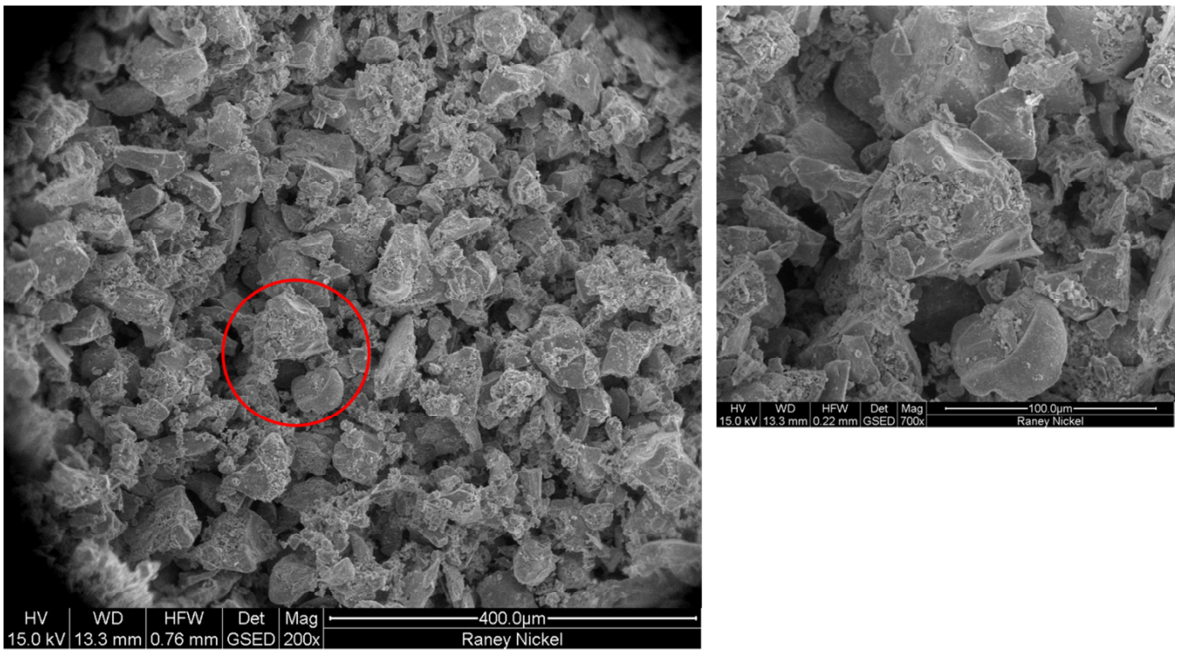


Abb. 0-3: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators (Teil 1).

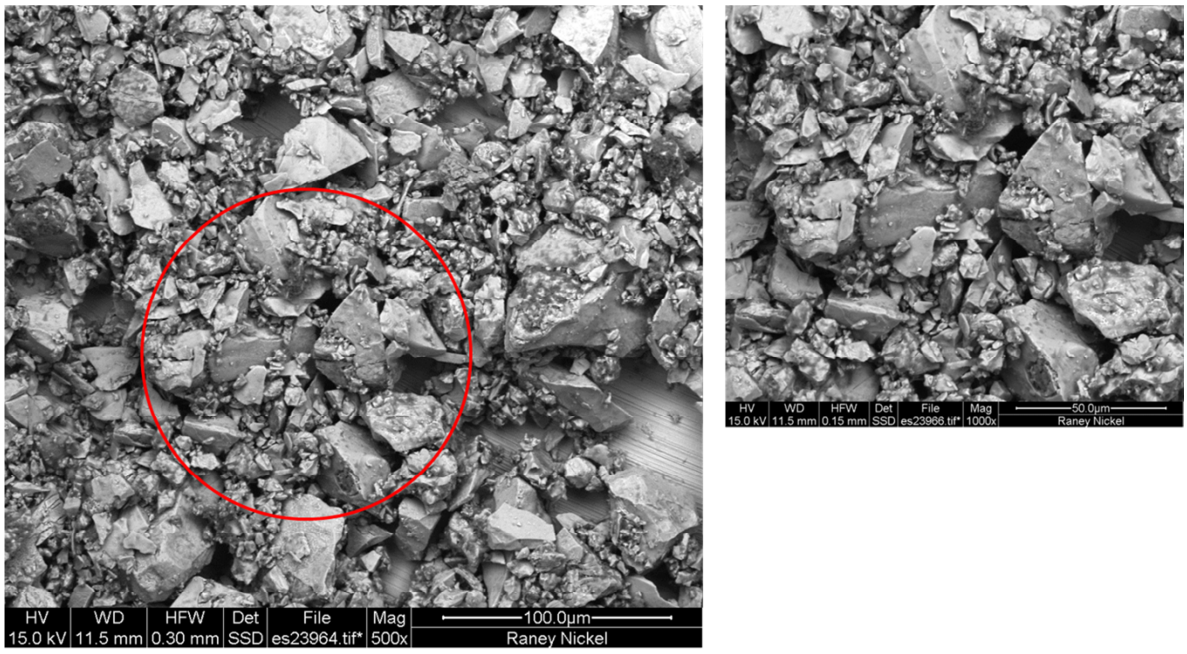


Abb. 0-4: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators (Teil 2).

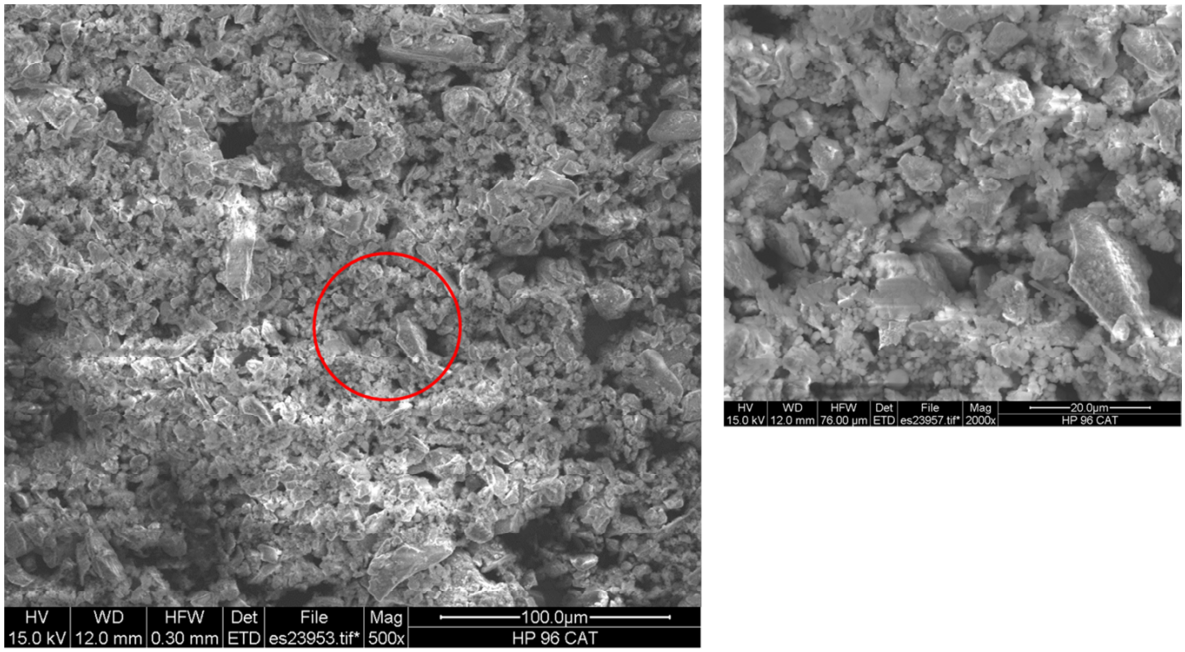


Abb. 0-5: REM Aufnahmen des Raney-Nickel Katalysators nach dem Versuch KS_350_273.

Temperaturverläufe

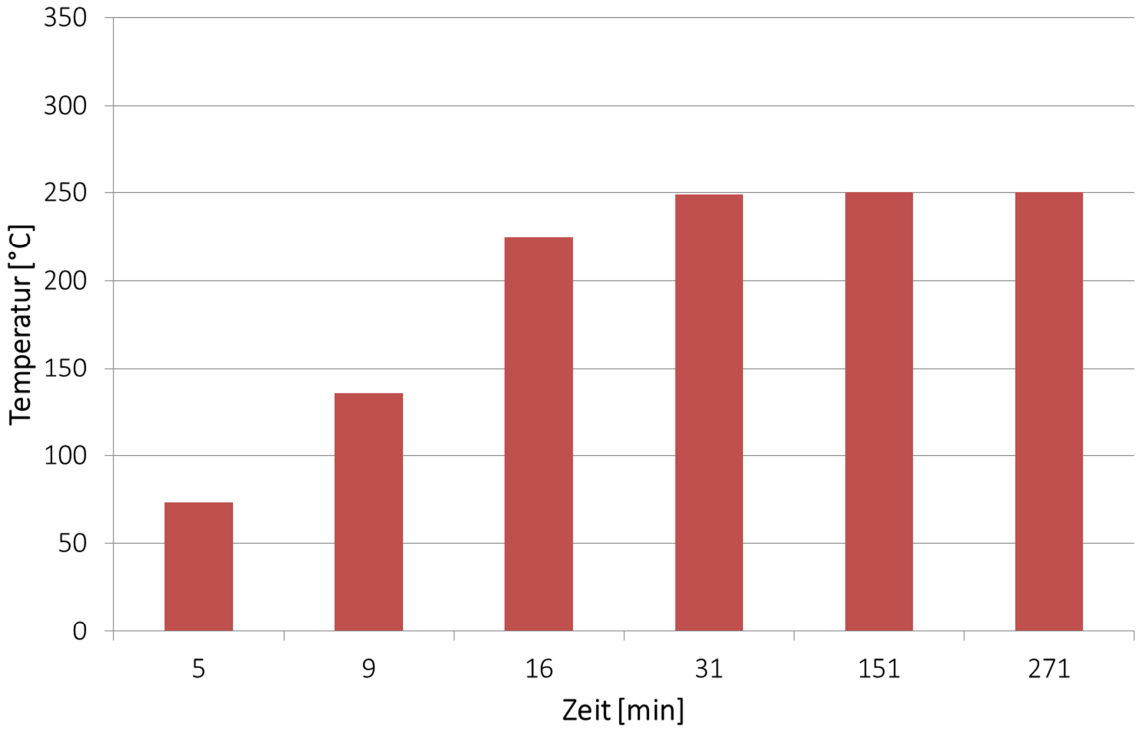


Abb. 0-6: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 250°C.

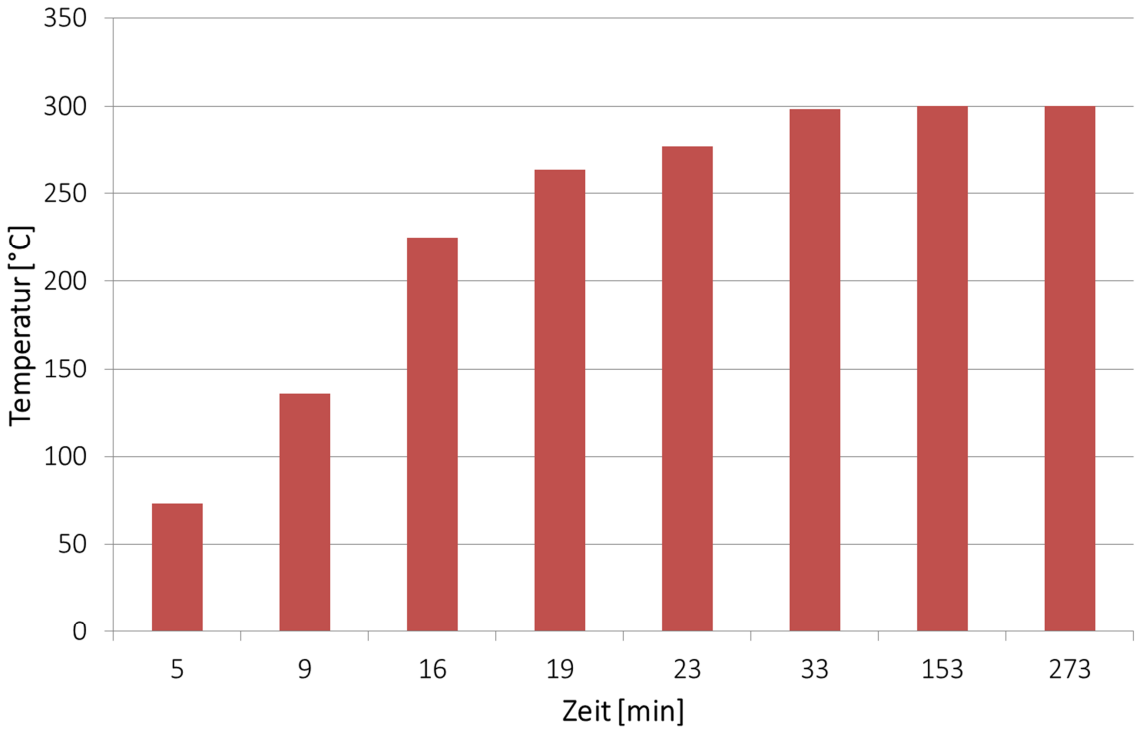


Abb. 0-7: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 300°C.

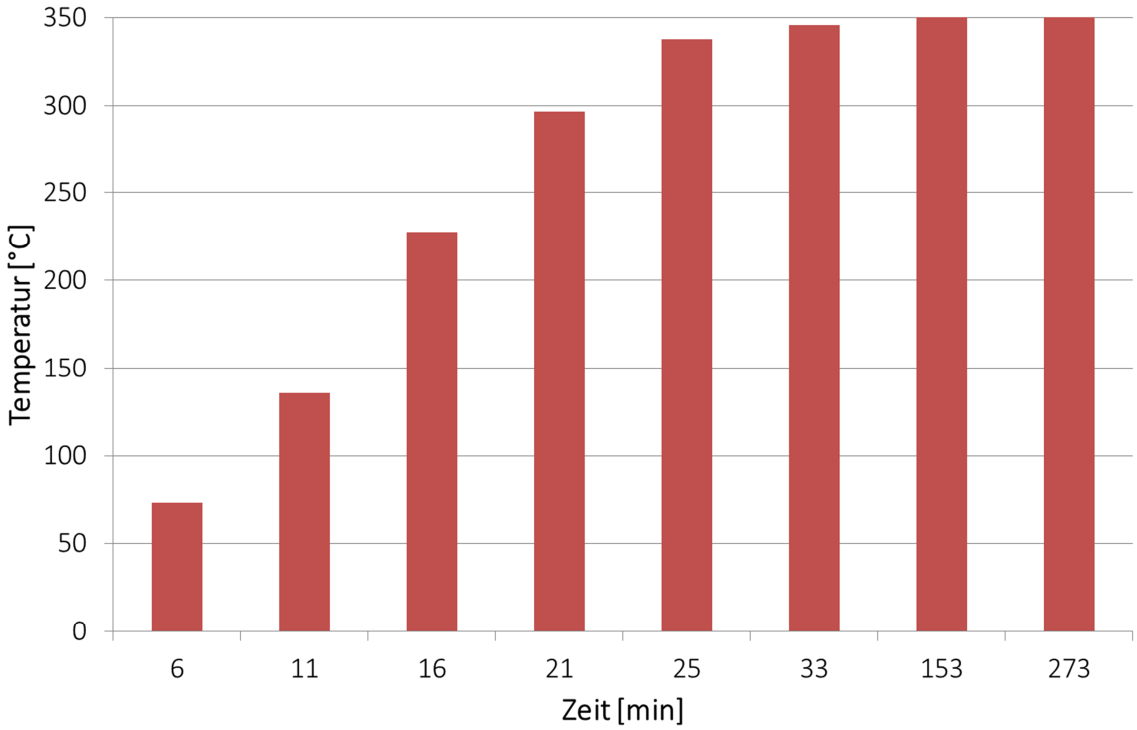


Abb. 0-8: Verlauf der Temperatur über der Zeit für die Kinetik-Studie bei 350°C.

Analysenberichte Beta Analytic Inc.

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory
PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Summary of Results : Percent Biogenic Carbon Content using ASTM-D6866-12

Submitter:	Mr. Nikolaus Schwaiger	**Date Received**	January 27, 2014
Company:	Graz University of Technology, TVTUT	**Date Reported**	January 31, 2014

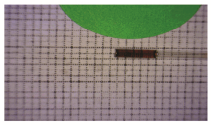
Laboratory Number	Submitter Label	Material	Method of Analysis	Biogenic Result
Beta-371297	HP 124 0	Biobased Material	D6866-12/Method-B	22 %



Package received -labeling COC



View of content (1mm x 1mm scale)



Representative Sample Analyzed (1mm x 1mm scale)

* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory
PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Analytical Measure : Percent Biogenic Carbon Content using ASTM-D6866-12

Submitter:	Mr. Nikolaus Schwaiger	**Date received**	January 27, 2014
Company:	Graz University of Technology, TVTUT	**Date reported**	January 31, 2014

Submitter label	Material	Laboratory Number	Percent modern carbon (pmc)	Atmospheric correction factor
HP 124 0	Biobased Material	Beta-371297	23.2 +/- 0.2 pMC	0.95

Note: % biogenic carbon = pMC x 0.95

* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

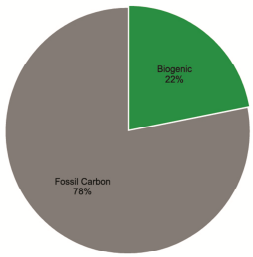
ISO-17025 Accredited Testing Laboratory
PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Report of Percent Biogenic Carbon Content Analysis using ASTM-D6866-12

Submitter:	Graz University of Technology, TVTUT
Submitter Label:	HP 124 0
Laboratory Number:	Beta-371297
Material:	Biobased Material
Date Received:	January 27, 2014
Date Reported:	January 31, 2014

Mean Biogenic Carbon Result : 22 % *

Proportions Biogenic Carbon vs. Fossil Based indicated by 14C content



* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory
PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Explanation of Results

percent Biogenic Carbon Content Analysis using ASTM-D6866-12, May 2012

The application of ASTM-D6866 to derive a "Biogenic carbon content" is built on the same concepts as radiocarbon dating, but without use of the age equations. It is done by deriving a ratio of the amount of radiocarbon (14C) in an unknown sample to that of a modern reference standard. This ratio is calculated as a percentage with the units "pMC" (percent modern carbon). If the material being analyzed is a mixture of present day radiocarbon and fossil carbon (containing no radiocarbon), then the pMC value obtained correlates directly to the amount of biomass derived carbon in the sample.

The modern reference standard used in radiocarbon dating is a NIST (National Institute of Standards and Technology) standard with a known radiocarbon content equivalent approximately to the year AD 1950. AD 1950 was chosen since it represented a time prior to thermo-nuclear weapons testing which introduced large amounts of excess radiocarbon into the atmosphere with each explosion (termed "bomb carbon"). This was a logical point in time to use as a reference for archaeologists and geologists. For an archaeologist or geologist using radiocarbon dates, AD 1950 equals "zero years old". It also represents 100 pMC.

"Bomb carbon" in the atmosphere reached almost twice normal levels in 1963 at the peak of testing and prior to the treaty halting the testing. Its distribution within the atmosphere has been approximated since its appearance, showing values that are greater than 100 pMC for plants and animals living since AD 1950. It has gradually decreased over time with today's value being near 105 pMC. This means that a fresh biomass material such as corn, sugar cane or soybeans would give a radiocarbon signature near 105 pMC.

Combining fossil carbon with present day carbon into a material will result in a dilution of the present day pMC content. By presuming ~105 pMC represents present day biomass materials and 0 pMC represents petroleum derivatives, the measured pMC value for that material will reflect the proportions of the two component types. For example, a material derived 100% from present day soybeans would give a radiocarbon signature near 105 pMC. But if it was diluted with 50% petroleum carbon, it would give a radiocarbon signature near 53 pMC.

The "biocarbon content" of a material is reported as a percent value relating total renewable carbon to total carbon. The final result is calculated by multiplying the pMC value measured for the material by 0.95 (to adjust for bomb carbon effect). The final value is cited as the MEAN BIOGENIC CARBON RESULT and assumes all the components within the analyzed material were either present day living (within the last decade) or fossil in origin. NOTE: "Biogenic carbon" content as cited in ASTM-D6866 is different than "biobased" content also cited. Biobased content refers only to organic carbon, and is typically applied to manufactured products

The results provided in this report are uniquely applicable to the analyzed material and are reported using the designated labeling provided with the sample. Although analytical precision is typically 0.1 to 0.5 pMC, empirical data has demonstrated that indeterminant errors can introduce uncertainty to 2 to 3 pMC. As such, ASTM-D6866 cites an uncertainty of +/- 3 % (absolute) on each result. Remember the results only relate carbon source, not mass source. A reported percentage does not represent to the total mass of fossil vs. renewable components present. Only the amount of renewable carbon vs fossil carbon present is indicated.

Abb. 0-9: ^{14}C Messung des Versuches SP_2_4.

BETA

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

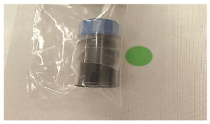
Summary of Results : Percent Biogenic Carbon Content using ASTM-D6866-12

Submitter:	Mr. Nikolaus Schwaiger	**Date Received**	January 27, 2014
Company:	Graz University of Technology, TVTUT	**Date Reported**	February 03, 2014

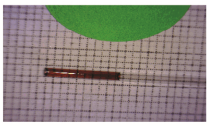
Laboratory Number	Submitter Label	Material	Method of Analysis	Biogenic Result
Beta-371298	HP 126 0	Biobased Material	D6866-12/Method-B	28 %



Package received -labeling COC



View of content (1mm x 1mm scale)



Representative Sample Analyzed (1mm x 1mm scale)

* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

BETA

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

Analytical Measure : Percent Biogenic Carbon Content using ASTM-D6866-12

Submitter:	Mr. Nikolaus Schwaiger	**Date received**	January 27, 2014
Company:	Graz University of Technology, TVTUT	**Date reported**	February 03, 2014

Submitter label	Material	Laboratory Number	Percent modern carbon (pmc)	Atmospheric correction factor
HP 126 0	Biobased Material	Beta-371298	29.3 +/- 0.2 pMC	0.95

Note: % biogenic carbon = pMC x 0.95

* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

BETA

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

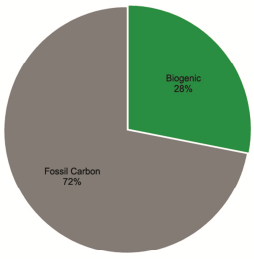
Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

Report of Percent Biogenic Carbon Content Analysis using ASTM-D6866-12

Submitter:	Graz University of Technology, TVTUT
Submitter Label:	HP 126 0
Laboratory Number:	Beta-371298
Material:	Biobased Material
Date Received:	January 27, 2014
Date Reported:	February 03, 2014

Mean Biogenic Carbon Result : 28 % *

Proportions Biogenic Carbon vs. Fossil Based indicated by 14C content



* ASTM-D6866 cites precision on The Mean Biobased Result as +/- 3% (absolute). This is the most conservative estimate of error in the measurement of complex biobased containing solids and liquids based on empirical results. Real precision for readily combustible and homogenous materials (e.g. gasoline) and especially samples recieved as CO2 (e.g. flue gas or CEMS exhaust) can be as low as +/- 0.5-2%. The result only applies to the analyzed material. Fluctuations in carbon content within a batch of product, gasoline or flue gas must be determined separately (e.g. averaged measurements of multiple solids or liquids, and single measurement of the combination of gas aliquots collected over time). The accuracy of the result as it applies to the analyzed product, fuel, or flue gas relies upon all the carbon in the analyzed material originating from either recently respired atmospheric carbon dioxide (within the last decade) or fossil carbon (more than 50,000 years old). "Percent biobased" specifically relates % renewable (or fossil) carbon to total carbon, not to total mass or molecular weight. Mean Biobased estimates greater than 100% are assigned a value of 100% for simplification.

BETA

ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

PJLA ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation# 59423

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

Explanation of Results

percent Biogenic Carbon Content Analysis using ASTM-D6866-12, May 2012

The application of ASTM-D6866 to derive a "Biogenic carbon content" is built on the same concepts as radiocarbon dating, but without use of the age equations. It is done by deriving a ratio of the amount of radiocarbon (14C) in an unknown sample to that of a modern reference standard. This ratio is calculated as a percentage with the units "pMC" (percent modern carbon). If the material being analyzed is a mixture of present day radiocarbon and fossil carbon (containing no radiocarbon), then the pMC value obtained correlates directly to the amount of biomass derived carbon in the sample.

The modern reference standard used in radiocarbon dating is a NIST (National Institute of Standards and Technology) standard with a known radiocarbon content equivalent approximately to the year AD 1950. AD 1950 was chosen since it represented a time prior to thermo-nuclear weapons testing which introduced large amounts of excess radiocarbon into the atmosphere with each explosion (termed "bomb carbon"). This was a logical point in time to use as a reference for archaeologists and geologists. For an archaeologist or geologist using radiocarbon dates, AD 1950 equals "zero years old". It also represents 100 pMC.

"Bomb carbon" in the atmosphere reached almost twice normal levels in 1963 at the peak of testing and prior to the treaty halting the testing. Its distribution within the atmosphere has been approximated since its appearance, showing values that are greater than 100 pMC for plants and animals living since AD 1950. It has gradually decreased over time with today's value being near 105 pMC. This means that a fresh biomass material such as corn, sugar cane or soybeans would give a radiocarbon signature near 105 pMC.

Combining fossil carbon with present day carbon into a material will result in a dilution of the present day pMC content. By presuming ~105 pMC represents present day biomass materials and 0 pMC represents petroleum derivatives, the measured pMC value for that material will reflect the proportions of the two component types. For example, a material derived 100% from present day soybeans would give a radiocarbon signature near 105 pMC. But if it was diluted with 50% petroleum carbon, it would give a radiocarbon signature near 53 pMC.

The "biocarbon content" of a material is reported as a percent value relating total renewable carbon to total carbon. The final result is calculated by multiplying the pMC value measured for the material by 0.95 (to adjust for bomb carbon effect). The final value is cited as the MEAN BIOGENIC CARBON RESULT and assumes all the components within the analyzed material were either present day living (within the last decade) or fossil in origin. NOTE: "Biogenic carbon" content as cited in ASTM-D6866 is different than "biobased" content also cited. Biobased content refers only to organic carbon, and is typically applied to manufactured products

The results provided in this report are uniquely applicable to the analyzed material and are reported using the designated labeling provided with the sample. Although analytical precision is typically 0.1 to 0.5 pMC, empirical data has demonstrated that indeterminant errors can introduce uncertainty to 2 to 3 pMC. As such, ASTM-D6866 cites an uncertainty of +/- 3 % (absolute) on each result. Remember the results only relate carbon source, not mass source. A reported percentage does not represent to the total mass of fossil vs. renewable components present. Only the amount of renewable carbon vs fossil carbon present is indicated.

Abb. 0-10: ^{14}C Messung des Versuches SP_2_2,5.

ATR-IR Spektrum von Polypropylen

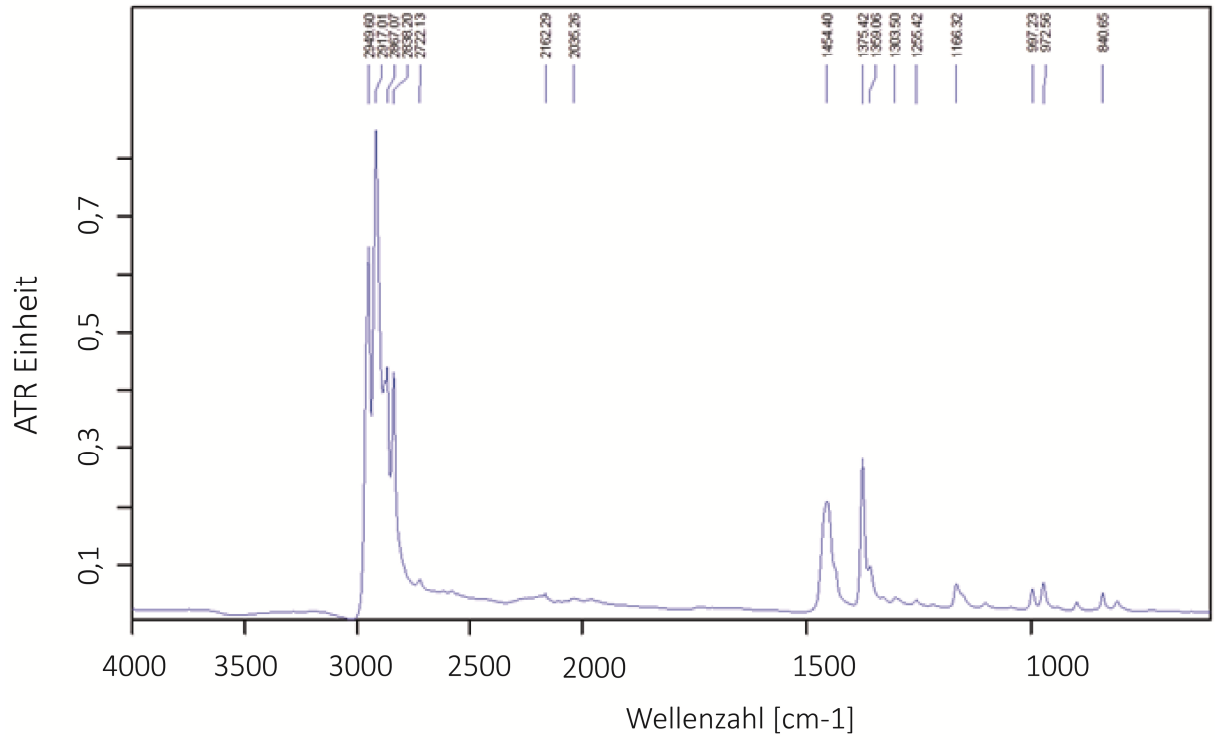


Abb. 0-11: ATR-IR Spektrum von Polypropylen.

Simulation der Verteilung der Katalysatorpartikel mit ANSYS Fluent

Um die Katalysatorpartikelverteilung und das Strömungsprofil im verwendeten Rührkessel zu untersuchen, wurden strömungstechnische Simulationen mit ANSYS Fluent durchgeführt. Das Kapitel wurde in der Konstruktionsübung von Raphael Pichler [147]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurde, erarbeitet. Die theoretischen Hintergründe zu den Modellen und Solvern und zu der Diskretisierung des Volumens sind dieser Arbeit, bzw. sind dem ANSYS Fluent Theory and User's Guide* [148], [149] *zu entnehmen.*

Zur labortechnischen Untersuchung der Reaktionen sowie zum Katalysatorscreening wurden Versuche im Batch-Betrieb in einem Hochdruck- und Hochtemperatur-Batch-Reaktor durchgeführt. Die HDO-Katalysatoren wurden meist pulverförmig mit Partikel-Durchmessern von 10-100µm verwendet (siehe Tab. 6-4).

Voraussetzung für einen guten Stofftransport an den Katalysatorpartikeln sowie für ein gleichmäßiges Temperaturprofil ist eine homogene Durchmischung von Fluid und Katalysatorpartikeln.

Deshalb sollten zur Untersuchung der Katalysatorpartikelverteilung im verwendeten Batch-Reaktor strömungstechnische Simulationen mit ANSYS Fluent durchgeführt werden. Dies sollte die Partikelverteilung in Abhängigkeit von Rührerdrehzahl, Partikel-Durchmesser und Partikel-Dichte abbilden.

Rahmenbedingungen und Vorgaben

Die Rahmenbedingungen für die CFD-Simulationen wurden aus den durchgeführten Versuchen (siehe Kapitel 8 bis 11) abgeleitet und sind in Tab. 0-5 dargestellt.

Tab. 0-5: Rahmenbedingungen für die CFD-Simulation.

Rührer-Typ	Radialrührer, Rushton-Turbine
Rührerdrehzahl	250-1000U/min
Fluid	Pyrolyseöl
Fluid-Dichte	1,0867g/cm³
Dynamische Viskosität	3,89mPa s
Katalysatorpartikel	verschiedene Metall-Katalysatoren
Katalysatorpartikeldichte	6-8g/cm³
mittlerer Partikeldurchmesser	35µm
d_{min}	10µm
d_{max}	80µm
Max. Katalysator-Menge im Rührkessel	10Vol%

Modellannahmen

- Strömung: turbulente Drall-Strömung, mit Berücksichtigung der Erdbeschleunigung
- 3-dimensionale Betrachtung
  - ausgewähltes Turbulenzmodell: *Reynolds-Stress-Model (RSM)*
  - wandnahe Betrachtung: erweiterte Wandfunktionen *(Enhanced Wall Treatment)*
- Temperatur-Übertragungsvorgänge und chemische Reaktionen werden nicht berücksichtigt
- Vernachlässigung der Druckkräfte auf die Fluid-Oberfläche → ebene Oberfläche angenommen, keine Gasphase, reibungsfrei
- 2-Phasen-Modell:
  - Fluid: homogene Dichte und Viskosität
  - Partikel: inert, kugelförmig, mit konstantem Durchmesser, Phasenanteil <10Vol%
  - Keine Wechselwirkung der Partikel auf die Strömung: *one-way-coupling*

  - Partikel-Trajektorien: Lagrange-Betrachtung der einzelnen Partikel: *Discrete Phase Modelling (DPM)*
  - turbulente Fluktuationen der Partikel berücksichtigt: *Discrete Random Walk Model*

- Rührer-Modellierung:
  Standardmäßig werden in ANSYS Fluent die Impulsgleichungen für ein fixes, d.h. sich nicht bewegendes Bezugssystem formuliert. Das hätte in dem untersuchten Fall zur Folge, dass die Rotationsbewegung der Rotorblätter eine instationäre Strömung auslösen würde, da sich deren Position ständig ändert.

  Um dieses Problem zu lösen, wurde definiert, dass das Bezugssystem rotiert, und der Rotor mit Relativgeschwindigkeit von null mit dem Bezugssystem mitrotiert. Dadurch ist das Strömungsfeld stationär, da sich die Position des Rührerblattes im Bezugssystem über die Zeit nicht ändert.

  Diese Modellierungsvariante kann in ANSYS Fluent mit der Moving-Referenc-Frame (MRF) Methode realisiert werden. In dieser Arbeit sind im Rührkessel keine Strombrecher eingebaut, wodurch sich die Durchführung dieser Modellierungsmethode vereinfacht.

  Das Vorhandensein von Strombrechern hätte zur Folge, dass sich in einem rotierenden Bezugssystem die Position der Strombrecher ständig ändern und dadurch die Außenwand eine instationäre Bewegung auslösen würde. Um auch in diesem Fall richtige Ergebnisse zu erhalten, müsste die Fluidzone in zwei Zellzonen unterteilt werden (dargestellt in Abb. 0-12).

  In dieser Arbeit ist eine Unterteilung der Zellzonen nicht notwendig, und es kann eine *stationäre* Strömung in einem *rotierenden Bezugssystem* angenommen werden.

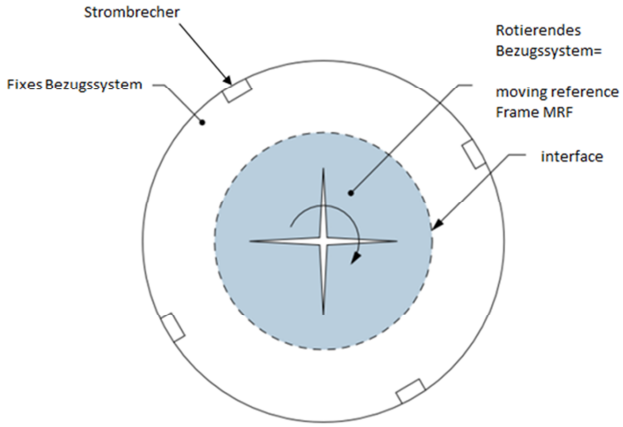


Abb. 0-12: Modellierung eines Rührkessels mittels Moving-Reference-Frame (MRF) Methode [148].

Einstellungen im ANSYS Fluent Solution Setup

- Solver-Typ: pressure-based (entkoppelt)
- Zeitliche Betrachtung: stationär
- Geschwindigkeitsformulierung: Absolut
- Gravitation: -9,81 (m/s²) in x-Richtung
- Turbulenzmodell:
  - Reynolds-Stress-Modell (RSM) mit Beibehalt der Default-Werte
  - Enhanced wall Treatment
- 2-Phasen-Modell: Euler-Lagrange (Discrete Phase Model, DPM):
  - Keine Interaktion mit kontinuierlicher Phase
  - stationäres Partikel-Tracking:
    - Max. Anzahl der Schritte: 20.000
    - Längen-Skala: 1mm
  - Partikel: inert, konstanter Durchmesser dp=10µm bzw. dp=80µm
    - Widerstandsgesetz: Kugel
  - Injektion: Normal von Ebene (Ebene in Bodennähe); 140 Punkte; Geschwindigkeit =0m/s
  - Tracking-Mode: discrete random walk model, Zeitkonstante =0,3
    - Anzahl der Versuche: 20

Bedinungen in den Zellen (Cell zone condition) und am Rand (boundary conditions)

- Cell zone: Fluid; moving reference frame (MFR), Rotation um x-Achse, absolute Rotations-Geschwindigkeit angegeben in [1/min]

- Boundary conditions:
  - Deckel: moving wall, absolut zu benachbarter Zellzone, Rotation um x=0U/min; Schubspannung=0
  - Kessel: moving wall, absolut zu benachbarter Zellzone, Rotation um x=0U/min; Schubspannungsgsgesetz: No Slip, Wandrauigkeit =0,5
  - Rotor: moving wall, relativ zu benachbarter Zellzone, Rotation um x=0U/min; Schubspannungsgsgesetz: No Slip, Wandrauigkeit =0,5

Verwendete Solver und Solver-Einstellungen:

- *Lösung der Kontinuitätsgleichung:*

  PISO (Pressure-implicit Splitting of operators)

  Druck-Geschwindigkeits-Kopplung mit zusätzlicher Korrektur von Druck und Geschwindigkeit zur Lösung der Kontinuitätsgleichung.

- *Berechnung der Gradienten der Lösungsvariablen in den Zell-Mittelpunkten:*

  Least square cell based

- *Diskretisierungsverfahren zur Bestimmung des Drucks auf Zell-Oberfläche:*

  PRESTO!

  für Drall- Strömungen und stark gekrümmte Stromlinien

- *Interpolations-Methode zur Berechnung der Impuls-Gleichung:*

  first order

  Aus Gründen von wesentlich erhöhtem Rechenaufwand und Konvergenzproblemen bei Interpolationsmethoden höherer Ordnung wurde hier ein Lösungsverfahren erster Ordnung angewendet. Mit dieser Methode konnten qualitative Aussagen zur durchgeführten Simulation getroffen werden.

Mit diesen Einstellungen konnte das vorab eingestellte Konvergenzkriterium:

Residuum Kontinuität<10^{-5} nach ca. 2.700 Iterationen erreicht werden.

Simulationsmatrix zur Partikeldurchmischung

Tab. 0-6: Simulationsmatrix zur Partikeldurchmischung.

Drehzahl [U/min]	Partikeldichte [g/cm^3]	Partikeldurchmesser [µm]	Fraktions-ID
250	6	10	6-10
		80	6-80
250	8	10	8-10
		80	8-80
500	6	10	6-10
		80	6-80
500	8	10	8-10
		80	8-80
1000	6	10	6-10
		80	6-80
1000	8	10	8-10
		80	8-80

Die Fraktions-ID beinhaltet als ersten Wert die Partikeldichte in [g/cm³] und als zweiten Wert den Partikeldurchmesser in [µm] (siehe Tab. 0-6).

Auszuwertende Charakteristika

- Quantitative Darstellung der Geschwindigkeiten und Turbulenzverhältnisse
- Strömungsbild in Abhängigkeit der Drehzahl
- Auswertung der Partikelverteilung in Abhängigkeit von Drehzahl, Dichte und Größe
- Ermittlung des Partikel-Grenzdurchmessers zur Fluidisierung

Darstellung der Ergebnisse

Quantitative Darstellung der Geschwindigkeiten und Turbulenzverhältnisse

Tab. 0-7: Report-Ergebnisse nach konvergiertem Ergebnis.

Drehzahl [U/min]	250	500	750	1000
Rotor-Moment [Nm]	0,09	0,37	0,85	1,53
Volumen-gemittelte Geschwindigkeiten				
mittl. resultierende Geschwindigkeit [m/s]	0,22	0,47	0,70	0,95
mittl. Tangential-Geschwindigkeit [m/s]	0,20	0,43	0,64	0,87
mittl. Wirbelstärke [1/s]	10,85	22,55	34,07	45,75
mittlere Turbulenz-Kennwerte				
turbulente Viskosität μ_T [mPa s]	83,9	84,1	79,3	74,9
turbulente Dissipation ε [m²/s³]	0,0262	0,1519	0,409	0,7997
turbulente Intensität [%]	3,93	5,65	6,75	7,55
turbulente kinetische Energie k (m²/s²)	0,0031	0,0064	0,0093	0,0118

Aus der Betrachtung der Geschwindigkeits-Komponenten (siehe Tab. 0-7) konnte abgeleitet werden, dass das Strömungsfeld sehr stark durch die Rotationsströmung dominiert war. Der Anteil der tangentialen Geschwindigkeitskomponente an der mittleren resultierenden Geschwindigkeit betrug >90%.

Zur Charakterisierung der Turbulenz konnte die mittlere turbulente Intensität definiert werden. Diese stellte das Verhältnis von Fluktuationsgeschwindigkeit zur mittleren Fluid-Geschwindigkeit dar.

Die mittlere turbulente Intensität war im Bereich von ca. 4 -7,5%. Das Strömungsfeld konnte deshalb als mittel bis hoch turbulent charakterisiert werden [148].

Strömungsbild in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl

In Abb. 0-13 bis Abb. 0-15 sind die Strömungsbilder, d.h. die auftretenden resultierenden Geschwindigkeiten (geometrische Summe aus den 3 Geschwindigkeits-Komponenten) in der jeweiligen Schnittebene dargestellt. Dabei sind alle Strömungsbilder auf den Geschwindigkeitsbereich bei höchster Drehzahl (1000U/min) skaliert.

In Abb. 0-13 ist gut zu erkennen, dass die Geschwindigkeits-Spitzen an der Rotorblatt- Hinterseite durch eine Sogströmung ausgelöst wurden.

In Abb. 0-14 ist in der Rotor-Hohlwelle eine Strömung zu beobachten. Bei detaillierterer Auflösung der Geschwindigkeitsvektoren in Abb. 0-15 konnte diese Strömung als nach unten gerichtete Sogströmung identifiziert werden.

In dieser Abbildung ist außerdem zu erkennen, dass das Strömungsprofil für alle Drehzahlen sehr ähnliche Ausprägung hatte. Lediglich die Geschwindigkeits-Niveaus waren unterschiedlich.

Die bei Radial-Rührern typische Ausbildung eines nach oben gerichteten und eines nach unten gerichteten Hauptwirbels in Rotorhöhe ist in Abb. 0-15 bei allen Drehzahlen gut erkennbar.

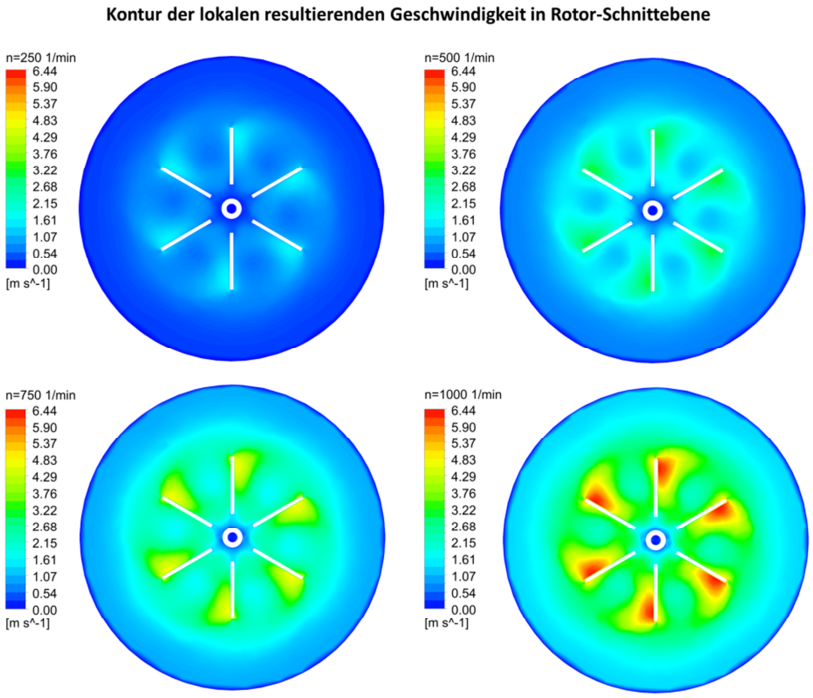


Abb. 0-13: Lokale Geschwindigkeitskonturen der resultierenden Geschwindigkeit in Rotor-Schnittebene (H=70mm).

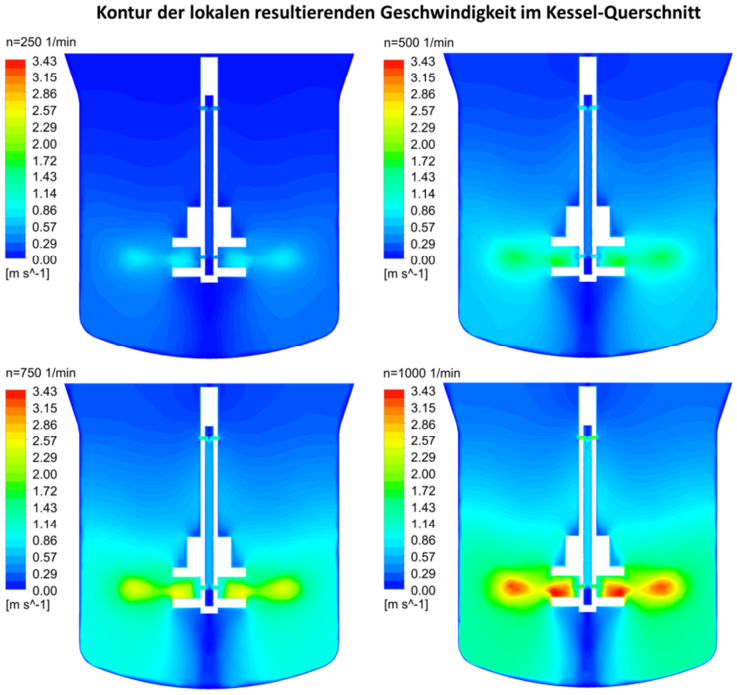


Abb. 0-14: Lokale Geschwindigkeitskonturen der resultierenden Geschwindigkeit im achsparallelen Querschnitt des Kessels.

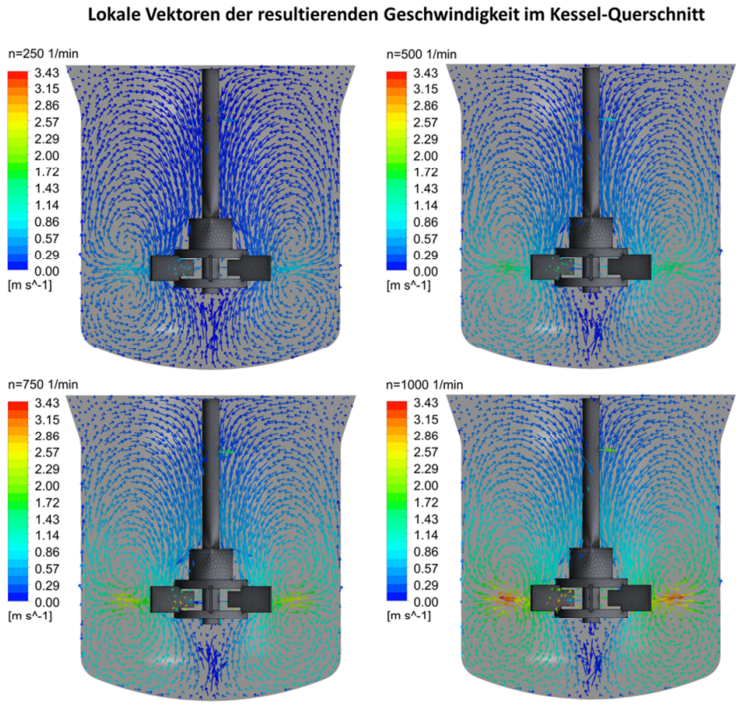


Abb. 0-15: Lokale Geschwindigkeits-Vektoren im Kessel-Querschnitt.

Auswertung der Partikelverteilung

Um schnelle quantitative Aussagen zu der Partikel-Durchmischung im Rührkessel zu erhalten, wurde die Partikelverteilung in ANSYS Fluent durch Verwendung des „particle-trackings“ simuliert.

Dabei wurden in die Geometrie in den Höhenabschnitten H=10, 50, 90, 130, 170mm Detektionsebenen eingefügt.

Von der untersten Ebene (H=10mm) wurden gleichmäßig verteilte Partikel mit einer Startgeschwindigkeit von 0m/s injiziert. Die Injektionspunkte werden von ANSYS Fluent durch die Größe der Ebene und die Anzahl der Zellen, die diese Ebene schneidet, ermittelt.

In dieser Arbeit befanden sich auf der Injektionsebene 140 Injektionspunkte.

Die Höhe von H=10mm wurde aus zwei Gründen gewählt:

- Bedingt durch den Geometrie-Import lag der Offset der Höhenachse (x-Achse) für den Kesselboden auf ca. 5mm.

- Es wurde ein "Sicherheitsabstand" vom Kesselboden benötigt, da dort die Haftbedingung v=0m/s gilt. Um sicher zu gehen, dass die Injektionsebene nicht die Zellen der Bodenschicht schnitten (diese haben Geschwindigkeit =0m/s), wurde die Injektionsebene um ca. 5mm erhöht.

Die vier untersuchten Partikelfraktionen wurden im Injektions-Fenster durch Auswahl zweier Materialien unterschiedlicher Dichte und durch Eingabe verschiedener Durchmesser erstellt.

Zur Berücksichtigung der turbulenten Fluktuation wurde die Anzahl an Versuchen, ein Partikel von einem Injektionspunkt starten zu lassen, auf 20 gesetzt. Somit ergab sich eine Anzahl von 2.800 fiktiven Partikeln pro Fraktion und eine Gesamtzahl von 11.200 fiktiven Partikeln im Rührkessel.

Die Partikel konnten alle simultan beim Tracking erfasst werden, da weder Kollisionseffekte noch Wechselwirkungen von der Partikelphase auf die Fluidphase berücksichtigt wurden. Somit konnte der Solver jedes Partikel als ungestört im Fluid beweglich betrachten.

Die Partikelbewegungen wurden für eine Schritt-Anzahl von 20.000 Schritten und eine Längen-Skala von 1mm simuliert.

Mit diesen Einstellungen wurde für jede Partikelfraktion und Detektionsebenen (H=10, 50, 90, 130, 170mm) eine sog. Sample-Datei geschrieben. In diesen Dateien sind alle Durchtritte durch die Ebene im betrachteten Zeitraum verzeichnet, welche anschließend mit Microsoft Excel ausgewertet wurde.

Auswertung der Durchmischung

Zur Verifizierung der "Durchmischung" im System wurde die Durchmischungszahl $D_{H\text{-}i}$ (siehe Formel 26) eingeführt. Diese Kennzahl sagt aus, wie hoch die Anzahl der Durchtritte (A_{Hi}) einer Partikelfraktion pro Sekunde durch die betrachtete Detektionsebene war:

$$D_{H-i} = \frac{Anzahl\ der\ Durchtritte\ durch\ eine\ Detektionsebene\ (A_{Hi})}{Partikel\ in\ einer\ Fraktion\ (N_P) \cdot Beobachtungszeit\ (t_m)} \qquad \text{Formel 26}$$

Bei Betrachtung einer Fraktion (N_P=2800 Partikel) in der Detektionsebene der Höhe (H_i) gilt:

$$D_{H-i}\ [1/s] = \frac{A_{Hi}}{N_P * t_m} \qquad \text{Formel 27}$$

Es ist erwähnenswert, dass die $D_{H\text{-}i}$ keine Aussagen über Einzelpartikel macht, sondern ein statistisches Mittel über eine Fraktion ist.

Es konnte auch die Durchmischung auf mehreren Detektionsebenen gleichzeitig betrachtet werden. Dies führt durch einfache Aufsummierung der Durchtritte durch die Ebenen zur Summendurchmischungszahl D_S:

$$D_S\ \left[\frac{1}{s}\right] = \frac{\sum A_{Hi}}{N_P \cdot t_m} = \sum D_{H-i} \qquad \text{Formel 28}$$

Die Geschwindigkeit der Partikel im Strömungsfeld variierte mit deren Dichte und Durchmesser, sowie mit der Rührerdrehzahl. Kleine Partikel folgten der Strömung leichter und hatten deshalb eine höhere Geschwindigkeit.

Daraus ergab sich, dass die t_m bis zum Erreichen der maximalen Schrittzahl (vorab definiert: 20.000 Schritte) für kleine, leichte Partikel kürzer als für größere, schwerere Partikel war.

Die Ergebnisse der Berechnungen der $D_{H\text{-}i}$ sind in Tab. 0-8 für die jeweilige Detektionsebenen-Höhe sowie als Summe über den gesamten Rührkessel dargestellt.

Die durchschnittliche Beobachtungsdauer je Fraktion bewegte sich im Bereich von 6,8s für große Partikel bei kleinster Drehzahl (250U/min), bis hin zu 0,62s bei kleinen Partikeln bei der höchsten Drehzahl (1000U/min).

Tab. 0-8:: Ergebnistabelle der Berechnung der Durchmischungszahlen.

Rührerdrehzahl [U/min]	Fraktions-ID	t_m [s]	D_{H-10}	D_{H-50}	D_{H-90}	D_{H-130} [1/s]	D_{H-170}	$D_{S\ gesamt}$
250	6_10	4,81	0,48	0,50	0,41	0,14	0,04	1,58
	6_80	6,37	0,31	0,44	0,40	0,07	0,00	1,23
	8_10	4,81	0,48	0,49	0,42	0,15	0,05	1,58
	8_80	6,79	0,27	0,32	0,28	0,05	0,00	0,93
500	6_10	2,39	0,72	0,89	0,78	0,28	0,07	2,75
	6_80	3,99	0,43	1,02	0,98	0,13	0,00	2,57
	8_10	2,40	0,74	0,93	0,76	0,26	0,08	2,77
	8_80	4,38	0,38	0,97	0,90	0,13	0,00	2,39
750	6_10	1,64	0,99	1,29	1,12	0,41	0,10	3,91
	6_80	3,05	0,51	1,52	1,35	0,12	0,00	3,51
	8_10	1,54	1,07	1,33	1,25	0,45	0,10	4,19
	8_80	3,24	0,49	1,48	1,34	0,13	0,00	3,44
1000	6_10	1,18	1,37	1,71	1,63	0,61	0,11	5,44
	6_80	2,57	0,64	1,86	1,57	0,09	0,00	4,16
	8_10	0,62	2,55	1,82	1,24	0,26	0,00	5,87
	8_80	2,61	0,65	2,05	1,53	0,10	0,00	4,32

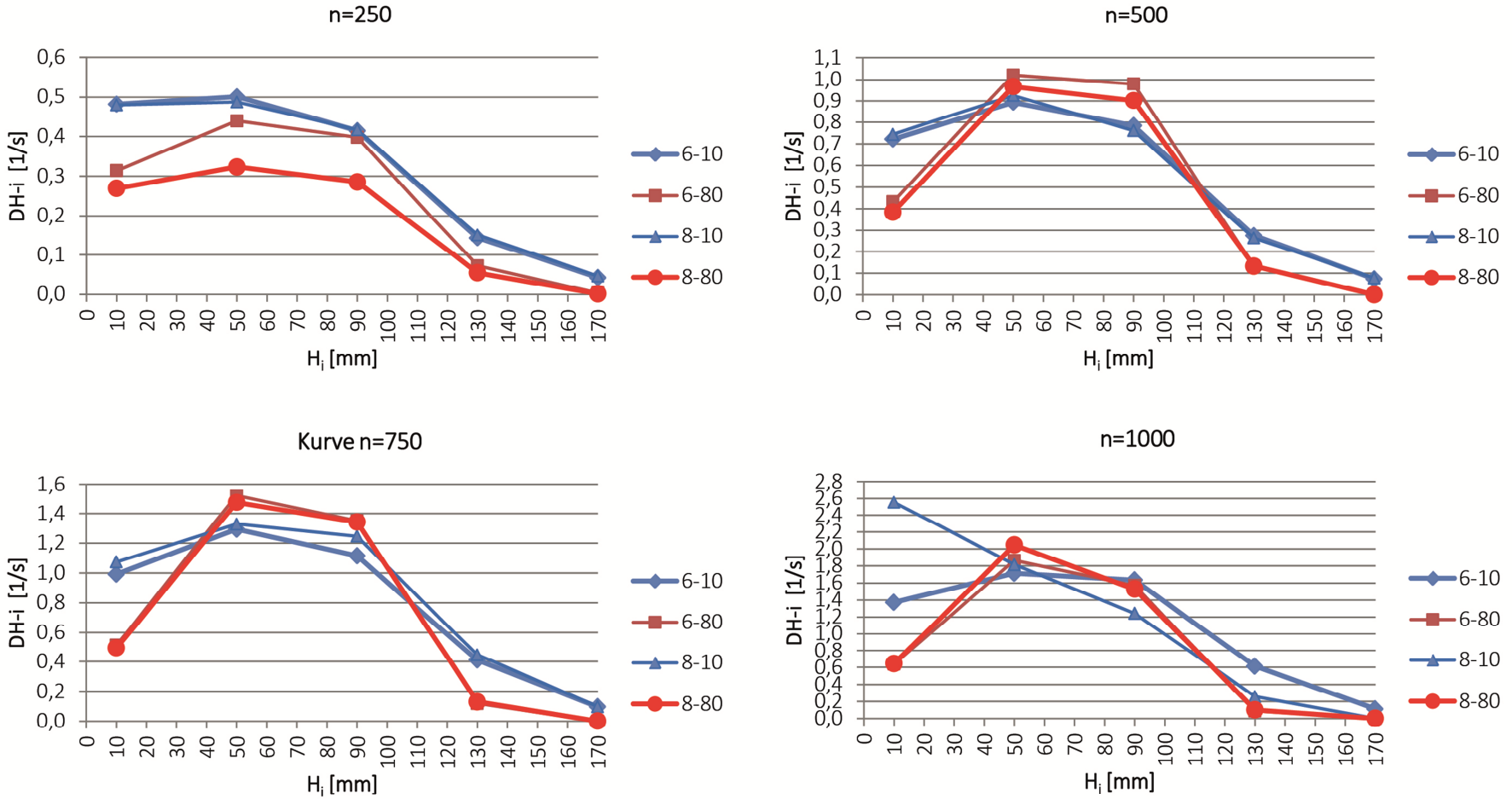


Abb. 0-16: Auswertung der Durchmischungzahl (D_{H-i}) von Katalysatorpartikeln in verschiedenen Höhen in Abhängigkeit der Drehzahl.

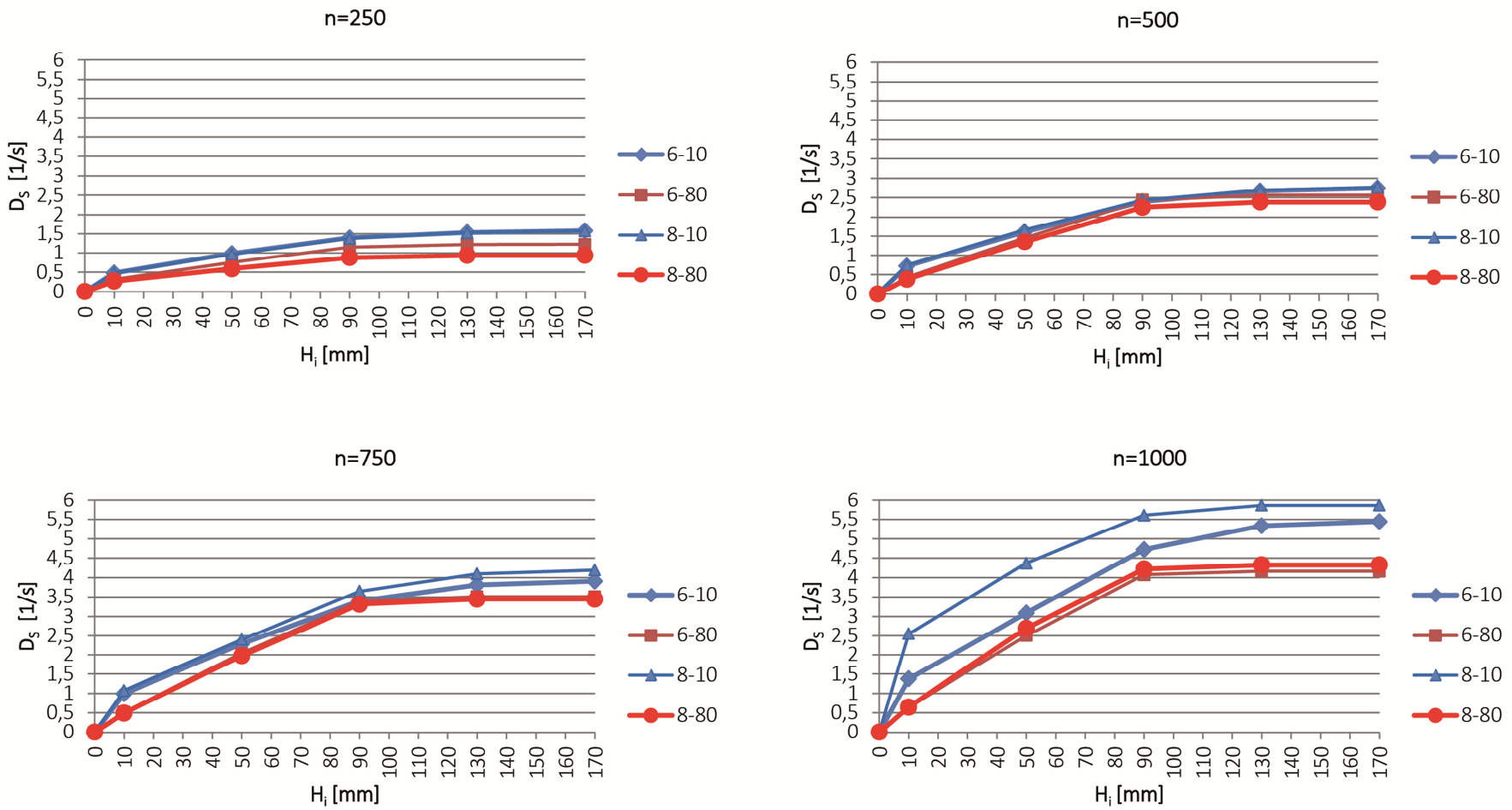


Abb. 0-17: Auswertung der Summendurchmischungszahl (D_S) der Partikel-Fraktionen über die Höhe des Rührkessels.

Vergleich der Durchmischungen einzelner Fraktionen

Für eine eingestellte Drehzahl wurden die Durchmischungszahlen über die Höhe aufgetragen.

Dadurch wurde der Stärke der Durchmischung in den einzelnen Höhenlagen ersichtlich. Diese Verläufe sind für die jeweilige Drehzahl in Abb. 0-16 dargestellt.

Von besonderer Bedeutung sind hier die Höhenebenen H=10, die den Bodenbereich bildet, sowie die Ebenen H=50 und H=90, welche die Rotorzone einschließen.

Summendurchmischungszahl D_S

Es wurden die Durchmischungszahlen D_{H-i} über die Höhe des Reaktors aufsummiert, was die Summendurchmischung D_S ergibt. Dadurch ließ sich die Mischfähigkeit (gesamte Durchmischung im Rührkessel) der einzelnen Fraktionen vergleichen. Dies ist in Abb. 0-17 für jede Drehzahl dargestellt.

Gesamtbetrachtung zur Durchmischung

Es sollte für die jeweilige Drehzahl unter Annahme einer gleichverteilten Partikelanzahl der vier Fraktionen der Mittelwert der Summendurchmischung D_S gebildet werden. Diese Kennzahl sollte sozusagen die "Mischleistung" bei der jeweiligen Drehzahl demonstrieren (siehe Abb. 0-18).

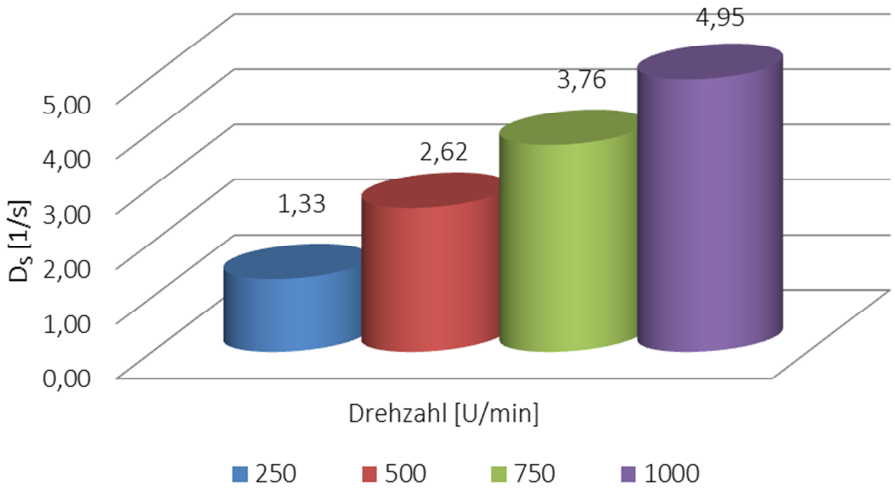


Abb. 0-18: Summendurchmischungzahl (D_S) bei Fraktions-Mix.

Einfluss von Drehzahl, Dichte und Durchmesser auf die Durchmischung

In Abb. 0-18 kann für die Gesamtheit der Fraktionen (gleichverteilte Partikelmischung der vier Fraktionen) der annähernd lineare Zusammenhang zwischen Drehzahl und Durchmischung abgelesen werden.

In Abb. 0-16 ist ersichtlich, dass die größeren Partikel (rot) hauptsächlich in direkter Rotornähe (Höhenlagen H-50 und H-90) durchmischt wurden und kaum über diese Zone aufstiegen. Kleinere Partikel hingegen wurden auch schon in Bodennähe gut durchmischt.

Weitere Fraktions-spezifische Unterschiede hinsichtlich Durchmischung konnten für die jeweilige Drehzahlen genannt werden (siehe Abb. 0-16 und Abb. 0-17):

- 250U/min:
  Bei den größeren Partikeln war eine deutlich geringere Durchmischung gegenüber kleineren Partikeln ersichtlich. Bei den großen Partikeln spielte auch die Dichte eine wesentliche Rolle zu deren Durchmischung (vgl. Fraktion 6-80 mit Fraktion 8-80 in Abb. 0-16, 250U/min).

- 500U/min:
  Es war noch ein leichter Einfluss der Dichte auf die Durchmischung der größeren Partikel ersichtlich. Bei dieser Drehzahl traten bei allgemeiner Betrachtung der 4 Fraktionen die geringsten Unterschiede des Fraktions-spezifischen Mischverhaltens auf.

- 750U/min:
  Ab dieser Drehzahl war der Einfluss der Dichte auf die Durchmischung der großen Partikel sehr gering. Bei den kleineren Partikeln wurden nun aber jene mit höherer Dichte besser durchmischt.
  Dies kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die Strömung ab 750U/min stark genug ist, um alle Partikel vollständig fluidisieren zu können.

- 1000U/min:
  Vergleicht man die Partikel gleichen Durchmessers, so war ersichtlich, dass die Partikel höherer Dichte nun besser durchmischt wurden. Dies war vor allem bei den kleinen Partikeln in Bodennähe ausgeprägt.

In Abb. 0-17, bzw. in der Tab. 0-8, kann die Gesamtdurchmischung im Rührkessel in Abhängigkeit der Drehzahl zwischen den einzelnen Fraktionen verglichen werden.

Die maximale Summendurchmischungszahl (5,87 1/s) trat bei der Drehzahl 1000U/min bei den Partikeln mit einem Durchmesser von 10µm und einer Dichte von 8g/cm³ auf.

Die geringste Summendurchmischungszahl (0,93 1/s) trat bei der Drehzahl von 250U/min bei den Partikeln mit einem Durchmesser von 80µm und einer Dichte von 8g/cm³ auf.

Untersuchung des Grenzdurchmessers des Partikels zur Fluidisierung

Als letzter Punkt dieser Arbeit wurde mit dem „particle-tracking“ in ANSYS Fluent visuell ein Partikel-Grenzdurchmesser ermittelt. Das sogenannte Grenzpartikel sollte bei einer Drehzahl von 500U/min und einer Dichte von 6g/cm³ gerade noch aufgewirbelt werden können.

Im Bodenbereich befand sich eine Randzone, wo aufgrund der Randbedingungen eine Fluidgeschwindigkeit von 0m/s herrschte. Aufgrund dessen wurde jener Mindestabstand vom Boden gesucht, ab dem die Strömungsverhältnisse eine Partikel-Fluidisierung zulassen.

Dazu wurden von unten beginnend in steigenden Höhenabständen Partikel injiziert, die besonders leicht fluidisierbar waren. Für diese Partikel wurden ein Durchmesser von 10µm und eine Dichte von 1g/cm³ definiert. Mit diesen Einstellungen konnte ein zur Fluidisierung nötiger Mindestabstand vom Boden von 2mm ermittelt werden.

In dieser Höhe wurde eine Ebene eingeführt, von der die Partikel mit einer Geschwindigkeit von 0m/s starteten. Diese Fläche beinhaltete 41 Startpunkte. Nun wurden die Trajektorien der Partikel berechnet und visuell ausgewertet. Dabei wurde der Partikeldurchmesser schrittweise erhöht und die Animation für jeden Durchmesser dargestellt.

Dies wurde mit einer Wiederholungs-Anzahl von 50 Versuchen je Startpunkt durchgeführt, also einer Gesamtzahl von 2050 fiktiven Partikeln.

Wurde nun für den jeweiligen Partikeldurchmesser gerade noch eine Fluidisierung erreicht, (d.h. ein Partikel steigt im Strömungsfeld auf), so ist der Partikel-Grenzdurchmesser gefunden.

Als Ergebnis wurde ein Partikel-Grenzdurchmesser von 332µm, welcher bei einer Dichte von 6g/cm³ und einer Drehzahl von 500U/min gerade noch fluidisiert werden kann, quantifiziert.

Zusammenfassung und Diskussion

Durch die strömungstechnischen Simulationen mit ANSYS Fluent wurde die Verteilung von Katalysatorpartikeln in einem mit Pyrolyseöl gefüllten Batch-Reaktor simuliert. Dabei wurde der Einfluss von Rührerdrehzahl, Partikeldurchmesser und Partikeldichte auf die Durchmischung untersucht.

Die dreidimensionale Rührkessel-Geometrie wurde durch ein Polyeder-Netz diskretisiert, um den Rotorbereich wurden Prismenschichten eingeführt.

Der Rührkessel wurde in einem rotierenden Bezugssystem betrachtet, wodurch eine stationäre Berechnung des Strömungsfeldes möglich war. Zur Turbulenz-Modellierung kam das Reynolds-Stress-Modell mit erweiterten Wandfunktionen zur Anwendung.

Die Katalysatorpartikelverteilung wurde mittels Discrete Phase Modeling berechnet. Da keine Wechselwirkungen von der Partikelphase auf das Fluid berücksichtigt wurden, konnte das Strömungsfeld unabhängig von der dispersen Phase berechnet werden. Bei der Berechnung der Partikel-Bewegungen wurden die turbulenten Fluktuationen durch das Discrete Random Walk Model berücksichtigt.

Es wurde eine Gesamtzahl von 11.200 Partikeln betrachtet. Diese wurden in vier gleich große Fraktionen mit Durchmessern von 10 bzw. 80µm und einer Partikeldichte von 6 bzw. 8g/cm³ eingeteilt.

Insgesamt konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Drehzahl und Durchmischung gezeigt werden. Das Minimum der D_S lag bei 0,93 1/s und trat bei einer Drehzahl von 250U/min, einem Partikeldurchmesser von 80µm und einer Partikeldichte von 8g/cm³ auf. Das Maximum der D_S lag bei 5,87 1/s und trat bei einer Drehzahl von 1000U/min, einem Partikeldurchmesser von 10µm und einer Partikeldichte von 8g/cm³ auf.

Es konnte gezeigt werden, dass zur vollständigen Fluidisierung der schwersten betrachteten Partikel eine Drehzahl größer als 500U/min nötig ist.

Der Partikel-Grenzdurchmesser betrug 332µm. Daraus folgend kann geschlossen werden, dass alle Partikel, mit einer Partikeldichte kleiner gleich 6g/cm^3, die kleiner als dieser sind, bei einer Drehzahl von 500U/min fluidisiert werden können.

Alterungsstudie

Um die verschiedenen Edukte und Produkte auf ihre Langzeitstabilität zu überprüfen, wurde eine Alterungsstudie durchgeführt. Das Kapitel wurde in den Konstruktionsübungen von Andrea Rollett [150] *und Helene Kindermann* [146]*, welche im Rahmen dieser Dissertation betreut wurden, erarbeitet.*

Die Alterungsanalyse ist wichtig, um eine Aussage über die Langzeitstabilität machen zu können. Treibstoffe werden meist nicht gleich nach der Herstellung verbraucht und müssen deshalb auch über einen längeren Zeitraum sich nicht verändern, d.h. „stabil“ bleiben. Die Alterungsstudie in dieser Arbeit wurde über eine Zeitspanne von drei Monaten durchgeführt. Die Proben wurden dafür dicht verschlossen unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur (25°C) gelagert.

Einsatzstoffe

Die Alterungsstudie erfolgte mit Pyrolyseöl, Carrier-Medium und der organischen Phase des Versuches SP_1_4, SP_2_4 und SP_2_2,5. Des Weiteren ist anzumerken, dass bei der Dichte- und Viskositätsmessung der Messpunkt „Tag 69“ fehlt, da das Messgerät vorübergehend nicht einsetzbar war.

Verwendete Analysengeräte

Um die Alterung nachweisen zu können, beziehungsweise, um die Auswirkungen zu zeigen, wurde wöchentlich die Dichte, die dynamische Viskosität und die Molekülgrößenverteilung (MGV) der Proben bestimmt. Die Ergebnisse dieser Alterungsstudie sind in den nachfolgenden Unterpunkten angeführt.

Pyrolyseöl

In Abb. 0-19 und Abb. 0-20 ist die Veränderung der Dichte und der dynamischen Viskosität des Pyrolyseöls über ca. 3 Monate dargestellt. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass beim Pyrolyseöl über den beobachteten Zeitraum keine wesentlichen Veränderungen festgestellt werden können.

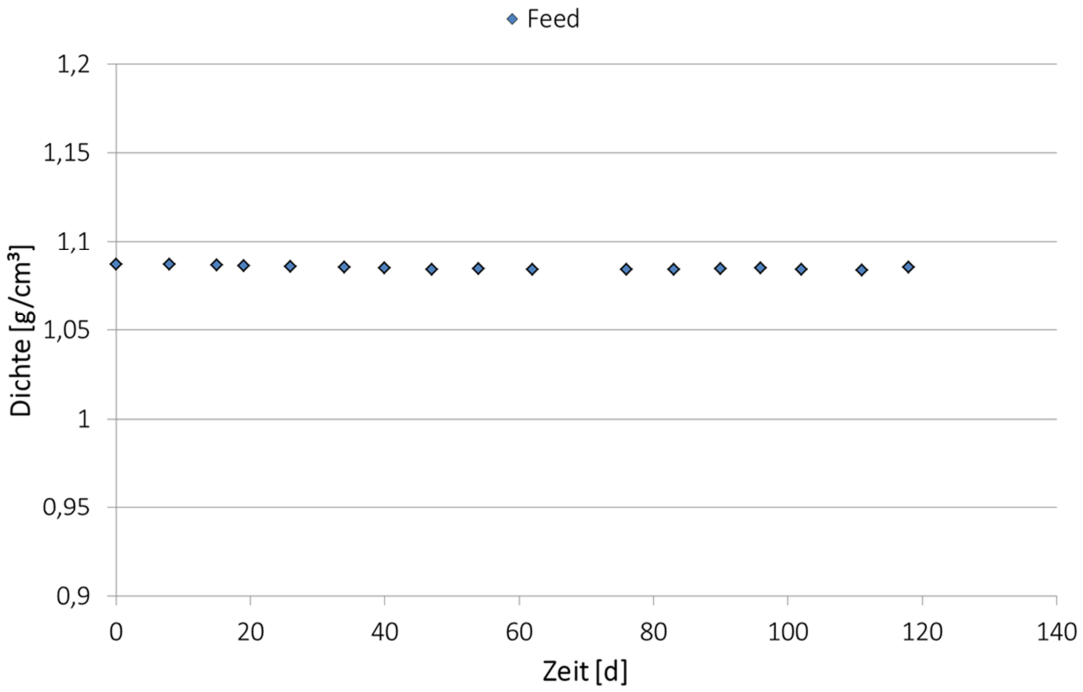


Abb. 0-19: Veränderung der Dichte von Pyrolyseöl.

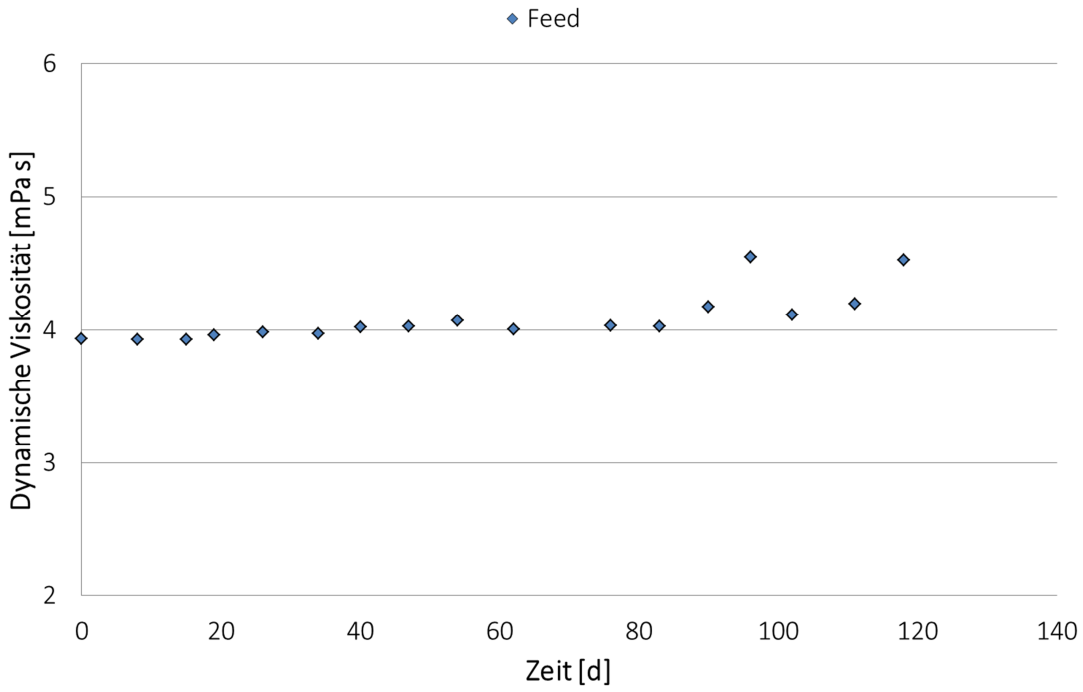


Abb. 0-20: Veränderung der dynamischen Viskosität von Pyrolyseöl.

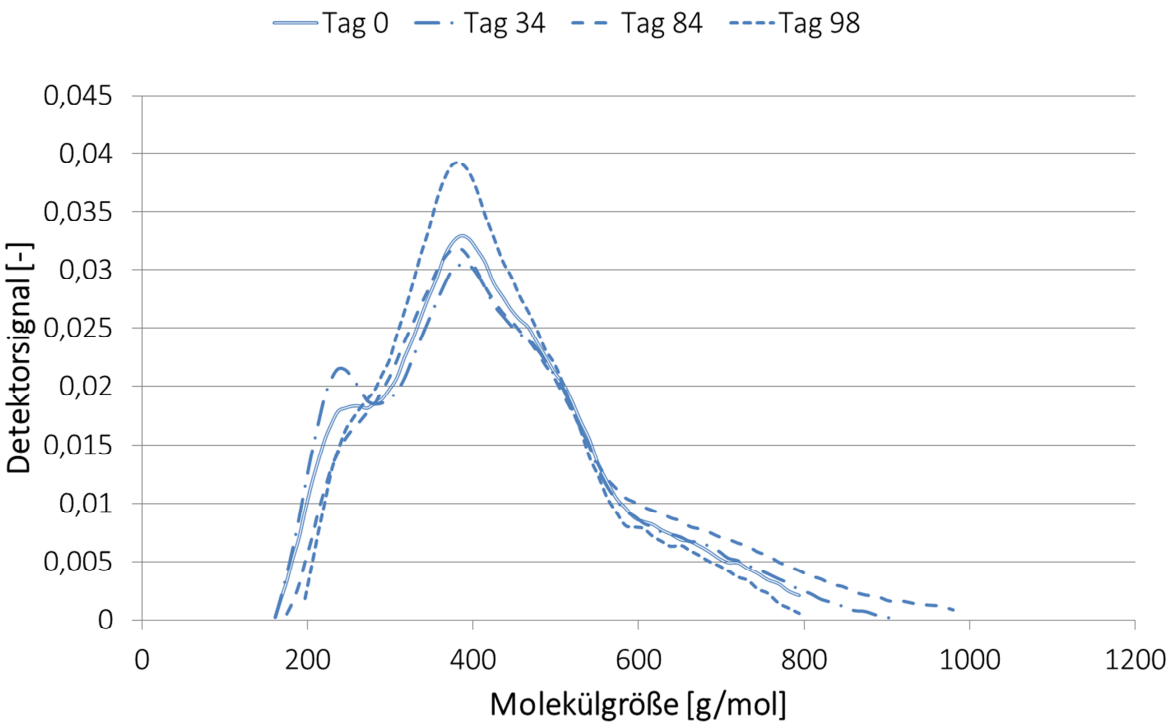


Abb. 0-21: Veränderung der Molekülgrößenverteilung (MGV) von Pyrolyseöl.

Die Auswertung der GPC-Messungen ist in Abb. 0-21 veranschaulicht. In der MGV des Pyrolyseöls zeigt sich keine wesentliche Veränderung. Die in dieser Abbildung auftretenden Veränderungen sind auf die Alterung der Säule und des Lösungsmittels zurückzuführen.

Organische Phase nach der ersten Stufe (SP_1_4)

Die Dichte- und Viskositätsmessung dieser Untersuchung waren bereits nach 40 Tagen aufgrund der geringen Startmenge nicht mehr durchführbar. Die GPC-Messungen hingegen konnten über 77 Tage durchgeführt werden und wurden ebenfalls früher beendet als bei anderen Produkten.

Abb. 0-22 und Abb. 0-23 zeigen den Verlauf der Dichte und der Viskosität der organischen Phase von SP_1_4 über die Zeit. Der marginale Anstieg der Viskosität könnte ein Anzeichen für die chemische Instabilität dieser Phase sein.

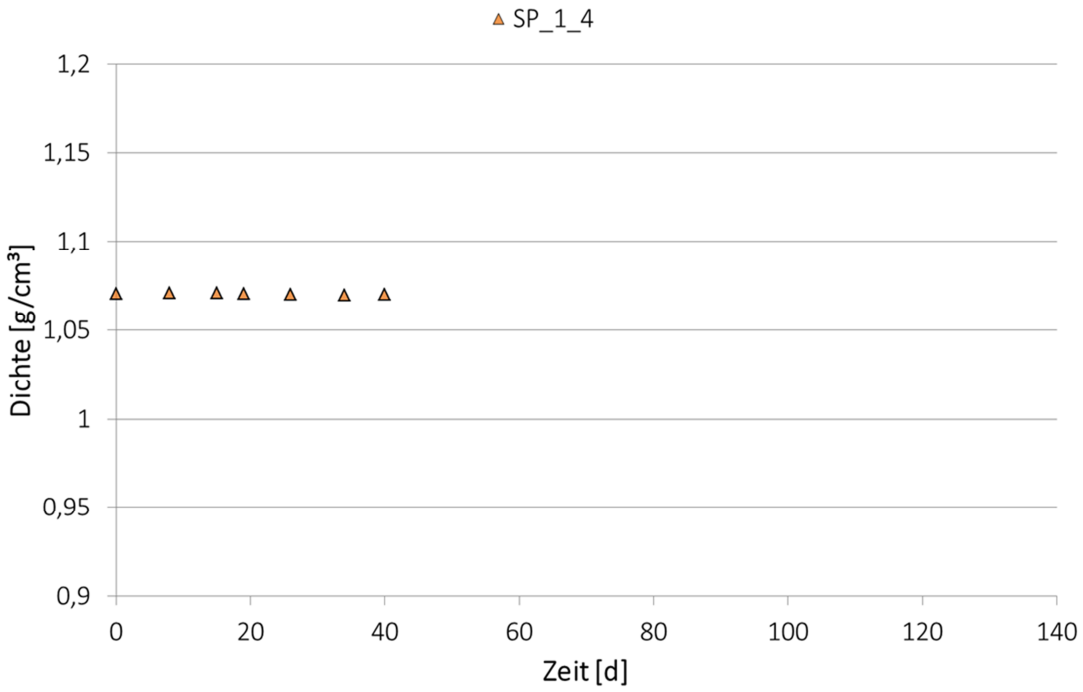


Abb. 0-22: Veränderung der Dichte der organischen Phase des Versuchs SP_1_4.

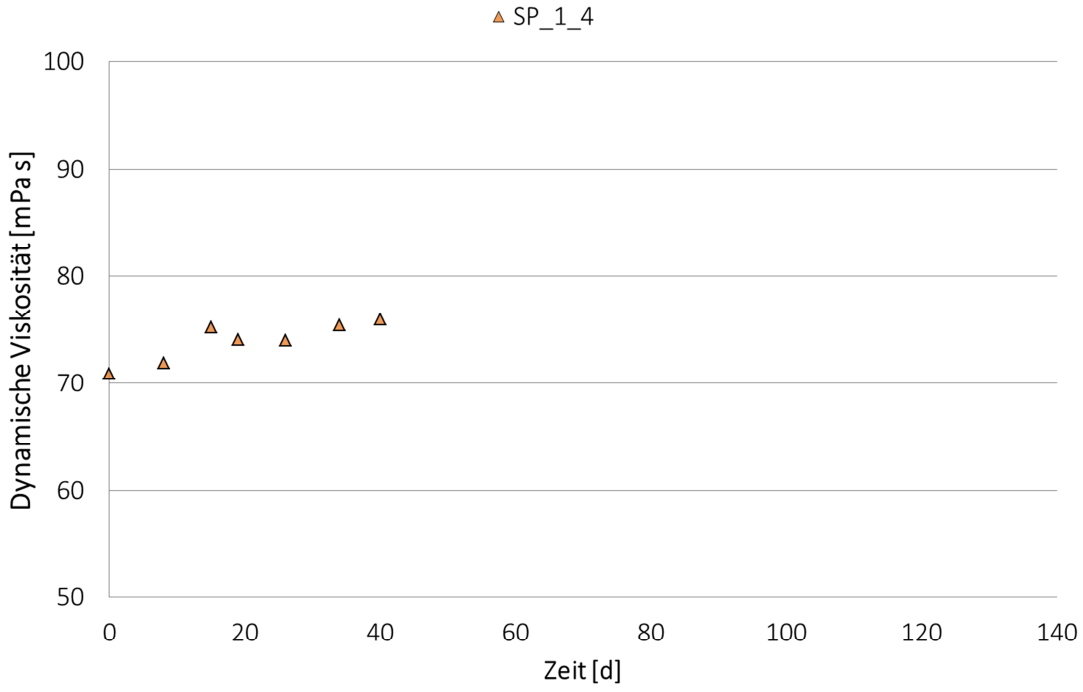


Abb. 0-23: Veränderung der dynamischen Viskosität der organischen Phase des Versuchs SP_1_4..

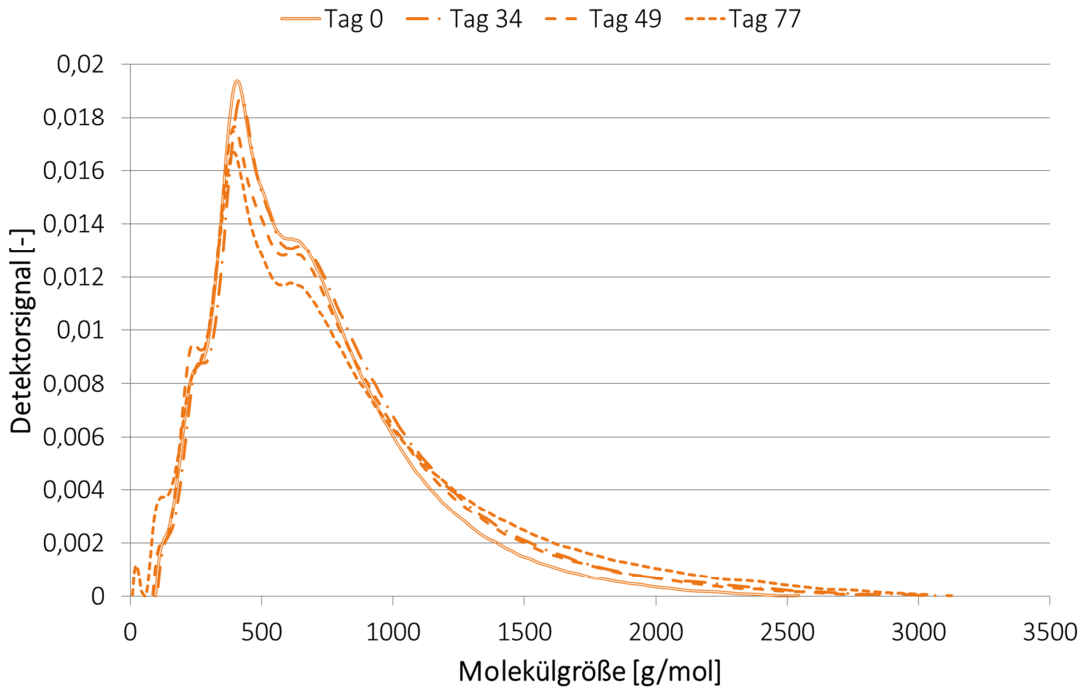


Abb. 0-24: Veränderung der Molekülgrößenverteilung (MGV) der organischen Phase des Versuchs SP_1_4.

Aus der MGV in Abb. 0-24 ist ebenfalls eine leichte Veränderung hin zu größeren Molekülen zu erkennen. Jedoch sind die Änderungen zu gering, um sagen zu können, ob es sich hierbei um einen Fehler durch Säulen- oder Lösungsmittelalterung handelt oder um eine Veränderung dieser Phase aufgrund von Polymerisationvorgängen durch die lange Lagerung. Da aber Veränderungen sowohl bei der dynamischen Viskosität als auch bei der MGV auftreten, sind Polymerisationsreaktionen in dieser Phase nicht auszuschließen.

Carrier-Medium und organische Phasen der Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5

In Abb. 0-25 und Abb. 0-26 sind die Veränderungen der Dichte und Viskosität des Carrier-Mediums und der organischen Phasen der Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5 dargestellt.

Bei dem Verlauf der Dichte und der Viskosität der drei untersuchten Produkte lässt sich keine Veränderung feststellen.

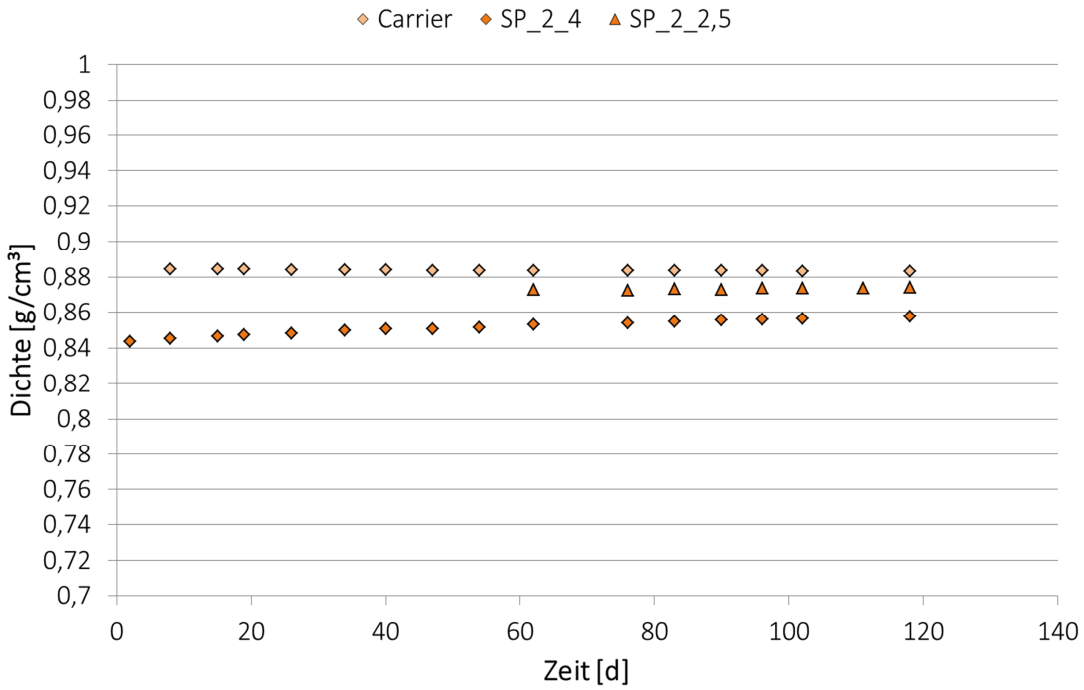


Abb. 0-25: Veränderung der Dichte des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5.

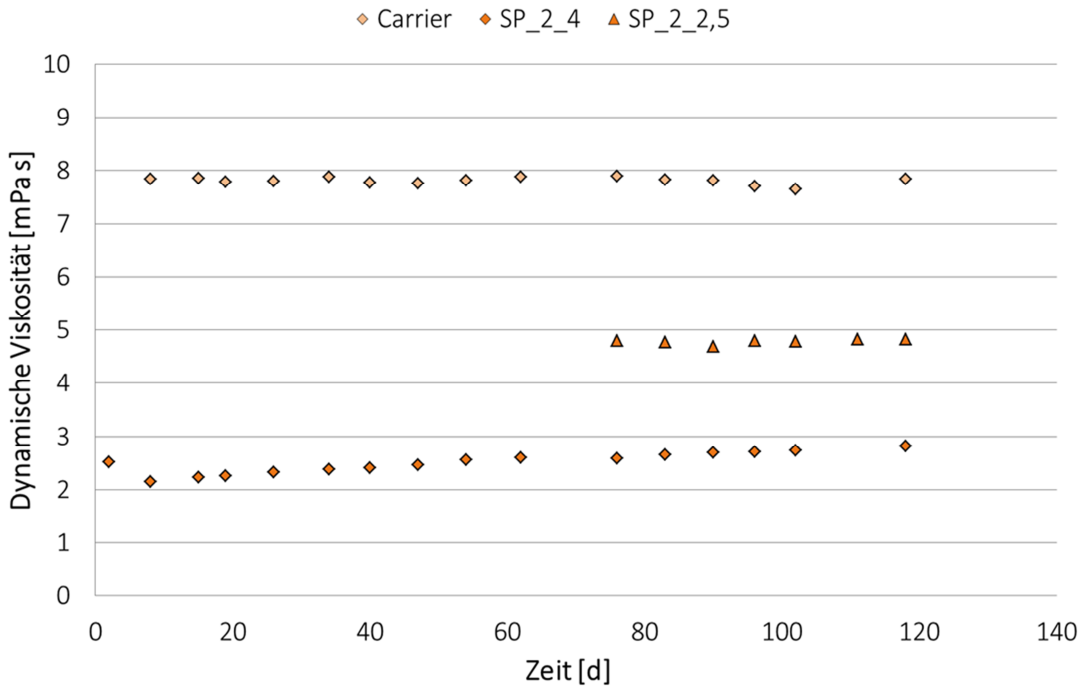


Abb. 0-26: Veränderung der dynamischen Viskosität des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5.

Abb. 0-27 bis Abb. 0-29 zeigen die GPC-Messungen des Carrier-Mediums und der organischen Phase des Versuches SP_2_4 und SP_2_2,5. In diesen Darstellungen lässt sich keine Tendenz erkennen. Diese Produkte sind bei Raumtemperatur über den Versuchszeitraum stabil.

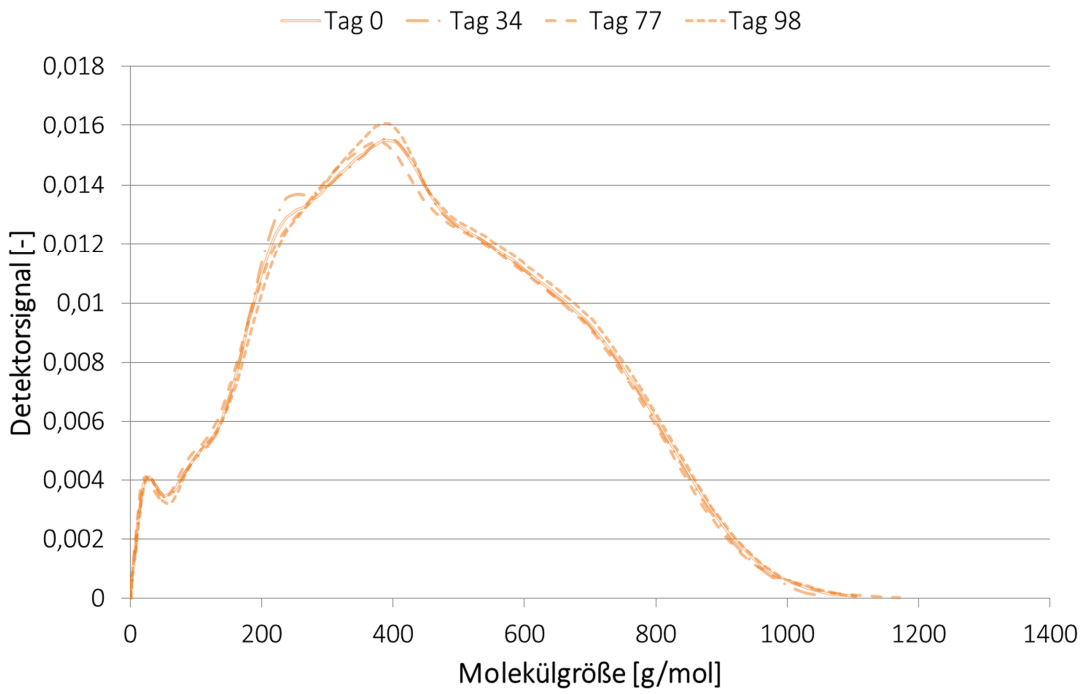


Abb. 0-27: Veränderung der MGV des Carrier-Mediums.

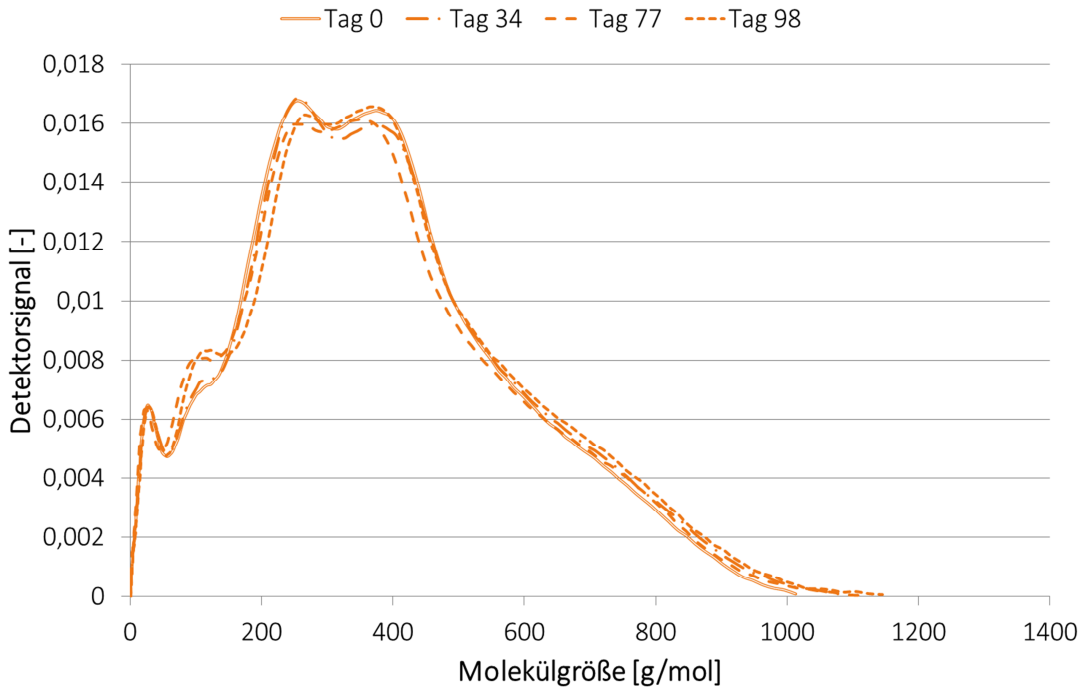


Abb. 0-28: Veränderung der MGV der organischen Phase des Versuches SP_2_4.

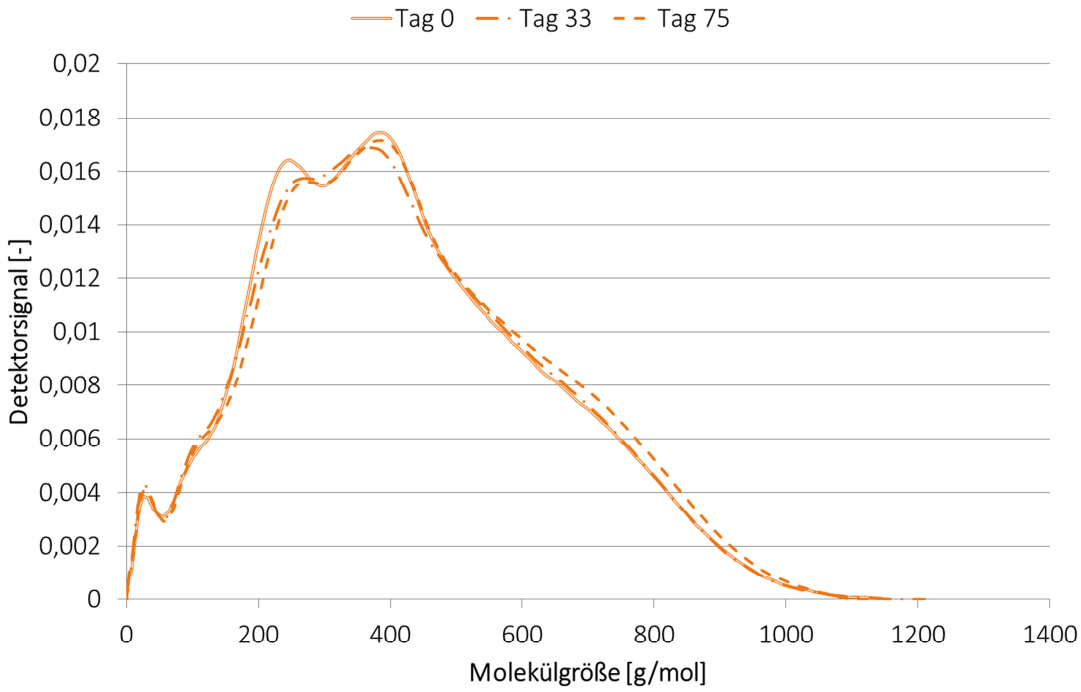


Abb. 0-29: Veränderung der MGV der organischen Phase des Versuches SP_2_2,5.

Zusammenfassung und Diskussion

Um die Lagerstabilität der Edukte und Produkte zu überprüfen wurde eine Alterungsstudie durchgeführt. Dabei wurden das Pyrolyseöl, Carrier-Medium, die organische Phase des Versuchs SP_1_4, SP_2_4 und SP_2_2,5 über ca. 3 Monate dicht verschlossen, unter Lichtabschluss und bei Raumtemperatur (25°C) gelagert.

Um die Alterung, die Veränderung, nachweisen zu können wurden wöchentlich die Dichte, die Viskosität und die MGV dieser Phasen bestimmt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Alterungsstudie sind nachfolgend aufgeführt:

- Das untersuchte Pyrolyseöl (WPH III) ist bei Raumtemperatur stabil. Es konnte keine Veränderungen der Dichte, Viskosität oder der MGV festgestellt werden.
- Die Viskosität und die MGV der organischen Phase des Versuches SP_1_4 zeigten leichte Veränderungen im Beobachtungszeitraum. Demzufolge können Polymerisationsreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Die Produkte der Stabilisationsstufe müssen aufgrund dessen sofort weiterverarbeitet werden und sind nicht stabil bei Raumtemperatur.
- Das Carrier-Medium, als auch die organischen Phasen der Versuche SP_2_4 und SP_2_2,5 weisen keine Veränderungen in den untersuchten Parametern auf. Diese Produkte sind bei Raumtemperatur stabil.

Matlab Code

Run_Diss File

```
% Run_Diss
% Datum 4.7.2013
% Author Hannes Pucher
% In diesem File werden die einzelnen Funktionen aufgerufen

% Löscht den Workspace
clear all
clc

% Ruft das Parameter File auf
Parameters_Diss;

% Ruft das File für die Differentialgleichungslöser auf
if reaktionsordnung == 2
    Differential_1way_Reaktionsordnung_2_Diss;
else
    Differential_1way_Diss;
end

% Ruft das File für die Differentialgleichungslöser auf
if reaktionsordnung == 2
    Differential_2ways_Reaktionsordnung_2;
else
    Differential_2ways;
end

% % Ruft das File auf welches die Lösung zahlenmäßig ausgibt und abspei-
chert
Vereinfachung_2ways_Diss;

% % Ruft das File auf welches die Ergebnisse vergleicht/verbessert und
% % ausgibt
Ergebnis_Diss;

%
% Ruft das Graph File auf und speichert die zugehörigen Daten
Graph_Diss

% Ruft das Plot File auf
Plot_Diss

% Ruft ein Ergebnis File auf -- wo alle Ergebnisse:
% k_mittel
% r_mittel
% j_mittel
% werden
Ergebnis_Matrix_Diss
```

Parameters_Diss

```
% Parameters_Diss
% Datum 4.7.2013
% Author Hannes Pucher

% Legt die Reaktionsordnung fest
reaktionsordnung = 1;

% Definiert wieviele Regime vorkommen
% !! Wichtig bei jedem Datensatz anpassen !!
n_Regime = 3;

% Definiere Abgrenzungspunkt
% Parameter definiert die Grenze zwischen den einzelnen Regimen
% Aufheizen_II und Isotherm
% !! Bei Bedarf neu anpassen !!

% Für 250°C
Aufheiz_Isotherm = 6;

% Für 300 und 350°C
%Aufheiz_Isotherm = 8;

% ------------------------------------------------------------------------
% Bei Bedarf ändern
% grenzt die Regime voneinander ab
h_Loesung_grenz_3ways = 8;
u_Ergebnis_grenz_3ways = 8;
u_Plot_grenz_3ways = 8;

% Definiert x0 der einzelnen Regime
% Regime I brauch ich nicht da es nur 2 Wege hat und anders berechnet wird
n_Loesung_3ways_konstant_regime_II = 3;
n_Loesung_3ways_konstant_regime_III = u_Ergebnis_grenz_3ways-1;
% ------------------------------------------------------------------------

% Datenpunkte für die KS_250 Versuchsreihe
load('Daten_250_Diss');

% Datenpunkte für die KS_300 Versuchsreihe
%load('Daten_300_Diss');

% Datenpunkte für die KS_350 Versuchsreihe
%load('Daten_350_Diss');

% Definition der Laufvariable n
n_Loesung = 1;
n_Loesung_3ways = 1;
n_max = size(Daten_300,1);

% Definition der Laufvariable h
h_Loesung = 2;
h_Loesung_3ways = 2;
h_max = n_max;

% Definition der Laufvariable z
```

```
n_Ergebnis = 1;
z_max = n_max;

% Definition der Laufvariable u
u_Ergebnis = 1;
u_Aufheiz_I = 1;
u_Aufheiz_II = 1;
u_Isotherm = 1;

u_Aufheiz_II_3ways = 1;
u_Isotherm_3ways = 1;

u_Ergebnis_3ways = 1;

% Definition der Laufvariable u_Graph
u_Graph_Aufheiz_I = 1;
u_Graph_Aufheiz_II = 1;
u_Graph_Isotherm = 1;

u_Graph_Aufheiz_I_3ways = 1;
u_Graph_Aufheiz_II_3ways = 1;
u_Graph_Isotherm_3ways = 1;

% Definition der Laufvariavle u_Plot
u_Plot = 1;
u_Plot_Aufheiz_I = 1;
u_Plot_Aufheiz_II = 1;
u_Plot_Isotherm = 1;

% Definition der Laufvariavle u_Plot_3ways
u_Plot_3ways = 1;
u_Plot_Aufheiz_I_3ways = 1;
u_Plot_Aufheiz_II_3ways = 1;
u_Plot_Isotherm_3ways = 1;
u_max = n_max;

% Definiert Lösungsmatrix
% Erste Spalte -- k
% Zweite Spalte -- r
% Dritte Spalte Test -- muss gleich null sein
% Vierte Spalte -- null zum trennen
% Fünfte Spalte -- Abweichung k von k_mittel in Prozent
% Sechste Spalte -- Abweichung r von r_mittel in Prozent
% Siebte Spalte -- j
% Achte Spalte -- Probe mit j
Loesung_2ways = zeros(n_max-1,8);
```

Differential_1way_Reaktionsordnung_2_Diss

```
% Differential_1way_Reaktionsordnung_2_Diss
% Löst die Differentialgleichungen 1 Way
% Datum 9.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
syms x_Ende y_Ende z_Ende;
syms t_Anfang t_Ende;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit x von t dx/dt
syms x(t) delta_t x_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_1 = dsolve(diff(x)/diff(t) == -(r)*x^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable x_Anfang ein
C3 = -1/x_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F1 = subs(F_1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Da es noch keine Ölphase gebildet wird ist
F2 = 0;

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit z von t dz/dt
syms z(t) delta_t z_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_3 = dsolve(diff(z) == r*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable z_Anfang ein
C6 = z_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F3 = subs(F_3);

% ------------------------------------------------------------------------
% Setzt die Lösungen zu einer Matrix zusammen
F_Aufheiz_Rechnung = [F1;F2;F3];

% Entfernt die Nullzeile
F_Aufheiz(1,1)=F_Aufheiz_Rechnung(2,1);
F_Aufheiz(2,1)=F_Aufheiz_Rechnung(3,1);
F_Aufheiz(3,1)=F_Aufheiz_Rechnung(4,1);

F_Aufheiz
```

Differential_1_way_Diss

```
% Differential_1way_Diss
% Löst die Differentialgleichungen 1 Way
% Datum 9.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
syms x_Ende y_Ende z_Ende;
syms t_Anfang t_Ende;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit x von t dx/dt
syms x(t) delta_t x_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_1 = dsolve(diff(x)/diff(t) == -(r)*x^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable x_Anfang ein
C2 = x_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F1 = subs(F_1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Da es noch keine Ölphase gebildet wird ist
F2 = 0;

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit z von t dz/dt
syms z(t) delta_t z_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_3 = dsolve(diff(z) == r*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable z_Anfang ein
C4 = z_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F3 = subs(F_3);

% ------------------------------------------------------------------------
% Setzt die Lösungen zu einer Matrix zusammen
F_Aufheiz = [F1;F2;F3]
```

Differential_2ways_Reaktionsordnung_2_Diss

```
% Differential_2ways_Reaktionsordnung_2_Diss
% Löst die Differentialgleichungen 2 Ways
% Datum 4.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
syms x_Ende y_Ende z_Ende;
syms t_Anfang t_Ende;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit x von t dx/dt
syms x(t) delta_t x_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_1 = dsolve(diff(x)/diff(t) == -(k+r)*x^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable x_Anfang ein
C9 = -1/x_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F1=subs(F_1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit y von t dy/dt
syms y(t) delta_t y_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_2=dsolve(diff(y) == k*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable y_Anfang ein
C12 = y_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F2 = subs(F_2);

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit z von t dz/dt
syms z(t) delta_t z_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_3=dsolve(diff(z) == r*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable z_Anfang ein
C6 = z_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F3 = subs(F_3);

% ------------------------------------------------------------------------
% Setzt die Lösungen zu einer Matrix zusammen
F_Rechnung=[F1;F2;F3];

% Entfernt die Nullzeile
F(1,1)=F_Rechnung(2,1);
F(2,1)=F_Rechnung(3,1);
```

```
F(3,1)=F_Rechnung(4,1);

F
```

Differential_2ways_Diss

```
% Differential_2ways_Diss
% Löst die Differentialgleichungen 2 Ways
% Datum 4.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
syms x_Ende y_Ende z_Ende;
syms t_Anfang t_Ende;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit x von t dx/dt
syms x(t) delta_t x_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_1 = dsolve(diff(x)/diff(t) == -(k+r)*x^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable x_Anfang ein
C6 = x_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F1=subs(F_1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit y von t dy/dt
syms y(t) delta_t y_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_2=dsolve(diff(y) == k*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable y_Anfang ein
C8 = y_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F2 = subs(F_2);

% ------------------------------------------------------------------------
% Definiert die hierzuverwendenden Variablen
syms x y z k r j;
% Definiert für die Gleichung die Abhängigkeit z von t dz/dt
syms z(t) delta_t z_Anfang;

% Löst die Gleichung
F_3=dsolve(diff(z) == r*x_Ende^reaktionsordnung, delta_t);
% Setzt für die Konstante C2 die Variable z_Anfang ein
C4 = z_Anfang;
% Gibt die Gleichung mit der neuen Variable korrekt aus
F3 = subs(F_3);

% ------------------------------------------------------------------------
% Setzt die Lösungen zu einer Matrix zusammen
F=[F1;F2;F3]
```

Vereinfachung_2ways_Diss

```
% Vereinfachung_2ways_Diss
% Lösung des Systems für den 2-Wege Ansatz
% Datum 4.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Ruft das Parameter File auf um die Werte zu überschreiben
Parameters_Diss;

while n_Loesung < n_max

    % Wenn der Wert cb (Konzentration Öl) ist noch null
    % dann rechne nur die Reaktion wässrige Phase zu Gas
    % Lösung --> Differential_1way
    if h_Loesung <= h_max && Daten_300(h_Loesung,3) == 0

    % Speichert die diversen Daten die zum ausrechnen gebraucht werden
    delta_t = Daten_300(n_Loesung+1,1)-Daten_300(n_Loesung,1);
    x_Anfang = Daten_300(n_Loesung,2);
    x_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,2);

    y_Anfang = Daten_300(n_Loesung,3);
    y_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,3);

    z_Anfang = Daten_300(n_Loesung,4);
    z_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,4);

    % Nullsetzten der Gleichungen
    % Gleichung wird 0 gesetzt d.h. x_Ende muss auf die andere Seite
    sol_x = F(1,1)-x_Ende;

    % Gleichung wird 0 gesetzt d.h. z_Ende muss auf die andere Seite
    sol_z = F(3,1)-z_Ende;

    % Einsetzten der Werte
    solx = subs(sol_x);
    solz = subs(sol_z);

    % Gleichungssystem wird gelöst
    % für Reaktionsgeschwindigkeit r
    r = solve(solz==0, r);
    % Abspeichern der Lösung in einer Matrix
    Loesung_2ways(n_Loesung,2) = r;

    % Variablen von Werten befreien
    clear r;
    % Definieren von den Variablen k und r
    syms r;

    % Die Laufvariable n um eins erhöhen
    n_Loesung = n_Loesung+1;
```

```
    % Die Laufvariable h um eins erhöhen
    h_Loesung = h_Loesung+1;

    % ------------------------------------------------------
    % Für das zweite und dritte Regime ist die Ölkonzentration (cb) cb nicht
0
    % und so werden alle Gleichungen gelöst
    % Lösung --> Differential_2ways
    else if h_Loesung <= h_max && Daten_300(h_Loesung,3) > 0

    % Speichert die diversen Daten die zum ausrechnen gebraucht werden
    delta_t = Daten_300(n_Loesung+1,1)-Daten_300(n_Loesung,1);
    x_Anfang = Daten_300(n_Loesung,2);
    x_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,2);

    y_Anfang = Daten_300(n_Loesung,3);
    y_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,3);

    z_Anfang = Daten_300(n_Loesung,4);
    z_Ende = Daten_300(n_Loesung+1,4);

    % Nullsetzten der Gleichungen
    % Gleichung wird 0 gesetzt d.h. x_Ende muss auf die andere Seite
    sol_x = F(1,1)-x_Ende;
    % Gleichung wird 0 gesetzt d.h. y_Ende muss auf die andere Seite
    sol_y = F(2,1)-y_Ende;
    % Gleichung wird 0 gesetzt d.h. z_Ende muss auf die andere Seite
    sol_z = F(3,1)-z_Ende;

    % Einsetzten der Werte
    solx = subs(sol_x);
    soly = subs(sol_y);
    solz = subs(sol_z);

    % Gleichungssytem wird gelöst
    % für Reaktionsgeschwindigkeit k
    k = solve(soly==0, k);
    % Abspeichern der Lösung in einer Matrix
    Loesung_2ways(n_Loesung,1) = k;

    % für Reaktionsgeschwindigkeit r
    r = solve(solz==0, r);
    % Abspeichern der Lösung in einer Matrix
    Loesung_2ways(n_Loesung,2) = r;

    % Probe da die 3 Gleichung 0=0 ergeben muss
    Probe = simplify(subs(solx));
    % Abspeichern der Lösung in einer Matrix
    Loesung_2ways(n_Loesung,3) = Probe;

    % Variablen von Werten befreien
    clear k r;
    % Definieren von den Variablen k und r
    syms k r;

    % Die Laufvariable n um eins erhöhen
    n_Loesung = n_Loesung+1;
```

```
    % Die Laufvariable h um eins erhöhen
    h_Loesung = h_Loesung+1;

    % -------------------------------------------------------------------
    else
    % Falls die beiden Bedingungen nicht oder nicht mehr erfüllt werden
    % brich ab
          break
    end
       end
end
```

Ergebnis_Diss

```
% Ergebnis_Diss
% Lösung für die einzelnen Reaktionsordnungen plus Berechnung der
% Abweichung
% Datum 10.7.2013
% Author Hannes Pucher

% --------------------------------------------------------------------------
while u_Ergebnis < u_max;

    % Für das erste Regime Ölkonzentration (cb) ist gleich 0 -- Aufheiz_I
    if Daten_300(u_Ergebnis+1,3) == 0

    % Die gemittelte Reaktionsordnung für die Aufheizphase
    % Speicher die zu mitteldenden Werte unter
    % r_mittel_Aufheiz_Zwischenspeicher
    r_mittel_Aufheiz_I_Zwischenspeicher(1,u_Aufheiz_I)          =          Lo-
esung_2ways(u_Ergebnis,2);

    % Mittelt die gespeicherten Werte
    r_mittel_Aufheiz_I = mean(r_mittel_Aufheiz_I_Zwischenspeicher);

    % Laufvariable u_Ergebnis_Aufheiz_I um eins erhöht
    u_Aufheiz_I = u_Aufheiz_I + 1;

    % Laufvariable u_Ergebnis um eins erhöht
    u_Ergebnis = u_Ergebnis + 1;

    % --------------------------------------------------------------------
    % Für das zweite Regime -- Aufheiz_II
    % u_Ergebnis ist kleiner dem Parameter Aufheiz_Isotherm
    else if u_Ergebnis < Aufheiz_Isotherm

    % Die gemittelte Reaktionsordnung k für die Aufheizphase_II
    % Speicher die zu mitteldenden Werte unter
    % k_mittel_Aufheiz_Zwischenspeicher_II
    k_mittel_Aufheiz_II_Zwischenspeicher(1,u_Aufheiz_II)         =         Lo-
esung_2ways(u_Ergebnis,1);
    % Mittelt die gespeicherten Werte

    k_mittel_Aufheiz_II = mean(k_mittel_Aufheiz_II_Zwischenspeicher);

    % Die gemittelte Reaktionsordnung r für die Aufheizphase_II
    % Speicher die zu mitteldenden Werte unter
    % r_mittel_Aufheiz_Zwischenspeicher_II
    r_mittel_Aufheiz_II_Zwischenspeicher(1,u_Aufheiz_II)         =         Lo-
esung_2ways(u_Ergebnis,2);

    % Mittelt die gespeicherten Werte
    r_mittel_Aufheiz_II = mean(r_mittel_Aufheiz_II_Zwischenspeicher);

    % Laufvariable u_Ergebnis_Aufheiz_I um eins erhöht
    u_Aufheiz_II = u_Aufheiz_II + 1;
```

```
    % Laufvariable u_Ergebnis um eins erhöht
    u_Ergebnis = u_Ergebnis + 1;


    % ------------------------------------------------------------------
    % Für das dritte Regime -- Isotherm
    % u_Ergebnis ist größer gleich dem Parameter Aufheiz_Isotherm
    else if u_Ergebnis >= Aufheiz_Isotherm

    % Die gemittelte Reaktionsordnung k für die Isotherme Phase
    % Speicher die zu mitteldenden Werte unter
    % k_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher
    k_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher(1,u_Isotherm)          =          Lo-
esung_2ways(u_Ergebnis,1);

    % Mittelt die gespeicherten Werte
    k_mittel_Isotherm = mean(k_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher);

    % Die gemittelte Reaktionsordnung r für die Isotherme Phase
    % Speicher die zu mitteldenden Werte unter
    % r_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher
    r_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher(1,u_Isotherm)          =          Lo-
esung_2ways(u_Ergebnis,2);

    % Mittelt die gespeicherten Werte
    r_mittel_Isotherm = mean(r_mittel_Isotherm_Zwischenspeicher);

    % Laufvariable u_Ergebnis_Aufheiz_I um eins erhöht
    u_Isotherm = u_Isotherm + 1;

    % Laufvariable u_Ergebnis um eins erhöht
    u_Ergebnis = u_Ergebnis + 1;

    % ------------------------------------------------------------------
    else

    % Falls die beiden Bedingungen nicht oder nicht mehr erfüllt werden
    % brich ab
    break

end
end
end
end


% ------------------------------------------------------------------------
% Unterschied der einzelnen Reaktionsordnungen vom Mittelwert
while n_Ergebnis < n_max

    % ------------------------------------------------------------------
    % Für das erste Regime Ölkonzentration (cb) ist gleich 0 -- Aufheiz_I

    if Loesung_2ways(n_Ergebnis,3) == 0;

    % Berechnung der Abweichung vom Mittelwert
```

```
    % Abweichung in Prozent zischen den einzelnen
    % Reaktionsgeschwindigkeiten und der gemittelten
    r_Abweichung                =               (Loesung_2ways(n_Ergebnis,2)-
r_mittel_Aufheiz_I)/r_mittel_Aufheiz_I*100;

    % Abspeichern der Abweichung
    Loesung_2ways(n_Ergebnis,6) = r_Abweichung;

    % Variablen von Werten befreien
    clear k_Abweichung r_Abweichung;
    % Definieren von den Variablen k und r
    syms k_Abweichung r_Abweichung;

    % Die Laufvariable n um eins erhöhen
    n_Ergebnis = n_Ergebnis+1;

    % ------------------------------------------------------------------------
    % Für das zweite Regime -- Aufheiz_II

    else if n_Ergebnis < Aufheiz_Isotherm

    % Berechnung der Abweichung vom Mittelwert
    % Abweichung in Prozent zischen den einzelnen
    % Reaktionsgeschwindigkeiten und der gemittelten
    k_Abweichung                =               (Loesung_2ways(n_Ergebnis,1)-
k_mittel_Aufheiz_II)/k_mittel_Aufheiz_II*100;
    r_Abweichung                =               (Loesung_2ways(n_Ergebnis,2)-
r_mittel_Aufheiz_II)/r_mittel_Aufheiz_II*100;

    % Abspeichern der Abweichung
    Loesung_2ways(n_Ergebnis,5) = k_Abweichung;
    Loesung_2ways(n_Ergebnis,6) = r_Abweichung;

    % Variablen von Werten befreien
    clear k_Abweichung r_Abweichung;
    % Definieren von den Variablen k und r
    syms k_Abweichung r_Abweichung;

    % Die Laufvariable n um eins erhöhen
    n_Ergebnis = n_Ergebnis+1;

    % ------------------------------------------------------------------------
    % Für das dritte Regime -- Isotherm
    else if n_Ergebnis > Aufheiz_Isotherm

    % Berechnung der Abweichung vom Mittelwert
    % Abweichung in Prozent zischen den einzelnen
    % Reaktionsgeschwindigkeiten und der gemittelten
    k_Abweichung                =               (Loesung_2ways(n_Ergebnis,1)-
k_mittel_Isotherm)/k_mittel_Isotherm*100;
    r_Abweichung                =               (Loesung_2ways(n_Ergebnis,2)-
r_mittel_Isotherm)/r_mittel_Isotherm*100;

    % Abspeichern der Abweichung
    Loesung_2ways(n_Ergebnis,5) = k_Abweichung;
    Loesung_2ways(n_Ergebnis,6) = r_Abweichung;

    % Variablen von Werten befreien
```

```
    clear k_Abweichung r_Abweichung;
    % Definieren von den Variablen k und r
    syms k_Abweichung r_Abweichung;

    % Die Laufvariable n um eins erhöhen
    n_Ergebnis = n_Ergebnis+1;

    % -------------------------------------------------------------------
    else
    % Falls die beiden Bedingungen nicht oder nicht mehr erfüllt werden
    % brich ab

          break

end
end
end
end
```

Graph_Diss

```
% Graph_Diss
% Graph File
% Datum 10.7.2013
% Author Hannes Pucher

% Definition des Zeitvektor
t_plot = Daten_300(:,1);

% Definition der Loesungs_Plot Matrix
% Einführen einer ersten Nullzeile


while u_Plot <= n_max
% Für das erste Regime cb = 0
if Daten_300(u_Plot,3) == 0

    % Definition des Zeitvektors t_Aufheiz_I
    t_Aufheiz_I(u_Plot_Aufheiz_I,1) = Daten_300(u_Plot,1);

    % cc_Anfang auswählen
    cc_Anfang_Aufheiz_I(u_Plot_Aufheiz_I,1) = Daten_300(u_Plot,4);

    % ca_Ende auswählen
    ca_Ende_Aufheiz_I(u_Plot_Aufheiz_I,1) = Daten_300(u_Plot,2);

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot_Aufheiz_I = u_Plot_Aufheiz_I + 1;

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot = u_Plot + 1;

    else if u_Plot == 1;

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot = u_Plot + 1;

    else if u_Plot < Aufheiz_Isotherm

    % Definition des Zeitvektors t_Aufheiz_II
    t_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II,1) = Daten_300(u_Plot,1);

    % cb_Anfang auswählen
    cb_Anfang_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II,1) = Daten_300(u_Plot,3);

    % cc_Anfang auswählen
    cc_Anfang_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II,1) = Daten_300(u_Plot,4);

    % ca_Ende auswählen
    ca_Ende_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II,1) = Daten_300(u_Plot,2);

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
```

```
    u_Plot_Aufheiz_II = u_Plot_Aufheiz_II + 1;

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot = u_Plot + 1;

    else if  u_Plot >= Aufheiz_Isotherm

    % Definition des Zeitvektors t_Aufheiz_II
    t_Isotherm(u_Plot_Isotherm,1) = Daten_300(u_Plot,1);

    % cb_Anfang auswählen
    cb_Anfang_Isotherm(u_Plot_Isotherm,1) = Daten_300(u_Plot,3);

    % cc_Anfang auswählen
    cc_Anfang_Isotherm(u_Plot_Isotherm,1) = Daten_300(u_Plot,4);

    % ca_Ende auswählen
    ca_Ende_Isotherm(u_Plot_Isotherm,1) = Daten_300(u_Plot,2);

    % cb_Ende auswählen
    cb_Ende_Isotherm(u_Plot_Isotherm,1) = Daten_300(u_Plot,3);

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot_Isotherm = u_Plot_Isotherm + 1;

    % Laufvariable u_Plot wird um eins erhöht
    u_Plot = u_Plot + 1;

        else
            break
        end
end
end
end
end
```

Plot_Diss

```
% Plot_Diss
% Plot
% Datum 16.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------

% Ruft das Graph File für die einzelnen Regime auf
% Wenn cb = 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 dann plotte nur das erste
% Regime
if Daten_300(1,3) == 0 && n_Regime == 1

Graph_Regime_I_Diss;
Plot_Regime_I_Diss;

% Wenn cb = 0 und Regimeanzahl ist gleich 2 dann plotte Regime I und II
else if Daten_300(1,3) == 0 && n_Regime == 2

Graph_Regime_I_Diss;
Graph_Regime_II_Diss;
Plot_Regime_I_Diss;
Plot_Regime_II_Diss;

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 und u_Ergebnis kleiner
% Aufheiz_Isotherm dann plotte Regime II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 1 && u_Ergebnis < Auf-
heiz_Isotherm

Graph_Regime_II_Diss;
Plot_Regime_II_Diss;

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 und u_Ergebnis größer gleich
% Aufheiz_Isother dann plotte Regime II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 1 && u_Ergebnis >= Auf-
heiz_Isotherm

Graph_Regime_III_Diss;
Plot_Regime_III_Diss;

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl gleich 2 dann plotte Regime I und II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 2

Graph_Regime_II_Diss;
Plot_Regime_II_Diss;
Graph_Regime_III_Diss;
Plot_Regime_III_Diss;

else

Graph_Regime_I_Diss;
Plot_Regime_I_Diss;
Graph_Regime_II_Diss;
```

```
Plot_Regime_II_Diss;
Graph_Regime_III_Diss;
Plot_Regime_III_Diss;

end
end
end
end
end
```

Graph_Regime_I_Diss

```
% Graph
% Graph_Regime_I_DIss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% Erste Regime
% Definition des neuen Zeitvektors
% Wenn nur ein Zeitpunkt zum zweiten Regime passt
t_Aufheiz_I_Start = 0;

% Definition des neuen Zeitvektors
t_Aufheiz_I_neu = t_Aufheiz_I - t_Aufheiz_I_Start;

% Defintion der Variable u_Graph_Aufheiz_II_3ways_max
u_Graph_Aufheiz_I_max = size(t_Aufheiz_I_neu,1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Defintion der Variable u_Graph_End -- braucht man um
% Konzentrations/Zeitendwerte zu finden !!
u_Graph_Aufheiz_I_End = size(t_Aufheiz_I_neu,1);

%-------------------------------------------------------------------------
% Zusammenstellung der Geradengleichungen
% Erste Regime cb = 0
% Graph für ca
ca_Graph_Aufheiz_I_Zwischenspeicher = F_Aufheiz(1,1);

x_Anfang = ca_Ende_Aufheiz_I(1,1);
delta_t = t_Aufheiz_I_neu;

r = r_mittel_Aufheiz_I;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
ca_Graph_Aufheiz_I(1,1) = ca_Ende_Aufheiz_I(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(ca_Graph_Aufheiz_I_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear x_Anfang delta_t k r;

% Graph cb

% Graph für cc
cc_Graph_Aufheiz_I_Zwischenspeicher = F_Aufheiz(3,1);

x_Ende = ca_Ende_Aufheiz_I(u_Graph_Aufheiz_I_End,1);
z_Anfang = cc_Anfang_Aufheiz_I(1,1);

delta_t = t_Aufheiz_I_neu;

r = r_mittel_Aufheiz_I;
```

```
% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
cc_Graph_Aufheiz_I(1,1) = cc_Anfang_Aufheiz_I(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(cc_Graph_Aufheiz_I_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear z_Anfang delta_t k r;
```

Plot_Regime_I_Diss

```
% Plot
% Plot_Regime_I_Diss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% Definition des Figurenamens
figure(1)

% ------------------------------------------------------------------------
% Plot Befehl
% Erstes Regime cb = 0
% Nur ca und cb

% ca
% Messwerte Diagramm ca
plot_Mess_Aufheiz_I = plot(t_Aufheiz_I,ca_Ende_Aufheiz_I,'r s');
hold on
% Modelliertes Diagramm ca
plot_Model_Aufheiz_I = plot(t_Aufheiz_I_,ca_Graph_Aufheiz_I,'r');
hold on

% cb = 0

% Messwerte Diagramm cc
plot_Mess_Aufheiz_I = plot(t_Aufheiz_I,cc_Anfang_Aufheiz_I,'b d');
hold on
% Modelliertes Diagramm cc
plot_Model_Aufheiz_I = plot(t_Aufheiz_I_,cc_Graph_Aufheiz_I,'b');
% ------------------------------------------------------------------------
```

Graph_Regime_II_Diss

```
% Graph
% Graph_Regime_II_Diss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% Zweite Regime
% Definition des neuen Zeitvektors
% Wenn nur ein Zeitpunkt zum zweiten Regime passt
% Auswahl des richtig Startpunktes -- Endpunkt Aufheiz_I
u_Graph_Aufheiz_I_Vektor_max = size(t_Aufheiz_I,1);

t_Aufheiz_II_Start = t_Aufheiz__Aufheiz_

% Definition des neuen Zeitvektors
t_Aufheiz_II_neu = t_Aufheiz_II - t_Aufheiz_II_Start;

% Defintion der Variable u_Graph_Aufheiz_II_3ways_max
u_Graph_Aufheiz_II_max = size(t_Aufheiz_II_neu,1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Defintion der Variable u_Graph_End -- braucht man um
% Konzentrations/Zeitendwerte zu finden !!
u_Graph_Aufheiz_II_End = size(t_Aufheiz_II_neu,1);


% ------------------------------------------------------------------------
% Zusammenstellung der Geradengleichungen
% Zweite Regime
% Graph für ca
ca_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher = F(1,1);
x_Anfang = ca_Ende_Aufheiz_II(1,1);
delta_t = t_Aufheiz_II_neu(:,1);

k = k_mittel_Aufheiz_II;
r = r_mittel_Aufheiz_II;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
ca_Graph_Aufheiz_II(1,1) = ca_Ende_Aufheiz_II(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(ca_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear x_Anfang delta_t k r;

% ------------------------------------------------------------------------
% Graph cb
cb_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher = F(2,1);
x_Ende = ca_Ende_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II-1,1);
y_Anfang = cb_Anfang_Aufheiz_II(1,1);
delta_t = t_Aufheiz_II_neu(:,1);
```

```
k = k_mittel_Aufheiz_II;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
cb_Graph_Aufheiz_II(1,1) = cb_Anfang_Aufheiz_II(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(cb_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear y_Anfang delta_t k r;

% ------------------------------------------------------------------------
% Graph für cc
cc_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher = F(3,1);
x_Ende = ca_Ende_Aufheiz_II(u_Plot_Aufheiz_II-1,1);
z_Anfang = cc_Anfang_Aufheiz_II(1,1);
delta_t = t_Aufheiz_II_neu(:,1);

r = r_mittel_Aufheiz_II;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
cc_Graph_Aufheiz_II(1,1) = cc_Anfang_Aufheiz_II(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(cc_Graph_Aufheiz_II_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear z_Anfang delta_t k r;
```

Plot_Regime_II_Diss

```
% Plot
% Plot_Regime_II_Diss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Zweites Regime
% Messwerte Diagramm ca
plot_Mess_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II,ca_Ende_Aufheiz_II(:,1),'r s');
hold on
% Modelliertes Diagramm ca
plot_Model_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II_,ca_Graph_Aufheiz_II,'r');

% Messwerte Diagramm cb
plot_Mess_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II,cb_Anfang_Aufheiz_II(:,1),'g o');
hold on
% Modelliertes Diagramm cb
plot_Model_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II_,cb_Graph_Aufheiz_II,'g');

% Messwerte Diagramm cc
plot_Mess_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II,cc_Anfang_Aufheiz_II(:,1),'b d');
hold on
% Modelliertes Diagramm cc
plot_Model_Aufheiz_II = plot(t_Aufheiz_II_,cc_Graph_Aufheiz_II,'b');
%------------------------------------------------------------------------
```

Graph_Regime_III_Diss

```
% Graph
% Graph_Regime_III_Diss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Dritte Regime
% Isothermes Regime

% Definition des neuen Zeitvektors
% Wenn nur ein Zeitpunkt zum zweiten Regime passt
% Auswahl des richtig Startpunktes -- Endpunkt Aufheiz_II
u_Graph_Aufheiz_II_Vektor_max = size(t_Aufheiz_II,1);

t_Isotherm_Start = t_1);

% Definition des neuen Zeitvektors
t_Isotherm_neu = t_Isotherm - t_Isotherm_Start;

% Defintion der Variable u_Graph_Aufheiz_II_3ways_max
u_Graph_Isotherm_max = size(t_Isotherm_neu,1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Defintion der Variable u_Graph_End -- braucht man um
% Konzentrations/Zeitendwerte zu finden !!
u_Graph_Isotherm_End = size(t_Isotherm_neu,1);

% ------------------------------------------------------------------------
% Zusammenstellung der Geradengleichungen
% Dritte Regime
% Graph für ca
ca_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher = F(1,1);
x_Anfang = ca_Ende_Isotherm(1,1);
delta_t = t_Isotherm_neu(:,1);

k = k_mittel_Isotherm;
r = r_mittel_Isotherm;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
ca_Graph_Isotherm(1,1) = ca_Ende_Isotherm(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(ca_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear x_Anfang delta_t k r;

% ------------------------------------------------------------------------
% Graph cb
cb_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher = F(2,1);
y_Anfang = cb_Anfang_Isotherm(1,1);
delta_t = t_Isotherm_neu(:,1);
```

```
k = k_mittel_Isotherm;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
cb_Graph_Isotherm(1,1) = cb_Anfang_Isotherm(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(cb_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear y_Anfang delta_t k r;

% ------------------------------------------------------------------------
% Graph für cc
cc_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher = F(3,1);
z_Anfang = cc_Anfang_Isotherm(1,1);
delta_t = t_Isotherm_neu(:,1);

r = r_mittel_Isotherm;

% Speichert den Startwert (wirklicher Datenpunkt)
cc_Graph_Isotherm(1,1) = cc_Anfang_Isotherm(1,1);

% Speichert die Endwerte (berechneter Punkt)
 = subs(cc_Graph_Isotherm_Zwischenspeicher);

% Variablen von Werten befreien
clear z_Anfang delta_t k r;
```

Plot_Regime_III_Diss

```
% Plot
% Plot_Regime_III_Diss
% Datum 15.7.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% figure(3)
% Drittes Regime
% Messwerte Diagramm ca
plot_Mess_Isotherm = plot(t_Isotherm,ca_Ende_Isotherm(:,1),'r s ');
hold on
% Modelliertes Diagramm ca
plot_Model_Isotherm = plot(t_Isotherm_Model,ca_Graph_Isotherm,'r');

% Messwerte Diagramm cb
plot_Mess_Isotherm = plot(t_Isotherm,cb_Anfang_Isotherm(:,1),'g o');
hold on
% Modelliertes Diagramm cb
plot_Model_Isotherm = plot(t_Isotherm_Model,cb_Graph_Isotherm,'g');

% Messwerte Diagramm cc
plot_Mess_Isotherm = plot(t_Isotherm,cc_Anfang_Isotherm(:,1),'b d ');
hold on
% Modelliertes Diagramm cc
plot_Model_Isotherm = plot(t_Isotherm_Model,cc_Graph_Isotherm,'b');

% x-Achsentitel
x_Beschriftung = xlabel('Zeit [sek.]');

% y-Achsentitel
y_Beschriftung = ylabel('Massenanteil [');

%set(x_Beschriftung,'FontSize' ,14' , 'FontName',  'Arial')
```

Ergebnis_Matrix_Diss

```
% Ergebnis_Matrix
% Ergebnis_Matrix_Diss
% Datum 02.10.2013
% Author Hannes Pucher

% ------------------------------------------------------------------------
% Matrix 2 Ways
% Stellt alle mittleren Reaktionsgeschwindigkeitkonstanten dar
% 1 Row -- r=WPH-Gas
% 2 Row -- k=WPH-Oel
% 3 Row -- j=Öl-Gas

% Wenn cb = 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 dann plotte nur das erste
% Regime
if Daten_300(1,3) == 0 && n_Regime == 1

Matrix_2ways = [r_mittel_Aufheiz_I, 0, 0;
             0, 0, 0;
             0, 0, 0]

% Wenn cb = 0 und Regimeanzahl ist gleich 2 dann plotte Regime I und II
else if Daten_300(1,3) == 0 && n_Regime == 2

Matrix_2ways = [r_mittel_Aufheiz_I, 0, 0;
             r_mittel_Aufheiz_II, k_mittel_Aufheiz_II, 0;
             0, 0, 0]

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 und u_Ergebnis kleiner
% Aufheiz_Isotherm dann plotte Regime II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 1 && u_Ergebnis < Auf-
heiz_Isotherm

Matrix_2ways = [0, 0, 0;
             r_mittel_Aufheiz_II, k_mittel_Aufheiz_II, 0;
             0, 0, 0]

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl ist gleich 1 und u_Ergebnis größer gleich
% Aufheiz_Isother dann plotte Regime II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 1 && u_Ergebnis >= Auf-
heiz_Isotherm

Matrix_2ways = [0, 0, 0;
             0, 0, 0;
             r_mittel_Isotherm, k_mittel_Isotherm, 0]

% Wenn cb > 0 und Regimeanzahl gleich 2 dann plotte Regime I und II
else if Daten_300(1,3) > 0 && n_Regime == 2

Matrix_2ways = [0, 0, 0;
             r_mittel_Aufheiz_II, k_mittel_Aufheiz_II, 0;
             r_mittel_Isotherm, k_mittel_Isotherm, 0]
```

```
else

Matrix_2ways = [r_mittel_Aufheiz_I, 0, 0;
                r_mittel_Aufheiz_II, k_mittel_Aufheiz_II, 0;
                r_mittel_Isotherm, k_mittel_Isotherm, 0]

end
end
end
end
end

% Ausgabe der kompletten Lösungsmartix für den 2 Wege Fall
Loesung_2ways
```