

Roland Nagl, BSc

**Einfluss des Katalysators auf die Produkteigenschaften bei der  
kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von  
Flüssigphasenpyrolyseöl**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, August 2017

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen wundervollen Menschen bedanken, die mir die Erstellung dieser Arbeit ermöglicht haben und mir am Weg durch mein Studium beigestanden sind.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger, der mir diese Arbeit ermöglicht hat. Auch in Situationen, die schon aussichtslos erschienen sind, hat er es immer geschafft, mich zu motivieren und mir bei meiner Arbeit zu helfen.

Ich möchte mich auch bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing, Dr.techn. Matthäus Siebenhofer herzlich bedanken, der mir durch sein außerordentlich umfangreiches chemisches und verfahrenstechnisches Wissen stets beigestanden ist.

Außerdem möchte ich mich beim gesamten Team des ICVT herzlich bedanken, die mich durch Rat und Tat unterstützt haben und für ein wunderbares Arbeitsklima gesorgt haben.

Ich bedanke mich auch besonders bei meinen Kollegen aus der BtL-Arbeitsgruppe, Anna Mauerhofer, Thomas Pichler, Manuel Tandl, Klara Treusch und alle anderen, für die schier unzähligen gemeinsamen Tag- und Nachtschichtstunden, ohne die diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre, für die fortwährende Unterstützung und für die unterhaltsame Zeit im Büro.

Herzlichen Dank auch an meinen Masterarbeitskollegen Klaus Schlackl, der mir das Leben durch seinen kompetenten Umgang bei den diversen Umbau- und Schraubarbeiten an der Anlage sehr erleichtert hat.

Andrea Rollett und Michael Schadler, die mir den Umgang mit der Anlage gelehrt haben, auch an euch ein großes Dankeschön.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Freunden und Studienkollegen bedanken, die mich durch das Studium begleitet haben und mir stets Rückhalt geboten haben. Herzlichen Dank auch an meine Familie, die mir das Studium erst ermöglicht hat und die mich, wann immer es nötig war, unterstützt hat.

*„Man braucht im Leben nichts zu fürchten, man muss es nur verstehen. Jetzt ist es an der Zeit, mehr zu verstehen, damit wir weniger fürchten.“*

Marie Curie

Deutsche Fassung:

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

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

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

Graz, .....

.....

date

(signature)

## Kurzfassung

Die Umwandlung lignocellulöser Biomasse zu flüssigen Kraftstoffen ist ein wichtiger Schritt zur industriellen Produktion von Biotreibstoffen der zweiten Generation. Im Zuge des bioCRACK-Prozesses werden durch die Flüssigphasenpyrolyse (FPP) von Holz Sekundärenergieträger hergestellt. Diese werden im darauf aufbauenden bioBOOST<sup>Plus</sup> Projekt zu biogenen Treibstoffen aufgewertet.

Bei der FPP von Fichtenholzpellets werden 19 % des biogenen Kohlenstoffs in wässriges Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) transferiert. Dieses wasser- und sauerstoffreiche Intermediat wird im Labormaßstab durch kontinuierliche Hydrodeoxygenierung (HDO) zu einem dieselähnlichen Biokraftstoff umgewandelt.

Basierend auf in früheren Studien durchgeführten Experimenten zur Bestimmung der optimalen Temperatur und Raumgeschwindigkeit sollen verschiedene Katalysatoren für dieses Verfahren untersucht werden. Es werden 4 Katalysatoren ausgewählt und die Eigenschaften der gebildeten Produkte analysiert. Die Versuchsbedingungen werden dabei auf eine Maximaltemperatur im Reaktor von 400 °C und eine flüssigkeitsbezogene Raumgeschwindigkeit von 1 h<sup>-1</sup> festgelegt. Die Auswirkung der Katalysatorwahl auf den HDO-Prozess sowie die Stabilität der Katalysatoren wird anhand der erhobenen Daten bewertet.

Es wird gezeigt, dass die Stabilität der Produkteigenschaften bei einer Versuchsdauer von 36 Stunden wesentlich von der Wahl des Katalysators abhängt. Das Trägermaterial des Katalysators kann als weiterer Einflussfaktor identifiziert werden.

Zusätzlich werden Überlegungen zum Reaktionsablauf bei der HDO vorgeschlagen. Dazu wird die molekulare Zusammensetzung der gebildeten flüssigen Produkte mit jener des eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöls verglichen. Anhand von Reaktivitätsabschätzungen der Molekülgruppen werden Reaktionswege vorgeschlagen. Die Selektivität der HDO-Reaktion bezüglich unterschiedlicher funktioneller Gruppen der PYO-Komponenten kann auf Basis dieser Ergebnisse bewertet werden.

## Abstract

The conversion of lignocellulosic biomass to liquid fuels represents a key step towards the industrial production of 2<sup>nd</sup> generation biofuels. By the means of liquid phase pyrolysis (LPP) secondary energy carriers are produced from wood as part of the bioCRACK process. In a subsequent step, these energy carriers are upgraded to biofuels.

During LPP of spruce wood pellets 19 % of the organic carbon is transferred to aqueous liquid phase pyrolysis oil (PYO). This intermediate is rich in water and oxygen and may be upgraded to a diesel-like biofuel by continuous hydrodeoxygenation (HDO).

Based on earlier studies concerning the optimal temperature and liquid hourly space velocity (LHSV) a selection of different catalysts are to be investigated. Four catalysts are selected and the properties of the formed products are studied. Reaction conditions are set at a maximum reactor temperature of 400 °C and LHSV = 1 h<sup>-1</sup>. The stability of the catalyst and their effect on the HDO process are evaluated.

Product properties during the 36 hour experiments depend strongly on the chosen catalyst. The catalyst support is identified as an additional parameter.

Considerations towards the reactions during HDO are made based on structural data. Comparison of the initial liquid phase pyrolysis oil and the organic product leads to tentative reaction pathways. Consequently, the selectivity of HDO towards different functional groups of PYO components is evaluated.

---

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation .....	1
1.2	Zielsetzung .....	2
2	Grundlagen .....	3
2.1	Holz .....	3
2.1.1	Cellulose .....	5
2.1.2	Hemicellulose.....	7
2.1.3	Lignin .....	8
2.2	Pyrolyse.....	10
2.2.1	Überblick.....	10
2.2.2	Flüssigphasenpyrolyse.....	11
2.2.3	Abbauprodukte bei der Pyrolyse von lignocelluloser Biomasse .....	12
2.3	Biomass-Pyrolysis-Refinery.....	12
2.4	Hydrodeoxygenierung.....	13
3	Katalysatoren in der HDO .....	17
3.1	Allgemeines .....	17
3.2	Mechanismus.....	17
3.2.1	Sulfidierte Übergangsmetallkatalysatoren .....	18
3.2.2	Unsulfidierte Katalysatoren.....	20
3.3	Aktueller Stand .....	21
3.3.1	CoMo und NiMo .....	22
3.3.2	Edelmetallkatalysatoren .....	22
3.3.3	Nickel-Katalysatoren .....	23
3.4	Deaktivierung.....	24
3.4.1	Coking.....	25
3.4.2	Regeneration.....	26
4	Analytische Methoden und Messgeräte .....	28
4.1	Microgaschromatographie (microGC).....	28
4.2	Elementaranalyse .....	30
4.3	Dichte- und Viskositätsmessung.....	30
4.4	Säurezahl.....	32
4.5	Wassergehalt.....	32
4.5.1	Wassergehalt nach Karl Fischer .....	33
4.5.2	Wassergehalt mit GC-TCD .....	33
4.6	GC-MS.....	34
4.6.1	Kalibration des GC-MS .....	35

---

4.7	TOC .....	36
4.8	SimDis .....	37
5	Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl .....	38
5.1	Versuchsaufbau .....	38
5.2	Versuchsbeschreibung .....	41
5.2.1	Ein- und Ausgangsströme .....	41
5.2.2	Versuchsvorbereitung .....	43
5.2.3	Versuchsdurchführung .....	46
5.2.4	Versuchsaufbereitung .....	50
5.3	Absorption von Schwefelwasserstoff .....	52
5.4	Druckverlust innerhalb des Reaktors .....	54
5.4.1	Berechnung des Druckverlusts in Festbettreaktoren .....	55
5.4.2	Auswertung - Druckverlust .....	56
5.5	Phasenzusammensetzung im Reaktor .....	61
6	Bewertung der Versuchsergebnisse .....	63
6.1	Massenbilanz .....	63
6.1.1	Gesamtmassenbilanz .....	63
6.1.2	Elementbilanz .....	65
6.1.3	Coking .....	66
6.2	Ausbeuten .....	66
6.3	Abgaszusammensetzung .....	66
6.4	H/C – Verhältnis .....	67
6.5	Kohlenstofftransfer .....	67
6.6	Decarboxylierungsrate .....	68
6.7	Hydrierrate .....	69
6.8	Wasserwert .....	70
6.9	Heizwert .....	71
6.10	Dichte und Viskosität .....	71
6.11	SimDis .....	71
6.12	GC-MS .....	72
7	Ergebnisse und Diskussion .....	74
7.1	Massenbilanz .....	77
7.1.1	Gesamtmassenbilanz .....	77
7.1.2	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase .....	79
7.1.3	Sauerstoffgehalt der organischen Phase .....	81
7.2	Ausbeuten .....	82
7.3	Abgaszusammensetzung .....	84

---

7.4	H/C-Verhältnis .....	86
7.5	Kohlenstofftransfer .....	86
7.6	Decarboxylierungsrate .....	89
7.7	Hydrierrate .....	89
7.8	Säurezahl.....	90
7.9	Wasserwert.....	90
	7.9.1 Organische Phase.....	91
	7.9.2 Wässrige Phase .....	91
7.10	Heizwert.....	92
7.11	Dichte und Viskosität .....	93
7.12	SimDis .....	95
7.13	GC-MS.....	96
	7.13.1 Zusammensetzung PYO .....	96
	7.13.2 Quantitative Bewertung.....	98
	7.13.3 Qualitative Bewertung .....	102
	7.13.4 Sauerstoffhaltige Komponenten .....	106
	7.13.5 Wässrige Phase .....	107
7.14	Reaktionsmechanismen .....	107
	7.14.1 HDO von Essigsäure und Hydroxyaceton.....	107
	7.14.2 Diskussion der Bildung von Phenol-Derivaten anhand von Bindungsenergien.....	109
	7.14.3 Bildung von Tetrahydropyran .....	111
	7.14.4 Bildung von Pentan aus Furfural .....	112
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	113
9	Anhang.....	115
	9.1 Literaturverzeichnis.....	115
	9.2 Abbildungsverzeichnis .....	120
	9.3 Tabellenverzeichnis .....	124

## Symbole und Abkürzungen

%	Massenprozent
°C	Grad Celsius
µbar	Mikrobar
µm	Mikrometer
Abb.	Abbildung
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Aluminiumoxid
B	organische Base
bar	Bar
BH <sup>+</sup>	zu einer organischen Base korrespondierende Säure
BPR	Biomass-Pyrolysis-Refinery
C	Kohlenstoff
C=O	Doppelbindung Kohlenstoff-Sauerstoff
C <sub>3</sub>	aliphatische Kohlenstoffkette mit 3 Kohlenstoffatomen
CeO <sub>2</sub>	Cerdioxid
CH <sub>4</sub>	Methan
CHN	Kohlen-, Wasser- und Stickstoff
Co	Cobalt
CO	Kohlenstoffmonoxid
C-O	Einfachbindung Kohlenstoff-Sauerstoff
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cobalt- und Molybdänoxid auf γ-Aluminiumoxid
Cu	Kupfer
DHP	Dihydropyran
DMDS	Dimethyldisulfid
DTBDS	Ditertiärbutyldisulfid
EI	Elektronenstoßionisation
eV	Elektronenvolt
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Eisen(III)-sulfat
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

H	Wasserstoff
h	Stunden
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurierung
I <sup>-</sup>	Iodid
I <sub>2</sub>	Iod
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
l	Liter
LHSV	liquid hourly space velocity
l <sub>N</sub>	Normliter = Volumen in Litern bei physikalischen Normbedingungen (273,15 K; 1,0133 bar)
m	Meter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
mbar	Millibar
microGC	Mikrogaschromatographie
min	Minuten
ml	Milliliter
mm	Millimeter
Mo	Molybdän
MoS <sub>2</sub>	Molybdändisulfid
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge
Ni	Nickel
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nickel- und Molybdänoxid auf γ-Aluminiumoxid
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nickel auf γ-Aluminiumoxid
O	Sauerstoff
p	Druck
Pd	Palladium
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle

Pt	Platin
PYO	(Flüssigphasen)-pyrolyseöl
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ kg}\cdot\text{m}^2 / (\text{s}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{K})$
ROH	aliphatischer Alkohol
ROSO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Alkylsulfit
ROSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alkylsulfat
rpm	rounds per minute - Umdrehungen pro Minute
Ru	Ruthenium
Ru/C	Ruthenium auf Aktivkohle
S	Schwefel
s	Sekunden
SimDis	simulierte Destillation
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TCD	thermal conductivity detector - Wärmeleitfähigkeitsdetektor
THFA	Tetrahydrofurfuralalkohol
THP	Tetrahydropyran
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TOC	total organic carbon - gesamter organischer Kohlenstoff
v%	Volumsprozent
Vfm	Vorratsfestmeter
w%	Massenprozent
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumdioxid
α	Phase (organisch, wässrig, gasförmig)
ε	Porosität
η	dynamische Viskosität
v	kinematische Viskosität
ρ	Dichte

# 1 Einleitung

Diese Diplomarbeit wurde im Zuge des Projektes bioBOOST<sup>Plus</sup> am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik in Zusammenarbeit mit der Firma BDI - BioEnergy International AG unter der Betreuung von Dr. Nikolaus Schwaiger erstellt.

## 1.1 Motivation

Der Energieverbrauch wird in den nächsten Jahren aufgrund des mit der steigenden Weltbevölkerung stetig wachsenden Bedarfs an Mobilität noch weiter zunehmen. Der Transportsektor macht dabei bereits 19% des weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoßes aus [1]. Die Entwicklung von neuen umweltschonenden Flüssigkraftstoffen, welche die Umwelt nicht mit weiteren Treibhausgasen belasten, ist folglich unumgänglich. Erneuerbare Energiequellen und Biokraftstoffe zählen zu den wichtigsten Mitteln, um das bis 2020 verlängerte Kyoto-Protokoll [2] und das Pariser Klimaschutzabkommen von 2015 [3] umzusetzen und die CO<sub>2</sub>-Emissionen der Zukunft zu senken. Laut der Richtlinie 2009/28/EG müssen im Verkehrssektor bis zum Jahr 2020 mindestens 10% des Energiebedarfs durch erneuerbare Energien gedeckt werden [4]. Um CO<sub>2</sub>-neutralen Strom zu erzeugen wird hauptsächlich auf Solar- und Windenergie zurückgegriffen. Für die Kraftstoffindustrie gibt es die Möglichkeit Treibstoff aus Biomasse statt aus Erdöl zu gewinnen. Bei den sogenannten Biokraftstoffen erster Generation (first generation biofuels) werden ölhaltige essbare Pflanzen direkt zu Treibstoff weiterverarbeitet. Als Rohstoff dienen zum Beispiel Raps oder Soja. Jedoch sorgt die Frage "Teller oder Tank?" für einen Konflikt mit der Nahrungsmittelindustrie, da Nahrungsmittel für die Treibstoffproduktion zweckentfremdet werden [5]. Um diesem Konflikt auszuweichen, versucht man Biokraftstoffe aus Rohstoffen zu gewinnen, die nicht für die Lebensmittelindustrie verwendet werden können. Diese Treibstoffe werden Biokraftstoffe der 2. Generation (second generation biofuels) genannt und können durch chemische Behandlung, wie zum Beispiel Pyrolyse, aus lignocellulosehaltiger Biomasse gewonnen werden [6].

In Österreich bietet sich die Verarbeitung von Holz für die Herstellung von Biokraftstoffen an. Es sind ca. 50% der Landesfläche mit Wald bedeckt, wobei der Waldanteil mit 60,8 % der Fläche in der Steiermark am größten ist. Insgesamt gibt es

in Österreich einen Holzvorrat von 1135 Mio. Vorratsfestmeter (Vfm), welche jährlich noch weiter zunimmt. Im Jahr 2014 wurde ein Zuwachs von 4300 ha verzeichnet [7], [8].

## 1.2 Zielsetzung

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde eine Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl PYO geplant, gebaut und in Betrieb genommen. Der Betrieb sowie die Prozesskontrolle sind Gegenstand der vorliegenden, sowie einer weiteren Diplomarbeit. In dieser Arbeit soll der Einfluss des Katalysators auf die Produktqualität und die Stabilität des Verfahrens bestimmt werden. Dazu werden mehrere Versuche mit Übergangsmetallkatalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien durchgeführt.

Anhand von GC-MS Analysen der gebildeten Treibstofffraktion werden mögliche Reaktionswege der im Flüssigphasenpyrolyseöl enthaltenen Verbindungen diskutiert.

## 2 Grundlagen

Die Ausgangsmaterialien der behandelten Substanzen sowie die grundlegenden Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert.

### 2.1 Holz

Die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Produkte und Verfahren bildet Holz. Holz wird bereits seit der Steinzeit als Bau- und Brennstoff verwendet und dient als Ausgangsprodukt für die Papierherstellung. Die Verwendung zur Herstellung von biogenen Treibstoffen stellt eine relativ neue Entwicklung dar und ist Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsprojekte. Biokraftstoffe, die aus Holz gewonnen werden, zählen zu den Biokraftstoffen der zweiten Generation, da die komplette Pflanze verwertet werden kann und die Umwandlung zu Biokraftstoff nicht in Konkurrenz zur Verwendung als Nahrungsmittel steht [9].

Holz besteht auf elementarer Ebene hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Diese Elemente werden über den Metabolismus der Pflanzen durch CO<sub>2</sub>-Assimilation und die Verwertung von H<sub>2</sub>O in das Zellgewebe aufgenommen. Als häufigste Nebenelemente beinhaltet Holz unter anderem Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor, die vorwiegend aus dem Erdreich aufgenommen werden [10]. Die Zusammensetzung ausgewählter Holzsorten nach ihren Elementen ist in Tab. 2-1 zusammengetragen.

Tab. 2-1: Elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten, Angaben in Gewichtsprozent in der Trockenmasse [10].

<b>Holzsorte</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>P</b>
Fichte	49,3	6,3	43,3	0,15	0,09	0,16	0,03	0,01
Buche	48,2	6,3	44,0	0,23	0,14	0,32	0,05	0,02
Pappelholz	47,5	6,2	44,1	0,42	0,35	0,51	0,05	0,10
Weidenholz	47,1	6,1	44,3	0,54	0,26	0,68	0,05	0,09

Der hohe Gehalt an Sauerstoff bedingt einen im Vergleich zur Kohle niedrigen Energiegehalt des Holzes. Für die Verwendung als Brennstoff muss der Sauerstoffgehalt reduziert werden.

Aus chemischer Sicht ist Holz ein Verbundwerkstoff aus den biologischen Polymeren Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Die Zellwände der Holzzellen bestehen aus Mischungen dieser drei Komponenten. Der Aufbau der Zellwände ist in Abb. 2-1 schematisch dargestellt.

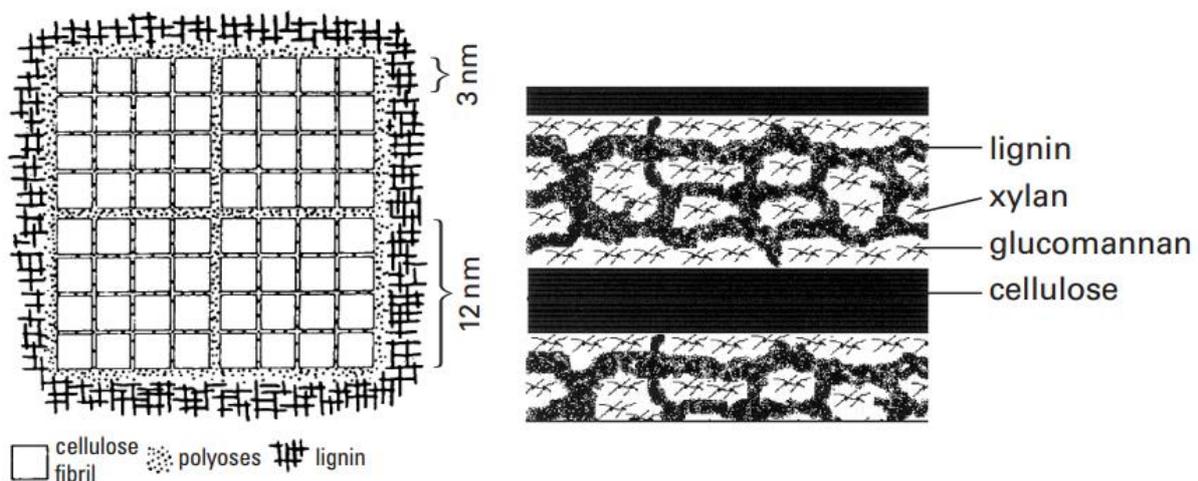


Abb. 2-1: Struktur der Holzzellwände, links: Elementarfibrillen aus Cellulose, die von Hemicellulose und Lignin umschlossen sind; rechts: von Hemicellulose (Xylan und Glucomannan) umgebene Ligninstrukturen, die untereinander durch Cellulosefibrillen getrennt werden [11].

Die Struktur der Zellwände und folglich die Anteile der drei Polymere in den Zellen sind dabei stark von der Holzart abhängig. Das häufigste Polymer ist Cellulose, die das Grundgerüst der Zellen bildet [10]. Hemicellulose ist ein Polysaccharid aus verschiedenen Kohlenhydraten, hauptsächlich Glucose, Mannose und Xylose. Die Anteile an Lignin, Cellulose, Hemicellulose-Komponenten und weiteren Inhaltsstoffen von ausgewählten Holzsorten sind in Tab. 2-2 gezeigt.

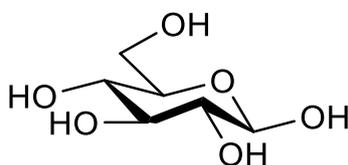
Aufbau und Eigenschaften der Hauptbestandteile des Holzes werden im Folgenden kurz erläutert.

Tab. 2-2: Zusammensetzung ausgewählter Holzsorten [11].

Holzsorte	Lignin	Cellulose	Glucomannan	Xylan	andere Polysaccharide
Rotfichte	27,4	41,7	16,3	8,6	3,4
Waldkiefer	27,7	40,0	16,0	8,9	3,6
Weißbirke	22,0	41,0	2,3	27,5	2,6
Rotbuche	24,8	39,4	1,3	27,8	4,2
Rotahorn	25,4	42,0	3,1	22,1	3,7
Roter Eukalyptus	31,3	45,0	3,1	14,1	2,0

### 2.1.1 Cellulose

Cellulose ist der Hauptbestandteil lignocelluloser Biomasse und wird aus  $\beta$ -D-Glucoseeinheiten aufgebaut. Die Monomere sind über  $\beta$ -1,4-glycosidische Verbindungen zu einem unverzweigten Polysaccharid verknüpft, wobei der Polymerisierungsgrad bei über 10 000 Einheiten pro Polymerkette liegen kann [11]. Starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen führen zur Formierung von Fasern bzw. Fibrillen, die das Grundgerüst vieler Pflanzenzellen bilden. Wie aus Abb. 2-3 ersichtlich ist, bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen von C2 und C5 sowie zwischen der OH-Gruppe am C3 und dem Sauerstoffatom des Rings. Das Monomer,  $\beta$ -D-Glucopyranose, ist in Abb. 2-2 dargestellt.

Abb. 2-2: Dreidimensionale Struktur von  $\beta$ -D-Glucopyranose

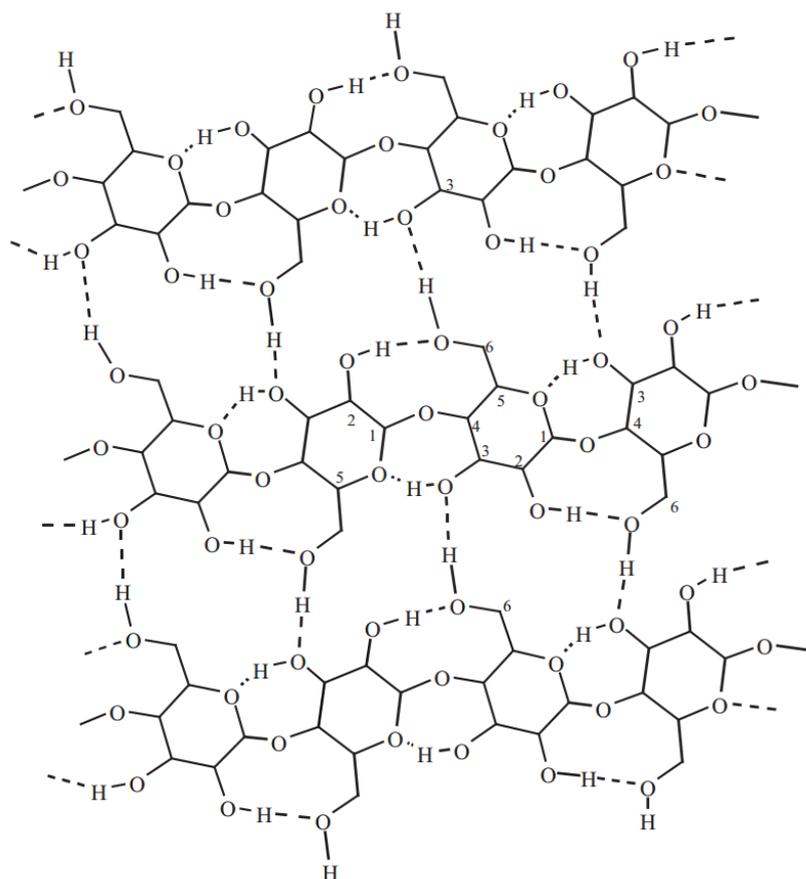


Abb. 2-3: Wasserstoffbrückenbindungen in den Celluloseketten, es finden sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen statt [11].

Die dreidimensionale Struktur der  $\beta$ -1,4-verknüpften Monomer kann Abb. 2-4 entnommen werden.

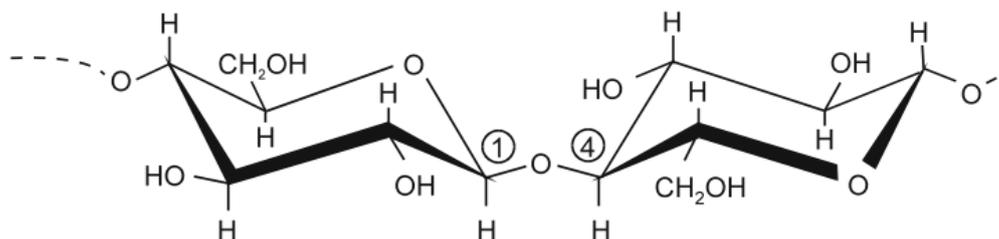


Abb. 2-4: Struktur der  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemonomere [10].

## 2.1.2 Hemicellulose

Ähnlich zur Cellulose handelt es sich bei Hemicellulose um Polysaccharide. Hemicellulose setzt sich jedoch aus variierenden Anteilen verschiedener Kohlenhydrat-Monomere zusammen und bildet somit ein Heteropolymer. Die Struktur ist amorph und der Polymerisierungsgrad ist geringer als bei der Cellulose [12]. Hemicellulosen bilden also keine Fibrillen, sondern fungieren als Stützmaterial für die Zellwände und tragen zur Durchlässigkeit der Zellmembranen bei. Die Herstellung der Hemicellulose innerhalb der Pflanzenzellen findet in den Vesikeln des Golgi-Apparats statt [10].

Hemicellulose besteht hauptsächlich aus Glucose, Mannose und Xylose, wobei der Anteil der Kohlenhydrat-Monomere vom Holztyp abhängt [12]. Bei Weichhölzern wie Kiefer und Fichte überwiegt dabei der Anteil an Glucose und Mannose, wohingegen Harthölzer mehr Xylose enthalten. Die wichtigsten Hemicellulosen sind dementsprechend Xylan und Galactoglucomannan.

Xylan besteht aus linearen  $\beta$ -1,4-verknüpften D-Xylopyranoseeinheiten und Seitenketten mit einzelnen Monomeren anderer Zuckermoleküle. Abb. 2-5 zeigt den repräsentativen Aufbau von Xylan in Weichhölzern.

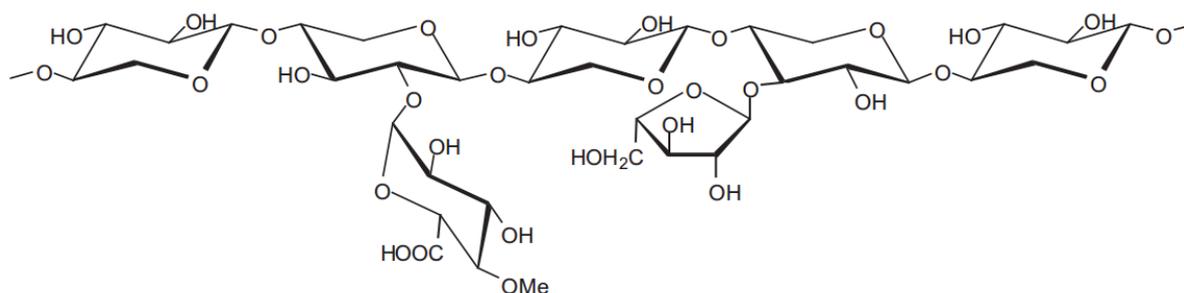


Abb. 2-5: Struktur von Xylan im Weichholz, Seitenketten mit D-Methylglucuronsäure und L-Arabinol [11]

Galactoglucomannan setzt sich aus den Monomeren D-Galactose, D-Glucose und D-Mannose zusammen. Das Grundgerüst bildet eine lineare Kette von  $\beta$ -1,4-verknüpften D-Mannopyranose und D-Glucopyranose Monomeren. In Weichhölzern hängen an den Mannose-Einheiten einzelne  $\alpha$ -1,6-verbundene D-Galactopyranose-Reste, deren Häufigkeit wiederum von der konkreten Holzsorte abhängt. Abb. 2-6 zeigt die Struktur von Galactoglucomannan in Weichholz.

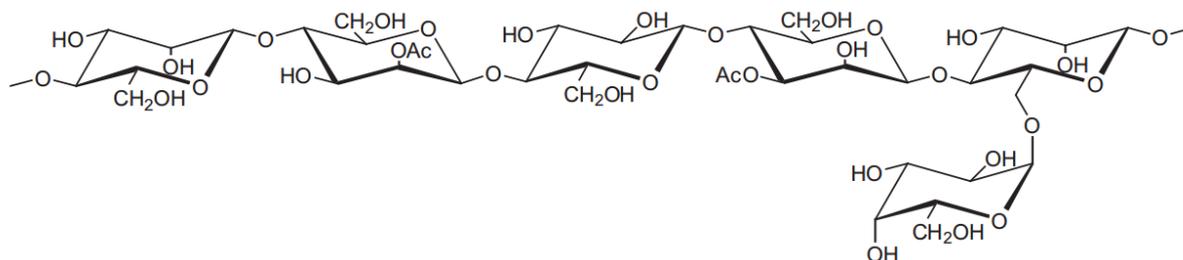


Abb. 2-6: Repräsentative Struktur von Galactoglucomannan

### 2.1.3 Lignin

Lignin weist von den drei Hauptbestandteilen lignocellulöser Biomasse den höchsten Kohlenstoffgehalt auf, ein höherer Ligningehalt führt somit zu einem höheren Brennwert des Holzes.

Formal besteht Lignin aus dreidimensional vernetzten Phenylpropanoiden. Dabei handelt es sich um Phenolderivate, die in *para*-Position mit einer Propylgruppe substituiert sind und weitere Substitutionen mit Hydroxy- und Methoxygruppen aufweisen. Die drei häufigsten Vertreter, die am Aufbau der Ligninstruktur beteiligt sind, sind Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol. Allen dreien ist eine Hydroxygruppe in  $\gamma$ -Position an der Propylgruppe gemein. Sie unterscheiden sich in der Anzahl an substituierten Methoxygruppen und kommen in unterschiedlichen Häufigkeiten in den einzelnen Holzarten vor. Die Struktur der drei Komponenten ist in Abb. 2-7 gezeigt.

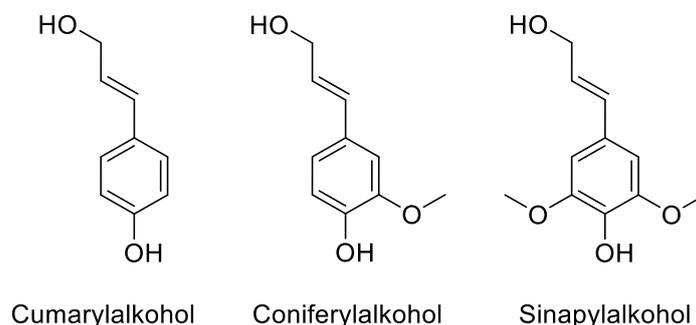


Abb. 2-7: Struktur der Hauptkomponenten des Lignins [13]

In Weichholz wie Fichten oder Kiefern überwiegt mit über 95 % der Coniferylalkoholanteil. Im Hartholz bilden Sinapyl- und Coniferylalkohol den Hauptbestandteil des Ligningerüsts, höhere Menge Cumarylalkohol kommen in

einkeimblättrigen Pflanzen (Monokotyledonen) vor vor. Eine Übersicht der Anteile der 3 Monomere kann Tab. 2-3 entnommen werden.

Tab. 2-3: Ligninzusammensetzung verschiedener Holzsorten, Angaben in % [11]

Holzsorte	Cumarylalkohol	Coniferylalkohol	Sinapylalkohol
Weichholz	<5	<95	-
Hartholz	0 - 8	25 - 50	46 - 75
Monokotyledonen	5 - 33	33 - 80	20 - 54

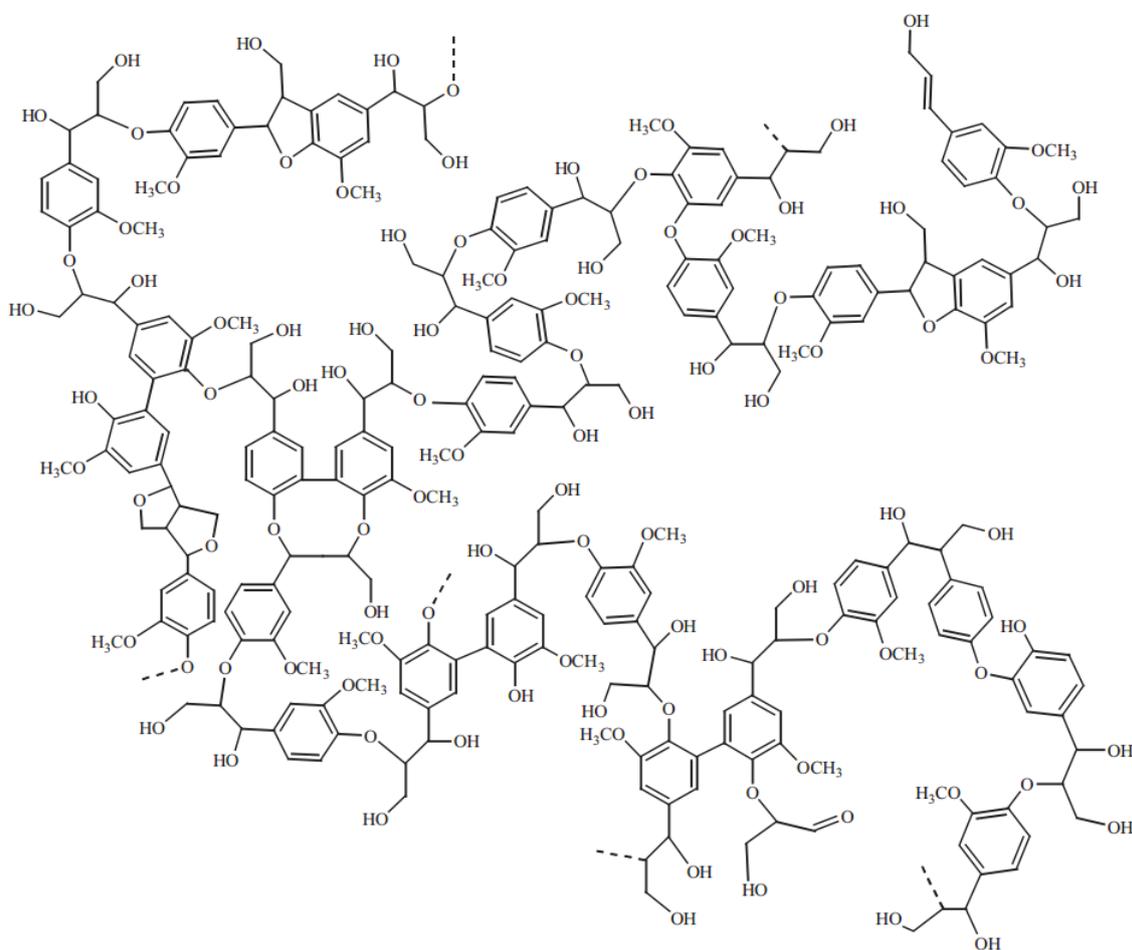


Abb. 2-8: Struktur von Lignin im Weichholz [11].

Die Monomere formen ein stark verzweigtes und vernetztes Polymer und bilden so das Lignin. Dieses agiert als Füllstoff der Zellen lignocelluloser Biomasse. Es weist versteifende und verkittende Eigenschaften auf und verleiht dem Holz so eine hohe

mechanische Festigkeit. Die vernetzte Struktur des Lignins in Weichhölzern ist in Abb. 2-8 dargestellt.

## 2.2 Pyrolyse

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, Energie aus lignocellulöser Biomasse bereitzustellen. Dies kann entweder direkt, etwa durch Verbrennung, Vergasung oder hydrothermale Verfahren, oder indirekt durch die Herstellung von Sekundärenergieträgern erfolgen. Sekundärenergieträger weisen meist einen anderen Aggregatzustand und eine höhere Energiedichte als die Biomasse auf und werden in weiteren Prozessschritten zu Nutzenergie umgewandelt [10]. Als wichtiger Vertreter der indirekten Umwandlung wird die Pyrolyse vorgestellt.

### 2.2.1 Überblick

Die Pyrolyse unterscheidet sich von primären Verwertungsmethoden hauptsächlich durch das Fehlen eines Oxidationsmittels. Feste lignocellulose Biomasse wird dabei unter Sauerstoffausschluss erhitzt. Der volatile Anteil wird in gasförmige Produkte umgewandelt, Kohle und Asche fallen als Rückstand an. Die Gasfraktion kann durch Abkühlung auf Raumtemperatur teilweise verflüssigt werden und bildet das sogenannte Pyrolyseöl [14]. Zur einfacheren Lesbarkeit werden in dieser Arbeit sämtliche durch Pyrolyse von Biomasse gebildeten Öle als PYO bezeichnet. Im PYO sind Bruchstücke und Abbauprodukte der in Kapitel 2.1 beschriebenen Bestandteile des Holzes zu finden. Cellulose und Hemicellulose werden hauptsächlich zu Levoglucosan (Anhydroglucopyranose) und kleineren flüchtigen sauerstoffhaltigen Komponenten kondensiert [15]. Die Lignin-Abbauprodukte bestehen vorwiegend aus Phenol-Derivaten [16].

Es existieren verschiedene Pyrolyseverfahren, die sich vor allem durch Temperatur, Dauer und den Einsatz von Wärmeträgern unterscheiden. Im Folgenden wird die Flüssigphasenpyrolyse genauer beschrieben. Das Ausgangsprodukt, welches im Zuge dieser Arbeit durch Hydrodeoxygenierung aufgewertet wird, wurde durch Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholzpellets gewonnen.

## 2.2.2 Flüssigphasenpyrolyse

Bei der Flüssigphasenpyrolyse (FPP) wird im Unterschied zur schnellen Pyrolyse (Fast Pyrolysis) statt Sand ein flüssiges Wärmeträgermedium verwendet [17]. Der Prozess findet bei Atmosphärendruck statt, die maximale Temperatur ist also durch den Siedepunkt des Wärmeträgers limitiert [18], [19]. Es wird Vakuumbgasöl als Wärmeträger eingesetzt, dabei handelt es sich um ein Nebenprodukt der Vakuumdestillation in der Erdölaufbereitung [20]. Die Reaktionstemperaturen liegen dementsprechend zwischen 350 °C und 400 °C.

Bei der FPP werden 4 Produktströme gebildet. Das gebildete Pyrolysegas enthält Methan, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid und kann direkt thermisch verwertet werden. Die flüssigen Produkte teilen sich in eine polare und eine unpolare Phase auf. Die unpolare Phase enthält den fossilen Wärmeträger sowie einen Anteil unpolaren FPP-Öls. Dieses kann durch Destillation abgetrennt und direkt als biogener Treibstoff eingesetzt werden [18]. Die polare Phase besteht aus einer wässrigen Mischung sauerstoffreicher Verbindungen und wird Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) genannt. Durch Hydrodeoxygenierung (HDO) kann diese Fraktion zu biogenem Kraftstoff umgewandelt werden (Beschreibung der HDO siehe Kapitel 2.4) [20]. Ungefähr die Hälfte des biogenen Kohlenstoffs fällt in Form von Pyrolysekohle an [17]. Diese kann über ein Verflüssigungsverfahren ebenfalls zu biogenem Treibstoff umgewandelt werden [20]. Die Produktströme der FPP, sowie die Verteilung des biogenen Anteils auf die einzelnen Fraktionen ist in Abb. 2-9 dargestellt.

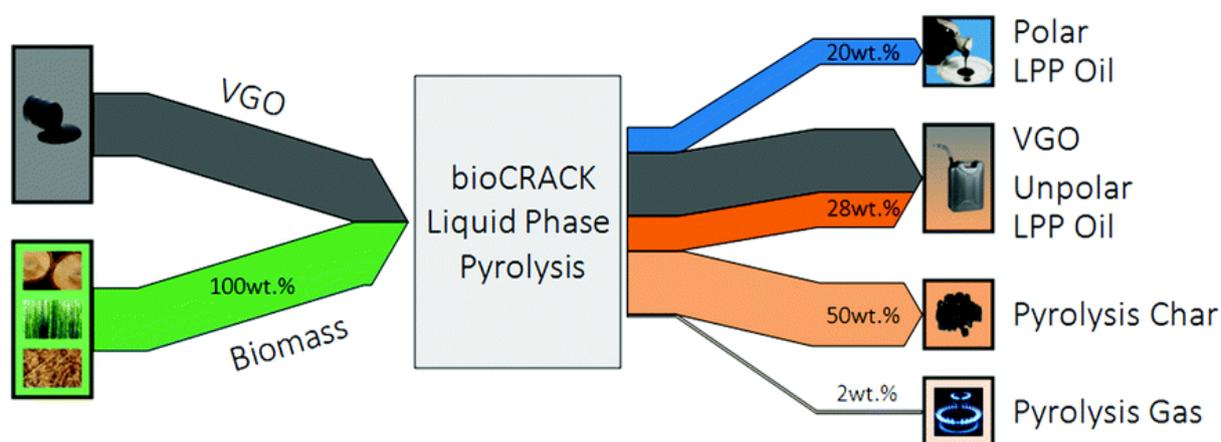


Abb. 2-9: Überblick über die Flüssigphasenpyrolyse und die dabei gebildeten Produktströme [19]

## 2.2.3 Abbauprodukte bei der Pyrolyse von lignocellulöser Biomasse

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt wurde, werden Cellulose und Hemicellulose hauptsächlich zu Anhydroglucopyranose und kleineren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen kondensiert. Dazu zählen neben CO und CO<sub>2</sub> auch die Essigsäure und Hydroxyaceton, welche die Hauptkomponenten des im Zuge dieser Arbeit verwerteten Flüssigphasenpyrolyseöls (PYO) sind. Des Weiteren entstehen sauerstoffhaltige Derivate cyclischer C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe und Furfural-Derivate, die ebenfalls in hohen Konzentrationen im PYO enthalten sind [15], [16], [18]. Lignin wird vorwiegend zu Phenolderivaten wie Isoeugenol und diversen Guajakol-Derivaten umgewandelt, bei denen es sich um Bruchstücke der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Monomere des Lignins handelt [16].

## 2.3 Biomass-Pyrolysis-Refinery

Die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Flüssigphasenpyrolyse sowie die notwendigen Aufwertungsprozesse der gebildeten Fraktionen sind im Biomass-Pyrolysis-Refinery (BPR) Projekt zusammengefasst. Es besteht im Wesentlichen aus zwei Teilprozessen, dem bioCRACK-Verfahren und dem darauf aufbauenden bioBOOST-Verfahren. Abb. 2-10 zeigt einen Überblick über das Projekt.

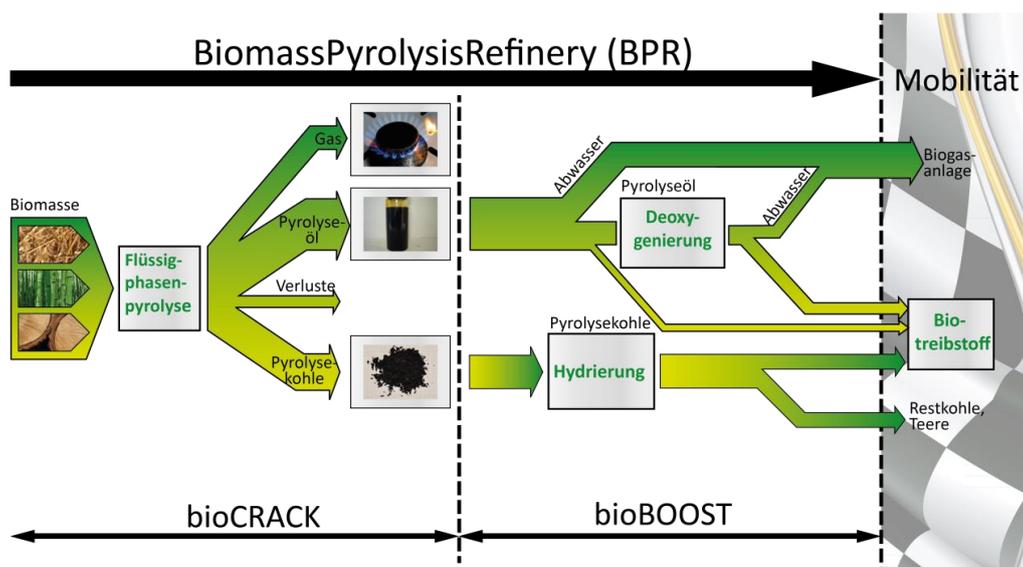


Abb. 2-10: Übersicht BPR-Projekt [20]

Der bioCRACK Prozess wurde im Rahmen einer Pilotanlage auf dem Gelände der OMV in Wien Schwechat umgesetzt. Das bioBOOST Verfahren wird gegenwärtig im Labormaßstab untersucht. Die Hydrodeoxygenierung des im Zuge des bioCRACK hergestellten Flüssigphasenpyrolyseöls ist Teil des bioBOOST-Prozesses und Gegenstand dieser Arbeit.

Bei der FPP werden 19 % des biogenen Kohlenstoffs in das hier eingesetzte PYO transferiert [20]. Die bei der FPP anfallenden Kohle- und Aschepartikel werden im Gegensatz zu herkömmlichen Pyrolyse-Verfahren im Trägeröl gebunden. Sie müssen somit nicht gesondert vom anfallenden PYO getrennt werden, wodurch eine einfacherer Aufwertung durch Hydrodeoxygenierung möglich ist [17]. Der Wasseranteil im PYO beträgt über 50 %, es findet keine Phasentrennung statt. Das Wasser wird zur einfacheren Verarbeitung nicht abgetrennt und gemeinsam mit dem organischen Anteil dem HDO-Prozess zugeführt.

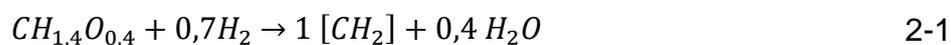
### 2.4 Hydrodeoxygenierung

Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts muss das bei der FPP gebildete PYO aufgewertet werden, bevor es als biogener Treibstoff eingesetzt werden kann. Ein häufig angewandtes Verfahren ist die Hydrodeoxygenierung (HDO), welche im Folgenden kurz beschrieben wird.

Bei der HDO wird der im PYO enthaltene Sauerstoff katalytisch unter Wasserstoffeinfluss entfernt. Die HDO kann als katalytische Reduktion eingestuft werden, wobei der Wasserstoff zu  $H_2O$  oxidiert wird, welches als Nebenprodukt des Prozesses anfällt. Dementsprechend entstehen bei dem Verfahren zwei nicht mischbare flüssige Phasen und ein Abgasstrom, der überschüssiges  $H_2$  und kleinere Kohlenwasserstoffe enthält [21]. Abhängig vom eingesetzten Pyrolyseöl und den Prozessparametern kann die HDO ein- oder zweistufig durchgeführt werden. Kontinuierliche Verfahren sind im Fokus aktueller Forschungsprojekte, welche zur Zeit hauptsächlich auf einen zweistufigen Prozess setzen [19]. Damit soll unter anderem sichergestellt werden, dass die hochreaktiven Kohlenhydratderivate im Pyrolyseöl nicht zur sofortigen Katalysatordeaktivierung führen [22]. Im Zuge dieser Arbeit wird die HDO in einem einstufigen kontinuierlichen Prozess durchgeführt und die Stabilität der eingesetzten Katalysatoren untersucht.

Die HDO ist eng mit der Hydrodesulfurierung (HDS) verwandt, die in der industriellen Rohölaufwertung zur Entschwefelung eingesetzt wird [23]. Die Reaktion wird unter Wasserstoffatmosphäre bei Drücken zwischen 80 bar und 135 bar durchgeführt. Die maximale Temperatur liegt zwischen 250 °C und 450 °C. Der Grad der Hydrodeoxygenierung steigt im Allgemeinen mit Druck und Temperatur. Prozesse bei 400 °C und 135 bar erzielen einen Deoxygenierungsgrad von bis zu 99,5 % [24]. Als Katalysatoren kommen vorwiegend aus der Erdölindustrie bekannte Hydrierkatalysatoren wie CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Einsatz. Diese werden bei der HDO anstatt in ihrer oxidierten Form in den meisten Fällen als Sulfid eingesetzt [22]. Weitere für die HDO angewandte Katalysatoren werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Formal wird bei der HDO der im PYO enthaltene Sauerstoff als Wasser abgespalten und ein vollständig hydriertes und reduziertes Alkan erhalten. Mit einer gemittelten Zusammensetzung des Pyrolyseöls von CH<sub>1,4</sub>O<sub>0,4</sub> kann nach Mortensen et al. eine allgemeine Reaktionsformel abgeleitet werden. Diese wird in Gleichung 2-1 gezeigt, wobei [CH<sub>2</sub>] für eine aliphatische Kohlenwasserstoffkette steht [23].



Tatsächlich finden beim HDO-Prozess viele Reaktionen gleichzeitig statt. Die wichtigsten sind Cracking, Hydrocracking, Decarbonylierung, Decarboxylierung, Hydrierung, Polymerisierung und die namensgebende Hydrodeoxygenierung [23]. In Abb. 2-11 sind diese Reaktionen anhand von Komponenten des Pyrolyseöls dargestellt.

Cracking und Hydrocracking sind endotherme Reaktionen und finden deswegen vermehrt bei höheren Temperaturen statt. Hydrierung und Hydrodeoxygenierung sind vom Partialdruck des Wasserstoffs und vom Katalysator abhängig. Bei Verwendung von sulfidierten Katalysatoren ist der Schwefelgehalt im Pyrolyseöl ein weiterer wichtiger Einflussfaktor. Die Sulfidschicht wird durch den HDO-Prozess langsam abgebaut, Hydrierung und Hydrodeoxygenierung können nur bei ausreichender Regeneration durch im Feed enthaltenen Schwefel ablaufen [22]. Polymerisierung findet bei Wasserstoffverarmung statt. Bei zu geringem H<sub>2</sub>-Partialdruck können die durch Abspaltung von Sauerstoff oder Aufbrechen von Kohlenstoffbindungen

entstandenen Bruchstücke nicht abgesättigt werden. In Folge bilden sich durch radikalische Polymerisierung hochmolekulare Kohlenstoffverbindungen (Teere). Diese bleiben in den Poren des Katalysators adsorbiert und senken somit dessen Aktivität [21].

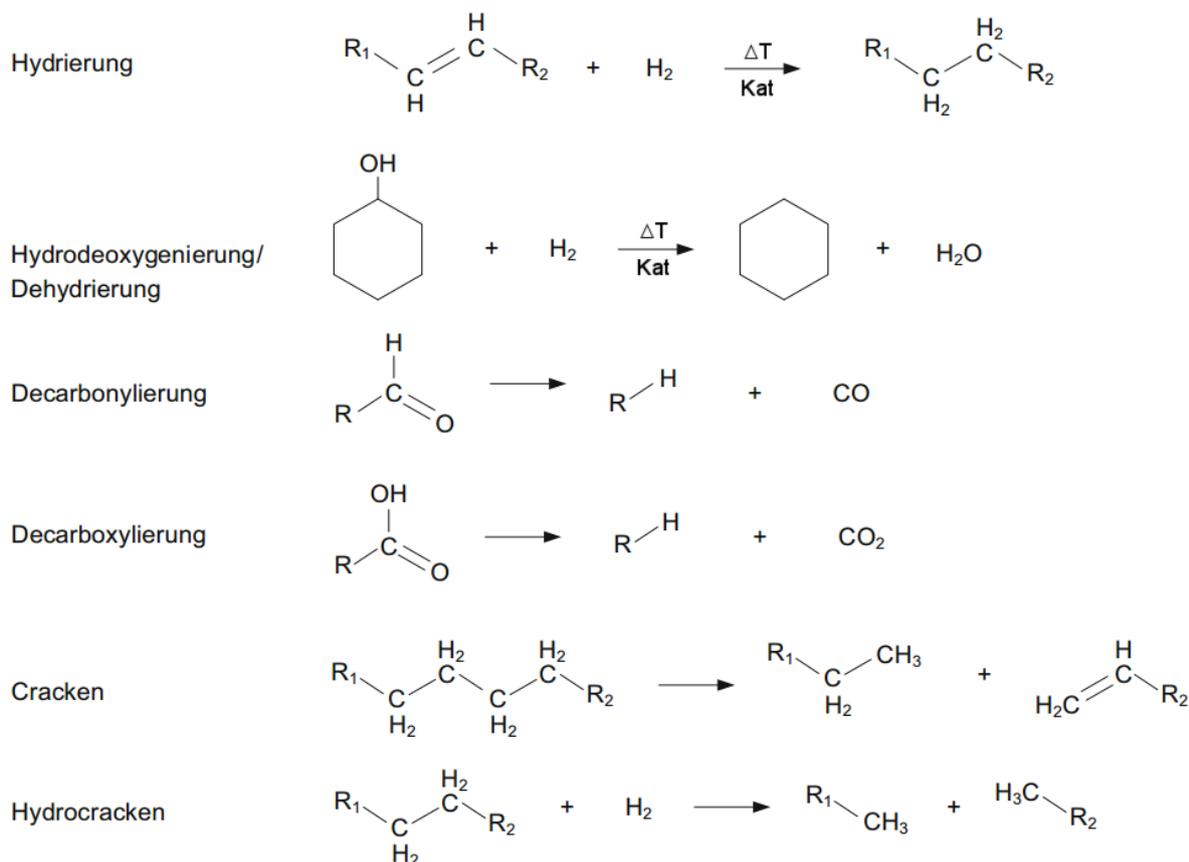


Abb. 2-11: Hauptreaktionen beim HDO-Prozess von Pyrolseöl [10]

Die HDO weist unterschiedliche Aktivität und Selektivität bezüglich der im Pyrolseöl enthaltenen Verbindungen auf. Furimsky hat auf Basis der Untersuchungen von Grange et al. [25] sowie [26] eine Reaktivitätsreihe der funktionellen Gruppen im PYO erstellt [22]. Die Reihe ist für ausgewählte Gruppen im Folgenden gezeigt:

Alkohole (aliphatisch) > Ketone > Alkylether > Carbonsäuren > Phenole > Benzofurane

Die Selektivität der HDO für die Spaltung von C-O Bindungen derselben funktionellen Gruppe hängt hauptsächlich von der Bindungsstärke bzw. der Bindungsenergie ab. Bei Alkoholen und Ethern ist diese bei aromatischen Verbindungen höher als bei aliphatischen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die HDO der aromatischen PYO-Komponenten im Vergleich zur Essigsäure und den aliphatischen

sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen langsamer abläuft [22]. In den Kapiteln 7.13 und 7.14 wird dieser Zusammenhang anhand der Ergebnisse dieser Arbeit genauer erläutert.

## 3 Katalysatoren in der HDO

In diesem Kapitel werden die bei der HDO verwendeten Katalysatoren beschrieben und ein Überblick über aktuelle Entwicklungen geliefert.

### 3.1 Allgemeines

Die HDO wird vorwiegend unter der Verwendung heterogener Katalysatoren durchgeführt. Ein großer Vorteil heterogen katalysierter Reaktionen ist die einfache Separierung des Katalysators von den Reaktionsprodukten, was eine im Vergleich zu homogen-katalysierten Prozessen einfachere Aufarbeitung und einfache Wiederverwendung des Katalysators ermöglicht. Die Entwicklung kontinuierlicher Verfahren ist durch den Einsatz heterogener Katalysatoren ebenfalls leichter realisierbar. In Festbettreaktoren ist der Katalysator stationär im Reaktor fixiert, während ein kontinuierlicher Feedstrom durch den Reaktor fließt. Die Aktivität des Katalysators sinkt über die Zeit, was von den Matrixkomponenten und der durchgeführten Reaktion abhängig ist [27]. Es wird dabei zwischen verschiedenen Arten der Katalysatordeaktivierung unterschieden, die jeweils parallel auftreten können. Die Deaktivierung wird in Kapitel 3.4 genauer erläutert.

Bei der HDO werden vorwiegend sulfidierte CoMo- und NiMo-Katalysatoren sowie Edelmetallkatalysatoren eingesetzt. Im Folgenden wird der Mechanismus bei der heterogen katalysierten HDO beschrieben. Die Eigenschaften und Anwendungsgebiete ausgewählter Katalysatoren werden in Kapitel 3.2.2 zusammengefasst.

### 3.2 Mechanismus

Die genauen Mechanismen sämtlicher Reaktionen bei der Hydrodeoxygenierung konnten bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt werden [23]. Basierend auf Studien von Modellkomponenten ist es hingegen möglich, einzelne Reaktionen mit relativ hoher Sicherheit zu beschreiben [22].

### 3.2.1 Sulfidierte Übergangmetallkatalysatoren

Der Reaktionsmechanismus hängt vom Edukt sowie vom verwendeten Katalysator ab. Romero et al. konnten anhand der HDO von 2-Ethylphenol die Mechanismen der Hydrierung sowie der direkten Hydrodeoxygenierung über  $\text{MoS}_2$ -Katalysatoren aufklären [28]. Molybdänsulfid-Katalysatoren werden vorwiegend im Verbund mit Cobalt oder Nickel eingesetzt. Co und Ni fungieren dabei als Elektronendonoren des Molybdäns und schwächen damit die Mo-S Bindung. In Folge kann durch Abgabe eines Schwefelatoms aus der  $\text{MoS}_2$ -Struktur eine Leerstelle entstehen, die das aktive Zentrum der HDO bildet [23]. Co und Ni werden in diesem Zusammenhang als Promotoren bezeichnet. Der Mechanismus ist in Abb. 3-1 dargestellt.

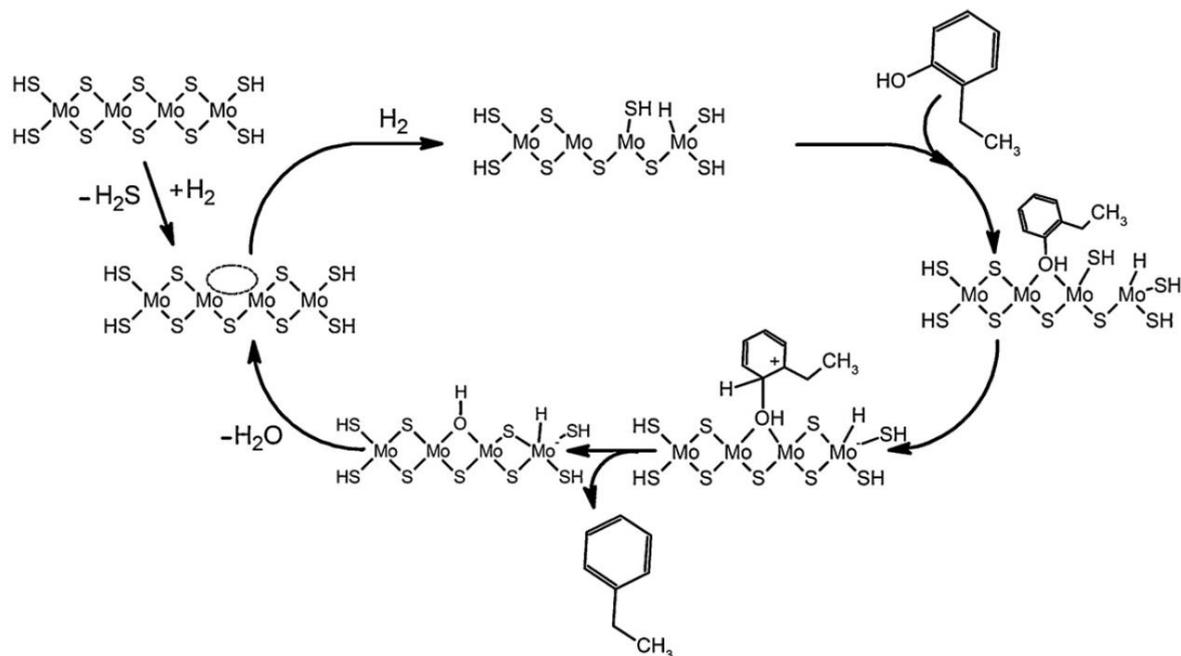


Abb. 3-1: Mechanismus der direkten HDO von 2-Ethylphenol über  $\text{MoS}_2$  [23]

Zuerst bildet sich durch Abgabe eines Schwefelatoms aus dem Katalysatorgitter eine Leerstelle. Danach wird ein  $\text{H}_2$ -Molekül aufgenommen und 2-Ethylphenol adsorbiert durch Wechselwirkung eines freien Elektronenpaars der OH-Gruppe an der Leerstelle am Katalysator. Das acide Wasserstoffatom der benachbarten SH-Gruppe wird als Proton an die aktivierte Doppelbindung abgegeben, somit bildet sich ein Carbokation am Ring. Die C-O Bindung wird in Folge durch Elimination gespalten, wodurch der aromatische Zustand des Rings wiederhergestellt wird und Ethylbenzen vom Katalysator desorbieren kann. Als letzten Schritt wird das überschüssige

Wasserstoffatom des Molybdäns zusammen mit der OH-Gruppe als Wasser abgespalten.

Als Konkurrenzreaktion zur direkten HDO kann ein klassischer Hydrierzyklus durchlaufen werden. Doppelbindungen sind dabei reaktiver als Alkohole oder Säuren, der Mechanismus unterscheidet sich somit von jenem der direkten HDO. Der von Romero et al. vorgeschlagene Mechanismus der vollständigen Hydrierung von 2-Ethylphenol ist in Abb. 3-2 gezeigt [28].

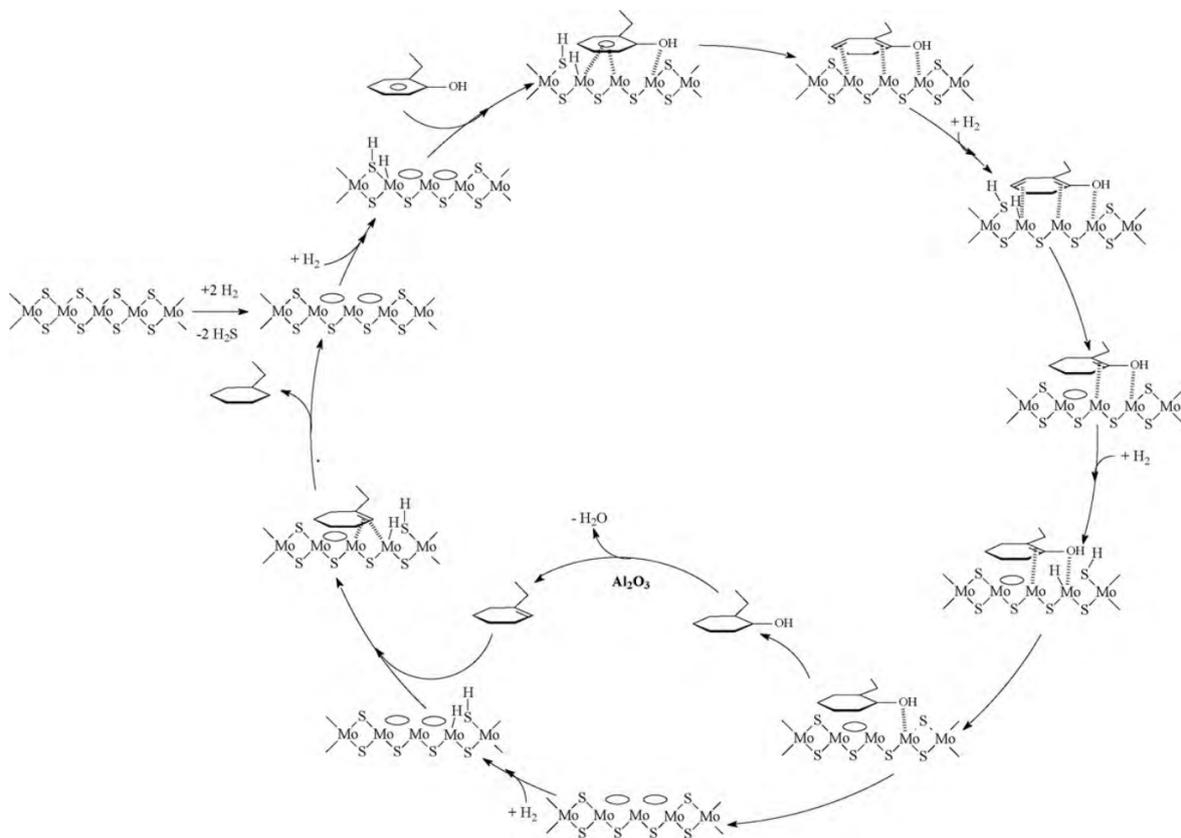


Abb. 3-2: Mechanismus der vollständigen Hydrierung von 2-Ethylphenol über MoS<sub>2</sub> [28]

Im Unterschied zur direkten HDO sind bei der reinen Hydrierung zwei Leerstellen am Katalysator nötig. Die Doppelbindungen des Aromaten werden nacheinander reduziert, bis nur mehr die OH-Gruppe übrigbleibt. Diese wird durch Elimination als H<sub>2</sub>O abgespalten, wodurch sich eine Doppelbindung im Ring bildet. Diese wird im letzten Schritt erneut abgesättigt, wodurch sich Ethylcyclohexan bildet und vom Katalysator desorbiert.

Das Verhältnis von direkter HDO zu Hydrierung hängt vom verwendeten Katalysator ab. Der Einsatz von Co als Promotor beeinflusst das Gleichgewicht zugunsten der direkten HDO. Bei Verwendung von Ni bleibt das Verhältnis von direkter HDO zu Hydrierung im Vergleich zum reinen MoS<sub>2</sub> unverändert. Die Gesamtausbeute der Reaktion steigt durch Einsatz des Promoters in beiden Fällen an [28].

Die Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren wird am Beispiel von CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Kapitel 5.2.3 erklärt.

### 3.2.2 Unsulfidierte Katalysatoren

Der Mechanismus der HDO auf unsulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren unterscheidet sich von jenen bei Verwendung von CoMoS<sub>2</sub> oder NiMoS<sub>2</sub>. Das Trägermaterial spielt dabei eine große Rolle und dient als Koordinationspartner für Sauerstoffatome. Es fungiert also als Elektronenakzeptor und muss dementsprechende Valenzen aufweisen. Dabei kann es sich um kationische Stellen oder Oxide von Übergangsmetallen wie beispielsweise TiO<sub>2</sub> handeln. Das Metall muss dazu in der Lage sein, Wasserstoff durch Adsorption an die Metalloberfläche zu aktivieren. Dafür kommen hauptsächlich die Edelmetalle Rubidium, Rhodium, Palladium und Platin in Frage [23]. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 3-3 am Beispiel der HDO einer Carbonsäure dargestellt.

Die Carbonylgruppe wird durch Koordination an das Trägermaterial aktiviert. Ein am Metall adsorbiertes Wasserstoffatom kann dann nucleophil am Kohlenstoff angreifen. Durch eine weitere Wasserstoffübertragung wird H<sub>2</sub>O abgespalten und der gebildete Aldehyd desorbiert vom Katalysator.

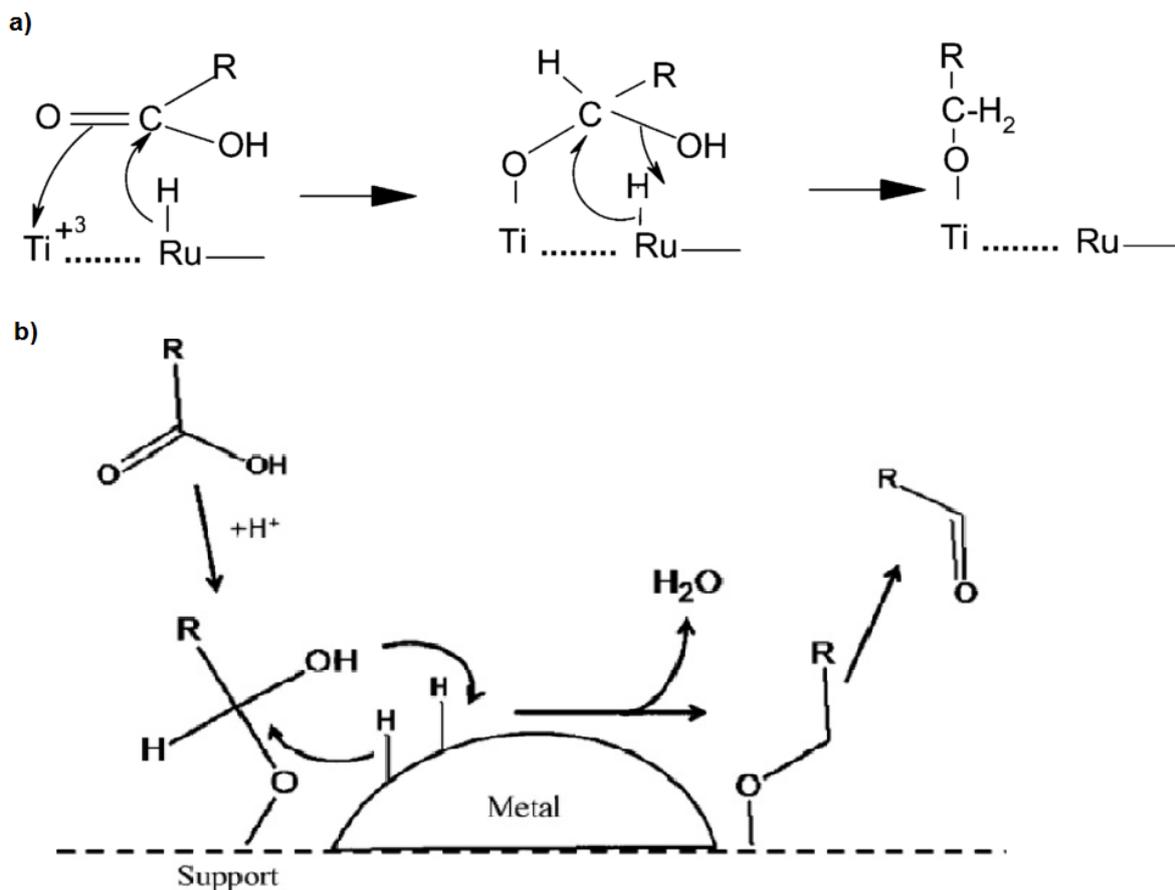


Abb. 3-3: Mechanismus der HDO über unsulfidierten Übergangsmetallen, oben: Ru auf Ti-Träger [29]; unten: allgemeine Darstellung auf einem Metall/Trägermaterial-Katalysator [23]

### 3.3 Aktueller Stand

In Anlehnung an die Hydrodesulfurierung (HDS), die seit geraumer Zeit in der petrochemischen Industrie angewendet wird [22], wird die HDO häufig mit sulfidierten Katalysatoren durchgeführt. Am weitesten verbreitet sind hierbei Cobalt-, Nickel- und Molybdän-Katalysatoren bzw. deren bimetallischen Verbindungen NiMo und CoMo [30]. Als Trägermaterial dient jeweils  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Im Labormaßstab werden zudem häufig Edelmetallkatalysatoren auf  $\text{ZrO}_2$  oder Aktivkohle eingesetzt. Aufgrund des hohen Preises im Vergleich zu den sulfidierten Übergangsmetallkatalysatoren sind diese für industrielle Zwecke eher ungeeignet. Als günstigere Alternative kommen unedle Metallkatalysatoren auf Nickelbasis in Frage [20], [23].

### 3.3.1 CoMo und NiMo

Die Verwendung von bimetallischen Verbindungen von Molybdän mit Cobalt oder Nickel für die HDO leitet sich von deren bekannter Verwendung in der HDS ab. Sie zählen zu den am häufigsten eingesetzten Katalysatoren und ihre Eigenschaften wurden in zahlreichen Studien untersucht. Für die HDO werden die Katalysatoren in sulfidierter Form verwendet [23], [28].

Co und Ni wirken in Bezug auf Mo als Promotor und schwächen die Bindung zwischen Molybdän und Schwefel und steigern dadurch die katalytische Aktivität. Die unterschiedlichen Eigenschaften von CoMo- und NiMo-Katalysatoren ergeben sich aus den Elektronenkonfigurationen von Cobalt und Nickel [31].

NiMo zeigt im Vergleich zu CoMo eine höhere Decarboxylierungsaktivität, wohingegen Kohlenstoffablagerungen in Form von Coking vermehrt bei CoMo-Katalysatoren auftreten. Zweistufige Varianten der HDO können die Nachteile der jeweiligen Katalysatoren ausgleichen [19], [23]. Das Katalysatorbett kann in eine NiMo- und eine CoMo-Schicht aufgeteilt werden, die nacheinander vom PYO durchströmt werden. Horacek et al. konnten zeigen, dass dadurch eine niedrigere CO<sub>2</sub>-Produktion bei gleichzeitiger Erhöhung der Stabilität der Katalysatoren erreicht werden kann [31]. Zusätzlich kann dem Katalysatorbett ein Temperaturprofil aufgezwungen werden, sodass in einem kühleren Eingangsbereich (<300 °C) zuerst eine Stabilisierung des Pyrolyseöls stattfindet. In der Hauptreaktionszone findet anschließend die HDO bei 350 °C bis 400 °C statt, dadurch kann die Stabilität des Katalysators erhöht werden [23], [32].

### 3.3.2 Edelmetallkatalysatoren

Als Edelmetallkatalysatoren werden vorwiegend Ru und Pd auf Aktivkohle als Trägermaterial eingesetzt. Im Unterschied zu CoMo- und NiMo-Katalysatoren werden diese nicht sulfidiert sondern in ihrer reduzierten Form eingesetzt. Dadurch sind sie empfindlich gegenüber Vergiftung durch Schwefel. Der Schwefelgehalt im PYO liegt im Bereich mehrerer Hundert ppm. Ohne vorherigen Aufreinigungsschritt nimmt die Aktivität von Edelmetallkatalysatoren in der HDO dadurch rasch ab [31].

Ru/C und Pd/C werden aufgrund ihrer hohen HDO-Aktivität häufig im Labormaßstab verwendet. Anwendungsgebiete sind unter anderem die Untersuchung von Reaktionsparametern wie Druck und Temperatur in HDO-Studien mit Modellkomponenten. Referenzwerte in der Literatur sind dementsprechend häufig auf die Verwendung von Ru/C oder Pd/C als Katalysator bezogen [21]–[23].

Edelmetallkatalysatoren eignen sich für mechanistische Untersuchungen. Beim Einsatz von Modellkomponenten zeigen sie hohe Stabilität und Reaktivität. Zusätzlich können Reaktionen bei vergleichsweise milden Bedingungen ablaufen. Wildschut et al. haben anhand von Studien an Modellkomponenten gezeigt, dass bei Verwendung von Ru/C die Bildung von Methan im Vergleich zu Pd/C überwiegt [33].

Die Verwendung von Ruthenium und Palladium als Hydrierkatalysator ist bereits aus der HDS bekannt. Ru zeigt dabei von allen Übergangsmetallen die höchste Aktivität. Der Anteil an gebildetem Methan kann durch Senkung der Reaktionstemperatur erniedrigt werden [34].

Ru/C und Pd/C können in einem zweistufigen HDO-Verfahren kombiniert werden. Die Temperatur der über Ru/C geführten Prozessschritts wird niedrig gehalten, um die Methanproduktion einzuschränken und das Pyrolyseöl zu stabilisieren. Die Hauptreaktion findet bei Temperaturen bis zu 400 °C über Pd/C statt. Elliott et al. konnten dadurch die kontinuierliche HDO von phenolhaltigem PYO mit Ru/C bei 140 °C und Pd/C bei 370 °C erfolgreich durchführen [32].

Als weiterer wichtiger Edelmetallkatalysator ist Platin zu nennen. Pt wird auf Trägermaterialien (Aktivkohle oder ZrO<sub>2</sub>) oder in Verbindung mit Palladium-Katalysatoren eingesetzt. Pt-Katalysatoren sind gegenüber Schwefelvergiftungen stabiler, die Aktivität in der HDO liegt Laborversuchen zufolge unter jener von Ru, Pd und CoMo bzw. NiMo [23], [35].

### 3.3.3 Nickel-Katalysatoren

Zusätzlich zu den in Kapitel 3.3.1 beschriebenen bimetallischen NiMo-Katalysatoren kann Nickel in reiner Form als HDO-Katalysator eingesetzt werden [23]. Kubicka und

Kaluza konnten die HDO von Rapsöl über einem sulfidierten Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator durchführen [36]. Im Vergleich zu CoMo- und NiMo-Katalysatoren zeigt sich dabei eine höhere Decarboxylierungsrate und eine niedrigere Aktivität des Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators.

Als weitere Trägermaterialien werden häufig ZrO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub> eingesetzt. Zusätzlich kann Ni als bimetallischer Katalysator in Verbindung mit Kupfer eingesetzt werden. In Modellkomponenten-Studien wurden für die nickelbasierten Katalysatoren NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiCu/CeO<sub>2</sub> Hydrodeoxygenierungsraten von >98 % erzielt. Die Reaktionsbedingungen liegen dabei zwischen 250 °C und 400 °C sowie 5 bar bis 20 bar Wasserstoffdruck [37].

Raney-Nickel ist eine hochporöse Legierung aus Nickel und Aluminium und wird als Hydrierkatalysator eingesetzt. Pucher et al. haben gezeigt, dass die zweistufige diskontinuierliche HDO mit einem Raney-Nickel-Katalysator durchgeführt werden kann. Raney-Nickel ist pyrophor, die Handhabung des Katalysators und die Durchführung der HDO-Prozesse sind im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren dementsprechend mit höherem Aufwand verbunden [19], [38].

## 3.4 Deaktivierung

Katalysatoren verlieren mit der Zeit an Aktivität. Die Katalysatordeaktivierung kann dabei unterschiedliche Ursachen haben, die häufigsten sind Vergiftung, Metallabscheidung, Coking, Zersetzung und Sintern.

Katalysatorvergiftung tritt beispielsweise bei hohem Wassergehalt im Einsatzstrom durch Schwefelverlust in die wässrige Phase auf. Als Gegenmaßnahme wird dem Feed deswegen eine Schwefelquelle in Form von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Dimethyldisulfid (DMDS) oder Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) zugesetzt [18], [23], [39].

Stickstoffreiche Verbindungen führen ebenfalls zur Vergiftung des Katalysators. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff in organischen Verbindungen agieren diese als Lewis-Base und können somit irreversibel an Leerstellen am Katalysator binden [40].

Metalle, die in Spuren im Einsatzstrom vorhanden sind, lagern sich auf der Katalysatoroberfläche ab. Dieser Prozess ist irreversibel und senkt die Aktivität des Katalysators durch Blockierung der aktiven Zentren. Alkali- und Erdalkalimetalle wie Natrium und Calcium führen zu einer schnelleren Deaktivierung als Übergangsmetalle. Diese Metalle sind nur in Produkten der Petroleumindustrie in signifikanten Mengen enthalten und spielen für die HDO von PYO somit eine untergeordnete Rolle [39], [40].

Zersetzung oder Sintern des Katalysators verändert dessen Struktur dauerhaft und führt somit zur Katalysatordeaktivierung. Diese Vorgänge findet im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C, in welchem die HDO durchgeführt wird, sehr langsam statt und sind bei der HDO daher von geringer Bedeutung [40].

Die wichtigste Form der Katalysatordeaktivierung ist die Ablagerung von Kohlenstoff, das sogenannte Coking. Dieses wird im Folgenden genauer erläutert.

#### 3.4.1 Coking

Unter Coking versteht man die Ablagerung von kohlenstoffreichen Verbindungen auf der Katalysatoroberfläche bzw. in dessen Poren [41]. Dies führt zu einer Reduzierung der Aktivität des Katalysators und ist eine der häufigsten Ursachen der Katalysatordeaktivierung in petrochemischen Prozessen [42]. Abhängig von der Temperatur und den eingesetzten Komponenten unterscheidet sich die Zusammensetzung der Ablagerungen. So bilden sich bei niedrigen Temperaturen (<200°C) und sauerstoffreichen Substraten hauptsächlich niedermolekulare Kondensationsprodukte mit hohem Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt als Ablagerung am Katalysator [41]. Bei der Umsetzung von sauerstoffarmen Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur entstehen vorrangig hochmolekulare Polyaromaten, die sich in den Makro- und Mesoporen des Katalysators ablagern können [43]. Im Spezialfall der Hydrodeoxygenierung von PYO mit Übergangsmetallkatalysatoren kommt es durch Disproportionierung und Polymerisierung zur Bildung von Polyaromaten. Diese können bereits in der Startphase bis zu einem Drittel des Porenvolumens eines  $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators besetzen [23], [44]. Coking durch radikalische Polymerisierung von kleineren Kohlenwasserstoffen ist in Abb. 3-4 dargestellt.

Zusätzlich zur Deaktivierung des Katalysators haben die Ablagerungen einen Verlust an Kohlenwasserstoffen zur Folge, der für einen erheblichen Massenbilanzfehler

verantwortlich sein kann [45]. Um das Coking zu reduzieren kann der HDO-Prozess in zwei Stufen aufgeteilt werden, wobei in der ersten Stufe die reaktiveren Komponenten (hauptsächlich Kohlenhydrat-Derivate) bei milderer Bedingungen (ca. 200°C) hydriert werden [32], [46]. Anschließend werden die verbleibenden sauerstoffhaltigen Komponenten sowie der Großteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei höheren Temperaturen (ca. 400°C) weiterverarbeitet [19], [32]. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Crackrate, je höher diese ist, desto stärker ist das Coking.

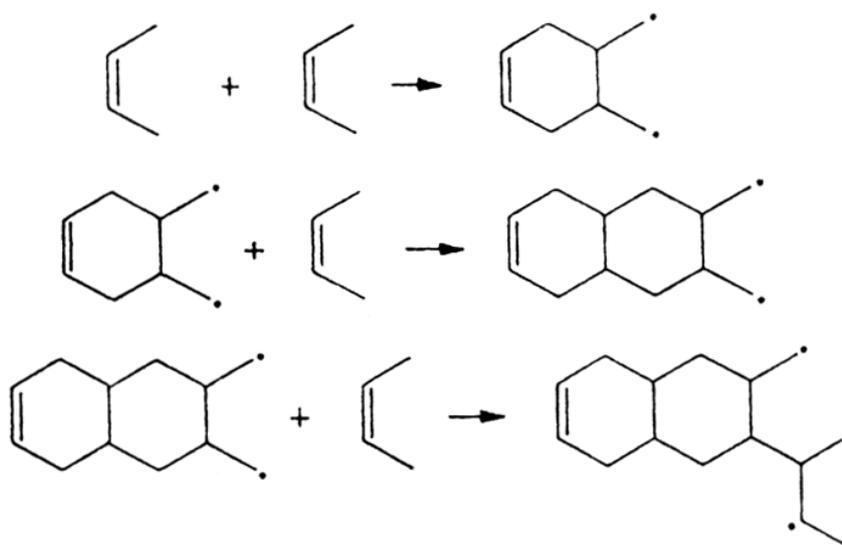


Abb. 3-4: Formierung von hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen durch radikalische Polymerisierung [40]

Zur Reduzierung des Cokings wird bei Verwendung von sulfidierten Katalysatoren eine Schwefelquelle in den Einsatzstrom zugegeben. Damit wird eine Abnahme der Hydrieraktivität verzögert und somit die Disproportionierungs- und Polymerisierungsreaktionen eingeschränkt [18], [23].

Um negative Auswirkungen auf den Betrieb eines Reaktors zu vermeiden, müssen die Coking-Rückstände regelmäßig entfernt werden. Dies kann unter anderem durch Ausdampfen, Ausheizen oder durch Beschuss der Reaktorwand mit Stahlkugeln erfolgen [13].

### 3.4.2 Regeneration

Die Regeneration eines Katalysators bezeichnet die Wiederherstellung der Katalysatoraktivität, nachdem dieser durch die oben beschriebenen Prozesse

deaktiviert wurde. Bei HDO-Katalysatoren können dieselben Verfahren wie bei der HDS und anderen Hydrierprozessen angewendet werden. Die Häufigkeit der Regenerationszyklen und deren Kosten sind ein wichtiger Faktor für die wirtschaftliche Bewertung der HDO-Prozesse [24]. Mögliche Regenerationsmöglichkeiten sind Calcinieren, Abrasion der äußeren Katalysatorschicht, Extraktion, superkritische Extraktion und magnetische Abtrennung von abgelagerten Metallen. Die wichtigste Methode ist das Calcinieren, welche im Folgenden näher beschrieben wird.

Calcinieren ist ein oxidativer Prozess, bei dem der Katalysator in einem Strom aus Luft oder reinem Sauerstoff ausgebrannt wird. Die Temperatur liegt je nach Katalysator zwischen 300 °C und 600 °C. Zusätzlich zu O<sub>2</sub> kann dem oxidierenden Strom CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O N<sub>2</sub>O und Ozon beigegeben werden [47], [48]. Dadurch werden kohlenstoffhaltige Ablagerungen am Katalysator (Coking) zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Bei Einsatz von CO<sub>2</sub> als Regenerationsmittel wird der Kohlenstoff zu CO umgewandelt (siehe Gleichung 3-1) [48].



Gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht findet dieser Prozess vermehrt bei hohen Temperaturen und hohem CO-Partialdruck statt.

Nach dem Calcinieren wird der Katalysator im Wasserstoffstrom reduziert. Strukturelle Veränderungen des Katalysators wie Sintern oder Metallabscheidung können durch Calcinieren nicht rückgängig gemacht werden. Es bilden sich metallische Schichten in den Poren des Katalysators, die die aktive Oberfläche verringern. Zusätzlich können sich Agglomerationen und feste Lösungen der bimetallischen Verbindungen bilden. Dadurch nimmt die Aktivität des Katalysators trotz Reperation nach jedem Zyklus ab und die Bildung von Nebenprodukten und Kohlenstoffablagerungen erhöhen sich [23], [48], [49].

## 4 Analytische Methoden und Messgeräte

Die Produkte aus den HDO-Versuchen wurden an der TU Graz folgender Analysen unterzogen:

- Mikrogaschromatographie (microGC)
- Dichte- und Viskositätsmessung
- Säurezahlmessung
- Wassergehalt nach Karl Fischer
- Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)
- Total Organic Carbon der organischen Produktphase (TOC)

Folgende Analysen wurden von der Firma BDI - BioEnergy International AG durchgeführt:

- Elementaranalyse
- Wassergehalt mit GC-TCD
- SimDis

In den nachfolgenden Sektionen werden die jeweiligen Messprinzipien sowie die verwendeten Analysengeräte erläutert.

### 4.1 Mikrogaschromatographie (microGC)

Zur Untersuchung der Gasproben wurde ein Agilent 3000A microGC mit einem nichtselektiven Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Dabei wird die Gasprobe in der Säule mit einem Trägergas vermischt und strömt durch die Messzelle während gleichzeitig durch eine Referenzzelle reines Trägergas strömt. Trägergase sind Stickstoff, Wasserstoff, Helium und Argon. Die Zellen sind über eine Wheatstone'sche Brücke zusammengeschlossen, welche in Abb. 4-1 dargestellt ist. Strömt eine detektierbare Gaskomponente durch die Messzelle, nimmt die Wärmeleitfähigkeit in dieser ab und der Wärmeverlust über die Zellwand wird geringer. Dadurch heizt sich der Glühdraht in der Detektorzelle auf, woraufhin der elektrische Widerstand sinkt. Aus der messbaren Änderung des Widerstands kann auf die Konzentration der einzelnen Gaskomponenten geschlossen werden [50], [51, p. 233].

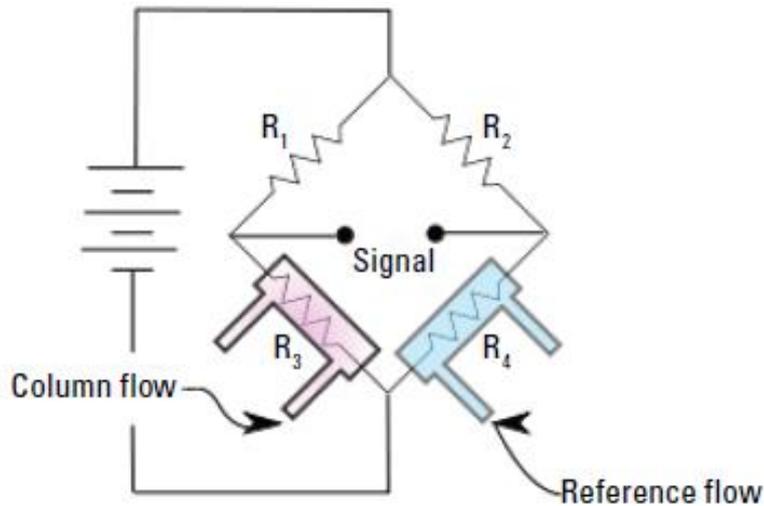


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Wheatstone'schen Brücke im Wärmeleitfähigkeitsdetektor [13]

Die elementare Zusammensetzung des Abgases wird mit der idealen Gasgleichung berechnet. In den Gleichungen 4-1 und 4-2 ist die Berechnung der Kohlenstoff- und Wasserstoffmasse repräsentativ für  $C_2H_6$  gezeigt.

$$C[g] = V_g \cdot \frac{p \cdot 2 \cdot M_C}{R \cdot T} \cdot y_{C_2H_6} \quad 4-1$$

$$H[g] = V_g \cdot \frac{p \cdot 6 \cdot M_H}{R \cdot T} \cdot y_{C_2H_6} \quad 4-2$$

$\dot{V}_g$	...	Volumen des Abgasstroms [m <sup>3</sup> ]
$p$	...	Druck im Abgasstrom [Pa]
$M_i$	...	Molekulargewicht der Komponente i [kg/mol]
$R$	...	Universelle Gaskonstante [kg*m <sup>2</sup> / (s <sup>2</sup> *mol*K)]
$T$	...	Temperatur des Abgasstroms [K]
$y_i$	...	Volumenanteil der Komponente i [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]

Auf diese Weise werden die elementaren Massen in allen detektierten Komponenten berechnet und daraus die gesamte Gasmenge sowie die Massenverteilung der einzelnen Elemente (C, H, O) ermittelt. Das Volumen des Abgasstroms wird durch einen Trommelgaszähler der Firma Ritter ermittelt.

Die verwendeten Säulen und Trägergase sind in Tab. 4-1 angeführt.

Tab. 4-1: MicroGC-System

Säule	Trennprinzip	Trärgas
Molsiebsäule	Molekülgröße	Argon
HP Plot Säule	Polarität	Helium

## 4.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse der flüssigen Produkte wurde mit dem Elementaranalysator Vario Macro CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt wurde im CHN-Modus bestimmt, der Rest wurde als Sauerstoff angenommen, da im eingesetzten Pyrolyseöl keine anderen Elemente in signifikanter Menge vorkommen.

## 4.3 Dichte- und Viskositätsmessung

Zur Messung der Dichte und der Viskosität der Proben wurde das Anton Paar SVM 3000 verwendet. Dabei handelt es sich um ein Rotationsviskosimeter, das nach dem Stabinger Messprinzip arbeitet. Der Aufbau ist in Abb. 4-2 dargestellt.

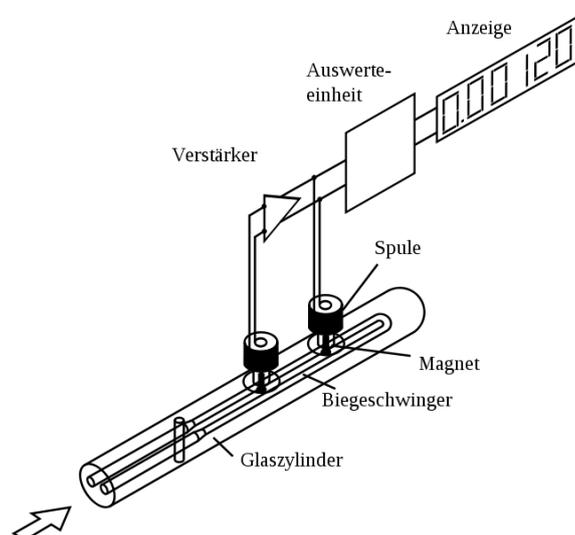


Abb. 4-2: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [52]

Das U-Rohr wird mit Probe gefüllt, im Referenzrohr befindet sich ein Referenzfluid mit konstanter Dichte. Nach Anregung der Rohre über einen Erregerverstärker werden die Schwingungsfrequenzen gemessen. Die Dichte kann gemäß (Gleichung 4-5) aus dem Quotienten der Kreisfrequenzen der beiden Rohre errechnet werden.

Temperaturänderungen und die Alterung des Messschwingers werden durch Modifikationsterme kompensiert (Gleichungen 4-3, 4-4 und 4-6) [53].

$$Q^2 = \frac{\omega_{ref}^2}{\omega_{probe}^2} = \frac{C_{ref}}{C_{probe}} \cdot \frac{m_{ref}}{M + \rho \cdot V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta)} \quad 4-3$$

$$\omega_i^2 = \frac{C_i \cdot f(\vartheta, t)}{m_i} \quad 4-4$$

$$\rho = \frac{A \cdot Q^2 - M}{B} \quad 4-5$$

$$A = \frac{C_{ref} \cdot m_{ref}}{C_{probe}} \quad \text{und} \quad B = V \cdot (1 + 3 \cdot \alpha \cdot \vartheta) \quad 4-6$$

$A$	...	Konstante
$B$	...	Konstante
$C_i$	...	Federkonstante des Schwingers $i$
$M$	...	Masse des leeren Messrohres
$m_i$	...	Masse des Messrohres gefüllt mit dem Fluid $i$
$Q$	...	Quotient der Kreisfrequenzen
$t$	...	Zeit
$V$	...	Volumen des Messrohres
$\alpha$	...	Ausdehnungskoeffizient des Messschwingermaterials
$\vartheta$	...	Messtemperatur
$\rho$	...	Dichte der Probe
$\omega_i$	...	Kreisfrequenz des Rohres $i$

Die dynamische Viskosität wird nach dem Prinzip eines Rotationsviskosimeters bestimmt. In der Probeflüssigkeit dreht sich ein magnetischer Rotor, der durch die Scherkräfte der Flüssigkeit in Bewegung gebracht wird. Auf der Außenseite dreht sich ein mit Flüssigkeit gefülltes Rohr mit konstanter Geschwindigkeit um den Rotor. Aus der sich einstellenden Geschwindigkeit des Rotors kann die dynamische Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden [54]. Die kinematische Viskosität wird gemäß Gleichung 4-7 aus der dynamischen Viskosität und der Dichte berechnet.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad 4-7$$

$v$	...	kinematische Viskosität [m <sup>2</sup> /s]
$\eta$	...	dynamischen Viskosität [Pa*s]
$\rho$	...	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]

#### 4.4 Säurezahl

Die Säurezahl gibt den Gehalt an freien Säuren in Fetten und Ölen an [55]. Die Bestimmung erfolgt durch pH-Titration mit Kalilauge. Daraus wird die notwendige Menge Kalilauge errechnet, um die Säuren in einem Gramm Probe zu neutralisieren.

Die Berechnung der erfolgt nach Gleichung 4-8 Säurezahl, als Kalilauge-Volumen wird das Titrationsvolumen am Wendepunkt der Titrationskurve herangezogen [56].

$$SZ = \frac{M_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{KOH} \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{m_{Probe}} \quad 4-8$$

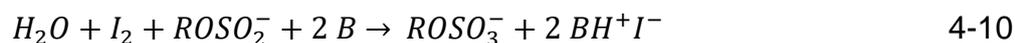
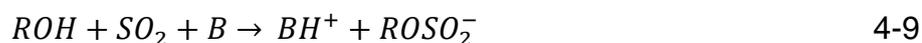
$SZ$	...	Säurezahl [mg / g Probe]
$V_{KOH}$	...	Verbrauchtes Volumen KOH [l]
$M_{KOH}$	...	Molekulargewicht KOH [g/mol]
$c_{KOH}$	...	Konzentration KOH [mol/l]
$m_{Probe}$	...	Probeneinwaage [g]

#### 4.5 Wassergehalt

Der Wassergehalt der flüssigen Fraktionen ist ein Maß für den Grad der Deoxygenierung. Bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen steigt der Wasserwert in der organischen Phase und der Wassergehalt der wässrigen Phase nimmt ab. Niedrige Konzentrationen werden mit dem Verfahren nach Karl Fischer bestimmt. Proben mit hohem Wassergehalt werden mit einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor vermessen. Die beiden Verfahren werden im Folgenden näher beschrieben.

### 4.5.1 Wassergehalt nach Karl Fischer

Der Wasserwert der organischen Fraktion wurde durch Titration nach dem Karl-Fischer-Verfahren bestimmt. Die Messmethode basiert auf der Oxidation von SO<sub>2</sub> durch Iod, die nur in Gegenwart von Wasser stattfindet. Dabei wird zuerst aus einem Alkohol und SO<sub>2</sub> in Anwesenheit einer organischen Base das entsprechende Alkylsulfid gebildet (Gleichung 4-9). Als Base wird meistens Imidazol oder Diethanolamin verwendet, als Alkohol kommt vorwiegend Methanol zum Einsatz. Das gebildete Alkylsulfid reagiert mit der Base, I<sub>2</sub> und Wasser zum Alkylsulfat und dem Iodid der Base (Gleichung 4-10) [57].



Die verwendeten Geräte und Reagenzien sind in Tab. 4-2 aufgelistet.

Tab. 4-2: Geräte und Lösungen Karl-Fischer-Titration

Titratoren	Schott TitroLine KF
Titrationssmittel	CombiTitrant 5 Keto
Lösungsmittel	CombiSolvent Keto

### 4.5.2 Wassergehalt mit GC-TCD

Der Wassergehalt der wässrigen Proben wurde mit einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD – thermal conductivity detector) bestimmt. Die verwendeten Geräte sind Tab. 4-3 zu entnehmen.

Tab. 4-3: Geräteinformationen GC-TCD

Gaschromatograph	Agilent GC 7890 A
Säule	HP Innowax 30 m x 0,530 mm x 1 µm
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)
Lösungsmittel	THF

## 4.6 GC-MS

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen in den flüssigen Proben wurden diese mit einem GC-MS Gerät vermessen. Das GC-MS ist ein mit einem Massenspektrometer gekoppelter Gaschromatograph (Gaschromatographie-Massenspektrometer, GC-MS). Der Gaschromatograph dient zur Auftrennung der Komponenten in den Proben und das Massenspektrometer identifiziert die Verbindungen, welche die GC-Säule verlassen.

Zur Detektion der Verbindungen werden diese vom GC über ein Interface zum Massenspektrometer geführt. Dort werden sie ionisiert und fragmentiert. Die Ionisierung erfolgt in diesem Fall über die Elektronenstoßionisation (EI). Dabei werden durch Anlegen einer Hochspannung hochenergetische Elektronen ( $>10$  eV) aus einem Filament im Ionisator abgegeben. Durch Kollision mit den eintretenden Molekülen werden Elektronen aus diesen herausgeschlagen. In weiterer Folge bilden sich Bruchstücke, die über ein Ioneninterface in den Massenanalysator gelangen. Dort werden sie basierend auf ihrem Masse/Ladung-Verhältnis aufgetrennt und schließlich am Detektor registriert. Alle Prozesse im MS finden unter Hochvakuum statt. Die Identifizierung der Komponenten erfolgt anhand ihrer charakteristischen Fragmente nach der Ionisierung. Ein Abgleich mit Datenbanken ermöglicht dabei eine semi-automatische Auswertung [58].

Die für die Messung verwendeten Geräte können Tab. 4-4 entnommen werden.

Tab. 4-4: Geräteinformationen GC-MS

Gaschromatograph	Shimadzu GC 2010
Autosampler	Shimadzu AOC-5000
Säule	Agilent VF-1701 MS 60 m x 0,250 mm x 0,25 $\mu$ m
Massendetektor	Shimadzu GCMS QP 2010 Plus
Ionisator	

### 4.6.1 Kalibration des GC-MS

Die Identifizierung der Verbindungen mit der GC-MS-Analyse liefert in erster Linie nur qualitative Daten. Um quantitative Ergebnisse zu erhalten ist eine Kalibrierung notwendig. Anhand von Kalibrationsstandards kann aus dem Detektorsignal die Konzentration der detektierten Komponenten berechnet werden. Dazu werden Proben mit bekannten Konzentrationen dieser Moleküle gemessen. Aus den Flächen der im Chromatogramm auftretenden Peaks werden mit der bekannten Konzentration Funktionen zur Berechnung der Konzentration der einzelnen Moleküle gefittet [57].

Für die Kalibration wurden 10 Komponenten mit einem hohen Flächenanteil (> 5%) und möglichst scharfen, nicht überlagernden Peaks ausgewählt. Um Matrixeffekte auszugleichen wurde ein interner Standard zugesetzt, dafür wurde – basierend auf vorangegangenen Versuchen – Fluoranthren ausgewählt (siehe Abb. 4-3). Es wurden 7 Kalibrationsstandards hergestellt und über zwei verschiedene Konzentrationsbereiche kalibriert. In Tab. 4-5 sind sämtliche Komponenten sowie die zugehörigen Konzentrationsbereiche und der verwendete interne Standard aufgelistet.

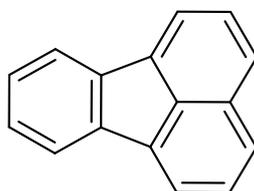


Abb. 4-3: Struktur von Fluoranthren

Die Berechnung der Konzentrationen aus den Kalibrationsdaten wurde in Einklang mit den allgemeinen Richtlinien der quantitativen Analytik durchgeführt und wird hier nicht detailliert erläutert [57].

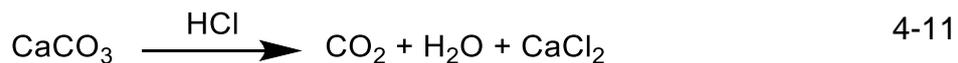
Tab. 4-5: kalibrierte Komponenten

<b>Komponente</b>	<b>Konzentrationsbereiche [ppm, massenbezogen]</b>
Pentan	100 – 850, 850 – 3000
2-Methylpentan	100 – 850, 850 – 3000
Hexan	100 – 850, 850 – 3000
Methylcyclohexan	100 – 850, 850 – 3000
Ethylcyclopentan	100 – 850, 850 – 3000
Octan	100 – 850, 850 – 3000
Toluen	100 – 850, 850 – 3000
Ethylcyclohexan	100 – 850, 850 – 3000
Propylcyclohexan	100 – 850, 850 – 3000
Decan	100 – 850, 850 – 3000
Fluoranthen	Interner Standard

## 4.7 TOC

Der TOC-Gehalt (total organic carbon – gesamter organischer Kohlenstoff) gibt den Gesamtgehalt an Kohlenstoff organischen Ursprungs in der Probe an.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten den TOC-Gehalt zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Shimadzu TOC-L mit ASI-L Autosampler verwendet. Dieses Gerät arbeitet nach dem Verbrennungsverfahren. Es wird der gesamte Kohlenstoff im Sauerstoffstrom bei 900 °C – 1000 °C verbrannt und das gebildete CO<sub>2</sub> mit einem nicht-dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) gemessen [59]. Der anorganische Kohlenstoffgehalt (TIC – total inorganic carbon) wird durch Zugabe von Säure gemessen, die CO<sub>2</sub> aus den Carbonaten, in denen der Kohlenstoff gebunden ist, austreibt (siehe Gleichung 4-11). Der TOC-Gehalt wird somit als Differenz zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt (TC - total carbon) und dem Gehalt an anorganischen Kohlenstoff berechnet (TIC, siehe Gleichung 4-12 [60]).



$$TOC = TC - TIC \quad 4-12$$

## 4.8 SimDis

Die simulierte Destillation (engl. „Simulated Distillation“ – SimDis) ist ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufs eines Kohlenwasserstoffgemisches, ohne dieses einem konventionellen Destillationsverfahren unterziehen zu müssen. Die Probe wird dabei in einem Gaschromatographen vermessen und der Siedepunkt der Fraktionen anhand der Retentionszeit durch Vergleich mit einem kalibrierten Standard bestimmt.

Die für die Messung verwendeten Geräte können Tab. 4-6 entnommen werden.

Tab. 4-6: Geräteinformationen SimDis

Gaschromatograph	Agilent GC 7890 A
Autosampler	Agilent 7683 Series
Injektor	Agilent 7683B Series
Säule	Restek MXT-2887
	10 m x 0,530 mm x 2,65 µm
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Lösungsmittel	Kohlenstoffdisulfid

## 5 Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Im Folgenden werden der Aufbau der Versuchsanlage, die eingesetzten Ausgangsstoffe, die gebildeten Produktströme sowie die Durchführung der Versuche erläutert.

### 5.1 Versuchsaufbau

Sämtliche Experimente werden im Reaktionstechniklabor am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der Technischen Universität Graz durchgeführt. Die Versuchsanlage wurde im Vorfeld im Rahmen einer Konstruktionsübung [61] und zweier Masterarbeiten [62], [63] aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage und ein vereinfachtes Verfahrensfliessschema sind in Abb. 5-1 und Abb. 5-2 dargestellt.



Abb. 5-1: Aufbau der Versuchsanlage: 1) Rohrreaktor, 2) Heizmantel, 3) Thermosensor, 4) Massendurchflussregler, 5) Druckminderventil, 6) Gegenstromkühler, 7) Produktsammelbehälter, 8) Hochdruckpumpe, 9) Expansionsbehälter

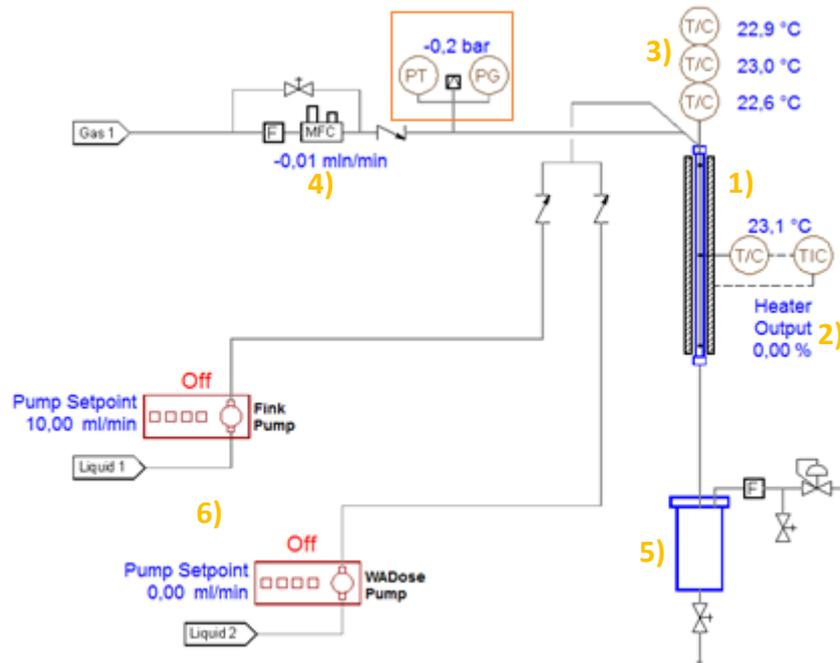


Abb. 5-2: Verfahrensfließschema der Versuchsanlage: 1) Rohrreaktor, 2) Heizung, 3) Thermosensor, 4) Massendurchflussregler, 5) Produktsammelbehälter, 6) Hochdruck-Pumpe

Die wichtigsten verwendeten Geräte und Bauteile sind in Tab. 5-1 angeführt.

Tab. 5-1: ausgewählte Gerätespezifikationen

Rohrreaktor	Parr 12" x 0,37" T316 Stahl Rohrreaktor
Thermosensor	Parr 3-Stufen Fe-CuNi (J) Thermoelement
Massendurchflussregler	Bronkhorst F-231M-AAD-22-V
Hochdruckpumpe	FINK CHEM + TEC Carino 09 DK-PF
Gaszähler	Ritter Trommelgaszähler TG 3

Das Kernstück der Anlage bildet der Rohrreaktor mit einer beheizten Länge von ca. 12" (38 cm) und einem Innendurchmesser von ca. 0,37" (0,94 cm). Dieser ist von einem elektrisch betriebenen Heizmantel mit einer Maximalleistung von 1,2 kW umschlossen. Sämtliche Systemparameter werden über das Prozessleitsystem *SpecView* der Firma Honeywell gesteuert.

Die Einspeisung des Flüssigkeitsstroms erfolgt mit einer Hochdruckpumpe der Firma Fink, die Zuleitung ist im Falle eines Pumpenversagens mit einem Rückschlagventil gesichert. Die Wasserstoffversorgung erfolgt über eine 300 bar Hochdruckflasche, der Druck wird über das Zuleitungssystem zuerst auf 150 bar und in einem weiteren Druckminderer auf 130 bar Vordruck gesenkt. Der Systemdruck wird mit einem Druckregelventil, welches am hinteren Ende der Anlage montiert ist, auf 121 bar gehalten. Die Regulierung des Wasserstoffstroms erfolgt mit dem Massendurchflussregler.

Das Temperaturprofil innerhalb des Reaktors wird mit einem 3-stelligen Thermoelement gemessen. Zusätzlich wird an der Außenseite des Reaktors die Temperatur des Heizmantels überwacht. Die Regulierung der Heizleistung erfolgt automatisch, die gewünschte Zieltemperatur wird dabei im Prozessleitsystem spezifiziert.

Dem Reaktor ist ein Gegenstromkühler nachgeschaltet, der die Temperatur des austretenden Produktgemisches auf 3°C absenkt. Dabei kondensiert ein Großteil der gebildeten Komponenten, welche im nachfolgenden Produktsammelbehälter aufgefangen werden. Dieser fungiert gleichzeitig als Schwerkraftabscheider, in dem sich die organische und die wässrige Phase trennen. Des Weiteren wird so die Gasphase von den flüssigen Komponenten separiert. Im System sind zwei Flüssigkeitssammelbehälter installiert, der vordere umfasst ein Volumen von 800 ml und der hintere fasst 1900 ml. Im erstgenannten werden die Produkte während des stationären Versuchsbetriebes aufgefangen, während der andere im instationären Betrieb und während der Sulfidierungsprozedur verwendet wird.

Die gasförmigen Komponenten verlassen das System gemeinsam mit dem überschüssigen Wasserstoff über das Druckregelventil, welches sich nach dem Produktsammelbehälter befindet. Dort wird es auf Umgebungsdruck entspannt und strömt über eine Expansionsapparatur zur Gasuhr. Gasproben können über ein Ventil entnommen werden, welches nach der Gasuhr installiert ist.

Sämtliche Zu- und Ableitungen sind mit Rückschlagventilen gesichert, nach dem Manometer ist eine Berstscheibe angebracht. Diese ist auf einen Berstdruck von 206,86 bar bei 22°C ausgelegt [61] und entleert in den dahinter liegenden

Expansionsbehälter, der mit der Laborabsaugung verbunden ist. Der Expansionsbehälter fasst 3,1 l und kann somit den gesamten Inhalt des Reaktors aufnehmen.

Die Entspannung des Reaktors nach Beendigung des Versuches erfolgt über ein manuelles Ablassventil, welches mit dem Expansionsbehälter verbunden ist.

### 5.2 Versuchsbeschreibung

Im Folgenden wird der Versuchsablauf beschrieben. Die eingehenden und ausgehenden Ströme werden charakterisiert und die Versuchsvor- und Aufbereitung erläutert.

#### 5.2.1 Ein- und Ausgangsströme

##### Wasserstoff

Der Wasserstoff wird aus 300 bar Hochdruckflaschen der Firma Air Liquide bezogen. Es kommt Wasserstoff der Reinheitsklasse 5.0 zum Einsatz.

##### Sulfidisierungsmittel

Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert wird, muss der Katalysator vor der Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl sulfidiert werden. Dies erfolgt in Anlehnung an Schwaiger et al. [18] mit einem Gemisch aus Di-tert-butyl-disulfid (DTBDS) und Dekan im Massenverhältnis 35/65. Die Struktur von DTBDS ist in Abb. 5-3 gezeigt. Auf die genaue Sulfidierungsprozedur wird in Kapitel 5.2.3 eingegangen.

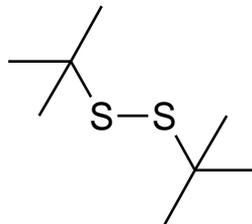


Abb. 5-3: Struktur von Di-tert-butyl-disulfid

##### Pyrolyseöl

Das eingesetzte Flüssigphasenpyrolyseöl (kurz: PYO) wurde von der Firma BDI – BioEnergy International AG bezogen. Die Produktion erfolgte im Zuge des

bioCrack-Verfahrens in einer Pilotanlage auf dem Gelände der OMV in Wien Schwechat [64]. Als Ausgangsstoff für die Flüssigphasenpyrolyse wurden Fichtenpellets eingesetzt. Eine Probe des verwendeten PYO ist in Abb. 5-4 gezeigt.

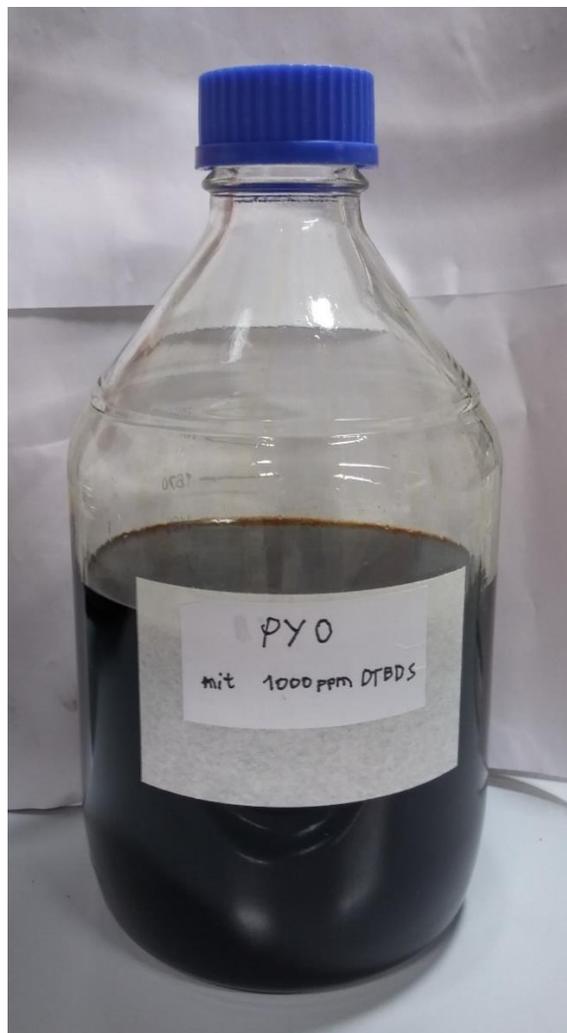


Abb. 5-4: eingesetztes Flüssigphasenpyrolyseöl

Um die Stabilität des Katalysators zu erhöhen wurde dem Pyrolyseöl DTBDS zugesetzt. Dies ist notwendig, da sich die Sulfidschicht des Katalysators während des Betriebs langsam abbaut [31]. Der Schwefelgehalt im PYO wird auf 1000 ppm (massenbezogen) eingestellt und soll so die kontinuierliche Regeneration der Sulfidschicht gewährleisten.

Die elementare Zusammensetzung sowie der Wasserwert des PYO ist in Tab. 5-2 dargestellt.

Tab. 5-2: Zusammensetzung PYO, Angaben in [%]

C-Gehalt	H-Gehalt	O-Gehalt	N-Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
21,3	9,4	69,0	0,3	57,0

### Organische Produktphase

Die gebildete organische Produktphase ist das Hauptprodukt der HDO. Sie wird gemeinsam mit der wässrigen Phase im Produktbehälter gesammelt und alle 12 Stunden entnommen. Es ist das Ziel der HDO die Produkteigenschaften dieser Phase zu optimieren und bildet die Grundlage für die Bewertung der verschiedenen Katalysatoren.

### Wässrige Produktphase

Die wässrige Produktphase stellt den massenmäßig größten Anteil aller gebildeten Fraktionen dar. Sie enthält das bereits im Pyrolyseöl gebundene Wasser sowie das bei der HDO gebildete Reaktionswasser. Der Kohlenstoffgehalt in der wässrigen Phase ist ein Indiz für die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und sollte idealerweise bei 0 liegen.

### Abgasstrom

Der Abgasstrom beinhaltet die bei der HDO gebildeten flüchtigen Komponenten sowie den überschüssigen Wasserstoff. Die flüssigen Phasen liegen im System bei Umgebungstemperatur (ca. 22°C) und 121 bar vor. Es stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen den flüssigen Phasen und der Gasphase ein, wobei Komponenten mit einer Kettenlänge unter C<sub>4</sub> ihrem Dampfdruck entsprechend eher in der Gasphase vorliegen. Den Hauptteil des Abgasstroms bildet der überschüssige Wasserstoff (<95 v%). Die weiteren Komponenten sind hauptsächlich Methan, Ethan und CO<sub>2</sub> sowie ein Gemisch weiterer Kohlenwasserstoffe, die nicht quantitativ bestimmt werden konnten.

## 5.2.2 Versuchsvorbereitung

Vor jedem Versuch sind eine Reihe von Vorbereitungsarbeiten durchzuführen, diese werden im Folgenden gezeigt.

### Mahlen des Katalysators

Sämtliche Katalysatoren wurden als Extrudat mit einer Länge von 2 - 3 mm bezogen. In dieser Form ist der Katalysator wegen der zu geringen Oberfläche und Schüttdichte nicht im Reaktor verwendbar, folglich wird dieser zerkleinert. Die Mahlung erfolgt in einer Zentrifugalmühle mit Trapezlochung (Durchmesser 1 mm) bei 6000 rpm.

Das Mahlgut wird anschließend in einem Retsch-Siebturm in 3 Fraktionen klassiert. Die Zielkorngöße für die Hauptreaktionszone beträgt 200 - 600  $\mu\text{m}$ , die beiden weiteren anfallenden Fraktionen haben einen Partikeldurchmesser von unter 200  $\mu\text{m}$  bzw. über 600  $\mu\text{m}$ . Die gröbere Fraktion wird dabei in den Randbereichen des Katalysatorbettes verwendet. Damit wird zum einen eine gleichmäßige Verteilung des Aufgabeguts gewährleistet und zum anderen sichergestellt, dass keine feinen Katalysatorpartikel das Bett nach unten verlassen können. Die Fraktionen sind beispielhaft für KAT1 (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Abb. 5-5 dargestellt.

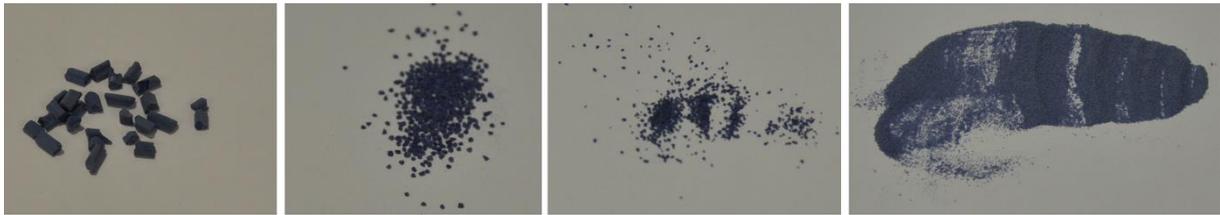


Abb. 5-5: Katalysatorfraktionen vor und nach dem Mahlen, von links nach rechts: Originalgröße vor dem Mahlen, >600  $\mu\text{m}$ , 200 – 600  $\mu\text{m}$ , <200  $\mu\text{m}$

### Befüllen des Reaktors

Zum Befüllen des Reaktors mit dem gemahlten und gesiebten Katalysator wird er mit eingebautem Thermoelement um 180° gedreht in ein Laborstativ eingespannt. Das Nettogewicht inklusive Verschlussieb und den notwendigen Verbindungsstücken wird zur Gewichtskontrolle notiert. Es werden zuerst ca. 4 g des nicht gemahlten Katalysators und 1 g der Fraktion >600  $\mu\text{m}$  eingefüllt, um eine gute Verteilung des aufgegebenen Pyrolyseöls zu gewährleisten. Darauf werden ca. 16 g des feinen Katalysators (Korngröße 200 – 600  $\mu\text{m}$ ) aufgegeben, sodass die gesamte beheizte Zone mit dieser Fraktion befüllt ist. Zur Absicherung gegen ein Austreten des Katalysators in den Reaktorauslass werden ca. 0,5 g grober Katalysator (>600  $\mu\text{m}$ ) und ein engmaschiges Metallsieb aufgegeben. Das Gesamtgewicht wird zur Bestimmung der Gesamtmasse an eingefülltem Katalysator notiert. Des Weiteren

kann durch die Differenz des Reaktorbruttogewichts vor und nach dem Versuch die Menge der Ablagerungen am Katalysator durch Coking abgeschätzt werden.

Um Hohlräume zu vermeiden wird das Katalysatorbett während des Befüllens mehrmals durch leichtes Klopfen verdichtet. Der Aufbau und das Metallsieb sind in Abb. 5-6 und Abb. 5-7 dargestellt.

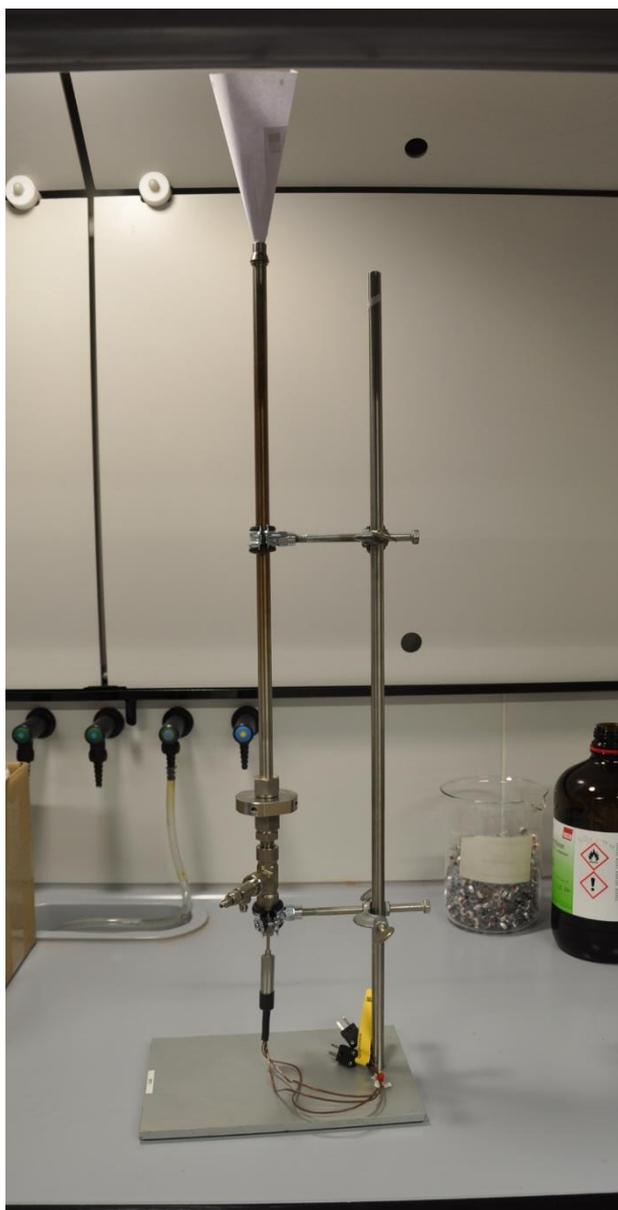


Abb. 5-6: Aufbau zur Befüllung des Reaktors



Abb. 5-7: Metallsieb zur Versiegelung des Katalysatorbettes

### Dichtheitsprobe

Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten sowie Bilanzierungsfehler zu vermeiden wird die Dichtheit des gesamten Systems vor dem Versuch überprüft. Hierzu wird die Versuchsanlage mit Wasserstoff befüllt und ein Betriebsdruck von 121 bar eingestellt. Sämtliche Zu- und Ableitung werden anschließend geschlossen und der Druckverlauf im System protokolliert. Nach einer mehrminütigen instationären Phase, in welcher sich das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung einstellt, sollte der Druck einen konstanten Wert erreichen. Das System kann als vollständig dicht angesehen werden, wenn sich der Druck 20 min lang nicht mehr verändert. Wird eine lineare Abnahme des Drucks festgestellt werden undichte Verbindungen mit Lecksuchspray identifiziert und bei drucklosem System entsprechend nachgezogen.

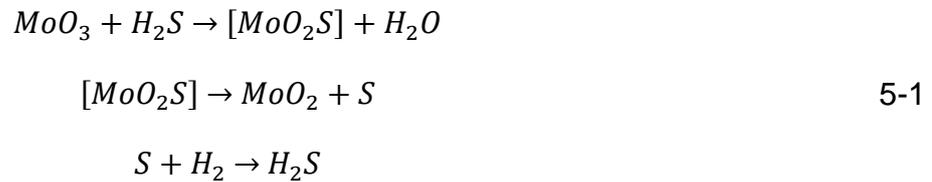
### 5.2.3 Versuchsdurchführung

#### Sulfidieren des Katalysators

Der Katalysator liegt zu Beginn des Experiments als Oxid vor und wird in situ sulfidiert. Das eingesetzte Verfahren wurde in Anlehnung an Schwaiger et al. entwickelt [18].

Als Schwefelquelle dient DTBDS, welches im Massenverhältnis 35/65 mit Dekan gemischt wird. DTBDS disproportioniert im Reaktor und wird in der Wasserstoffatmosphäre zu Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) umgewandelt, das als primäres Sulfidierungsmittel fungiert. Der Prozess kann am Beispiel von KAT1 ( $\text{CoO}/\text{MoO}_3$  auf

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) erklärt werden. MoO<sub>3</sub> wird dabei in Anwesenheit von H<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>S in einer Serie aus 4 Reaktionen zu MoS<sub>2</sub> umgewandelt (Gleichungen 5-1 bis 5-4) [65].



In der sulfidierten MoS<sub>2</sub>-Schicht sind zwei Mo jeweils über 2 Schwefelatome verbunden. Molybdän bleibt durch koordinative Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom mit dem Trägermaterial verbunden.

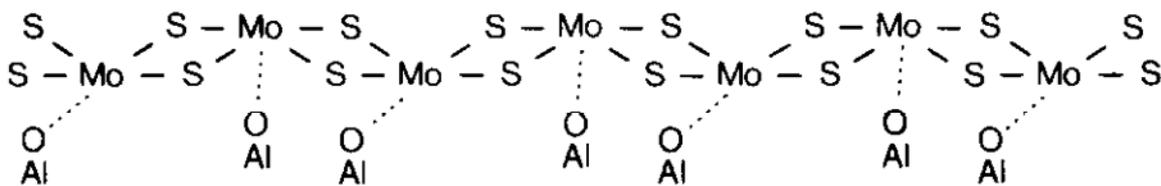
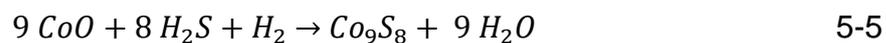


Abb. 5-8: vorgeschlagenen Struktur der sulfidierten Mo-Schicht auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial [65]

Für die Sulfidierung des Co-Anteils gilt Gleichung 5-5. Im Unterschied zu Molybdän wird Cobalt bei 400 °C in Wasserstoffatmosphäre zum schwefelreiche Sulfid Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> reduziert [34].



Zu Beginn wird das System unter einem H<sub>2</sub>-Fluss von 0,5 lN/min mit dem Sulfidierungsmittel gespült. Danach wird die Fördermenge des Sulfidierungsmittels auf 6 g/h eingestellt. Der Reaktor wird auf 150 °C vorgeheizt und die Temperatur dann auf 400 °C erhöht. Dabei wird von 150 °C bis 300 °C eine Temperaturrampe von 66,6 °C pro Stunde eingestellt, sodass der Aufheizvorgang 3 h dauert. Danach wird der Reaktor bei hoher Heizleistung auf eine Sulfidierungstemperatur von 400 °C

erhitzt, diese wird dann 5 h lang gehalten. Die gebildeten Nebenprodukte (hauptsächlich Reaktionswasser) werden im instationären Produktbehälter gesammelt und verworfen. Der Temperaturverlauf während des Sulfidierens ist in Abb. 5-9 gezeigt.

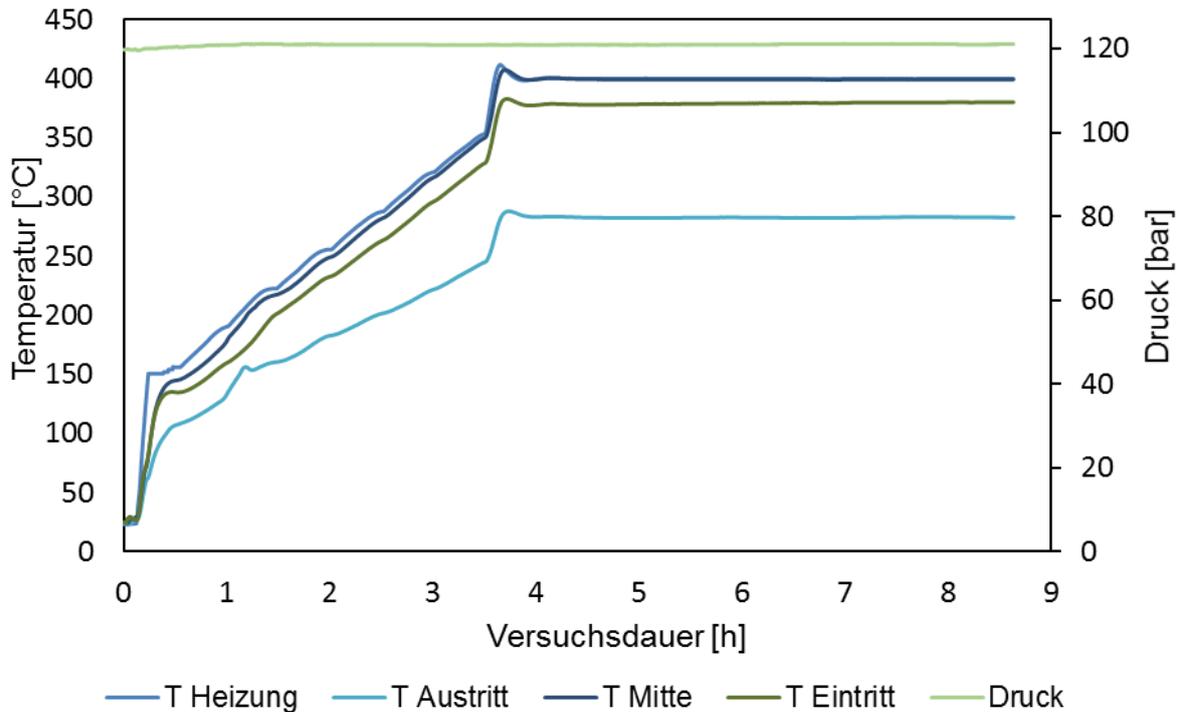


Abb. 5-9: Temperaturprofil beim Sulfidieren

Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Nach Ende der Sulfidierungsdauer wird der Feed auf PYO gewechselt und eine Fördermenge von 20 g/h eingestellt. Dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 1 h<sup>-1</sup>. Die Raumgeschwindigkeit (LHSV: „liquid hourly space velocity“) ist ein relatives Maß für die Durchflussgeschwindigkeit eines Rohrreaktors. Sie wird aus dem Kehrwert der Verweilzeit gebildet und entspricht im Fall der LHSV dem Flüssigvolumenstrom pro Leerrohrvolumen. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 5-6.

$$LHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{V}_{Fl}}{V_{Leer}} \tag{5-6}$$

- $\tau$  ... Verweilzeit [h]
- $\dot{V}_{Fl}$  ... Volumenstrom PYO [m<sup>3</sup>/h]
- $V_{Leer}$  ... Leerrohrvolumen des Reaktors [m<sup>3</sup>]

Es handelt sich hierbei um eine stark vereinfachte Betrachtung. Die Verwendung des Leerrohrvolumens als Bezugsgröße ermöglicht eine einfache Vergleichbarkeit von Experimenten mit unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten, ohne die spezifischen Charakteristika des Katalysators (Hohlraumvolumen, Masse, Porosität) miteinzubeziehen. Eine vereinfachte Berechnung der auf das tatsächlich durchströmte Volumen bezogenen Verweilzeit wurde in einer vorangehenden Arbeit von Schlackl durchgeführt [66].

Nach 5-stündiger Vorlaufzeit wird auf den stationären Produktsammelbehälter umgeschaltet und der Versuch 36 Stunden lang konstant betrieben. Das Experiment wird dabei in 3 Abschnitte zu je 12 Stunden gegliedert, wobei am Ende jeden Abschnitts die gebildeten flüssigen Phasen aus dem Produktsammelbehälter entnommen werden.

Alle 4 Stunden werden Gasproben aus dem Abgasstrom entnommen und mit dem microGC analysiert. Sämtliche Versuchsparameter (Druck, Temperaturen, Fördermengen  $H_2$  und PYO, Abgasstrom) werden mit dem Prozessleitsystem *SpecView* überwacht und protokolliert. Der Druck- und Temperaturverlauf ist beispielhaft in Abb. 5-10 gezeigt.

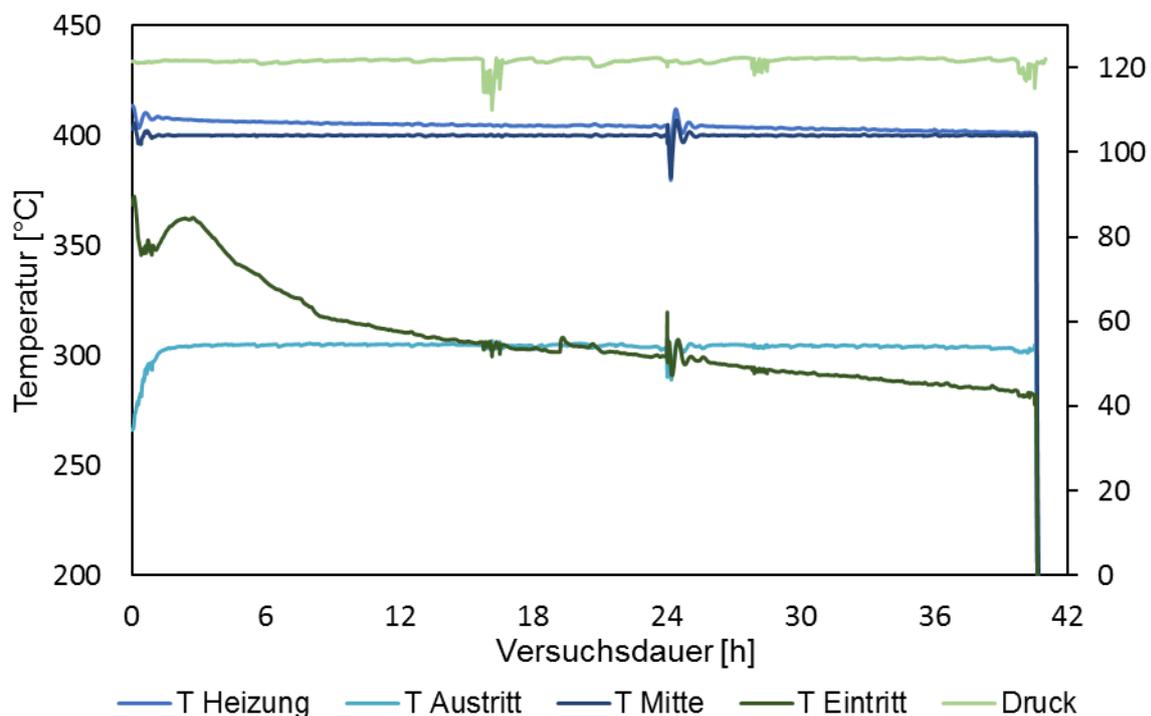


Abb. 5-10: Druck- und Temperaturverlauf bei der HDO

Am Ende des Versuchs wird die Heizung deaktiviert und nach Abkühlen auf unter 100 °C die Flüssigvorlage von PYO auf Aceton getauscht. Damit werden die Pumpe und die Leitungssysteme gereinigt und gleichzeitig das verbliebene PYO vom Katalysatorbett gewaschen. Allfällige hochmolekulare Ablagerungen am Katalysator sind nicht in Aceton löslich und können somit nach dem Trocknen anhand der Massenzunahme identifiziert werden [23], [44].

Eine Übersicht der Versuchsparameter kann Tab. 5-3 entnommen werden.

Tab. 5-3: Übersicht Versuchsparameter

Parameter	Wert/Einstellung
Betriebsdruck	121 bar
	Auf 150 °C in 20 min
Aufheizrate	150 °C – 350 °C in 3 Stunden
	350 °C – 400 °C in 10 min
Sulfidisierungsdauer	3 bis 5 Stunden
DTBDS/Dekan-Strom	6 g/h
Vorlaufzeit	5 Stunden
Stationäre Versuchszeit	3 Abschnitte á 12 Stunden = 36 Stunden
H <sub>2</sub> -Strom	1,0 IN/min
PYO-Strom	20 g/h

### 5.2.4 Versuchsaufbereitung

#### Phasentrennung

Die organische und die wässrige Phase werden in einem Schütteltrichter getrennt und bis zur Analyse der Proben gekühlt gelagert. Abb. 5-11 zeigt die Phasentrennung und zwei Proben der organischen und der wässrigen Fraktion.



Abb. 5-11: Links: Aufbau zur Trennung der beiden flüssigen Phasen, Mitte: Probe organische Phase, Rechts: Probe wässrige Phase

### Katalysatorentleerung

Der Katalysator wird entleert und basierend auf der Position im Reaktor in 5 bis 6 Fraktionen aufgeteilt. Abb. 5-12 zeigt beispielhaft die Katalysatorfraktionen nach der Entleerung des Reaktors. Die schwarze Färbung des Katalysators im Vergleich zum Ausgangszustand hängt mit der Sulfidierung zusammen. Die Metalloxide der eingesetzten Katalysatoren weisen helle Färbungen auf (z.B. hellblau und grün), wohingegen die entsprechenden Metallsulfide schwarz bis anthrazit gefärbt sind.

Um an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes Aceton zu entfernen werden die Katalysatorfraktionen 24 Stunden bei 100 °C getrocknet und der Trocknungsverlust protokolliert. Die Berechnung der tatsächlichen Gewichtszunahme des Katalysators wird in Kapitel 6.1.3 erläutert.

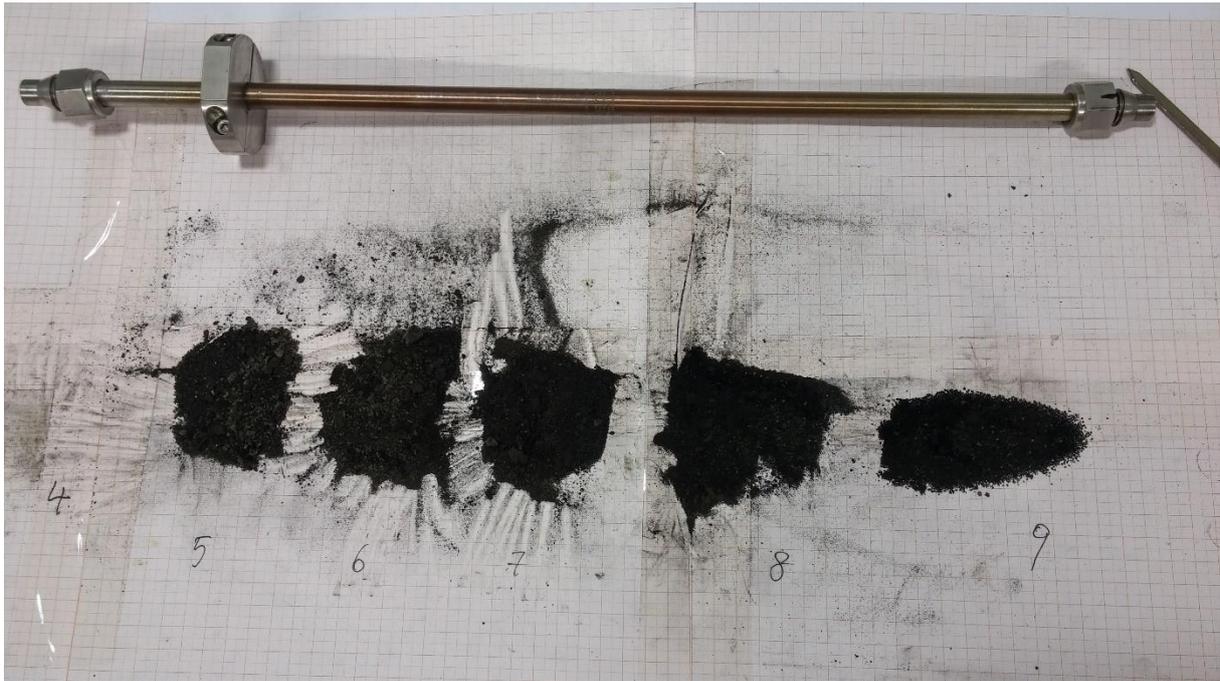
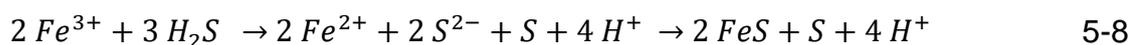


Abb. 5-12: Katalysatorfraktionen unmittelbar nach der HDO

### 5.3 Absorption von Schwefelwasserstoff

Da eventuell vorhandenes  $H_2S$  im Produktgas die Säule des microGC schädigen kann, wurde ein Waschversuch nach dem Prinzip der Absorption durchgeführt. Es wurde zuerst  $H_2S$  aus einer Natriumsulfid-Lösung freigesetzt und dann über ein System mit zwei Gaswaschflaschen mit Eisen(III)-sulfat aus dem Gasstrom gewaschen (siehe Gleichung 5-7 und Gleichung 5-8). Am Gasauslass wurde die  $H_2S$ -Konzentration (Detektor: Industrial Scientific VENTIS MX4) gemessen, um die Effizienz der Waschung zu ermitteln. Die hier präsentierten Reaktionsgleichungen sind Vorschläge basierend auf den Beobachtungen während des Absorptionsvorgangs.



In einem mit Tropftrichter, Gasauslass und Magnetrührer versehenen Dreihalskolben wurden 150 ml einer 1-molaren HCl vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Über den Tropftrichter wurden 50 ml einer 0,5-molaren  $Na_2S$ -Lösung langsam zugetropft. Dem Gasauslass wurden zwei Gaswaschflaschen nachgeschaltet und mit je 150 ml einer

1-molaren  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung befüllt. Mit dem mobilen  $\text{H}_2\text{S}$ -Detektor wurde in Abständen die austretende  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration gemessen.

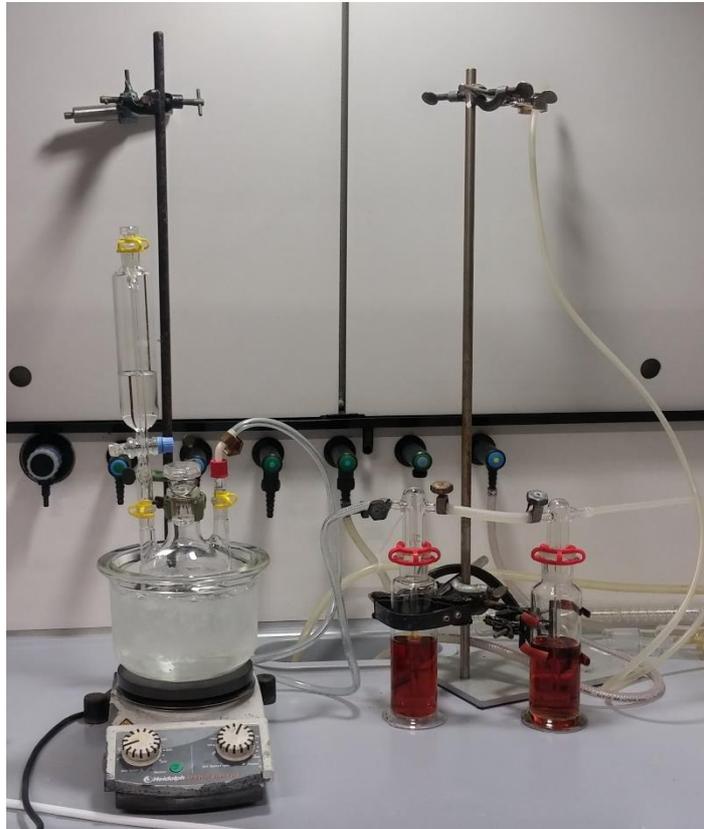


Abb. 5-13: Versuchsaufbau Reaktivwaschung

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5-13 gezeigt. Während des Versuches konnte die Bildung eines gelblichen Niederschlages beobachtet werden (siehe Abb. 5-14), dies kann auf die Bildung von Eisen(II)-sulfid bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Eisen(III)-sulfat zurückgeführt werden (siehe Gleichung 5-8). Es handelt sich hierbei um eine Redox-Reaktion, bei der  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  reduziert und ein Teil des  $\text{S}^{2-}$  zu  $\text{S}$  oxidiert wird. Es konnte zu keinem Zeitpunkt ein austretender  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom gemessen werden, es konnte also sämtliches produziertes Gas in die Eisen(III)-sulfat-Lösung aufgenommen werden.



Abb. 5-14: Eisen(III)sulfat-Lösungen während des Versuchs. links: Fällung von FeS ist bereits zu sehen; rechts: noch keine FeS-Fällung, das gesamte H<sub>2</sub>S wird in der ersten Flasche ausgewaschen

### 5.4 Druckverlust innerhalb des Reaktors

Die HDO und alle weiteren parallel ablaufenden Reaktionen sind temperatur- und druckabhängig (siehe Kapitel 2.4). Die Temperatur wird kontinuierlich an 3 Punkten innerhalb des Katalysatorbettes kontrolliert, der Druck kann hingegen nur an einer Stelle im System gemessen werden. Der Drucksensor ist nach der Wasserstoffzufuhr zwischen dem Massendurchflussregler und dem Verbindungsstück zum Reaktor montiert (siehe Abbildung Abb. 5-15). Alle Bauteile die danach eingebaut sind erzeugen somit einen gewissen Druckverlust, der nicht vom Drucksensor erfasst werden kann. Um zu gewährleisten, dass dieser Druckabfall keinen signifikanten Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen hat, wird der Druckverlust im Reaktor nachfolgend unter Verwendung eines vereinfachten Modells abgeschätzt. Es wird angenommen, dass der Reaktor für den Großteil des Druckverlustes verantwortlich ist. Der Druckverlust in den Rohrleitungen wird dementsprechend vernachlässigt.

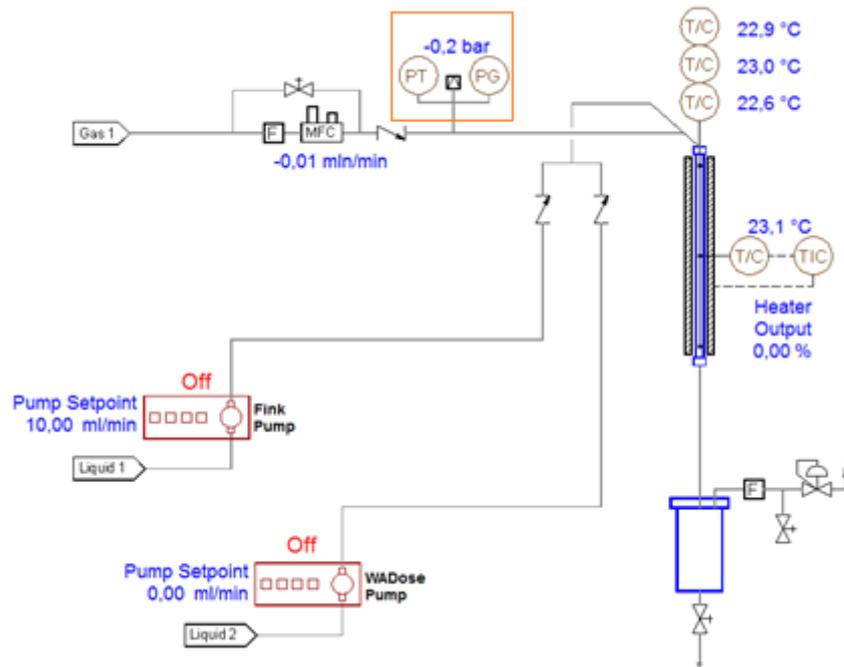


Abb. 5-15: Aufbau der Versuchsanlage, der Drucksensor ist orange markiert

#### 5.4.1 Berechnung des Druckverlusts in Festbettreaktoren

Der Druckverlust über das Katalysatorbett in einem Festbettreaktor ist abhängig von der Packungsart (zufällig oder strukturiert), der Packungsdichte, der Flussgeschwindigkeit und der Reaktorgeometrie [13].

Für laminar durchströmte Kanäle eines Monolith-Katalysators kann der Druckverlust vereinfacht mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnet werden. Die HDO von PYO wird in einem Rohrreaktor mit unstrukturiert gepackter Katalysatorschüttung durchgeführt. Die Beschreibung der Schüttung dieses Katalysatorbetts als laminar durchströmter Monolith-Katalysator ist für den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reaktor nicht zulässig. Der Druckverlust für Festbettreaktoren mit zufälliger Packung kann daher entweder über die allgemeine Druckverlustgleichung nach Bernoulli berechnet werden, wobei der Druckverlust-Koeffizient graphisch anzunähern ist, oder genauer mit der Ergun-Gleichung bzw. der Korrelation von Brauer [67]. Die Berechnung nach Ergun erfolgt gemäß Gleichung 5-9, jene nach Brauer gemäß Gleichung 5-10.

Ergun-Gleichung

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 150 \frac{(1 - \psi)^2}{\psi^3} \frac{\eta v}{\bar{d}_p^2} + 1,75 \frac{1 - \psi}{\psi^3} \frac{\rho_f v^2}{\bar{d}_p} \quad 5-9$$

$\Delta p$	Druckabfall [Pa]	$v$	Fließgeschwindigkeit [m/s]
$\Delta L$	durchströmte Länge [m]	$\bar{d}_p$	mittlerer Partikeldurchmesser [m]
$\psi$	Porosität	$\rho_f$	Dichte der fluiden Phase [kg/m <sup>3</sup> ]
$\eta$	dynamische Viskosität [Pa*s]		

Brauer-Gleichung

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 160 \frac{(1 - \psi)^2}{\psi^3} \frac{\eta v}{\bar{d}_p^2} + 3,1 \frac{1 - \psi}{\psi^3} \frac{\rho_f v^2}{\bar{d}_p} \left[ \frac{\eta(1 - \psi)}{\rho_f v \bar{d}_p} \right]^{0,1} \quad 5-10$$

$\Delta p$	Druckabfall [Pa]	$v$	Fließgeschwindigkeit [m/s]
$\Delta L$	durchströmte Länge [m]	$\bar{d}_p$	mittlerer Partikeldurchmesser [m]
$\psi$	Porosität	$\rho_f$	Dichte der fluiden Phase [kg/m <sup>3</sup> ]
$\eta$	dynamische Viskosität [Pa*s]		

Diese Gleichungen gelten jeweils für kugelförmige Katalysatorpartikel, für abweichende Formen sind dementsprechende Korrekturfaktoren anzuwenden, deren Erläuterung jedoch den Umfang dieser Arbeit übersteigen würde [67], [68]. Bei den folgenden Berechnungen handelt es sich um grobe Näherungen, anhand derer die ungefähre Größenordnung des zu erwartenden Druckverlusts abgeschätzt werden kann.

### 5.4.2 Auswertung - Druckverlust

Mit den in Kapitel 5.4.1 angegebenen Gleichungen kann durch Multiplikation mit der Länge des Reaktorbetts näherungsweise der zu erwartende Druckverlust für Festbettreaktoren berechnet werden.

Wie aus Gleichungen 5-9 und 5-10 ersichtlich ist, müssen für diese Berechnungen sowohl die Dichte  $\rho$  als auch die Viskosität  $\eta$  der Einsatzströme bekannt sein. Das

vorliegende Stoffsystem ist durch die über die verschiedenen Abschnitte des Reaktors verteilten Reaktionen des Pyrolyseöls nur schwer zu beschreiben. Deswegen wird hier vereinfacht ein Gemisch aus ausgewählten Modellkomponenten angenommen. Diese sind in Tab. 5-4 aufgelistet.

Tab. 5-4: Modellkomponenten HDO

<b>Feed</b>	<b>Produkte</b>
Wasser	Wasser
Essigsäure	Methan
Aceton	Ethan
Phenol	Propan
Isoeugenol	n-Pentan
Methanol	Cyclohexan
Furfural	n-Propylcyclohexan
Wasserstoff	Wasserstoff

Die Stoffdaten für die einzelnen Komponenten wurden der NIST-Datenbank entnommen. Als Grundlage für die Modellierung wurden die Gleichungen des NRTL-Modells herangezogen. So konnte für verschiedene Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen ein jeweils zu erwartender Druckverlust berechnet werden. Der Druck im Reaktor wurde auf 121 bar festgelegt, dem Zieldruck für sämtliche durchgeführte Versuche. Schwankungen im Bereich von bis zu 1 bar waren bei den Versuchen unvermeidbar, diese sollten jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf das Ergebnis dieser Berechnungen haben. Als Katalysator wurden beispielhaft  $\text{CoO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (KAT1) und KAT3 herangezogen, die berechneten Daten für die anderen Katalysatoren würden sich nur geringfügig durch die abweichende Porosität unterscheiden.

Die Fließgeschwindigkeit kann vereinfacht aus dem Gesamtvolumenstrom  $V_{\text{Ges}}$  und dem durchströmten Reaktorquerschnitt  $A_{\text{eff}}$  berechnet werden. Der Volumenstrom errechnet sich aus den Massen der Einsatzströme und der Dichte des Gemischs. Die Berechnung kann Gleichung 5-11 entnommen werden.

$$v = \frac{\dot{V}_{Ges}}{A_{eff}} = \frac{\dot{m}_{org} + \dot{m}_{wässr} + \dot{m}_{H_2}}{\rho_f * A_{eff}} \quad 5-11$$

$v$	...	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
$\dot{V}_{Ges}$	...	Gesamtvolumenstrom [m <sup>3</sup> /s]
$A_{eff}$	...	durchströmter Reaktorquerschnitt [m <sup>2</sup> ]
$\dot{m}_\alpha$	...	Massenstrom der Phase $\alpha$ [kg/s]
$\rho_f$	...	Dichte der fluiden Phase [kg/m <sup>3</sup> ]

Die Ergebnisse sind in Tab. 5-5 zusammengefasst.

Tab. 5-5: Ergebnisse der Druckverlustberechnung

	KAT1	KAT2	Einheit	
$\dot{m}_{org}$	2,30	2,30	g/h	
$\dot{m}_{wässr}$	14,0	14,0	g/h	
$\dot{m}_{H_2}$	5,40	5,40	g/h	
$\rho_f$	14,40	14,40	g/l	
$\eta$	2,2E-05	2,2E-05	Pa*s	
$\dot{V}_{Ges}$	1,51	1,51	l/h	
$v$	1,1E-02	9,7E-03	m/s	
Ergun	$\frac{\Delta p}{\Delta L}$	1,83	0,65	mbar/m
	$\Delta p$	0,58	0,21	mbar
Brauer	$\frac{\Delta p}{\Delta L}$	2,00	0,72	mbar/m
	$\Delta p$	0,63	0,23	mbar

Es sei erneut darauf hingewiesen, dass es sich durch die angewendeten Vereinfachungen nur um Näherungswerte handelt. Zur Plausibilitätsprüfung wurden die ermittelten Daten mit dem Druckverlust im Leerrohr und mit Messdaten für Rohrreaktoren aus der Literatur verglichen.

Der Druckverlust im Leerrohr wurde gemäß den Vorgaben für durchströmte Rohre aus dem VDI-Wärmeatlas berechnet. Dafür wird zuerst der Widerstandsbeiwert anhand der Reynoldszahl (siehe Gleichung 5-13) aus dem Moody-Diagramm (Abb. 5-16) abgeschätzt. Mit diesem kann der Druckverlust gemäß Gleichung 5-12 erhalten werden [67].

$$\Delta p = \zeta \frac{l}{d_i} \frac{\rho_f v^2}{2} \quad 5-12$$

$$Re = \frac{v \rho_f d_i}{\eta} \quad 5-13$$

$\Delta p$	...	Druckverlust [Pa]
$Re$	...	Reynoldszahl
$\zeta$	...	Widerstandsbeiwert
$l$	...	Rohrlänge [m]
$d_i$	...	Rohrinnendurchmesser [m]
$\rho_f$	...	Dichte der fluiden Phase [kg/m <sup>3</sup> ]
$v$	...	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
$\eta$	...	dynamische Viskosität [Pa*s]

Die Ergebnisse der Berechnungen können Tab. 5-6 entnommen werden.

Der Druckverlust im Leerrohr liegt unter jenem, der für den mit Katalysator gepackten Reaktor berechnet wurde. Da die Durchströmung des Katalysatorbetts einen zusätzlichen Strömungswiderstand hervorruft, ist dieses Ergebnis mit den Erwartungen übereinstimmend. Der niedrige Druckverlust im Leerrohr von unter 1 µbar kommt durch den hohen Wasserstoffanteil und der daraus resultierenden geringen Dichte des Fluids, sowie durch die niedrige Strömungsgeschwindigkeit zustande.

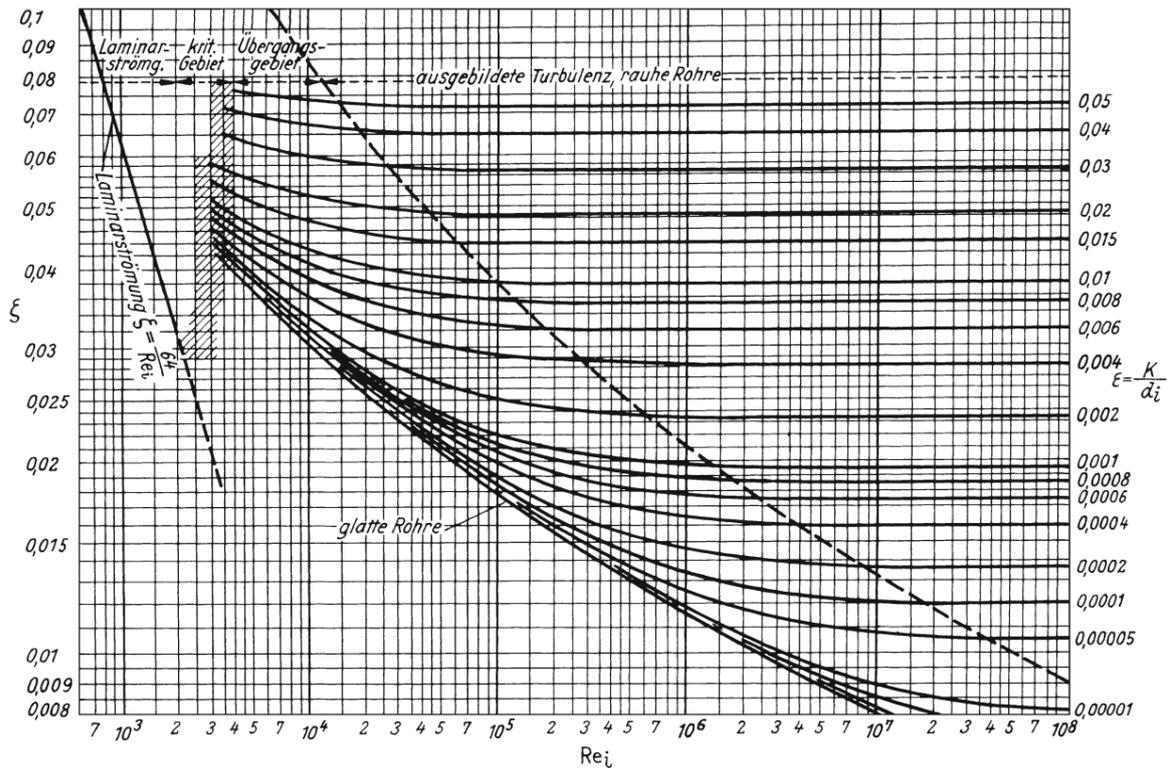


Abb. 5-16: Moody-Diagramm zur Bestimmung des Widerstandsbeiwerts [67]

Tab. 5-6: Druckverlust im Leerrohr

	KAT1	KAT2	Einheit
$v$	1,1E-02	9,7E-03	m/s
$\rho_f$	14,40	14,40	g/l
$\eta$	2,2E-05	2,2E-05	Pa*s
$d_i$	9,4E-03	9,4E-03	m
$l$	0,315	0,315	m
$Re$	2310,9	2016,6	-
$\zeta$	0,028	0,032	-
$\Delta p$	2,04E-05	1,55E-05	mbar

Sharma et al. bestimmten den Druckverlust in einem mit Trägermaterial gepackten Festbettreaktor ähnlicher Dimensionen zu 170 mbar bis 500 mbar (abhängig von der Durchflussrate und der Packungsdichte) [69]. Die Ergebnisse unterscheiden sich mit einem Faktor von  $10^3$  zu den in Tab. 5-5 gezeigten Daten. Die Experimente von Sharma et al. wurden bei sehr hohen Durchflussraten (über 1200 l/h im Vergleich zu

1,5 l/h bei den Berechnungen aus Tab. 5-5) durchgeführt. Da die Strömungsgeschwindigkeit gemäß den Gleichungen 5-9 und 5-10 proportional zum berechneten Druckverlust ist, sind Abweichungen dieser Größenordnung zu erwarten.

Durch den Vergleich mit den Ergebnissen von Sharma et al. [69] und dem Druckverlust im Leerrohr kann davon ausgegangen werden, dass die ungefähre Größenordnung des Druckabfalls durch die Berechnung nach Ergun und Brauer mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden kann. Mit Ergebnissen von jeweils unter 1 mbar für beide Katalysatoren kann der Druckverlust innerhalb des Reaktors dementsprechend mit ausreichender Sicherheit vernachlässigt werden und sollte somit keinen Einfluss auf den Ablauf der Reaktionen haben.

## 5.5 Phasenzusammensetzung im Reaktor

Die Phasenzusammensetzung des Einsatzstroms konnte abgeschätzt werden, um Rückschlüsse darauf ziehen zu können, in welchem Bereich des Reaktors die Komponenten in die Gasphase übergehen. Für diese Berechnungen wurde ebenfalls das NRTL-Modell herangezogen, die Ergebnisse sind in Abb. 5-17 dargestellt.

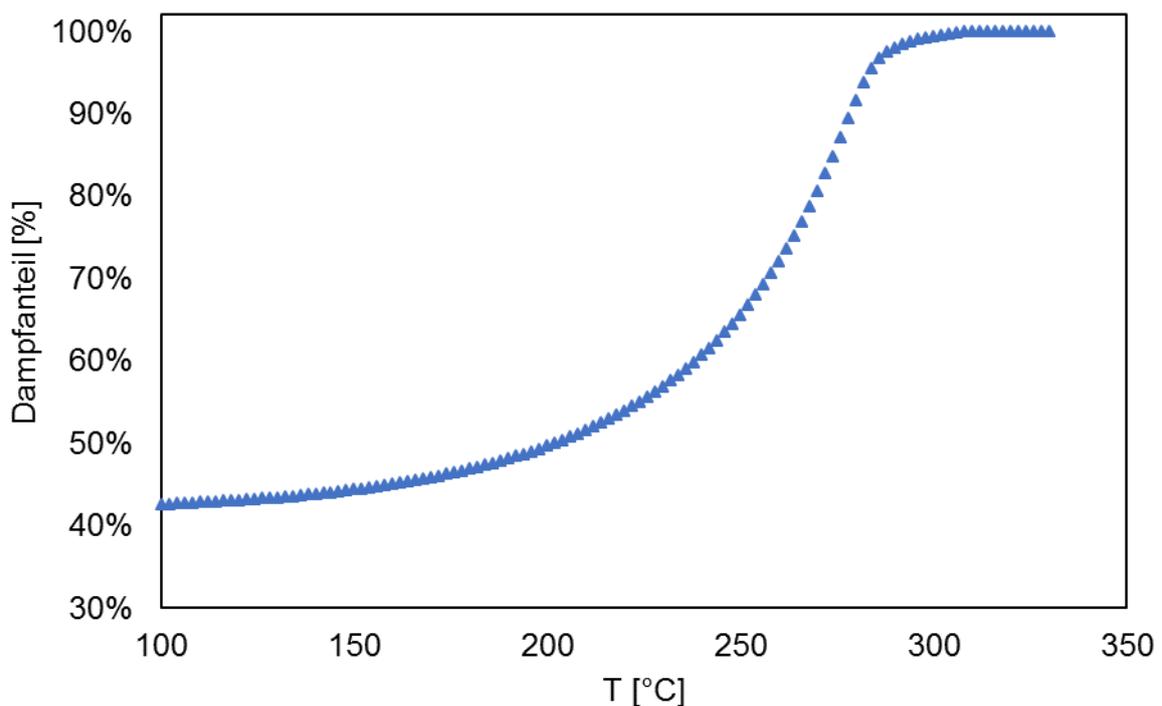


Abb. 5-17: Dampfanteil in Abhängigkeit von der Temperatur,  $p = 121$  bar

Es ist ersichtlich, dass der Großteil der Komponenten bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C in die Gasphase übergeht. Die Temperatur im Reaktor beträgt bis zu 400 °C (siehe Kapitel 7, Abb. 7-1), die Reaktion findet folglich fast ausschließlich in der Gasphase statt.

## 6 Bewertung der Versuchsergebnisse

Bei jedem Versuch werden alle ein- und ausgehenden Stoffe analysiert und ausgewertet. Die so erhaltenen Daten werden zur Beschreibung und Beurteilung des Versuches herangezogen. Die Daten der Versuche mit verschiedenen Katalysatoren werden miteinander verglichen, wodurch die Veränderung der Produkteigenschaften in Abhängigkeit vom Katalysator festgestellt werden kann.

Im Folgenden werden die verwendeten Auswerteverfahren genauer erläutert, in Kapitel 7 wird auf die konkreten Ergebnisse der einzelnen Experimente eingegangen. Da die organische Fraktion als Biokraftstoff verwendet werden soll, werden die entsprechenden Ergebnisse mit Normwerten von Diesel und Benzin verglichen.

### 6.1 Massenbilanz

Der Ausgangspunkt für die Bewertung der Versuche ist die Massenbilanz. Die ein- und ausgehenden Ströme werden nach ihrer Gesamtmasse und nach den einzelnen Elementen bilanziert.

#### 6.1.1 Gesamtmassenbilanz

Die Gesamtmassenbilanz stellt die wichtigste Grundlage für die Bewertung eines Prozesses dar. Sämtliche ein- und ausgehenden Ströme sowie Akkumulierungen im System werden mit entsprechenden Vorzeichen aufsummiert. In idealen Systemen beträgt diese Summe gleich 0, in realen Prozessen tritt jedoch stets ein Massenbilanzfehler auf. Dieser wird im Folgenden „Verlust“ genannt und wird nach Gleichung 6-1 berechnet:

$$\dot{m}_{\text{Verlust}} = \dot{m}_{\text{Ein}} - (\dot{m}_{\text{Aus}} + \dot{m}_{\text{Akk.}}) \quad 6-1$$

Der Eingangsstrom setzt sich in diesem Fall aus der eingesetzten Menge Pyrolyseöl ( $\dot{m}_{\text{PYO}}$ ) und Wasserstoff ( $\dot{m}_{\text{H}_2}$ ) zusammen. Der Ausgangsstrom besteht aus der gebildeten Menge organischer Phase ( $\dot{m}_{\text{org.}}$ ), wässriger Phase ( $\dot{m}_{\text{wäs.}}$ ) und Gasphase ( $\dot{m}_{\text{gas}}$ ). Der Akkumulationsterm beschreibt die Ablagerungen von Reaktionsprodukten am Katalysator und wird als „Coking“ bezeichnet ( $\dot{m}_{\text{Coking}}$ ). Das Coking wird näherungsweise als reine Kohlenstoffablagerung behandelt. Aufgrund der Aufteilung der Versuche in 3 Abschnitte und der gesammelten Flüssigproben (siehe Kapitel 5.2.3)

werden die Ströme außerdem mit absoluten Massen ersetzt. Der Massenbilanzfehler für einen Versuch kann somit gemäß Gleichung 6-2 berechnet werden:

$$m_{\text{Verlust}} = m_{\text{PYO}} + m_{\text{H}_2} - (m_{\text{org.}} + m_{\text{wäs.}} + m_{\text{gas}} + m_{\text{Coking}}) \quad 6-2$$

Zur einfacheren Erklärung werden die Ein- und Ausgangsströme im Folgenden als „Phasen“ bezeichnet. Die flüssigen Anteile ( $m_{\text{PYO}}$ ,  $m_{\text{org.}}$  und  $m_{\text{wäs.}}$ ) sowie das Coking ( $m_{\text{Coking}}$ ) werden gravimetrisch bestimmt. Die Gasphasen ( $m_{\text{H}_2}$  und  $m_{\text{gas}}$ ) werden mit einer Durchflussmessung volumetrisch vermessen und daraus wird über das ideale Gasgesetz die jeweilige Masse berechnet. Dieses kann in guter Näherung herangezogen werden, da der Gaszustrom aus reinem Wasserstoff besteht und der Wasserstoffanteil im Produktgas über 95% liegt. Für die Bestimmung der Gasmassen werden außer dem Volumen die genaue Zusammensetzung des Gases und die Molekulargewichte der einzelnen Komponenten benötigt. Die Berechnung ist in den Gleichungen 6-3, 6-4 und 6-5 zusammengefasst:

$$n_i = \frac{p * V_i}{R * T} \quad 6-3$$

$$m_i = n_i * M_i \quad 6-4$$

$$m_{\text{gas}} = \sum_i m_i \quad 6-5$$

$n_i$	...	Stoffmenge der Komponente i [mol]
$p$	...	Betriebsdruck [Pa]
$V_i$	...	Volumen der Komponente i [m <sup>3</sup> ]
$R$	...	Universelle Gaskonstante [kg*m <sup>2</sup> / (s <sup>2</sup> *mol*K)]
$T$	...	Umgebungstemperatur [K]
$m_i$	...	Masse der Komponente i [kg]
$M_i$	...	Molekulargewicht der Komponente i [kg/mol]
$m_{\text{gas}}$	...	Gesamtmasse des Gasstromes mit i Komponenten [mol]

Die quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffen ab einer Kettenlänge von C<sub>3</sub> (Propan und höher) ist mit dem verwendeten MicroGC nicht möglich. Die entsprechenden Anteile an höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgas werden

dementsprechend nicht in der Massenbilanz berücksichtigt und fließen in den Verlustterm ein.

### 6.1.2 Elementbilanz

Analog zur Gesamtmassenbilanz wird eine elementbasierte Massenbilanz erstellt. Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt sämtlicher flüssiger Proben wird mit einem Elementaranalysator ermittelt und der Sauerstoffgehalt als Differenzwert auf 100% erhalten. Die Masse eines Elements wird durch Multiplikation seines Gehalts in der jeweiligen Phase und der Gesamtmasse berechnet. Dies ist exemplarisch für den Kohlenstoffgehalt in der organischen Phase ( $w_C$  als Massenanteil) in Gleichung 6-6 dargestellt:

$$m_{C,org.} = w_C * m_{org.} \quad 6-6$$

Aus den Komponenten der Gasphase werden die Massen der einzelnen Elemente gemäß den Gleichungen 6-7, 6-8 und 6-9 erhalten, es kommen nur Spezies der allgemeinen Summenformel  $C_xH_yO_z$  vor:

$$m_C = n_{C_xH_yO_z} * x * M_C \quad 6-7$$

$$m_H = n_{C_xH_yO_z} * y * M_H \quad 6-8$$

$$m_O = n_{C_xH_yO_z} * z * M_O \quad 6-9$$

$m$	...	Masse des Elements [g]
$n_{C_xH_yO_z}$	...	Stoffmenge der Komponente $C_xH_yO_z$ (Gleichung 6-3) [mol]
$M$	...	Molekulargewicht der Komponente [g/mol]

Analog zur Gesamtmassenbilanz wird für jedes Element ein Verlustterm gemäß Gleichung 6-10 berechnet:

$$m_{i,Verlust} = m_{i,PYO} + m_{i,H2} - (m_{i,org.} + m_{i,wäs.} + m_{i,gas} + m_{i,Coking}) \quad 6-10$$

Der Index i bezeichnet hierbei das jeweilige Element, gefolgt von der entsprechenden Phase.

### 6.1.3 Coking

Wie bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert wurde handelt es sich beim Coking um kohlenstoffreiche Ablagerungen am Katalysator. Diese treten hauptsächlich durch unerwünschte Nebenreaktionen, wie beispielsweise Polykondensationsreaktionen, auf und führen zu einer Verminderung der aktiven Oberfläche des Katalysators.

Die Masse dieser Ablagerungen wird näherungsweise aus der Gewichtsänderung des mit Katalysator befüllten Reaktors vor und nach dem Versuch berechnet. Die Gewichtsabnahme des Katalysators durch das Trocknen wird aliquot vom Endgewicht des Reaktors abgezogen (siehe Gleichung 6-11).

$$m_{\text{Coking}} = (m_{\text{Reaktor,Ende}} - m_{\text{Trock.V.}}) - m_{\text{Reaktor,Anfang}} \quad 6-11$$

$m_{\text{Coking}}$	...	Masse Coking [g]
$m_{\text{Reaktor,Anfang}}$	...	Masse des befüllten Reaktors vor dem Versuch [g]
$m_{\text{Reaktor,Ende}}$	...	Masse des befüllten Reaktors nach dem Versuch [g]
$m_{\text{Trock.V.}}$	...	Gewichtsverlusts des Katalysators durch Trocknen [g]

Durch die Coking-Menge kann qualitativ abgeschätzt werden, wie lange ein Katalysator im Vergleich zu anderen Katalysatoren eingesetzt werden kann, bevor eine Verstopfung des Katalysatorbettes eintritt („Plugging“).

## 6.2 Ausbeuten

Die Ausbeuten der jeweiligen Phasen werden direkt aus der Massenbilanz erhalten. Sie werden jeweils für die einzelnen Abschnitte sowie für den ganzen Versuch grafisch dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen werden die Ausbeuten auf die eingesetzte Menge Pyrolyseöl oder die erhaltene Menge organischer Phase bezogen.

## 6.3 Abgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des bei der Reaktion entstehenden Abgases inklusive des überschüssigen Wasserstoffs wird alle 4 Stunden bestimmt. Die Veränderung der

Konzentration der verschiedenen Komponenten über die Versuchsdauer lässt Rückschlüsse auf zugrundeliegende Reaktionen des Prozesses zu.

## 6.4 H/C – Verhältnis

Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in der organischen Produktphase wird aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnet. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 6-12:

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{m_H}{m_C} * \frac{M_H}{M_C} \quad 6-12$$

$n_H$	...	Stoffmenge Wasserstoff [mol]
$n_C$	...	Stoffmenge Kohlenstoff [mol]
$m_H$	...	Masse Wasserstoff [g]
$m_C$	...	Masse Kohlenstoff [g]
$M_H$	...	Molekulargewicht Wasserstoff [g/mol]
$M_C$	...	Molekulargewicht Kohlenstoff [g/mol]

Das H/C-Verhältnis dient als Maß für die Hydriereeizienz des verwendeten Katalysators. Je mehr ungesättigte Verbindungen mit Wasserstoff reduziert werden, desto höher ist das H/C-Verhältnis, das sich für ein unendlich langes Alkan an  $n_H/n_C = 2$  annähert.

Das H/C-Verhältnis der organischen Phase wird als Referenz wiederum mit jenem von Diesel verglichen, dieses liegt bei ca. 1,9 [70]. Weiters kann über den zeitlichen Verlauf des H/C-Verhältnisses auf die Stabilität des Katalysators geschlossen werden.

## 6.5 Kohlenstofftransfer

Der Kohlenstofftransfer bezeichnet den Anteil des über das Pyrolyseöl eingebrachten Kohlenstoffs, der in die jeweilige Phase transferiert wird (Gleichung 6-13).

Von speziellem Interesse ist der Transfer in die organische Produktphase. Diese soll später als Biokraftstoff verwendet werden und ist somit der Hauptenergieträger der gebildeten Fraktionen.

$$C_{Trans}^{\alpha}[\%] = \frac{m_C^{\alpha}}{m_{C,PYO}} * 100 \% \quad 6-13$$

$C_{Trans}^{\alpha}$	...	Kohlenstofftransfer in die Phase $\alpha$ [%]
$m_C^{\alpha}$	...	Masse Kohlenstoff in Phase $\alpha$ [g]
$m_{C,PYO}$	...	Masse Kohlenstoff im Pyrolyseöl [g]

## 6.6 Decarboxylierungsrate

Als weitere Kenngröße zur Bewertung der Stabilität des Katalysators wird die Decarboxylierungsrate eingeführt. Diese beschreibt das Verhältnis der Volumina an gebildetem CO<sub>2</sub> und Ethan im Abgasstrom (siehe Gleichung 6-14).

$$R_{DC} = \frac{v_{CO_2}}{v_{Ethan}} \quad 6-14$$

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

Diese Rechengröße wurde gewählt, da im eingesetzten Pyrolyseöl größere Mengen Essigsäure vorhanden sind [18]. Bei der HDO von Essigsäure werden Wasser und Ethan gebildet, bei der Decarboxylierung wird Essigsäure zu Methan und CO<sub>2</sub> umgesetzt. Die beiden möglichen Reaktionswege sind in Abbildung Abb. 6-1 dargestellt. Hydrodeoxygenierung und Decarboxylierung stehen also in Konkurrenz zueinander, wobei neben der Decarboxylierung noch weitere Konkurrenzreaktionen auftreten können (siehe Kapitel 2.4).

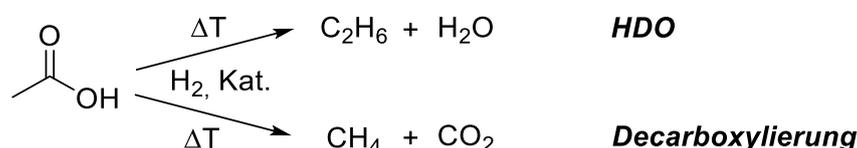


Abb. 6-1: Reaktionswege Essigsäure

Eine möglichst niedrige Decarboxylierungsrate ist wünschenswert, da aus CO<sub>2</sub> im Gegensatz zu Ethan keine Energie gewonnen werden kann. CO<sub>2</sub> wird zusätzlich durch Decarboxylierung anderer im Pyrolyseöl enthaltenen Komponenten gebildet, wodurch

der Kohlenstoffgehalt in der organischen Produktphase und folglich auch der Heizwert gemindert werden.

## 6.7 Hydrierrate

Um den tatsächlichen Bedarf an Wasserstoff für die Hydrodeoxygenierung abzuschätzen, wird die Hydrierrate als Rechengröße eingeführt. Diese kann auf zwei verschiedene Arten berechnet werden:

1. Aus der Differenz des einströmenden und des ausströmenden, nicht umgesetzten reinen Wasserstoffs (Gleichung 6-15).
2. Aus der Differenz des in den gebildeten Fraktionen (organische, wässrige und gasförmige Phase) enthaltenen Wasserstoffs zum im Pyrolyseöl enthaltenen Wasserstoffs (Gleichung 6-16).

Der verbrauchte Wasserstoff wird zur besseren Vergleichbarkeit auf die eingesetzte Menge Pyrolyseöl bezogen.

$$R_H^I = \frac{m_{H_2, \text{ein}} - m_{H_2, \text{aus}}}{m_{PYO}} \quad 6-15$$

$$R_H^{II} = \frac{(\sum_{\alpha} m_H^{\alpha}) - m_{H, PYO}}{m_{PYO}} \quad 6-16$$

$R_H^I, R_H^{II}$	...	Hydrierrate nach Methode I bzw. Methode II [g H <sub>2</sub> / g PYO]
$m_{H_2, \text{ein}}$	...	Masse einströmendes Wasserstoffgas (H <sub>2</sub> ) [g]
$m_{H_2, \text{aus}}$	...	Masse ausströmendes Wasserstoffgas (H <sub>2</sub> ) [g]
$m_H^{\alpha}$	...	Masse Wasserstoff in Phase $\alpha$ [g]
$m_{H, PYO}$	...	Masse Wasserstoff im Pyrolyseöl [g]
$m_{PYO}$	...	Masse eingesetztes Pyrolyseöl [g]

Beide Methoden können die Hydrierrate nur näherungsweise beschreiben. Bei Methode 1 führen Schwankungen der Fördermenge des Massendurchflussreglers sowie Messunsicherheiten bei der Bestimmung des Wasserstoffgehalts im Abgasstrom durch das microGC zu Ungenauigkeiten. Da die verbrauchte Menge H<sub>2</sub> im Vergleich zur umgesetzten Menge H<sub>2</sub> sehr gering ist, können bereits kleinere

Ungenauigkeiten bei der Messung einer der beiden Ströme zu größeren Abweichungen der berechneten Hydrierrate führen.

Methode 2 ist von den zuvor genannten Unsicherheiten nicht betroffen, jedoch kann die Menge des Wasserstoffs im gebildeten Gas nicht exakt bestimmt werden. Dies ist bedingt durch die microGC-Analyse des Gasstromes, die keine Quantifizierung von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge ab C<sub>3</sub> ermöglicht. Wie aus externen Gasanalysen von Vorversuchen bekannt ist, sind jedoch größere Mengen Propan, Butan und deren Isomere im Abgasstrom enthalten [66]. Dies führt folglich zu einer niedrigeren berechneten Hydrierrate im Vergleich zu Methode 1.

Die Verwendung von Methode 2 lieferte unzuverlässige Ergebnisse, im Zuge dieser Arbeit wird somit Methode 1 zur Berechnung der Hydrierrate herangezogen.

## 6.8 Wasserwert

Der Wasserwert der beiden flüssigen Phasen (wässrig und organisch) wird durch GC-WLD-Messung, respektive Titration nach dem Karl-Fischer-Verfahren bestimmt. Der Wasserwert der organischen Phase kann auf einen Restgehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten hinweisen. Je höher der Anteil polarer Moleküle in der organischen Phase ist, desto höher ist auch die Wasserlöslichkeit. Analog dazu sinkt der Wasserwert in der wässrigen Phase, wenn sich sauerstoffhaltige organische Moleküle teilweise in dieser lösen. Da sich die flüssigen Phasen innerhalb des Reaktors bei 121 bar in ständigem Kontakt miteinander befinden kann vorausgesetzt werden, dass sich stets die Gleichgewichtskonzentration der jeweiligen Komponenten gemäß dem Nernst'schen Verteilungsgesetz einstellt (siehe Gleichung 6-17).

$$K_i = \frac{c_i^\beta}{c_i^\alpha} \quad 6-17$$

$K_i$	...	Verteilungskoeffizient der Komponente i
$c_i^\alpha$	...	Konzentration der Komponente i in der Phase $\alpha$ [mol/l]
$c_i^\beta$	...	Konzentration der Komponente i in der Phase $\beta$ [mol/l]

## 6.9 Heizwert

Der Heizwert  $H_u$  der organischen Phase wird mit der Formel von Boie berechnet, diese ist in Gleichung 6-18 gezeigt [70].

$$H_u = 35 * c + 94,3 * h - 10,8 * o + 10,4 * s + 6,3 * n - 2,44 * w \quad 6-18$$

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

Der Heizwert beschreibt den Energiegehalt der organischen Phase und soll möglichst hoch sein. Als Vergleichsmaß dient der Heizwert von Diesel, welcher bei 42,5 MJ/kg liegt [70]. Die Anwendbarkeit der Formel für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffgemische wurde in einer vorangegangenen Arbeit bereits von Schlackl untersucht [66]. Die Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Wert betrug 0,1 %. Die Formel von Boie kann daher in guter Näherung für die Bestimmung des Heizwertes der organischen Phase herangezogen werden.

## 6.10 Dichte und Viskosität

Die Dichte und die Viskosität sind ein Indikator für die allgemeine Qualität der Produkteigenschaften der organischen Phase. Der zeitliche Verlauf dieser beiden Parameter und die Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen geben über die allgemeine Stabilität des verwendeten Katalysators Aufschluss. Die Dichte und Viskosität der organischen und wässrigen Phase werden in jedem Abschnitt bestimmt.

## 6.11 SimDis

Die simulierte Destillation ermöglicht die Bestimmung des Siedebereiches der gebildeten organischen Phasen. Aufgrund der Vielzahl der vorhandenen Komponenten (>100) ist eine genaue Quantifizierung der Zusammensetzung der

Proben mit herkömmlichen Methoden nicht möglich. Durch Einsatz der simulierten Destillation kann die Zusammensetzung jedoch qualitativ bewertet werden. Der Anteil der niedrig siedenden Komponenten im Vergleich zu anderen Versuchen und Referenzsubstanzen (Diesel, Benzin) ermöglicht Rückschlüsse auf das Ausmaß der ablaufenden Crack-Reaktionen. Der zeitliche Verlauf der Siedebereiche innerhalb eines Versuchs ist ein Parameter für die Stabilität der Reaktion und somit auch für die Stabilität des eingesetzten Katalysators.

## 6.12 GC-MS

Zur Bestimmung der einzelnen Komponenten in der organischen Produktphase werden die jeweiligen Proben in einem Gaschromatographen mit nachgeschaltetem Massendetektor vermessen. Aufgrund der Vielzahl der Komponenten im Pyrolyseöl und der Unselektivität der im Reaktor auftretenden Reaktionen werden über 100 verschiedenen Spezies in den Proben detektiert. Die meisten liegen in sehr geringen Konzentrationen vor oder überlagern sich im Chromatogramm gegenseitig. In Folge kann ihnen anhand der jeweiligen Massenspektren oft nicht mit ausreichender Sicherheit eine Struktur zugeordnet werden. Daher werden zur einfacheren Vergleichbarkeit der Versuche 10 Komponenten ausgewählt, die quantifizierbar sind. Abbildung Abb. 6-2 zeigt beispielhaft das GC-Spektrum der organischen Produktphase des Versuchs KatVar1.

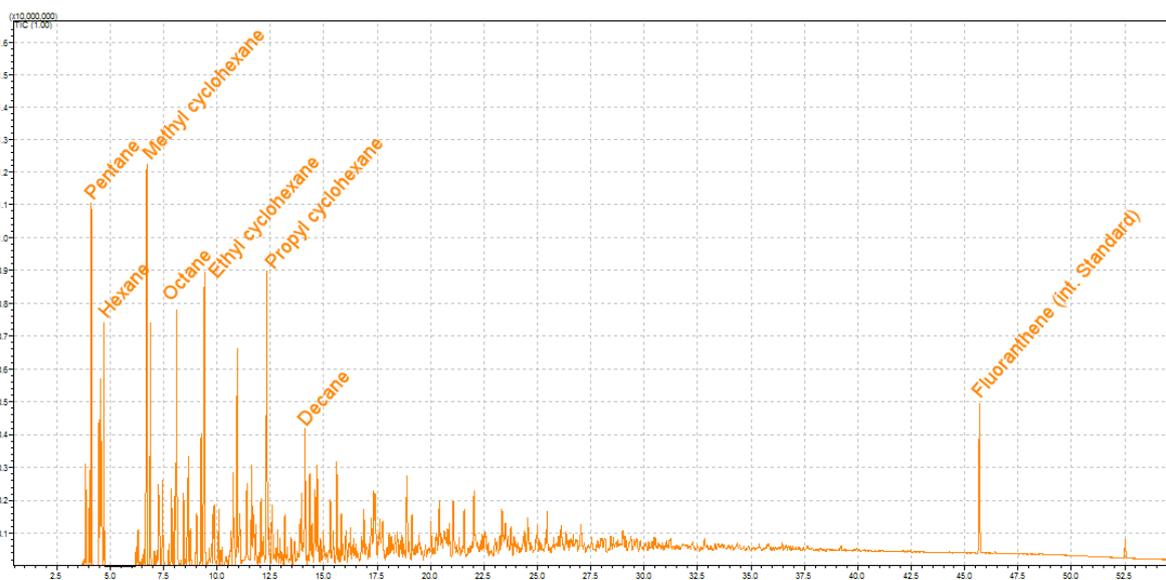


Abb. 6-2: GC-Spektrum KatVar1 mit Beschriftung der wichtigsten kalibrierten Komponenten

Die GC-Spektren der einzelnen Versuche werden nach sauerstoffhaltigen Komponenten, wie beispielsweise Phenol-Derivaten, untersucht. Damit kann der von der Elementaranalyse implizierte Restsauerstoffgehalt verifiziert werden. Die genauen Ergebnisse werden in Kapitel 7.11 eingehend diskutiert.

## 7 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Masterarbeit werden 4 verschiedene Katalysatoren untersucht. Es werden 4 Experimente bei einer Temperatur von 400 °C bezogen auf die Temperaturmessstelle in der Mitte des Reaktors durchgeführt.

Im ersten Versuch wird ein Cobalt/Molybdän-Oxid Katalysator der Firma Alfa Aesar mit einem Co-Gehalt von 4,4 % und einem Mo-Gehalt von 11,9 % eingesetzt. Die Porosität der gemahlene Fraktion mit einer Korngröße zwischen 200 µm und 600 µm beträgt  $\epsilon = 0,609$  und die Schüttdichte wurde in einem vorangegangenen Versuch zu 0,67 g/cm<sup>3</sup> bestimmt [66]. Die spezifische Oberfläche beträgt 279 m<sup>2</sup>/g. Dieser Versuch wird im Folgenden mit dem Kürzel KatVar1 und der Katalysator als KAT1 bezeichnet.

Die weiteren Katalysatoren werden aufgrund einer bestehenden Geheimhaltungsvereinbarung als KAT2, KAT3 und KAT4 bezeichnet. Es handelt sich dabei ebenfalls um Metalloxide auf unterschiedlichen Trägermaterialien, die derselben Sulfidierungsprozedur wie KAT1 unterzogen werden. Sämtliche Versuche werden gemäß dem in Kapitel 5 beschriebenen Schema durchgeführt. Eine Übersicht der Experimente ist Tab. 7-1 zu entnehmen.

Tab. 7-1: Versuchsübersicht

Versuchsbezeichnung	Katalysator
KatVar1	CoO/MoO <sub>3</sub>
KatVar2	KAT2
KatVar3	KAT3
KatVar4	KAT4

Bei den Katalysatoren KAT2 und KAT3 handelt es sich um dasselbe Metalloxid, welches lediglich auf anderen Trägermaterialien dispergiert ist.

Da die organische Phase als Biokraftstoff verwendet werden soll, werden die entsprechenden Ergebnisse dieser Fraktion mit Normwerten von Diesel und Benzin verglichen.

### Temperaturprofil

In Abb. 7-1 sind die Temperaturprofile über die Reaktorlänge dargestellt. Das Temperaturmaximum liegt bei allen 4 Versuchen in der Mitte des Reaktors. Folglich wurde die Zieltemperatur von 400 °C im Prozessleitsystem für diese Messstelle festgelegt.

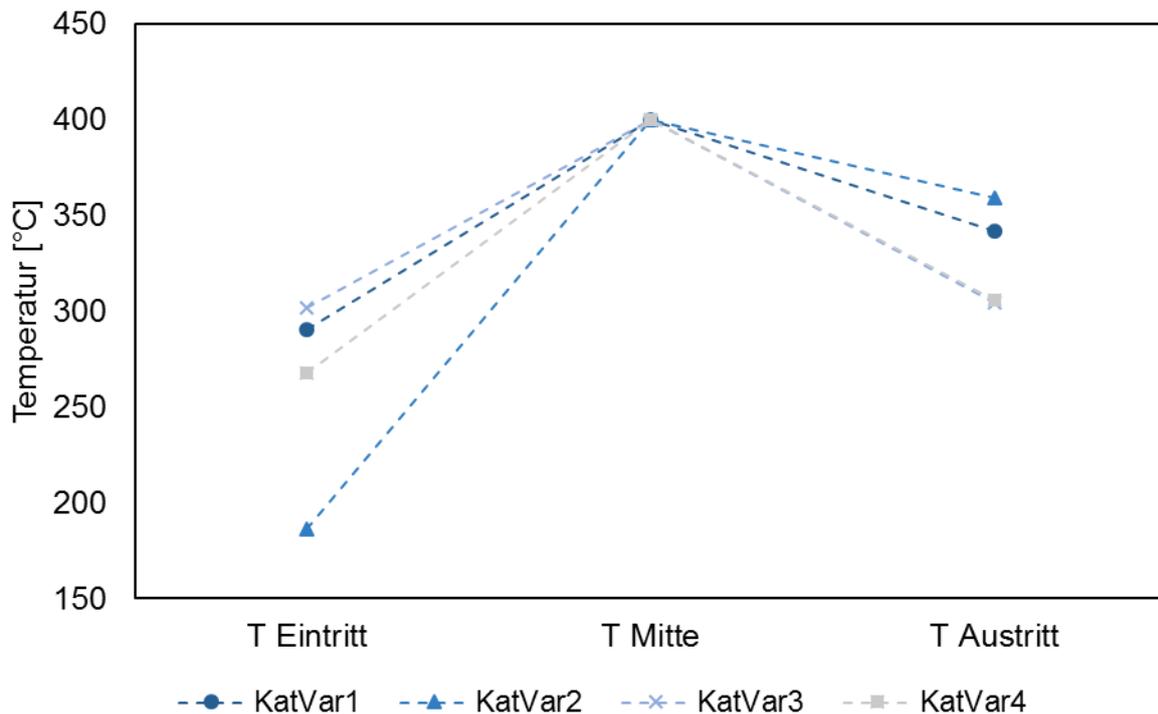


Abb. 7-1: Vergleich der Temperaturprofile

Die Temperaturprofile der 4 Experimente unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Einzige Ausnahme bildet die Eintrittstemperatur beim Versuch KatVar2, die im Vergleich ca. 100°C niedriger liegt. Es wurde jedoch ein anderer Thermosensor verwendet, bei welchem die Eintritts-Messstelle weiter am Beginn des Reaktors lag. Die niedrigere Temperatur ist somit durch den größeren Abstand von der Reaktormitte bedingt.

Das Temperaturprofil hängt hauptsächlich von der Raumgeschwindigkeit und der spezifischen Wärmekapazität der Einsatzströme ab. Beide Parameter sind bei den hier untersuchten Versuchen identisch, folglich kommt es zu keinen großen Abweichungen des Temperaturverlaufs.

### Versuchsaufbereitung

Bei der Versuchsaufbereitung des Experiments KatVar2 kam es aufgrund einer starken Verdichtung des Katalysatorbetts zu Komplikationen. Es konnte zuvor bereits bei der Abfahrprozedur nicht die benötigte Menge Waschacetone über das Katalysatorbett gefahren werden, da wiederholt Plugging auftrat und somit die Flüssigkeitszufuhr unterbrochen werden musste.

Der Katalysator konnte durch starke mechanische Belastung aus dem Reaktor entfernt werden. Die Katalysatorpartikel bildeten größere Agglomerate, diese sind in Abb. 7-2 abgebildet.

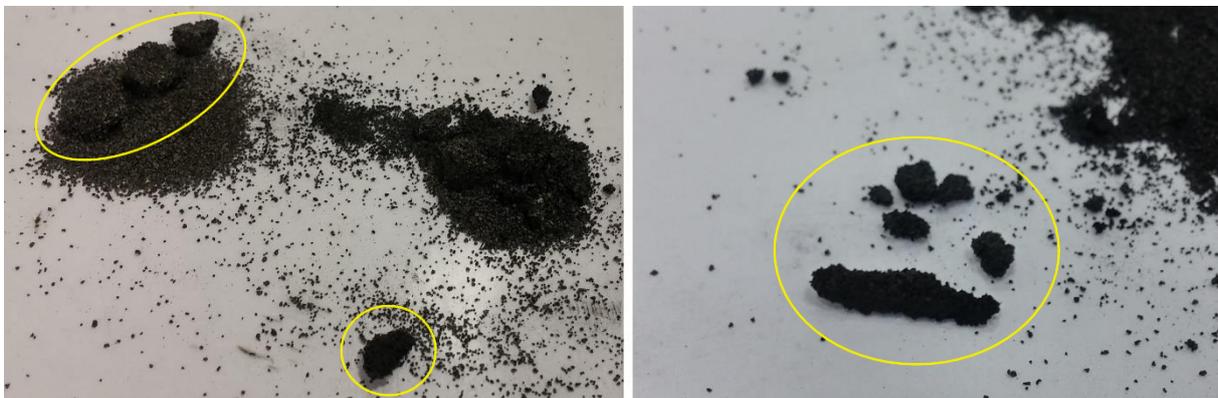


Abb. 7-2: Agglomeratbildung beim Experiment KatVar2

Diese Beobachtungen legen nahe, dass ein großer Anteil des Porenvolumens des Katalysators durch hochmolekulare Nebenprodukte der HDO-Reaktion blockiert ist. Mit zunehmender Blockierung der Poren sinkt der frei durchströmbare Querschnitt des Katalysatorbetts. Dies setzt sich solange fort, bis die eintretenden Komponenten nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit durch den Reaktor strömen können und es somit zu Plugging kommt.

Beim Versuch KatVar4 wurde ebenfalls eine sehr starke Verdichtung des Katalysatorbetts beobachtet. Der Katalysator konnte nur durch höheren mechanischen Aufwand aus dem Reaktor entfernt werden. Es können die gleichen Schlussfolgerungen, wie oben für das Experiment KatVar2 beschrieben, angenommen werden.

Tab. 7-2 kann eine qualitative Übersicht der Beschaffenheit des Katalysatorbettes nach dem Versuch entnommen werden.

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

Versuch	Beschaffenheit des Katalysatorbetts
KatVar1	gut rieselfähig, keine Verdichtungen
KatVar2	sehr stark verdichtet
KatVar3	gut rieselfähig, leicht lockerbare Verdichtungen
KatVar4	stark verdichtet

## 7.1 Massenbilanz

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bilanzierung der ein- und ausgehenden Ströme diskutiert.

### 7.1.1 Gesamtmassenbilanz

Abb. 7-3 zeigt die Massenanteile der einzelnen gebildeten Phasen. Der Massenbilanzfehler ist als Verlust bezeichnet.

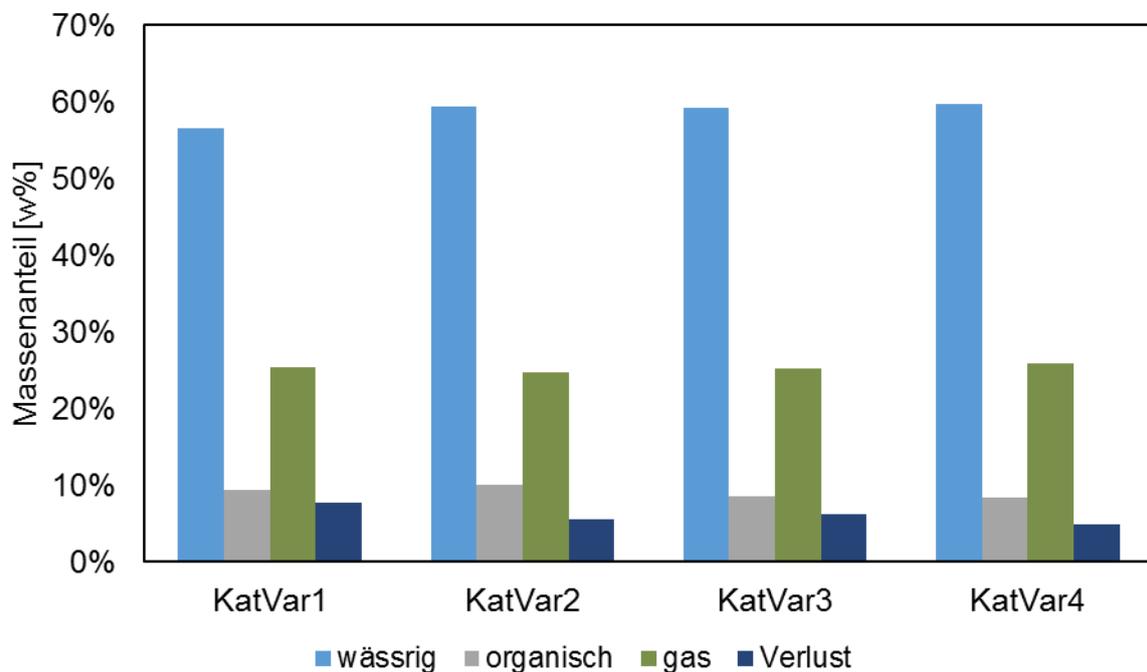


Abb. 7-3: Gegenüberstellung Massenbilanz

Der Massenbilanzfehler kommt hauptsächlich durch nicht detektierbare gasförmige Komponenten zustande. Im eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöl sind größere Mengen Hydroxyaceton vorhanden, welche bei der HDO zu Propan reduziert

werden [18]. Propan kann mit der verwendeten microGC-Methode nicht quantitativ bestimmt werden und geht daher in den Verlustterm ein. Zusätzlich geht bei der Probennahme durch die Entspannung von 121 bar auf Umgebungsdruck gemäß, der Gleichgewichtsbedingung für Dampf-Flüssigkeits-Systeme, ein Teil der gelösten flüchtigen Komponenten in die Gasphase über.

Das Coking ist in Abb. 7-3 in den Verlust miteingerechnet. Näherungsweise kann es – wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben – aus der Gewichtszunahme des Katalysators berechnet werden. Beim Coking handelt es sich vorrangig um hochmolekulare Polyaromaten (siehe Kapitel 3.4.1), der massenbezogene Kohlenstoffanteil kann folglich vereinfacht als 1 angenommen werden. Der Coking-Anteil liegt bei allen Versuchen unter 1 %. Die Produktverteilung inklusive abgeschätztem Coking-Anteil ist in Abb. 7-4 dargestellt.

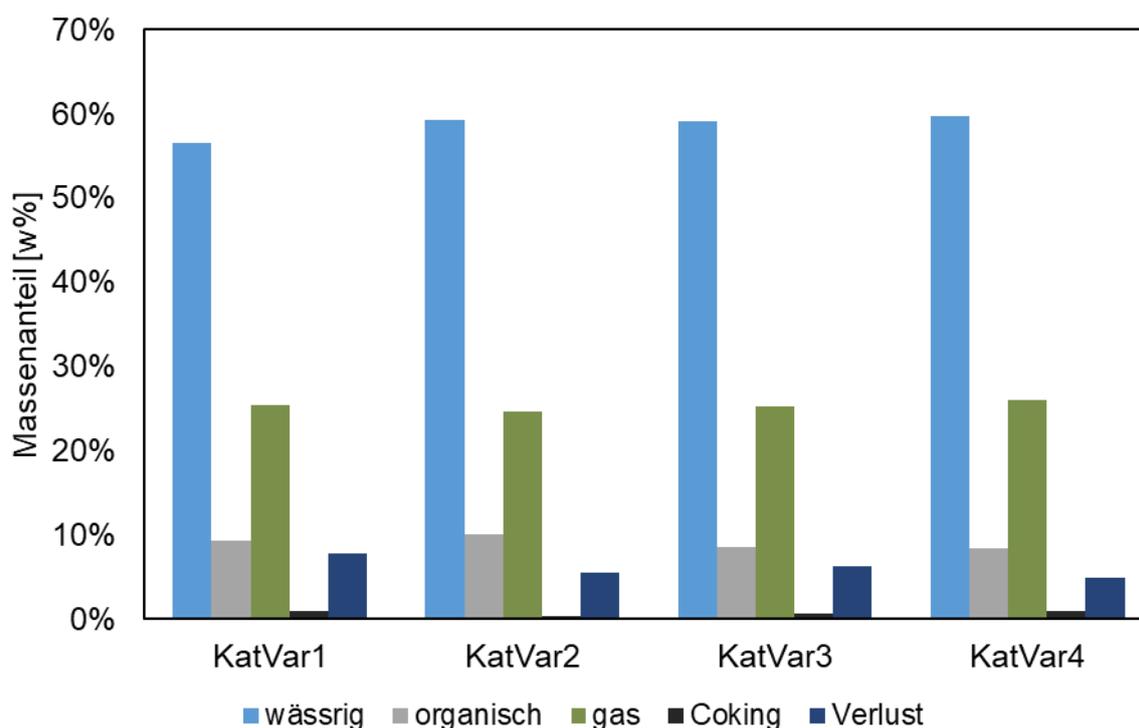


Abb. 7-4: Massenbilanzen der Experimente

Die Massenanteile der gebildeten Phasen der 4 durchgeführten Experimente unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Der Massenbilanzfehler liegt jeweils zwischen 5 % und 8 %. Den größten Anteil am Gesamtverlust nimmt mit rund 5 % der Kohlenstoffverlust ein (siehe Abb. 7-5). Dies ist übereinstimmend mit der Vermutung,

dass es sich beim Verlust hauptsächlich um nicht detektierbare gasförmige Kohlenwasserstoffe handelt.

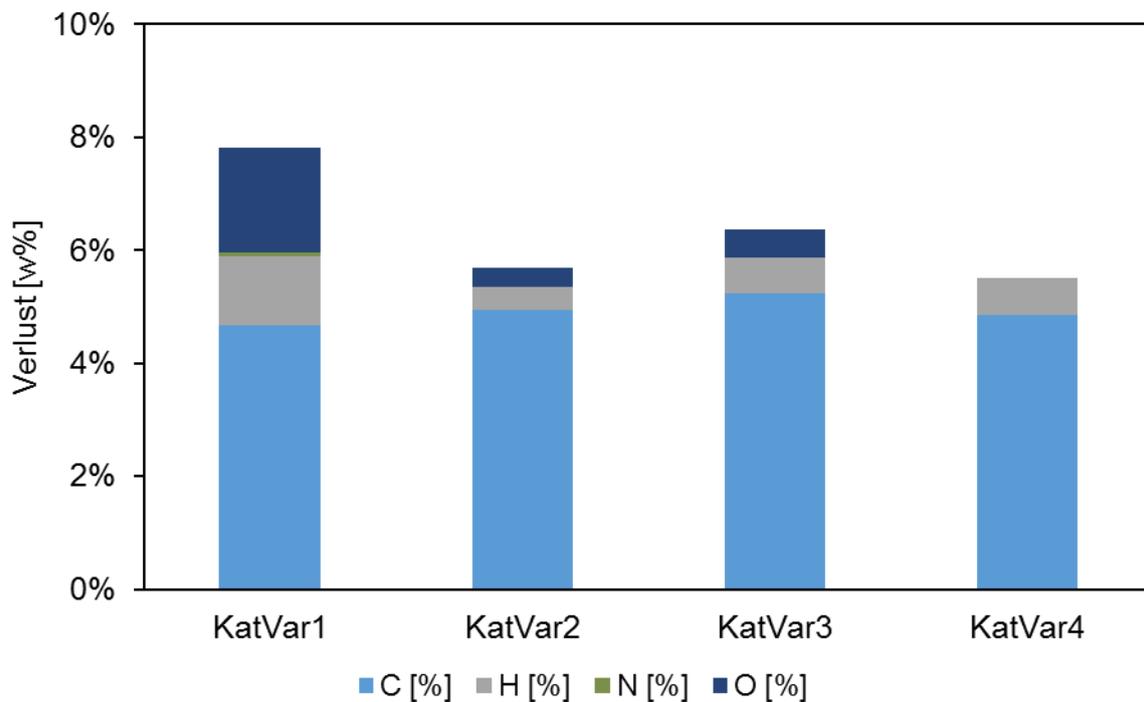


Abb. 7-5: Massenbilanzfehler nach Elementen aufgeschlüsselt

### 7.1.2 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

Der Kohlenstoffgehalt in der wässrigen Phase ist ein Indiz für die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen in der wässrigen Phase. Wie aus Abb. 7-6 ersichtlich, steigt dieser bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 über die Versuchsdauer stark an. Dieser Anstieg lässt auf eine unvollständige Hydrodeoxygenierung bei diesen beiden Experimenten schließen.

Zur exakteren Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurden TOC-Messungen der Proben durchgeführt. Dabei wird nur der organische Anteil des enthaltenen Kohlenstoffs bestimmt. Wie aus Abb. 7-7 hervorgeht, liegen die aus der Elementaranalyse erhaltenen Daten (Abb. 7-6) in guter Übereinstimmung mit den TOC-Gehalt.

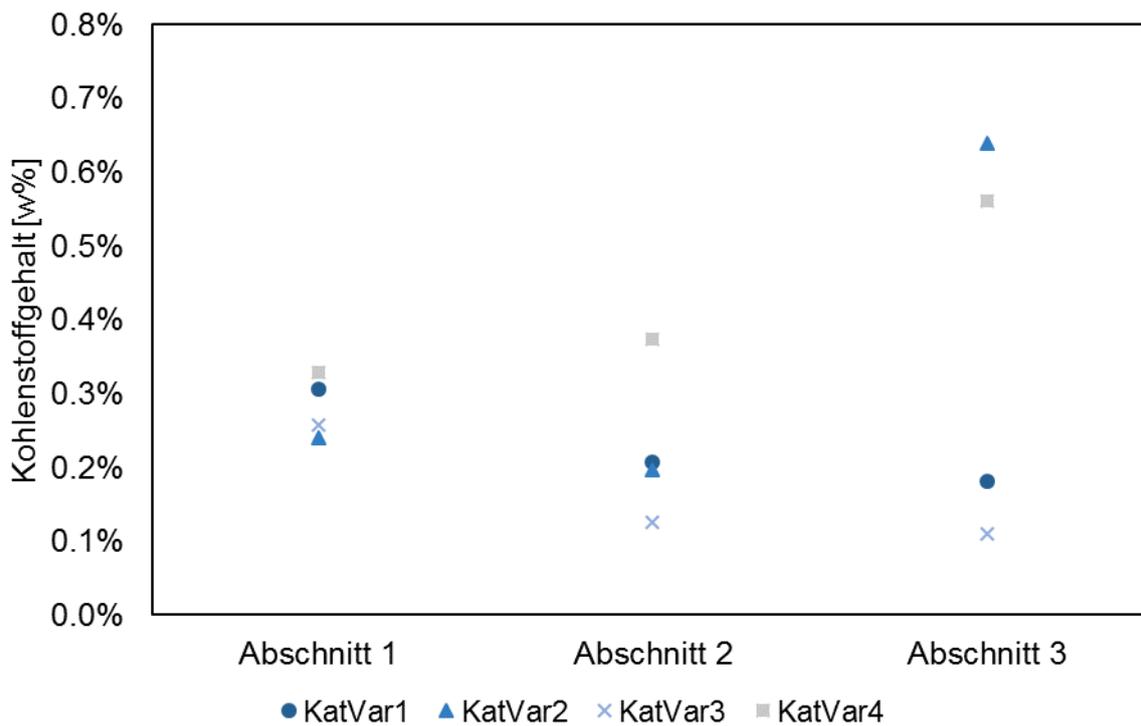


Abb. 7-6: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase, Elementaranalyse

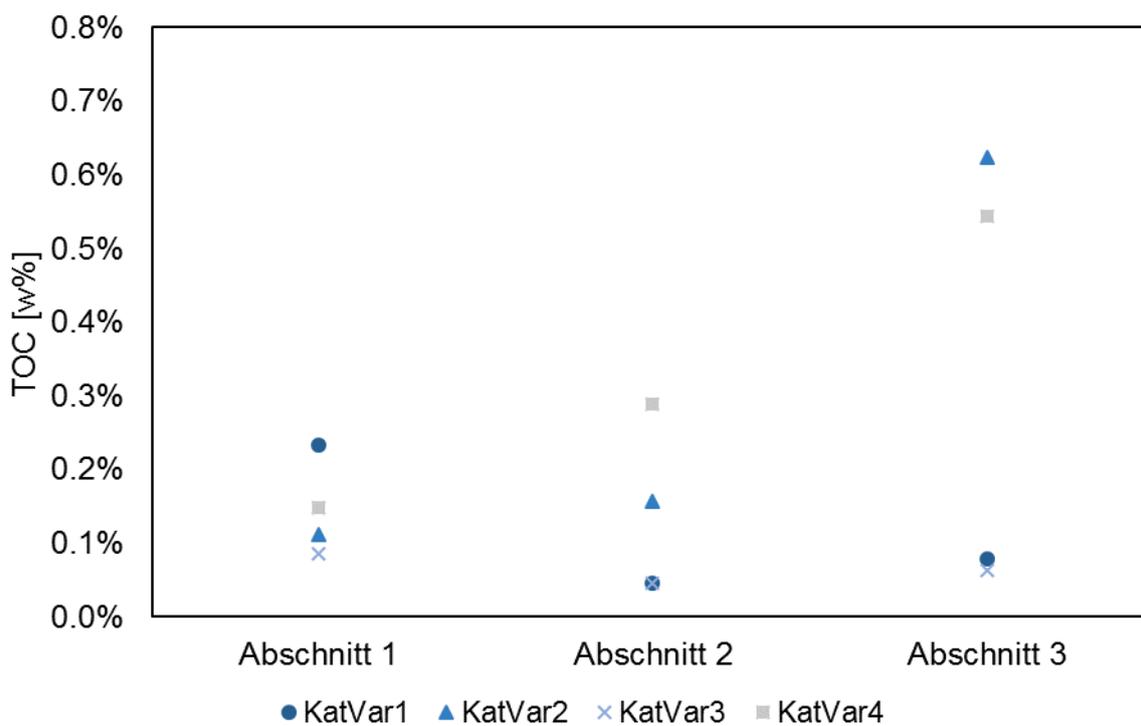


Abb. 7-7: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase, TOC-Messung

### 7.1.3 Sauerstoffgehalt der organischen Phase

Der Sauerstoffgehalt wird durch die Differenz auf 100 % aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (C, H, N) ermittelt. Aus Abb. 7-8 ist ersichtlich, dass beim Experiment KatVar4 ein signifikanter Restsauerstoffgehalt in der organischen Phase vorhanden ist. Die Hydrodeoxygenierung ist bei diesem Versuch also nicht vollständig abgeschlossen. Der Versuch KatVar2 zeigt einen geringen Restsauerstoffgehalt von 0,2 %.

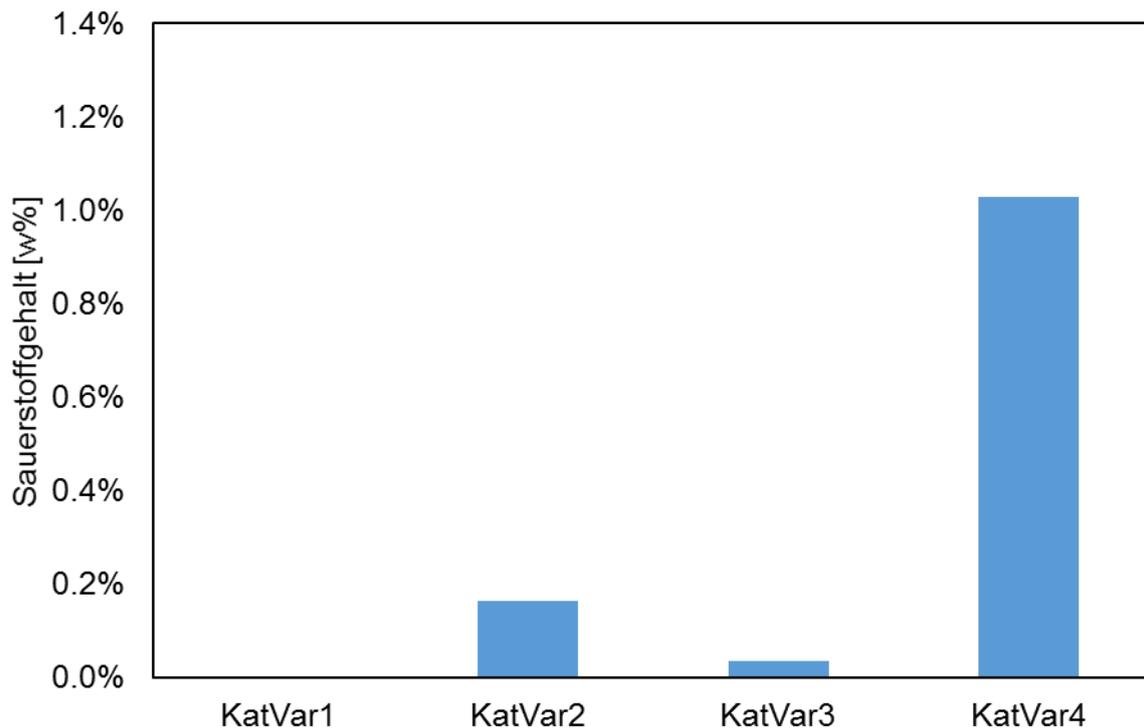


Abb. 7-8: Sauerstoffgehalt der organischen Phase, gemittelt über den ganzen Versuch

Abb. 7-9 zeigt den Sauerstoffgehalt in den einzelnen Versuchsabschnitten. Es ist ersichtlich, dass dieser beim Versuch KatVar4 mit fortschreitender Versuchsdauer signifikant zunimmt. Beim Experiment KatVar2 ist im letzten Versuchsabschnitt ebenfalls ein erhöhter Sauerstoffgehalt nachgewiesen worden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Katalysator bei diesen beiden Versuchen zunehmend an Aktivität verliert. Die Hydrodeoxygenierung des Pyrolyseöls kann folglich nicht innerhalb der gegebenen Verweilzeit abgeschlossen werden und es verbleiben sauerstoffhaltige Komponenten in der organischen Phase.

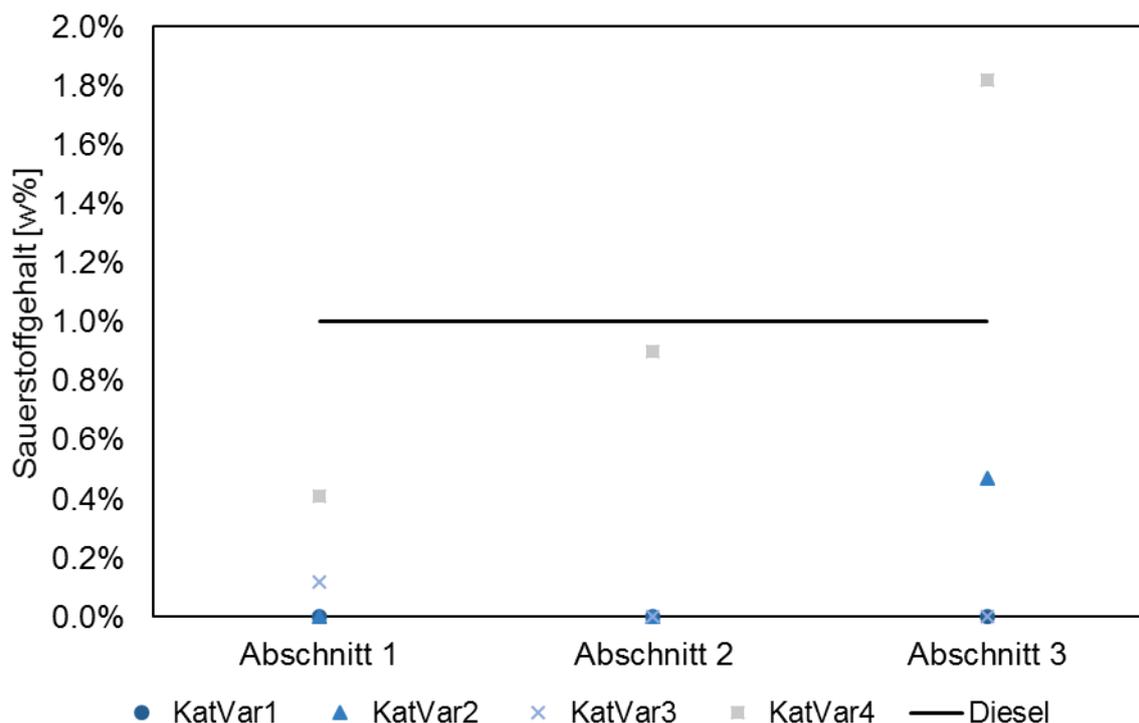


Abb. 7-9: Sauerstoffgehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer

Im letzten Abschnitt übersteigt der Restsauerstoffgehalt beim Experiment KatVar4 den Grenzwert für Dieselkraftstoff von 1,0 %.

## 7.2 Ausbeuten

Wie aus Abb. 7-10 ersichtlich ist wird beim Versuch KatVar2 die höchste Ausbeute an organischer Phase erzielt. Gleichzeitig wird bei diesem Versuch die geringste Menge Gas gebildet. Daraus kann geschlossen werden, dass unter Verwendung des Katalysators KAT2 weniger Cracking zu gasförmigen Komponenten auftritt. Folglich steigt im Vergleich zu den anderen Versuchen der Anteil an flüssigen Komponenten, während der Gasanteil abnimmt.

Abb. 7-11 zeigt, dass beim Versuch KatVar2 die Ausbeute an organischer Phase über die gesamte Versuchsdauer über jener der anderen Versuche liegt. Im Unterschied zum Restsauerstoffgehalt ist dies also kein Effekt einer abnehmenden Katalysatoraktivität.

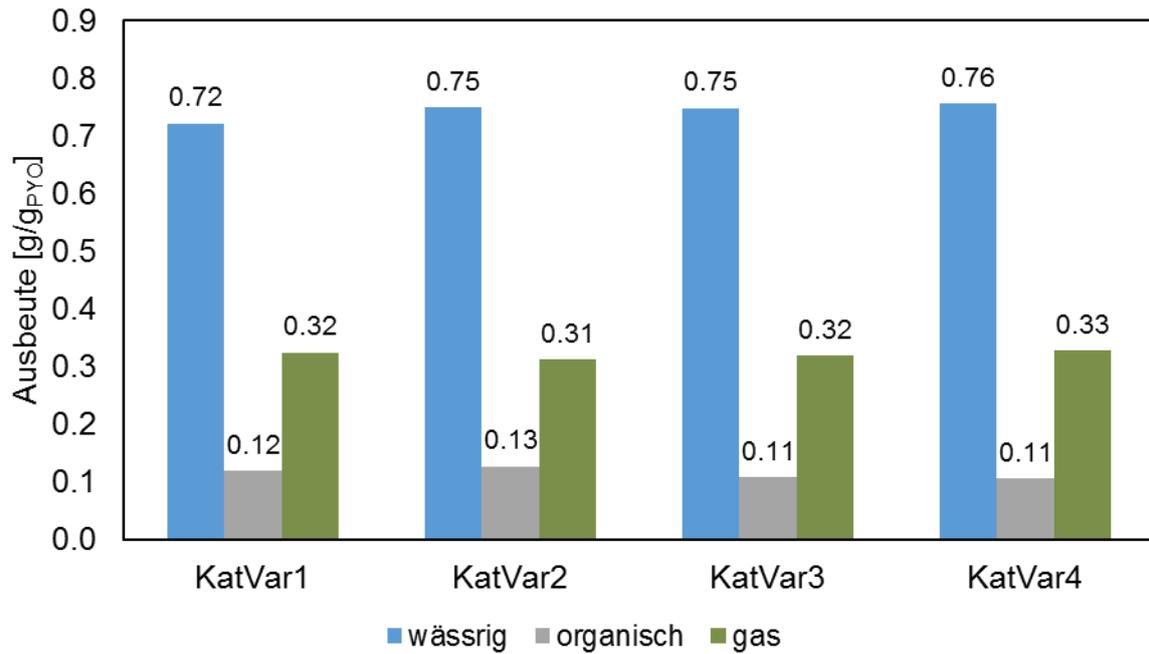


Abb. 7-10: Ausbeuten bezogen auf eingesetztes PYO

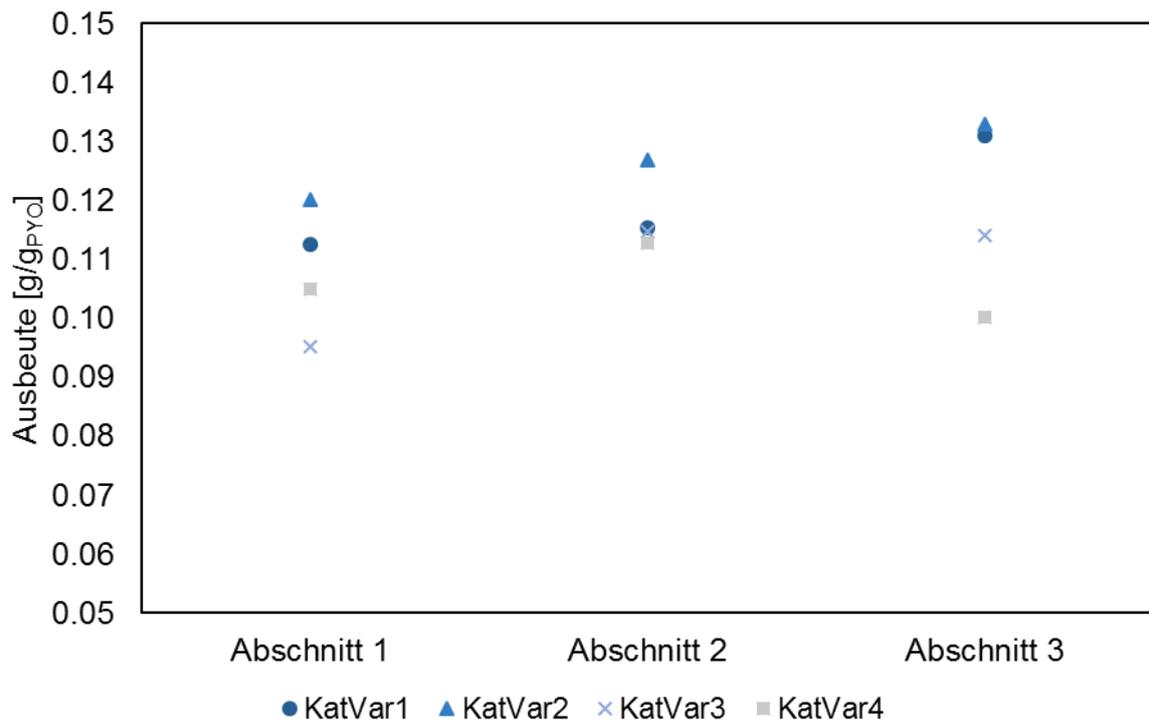


Abb. 7-11: Ausbeute der organischen Produktphase über die Versuchsdauer

### 7.3 Abgaszusammensetzung

In Abb. 7-12 ist der Anteil der beim Versuch gebildeten Komponenten im Abgasstrom dargestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.2 weist das Experiment KatVar2 den geringsten Anteil an gasförmigen Komponenten auf.

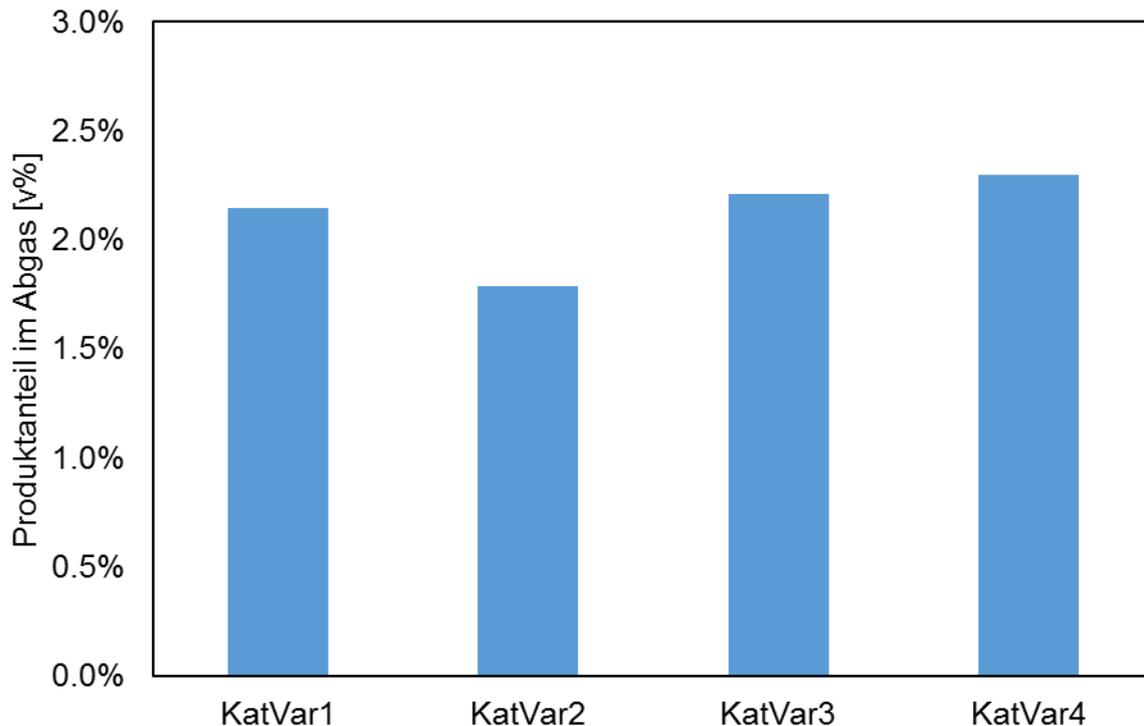


Abb. 7-12: Anteil beim Versuch gebildeter Komponenten im Abgas

Wie aus Abb. 7-13 hervorgeht ist der Verlauf des Anteils der gebildeten Komponenten im Abgas über die Versuchsdauer bei allen vier Experimenten annähernd konstant. Die Versuche KatVar1, KatVar3 und KatVar4 zeigen nahezu idente Ergebnisse.

Abb. 7-14 zeigt die Zusammensetzung der Gasphase am Ende des Versuchs. Es ist ersichtlich, dass bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 der Anteil an gebildetem  $\text{CO}_2$  im Vergleich zu den anderen Experimenten signifikant höher ist. Die bei diesen Versuchen eingesetzten Katalysatoren führen also zu einem vermehrten Auftreten von Decarboxylierungsreaktionen. In  $\text{CO}_2$  gebundener Kohlenstoff ist bereits vollständig oxidiert und kann nicht mehr in einfachen exothermen Verfahren zur Energieerzeugung genutzt werden. Ein hoher  $\text{CO}_2$ -Anteil im Abgas ist somit unerwünscht.

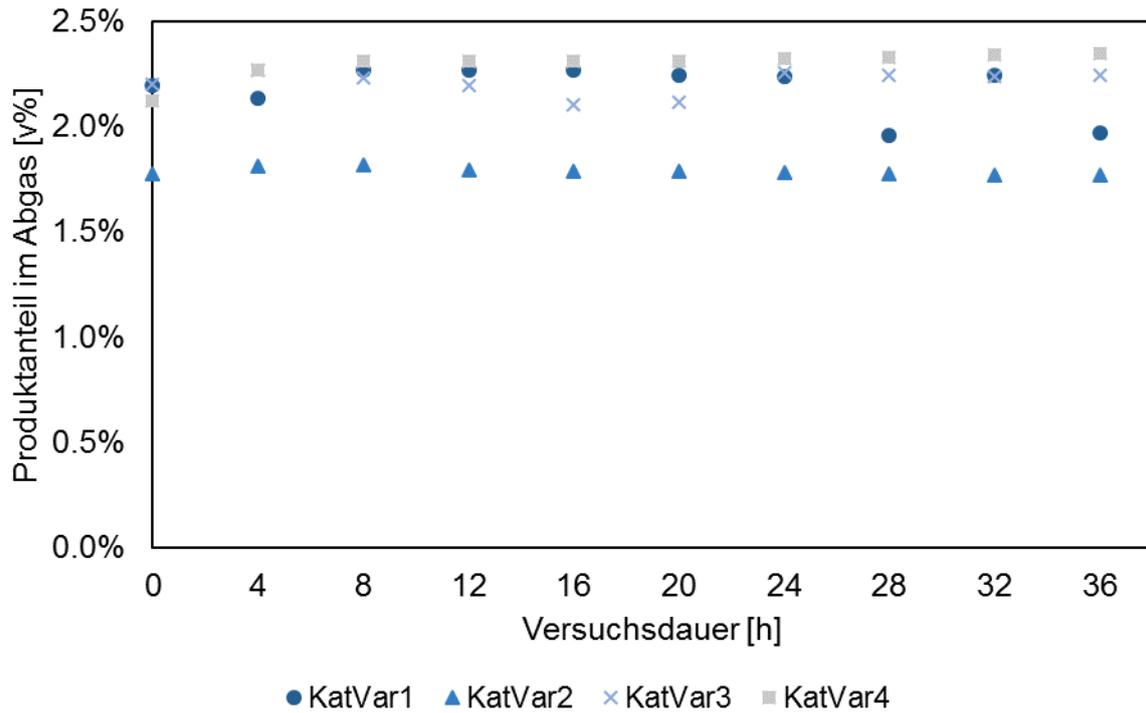


Abb. 7-13: Anteil beim Versuch gebildeter Komponenten im Abgas über die Versuchsdauer

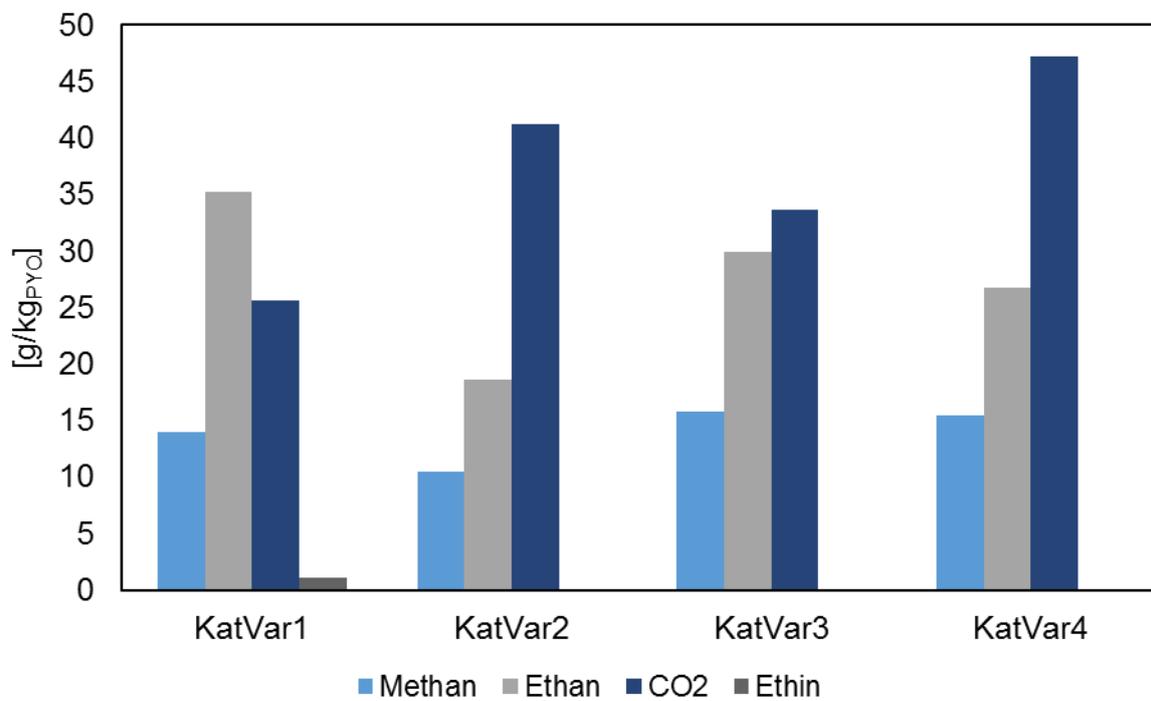


Abb. 7-14: Abgaszusammensetzung ohne H<sub>2</sub>

## 7.4 H/C-Verhältnis

Das H/C-Verhältnis nimmt bei sämtlichen Experimenten KatVar2 und KatVar4 mit fortschreitender Versuchsdauer ab. In Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen der vorangegangenen Kenngrößen deutet das auf eine Abnahme der Hydrieraktivität der entsprechenden Katalysatoren KAT2 und KAT4 hin. Beim Versuch KatVar1 ist ein nahezu konstanter Verlauf zu beobachten, beim Experiment KatVar3 nimmt das H/C-Verhältnis mit der Zeit in geringem Ausmaß ab. Die entsprechenden Trends sind in Abb. 7-15 dargestellt.

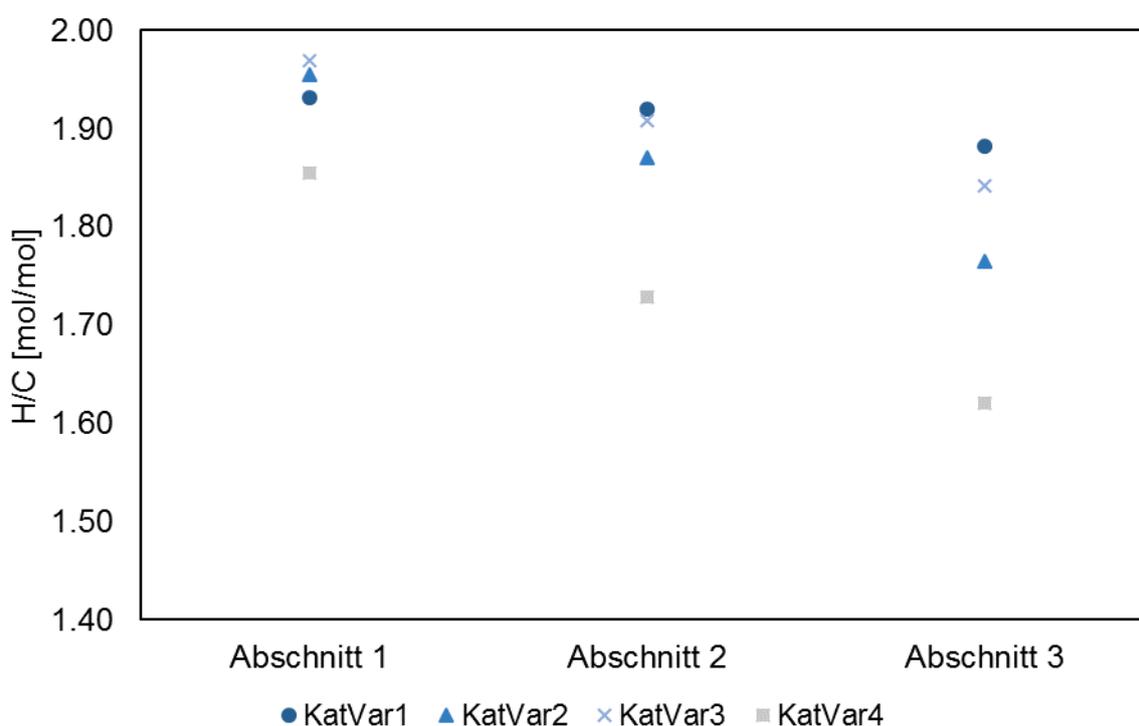


Abb. 7-15: H/C-Verhältnis in der organischen Phase über die Versuchsdauer

## 7.5 Kohlenstofftransfer

Wie aus Abb. 7-16 ersichtlich, werden zwischen 40 % und 50 % des im PYO enthaltenen Kohlenstoffs in die organische Phase transferiert. Analog zur Ausbeute an organischer Phase ist der Kohlenstofftransfer in diese beim Experiment KatVar2 am höchsten. In die Gasphase werden 15 % bis 20 % des Kohlenstoffs übertragen, wobei der Versuch KatVar2 aufgrund der niedrigen Gasproduktion wiederum den geringsten Anteil aufweist.

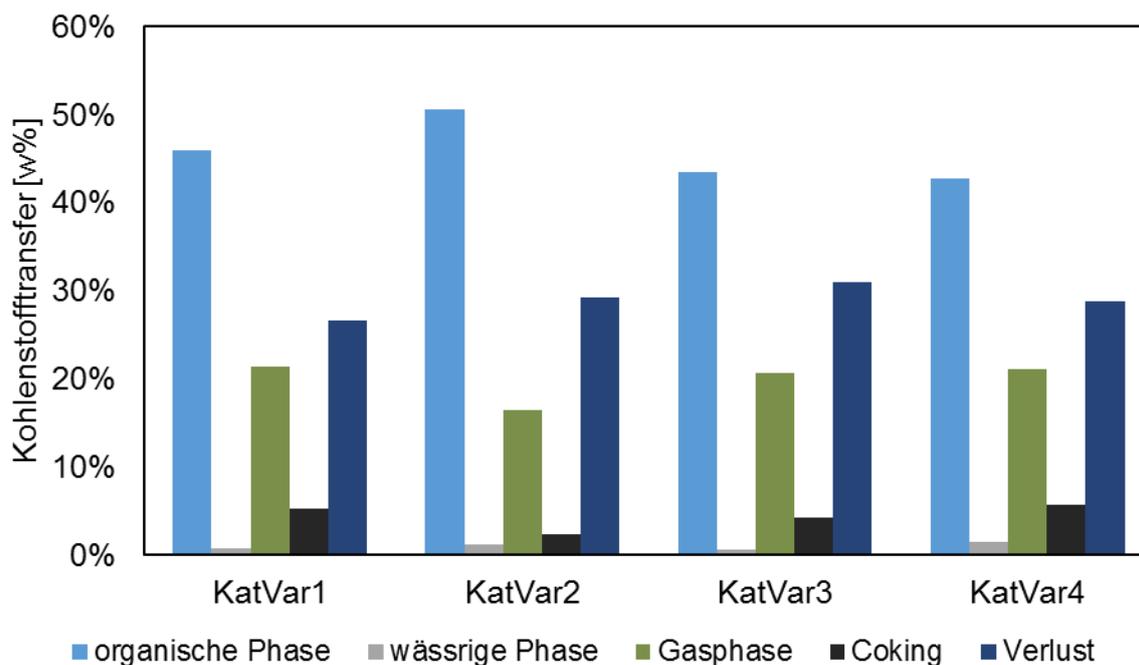


Abb. 7-16: Übersicht Kohlenstofftransfer

Der Massenbilanzfehler der Kohlenstoffbilanz liegt zwischen 27 % und 31 % und trägt somit den größten Teil zum Gesamtmassenbilanzfehler bei. Wie in Kapitel 7.1.1 bereits erläutert wurde, handelt es sich beim Verlust hauptsächlich um gasförmige Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von  $C_3$  und höher. Der Kohlenstoffgehalt in diesen Verbindungen beträgt über 80%, der hohe Kohlenstoffverlust ist somit mit dieser Annahme übereinstimmend.

Der Verlauf des Kohlenstofftransfers in die organische Phase hängt von der Ausbeute der organischen Fraktion sowie vom Kohlenstoffgehalt in selbiger ab. Wie aus Abb. 7-17 und Abb. 7-18 hervorgeht, ist der Kohlenstoffgehalt beim Experiment KatVar2 zu Versuchsbeginn am geringsten. Mit fortschreitender Versuchsdauer steigt dieser auf das Niveau der anderen Versuche an. Betrachtet man dazu den steigenden Sauerstoffgehalt (Kapitel 0) kann daraus geschlossen werden, dass die Hydrier- und Crackrate beim Versuch KatVar2 mit der Zeit abnimmt. Dadurch werden größere und ungesättigte Verbindungen gebildet, die einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweisen, als die korrespondierenden gesättigten oder gecrackten Moleküle. Damit können die ansteigende Ausbeute an gebildeter organischer Phase sowie der steigende Kohlenstoffgehalt erklärt werden. Die Vermutung wird zudem durch die analoge Abnahme des H/C-Verhältnisses unterstützt (siehe Kapitel 7.4).

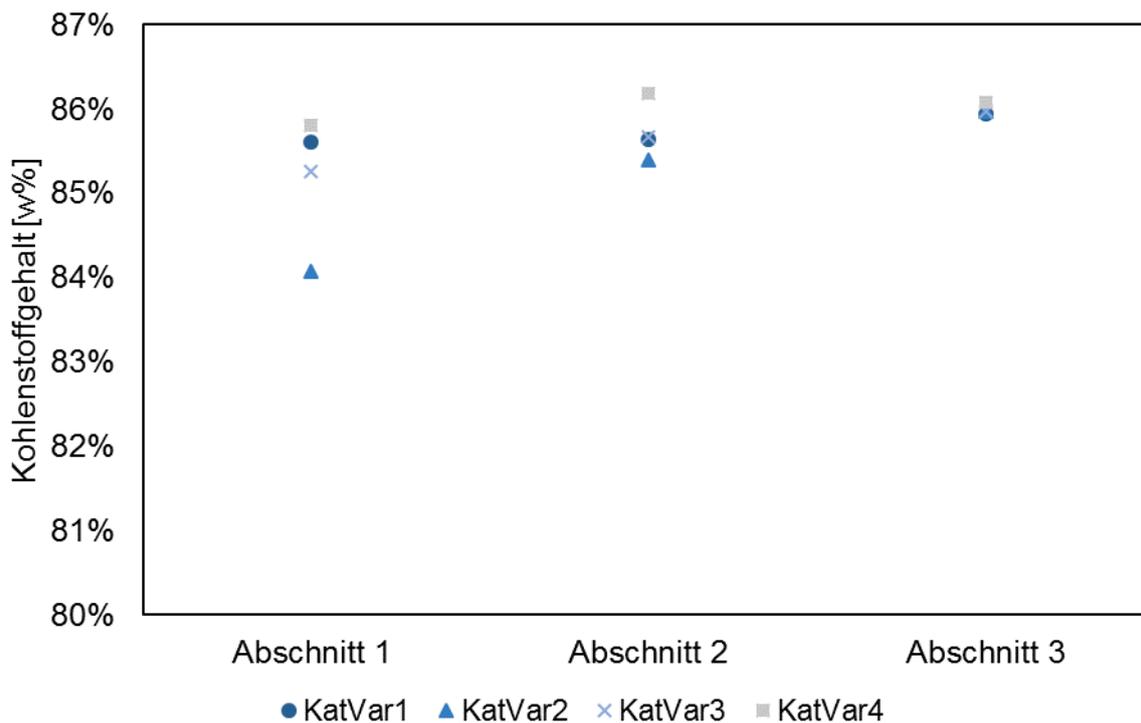


Abb. 7-17: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase

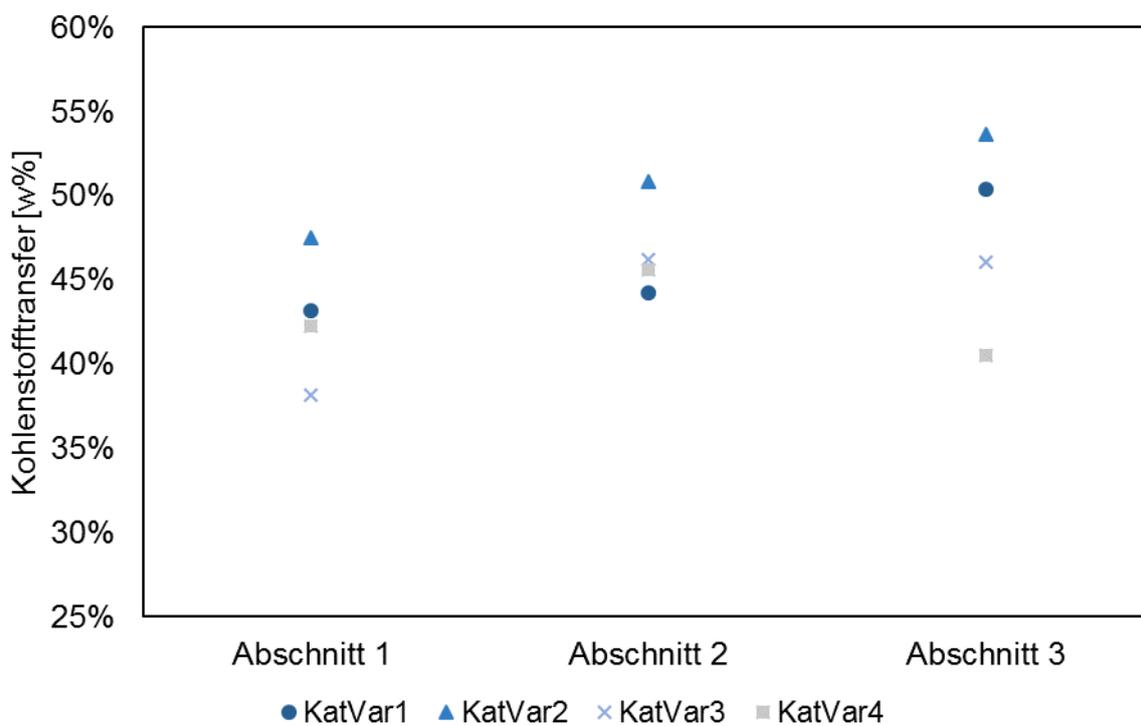


Abb. 7-18: Kohlenstofftransfer in die organische Phase über die Versuchsdauer

## 7.6 Decarboxylierungsrate

Wie anhand von Abb. 7-19 ersichtlich ist, steigt der CO<sub>2</sub>-Anteil im Vergleich zum gebildeten Ethan bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 mit fortschreitender Versuchsdauer stetig an. Daraus kann auf eine Abnahme der Aktivität des Katalysators bei diesen beiden Versuchen geschlossen werden. Bei den Experimenten KatVar1 und KatVar3 weist die Decarboxylierungsrate einen nahezu konstanten Verlauf auf, es kann also von stationärem Betrieb ausgegangen werden.

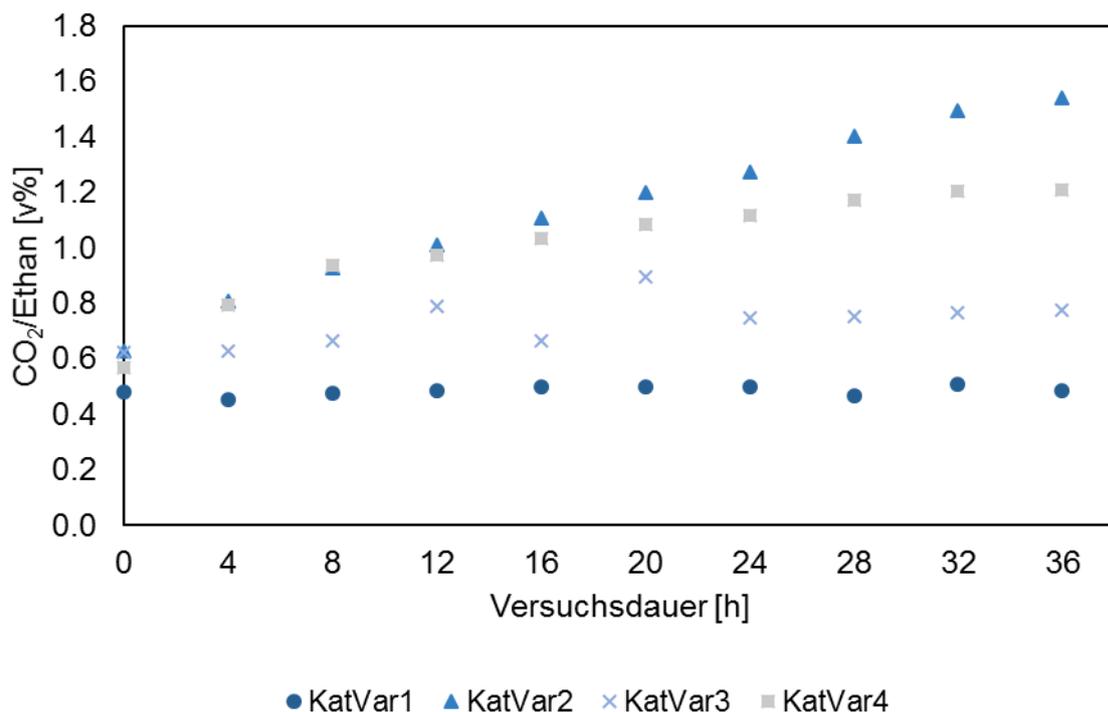


Abb. 7-19: Decarboxylierungsrate über die Versuchsdauer

## 7.7 Hydrierrate

Wie aus Abb. 7-20 hervorgeht ist der tatsächliche Wasserstoffbedarf beim Experiment KatVar2 am geringsten. Den höchsten Verbrauch weist der Versuch KatVar1 auf.

Der hohe Verbrauch ist eine Folge der Crackrate bei diesem Experiment. Wie anhand des H/C-Verhältnisses und der Produktgaszusammensetzung gezeigt wurde, ist der Anteil an vollständig hydrierten Kohlenwasserstoffen bei diesem Versuch am höchsten. Folglich wird von den Reaktionsprodukten die höchste Menge an Wasserstoff aufgenommen.

Analog dazu ist der niedrige H<sub>2</sub>-Verbrauch beim Experiment KatVar2 zu erklären. Die Crackrate ist, wie aus dem niedrigen Anteil gebildeter gasförmiger Produkte geschlossen werden kann, geringer als bei den übrigen Versuchen. Folglich ist auch der Bedarf an Wasserstoff zur Absättigung der gecrackten Verbindungen geringer.

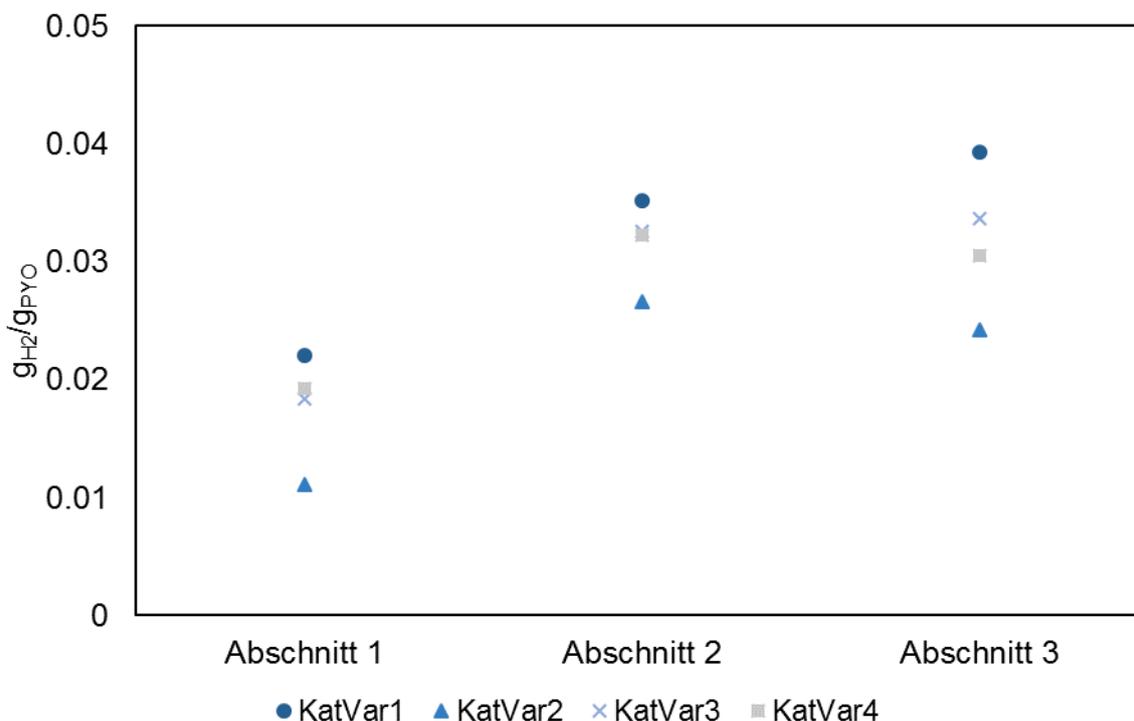


Abb. 7-20: Hydrierrate, berechnet aus der H<sub>2</sub> – Bilanz

Die Hydrierrate wurde aus der Massenbilanz des reinen Wasserstoffstroms berechnet (Methode 1), Details zur Berechnung können Kapitel 6.7 entnommen werden.

## 7.8 Säurezahl

Es konnte in keiner der untersuchten flüssigen Fraktionen ein Restsäuregehalt festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass sämtliche organische Säuren, die im PYO enthalten sind, durch die HDO abgebaut werden.

## 7.9 Wasserwert

Der Wassergehalt in den flüssigen Fraktionen wird gemäß den Beschreibungen in Kapitel 4.5 bestimmt.

### 7.9.1 Organische Phase

Der Wassergehalt der organischen Phase verhält sich analog zum Restsauerstoffgehalt.

Bei den Experimenten KatVar2 und KatVar4 nimmt dieser im letzten Abschnitt stark zu, beim Versuch KatVar4 liegt der Wasserwert in allen Versuchsabschnitten über dem Referenzwert von Diesel. Es kann gezeigt werden, dass die Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Komponenten bei diesen beiden Versuchen die Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase erhöhen.

Der Wassergehalt bei den Experimenten KatVar1 und KatVar3 liegt unterhalb des Diesel-Referenzwertes und bleibt über die gesamte Versuchsdauer nahezu konstant. Die Verläufe können Abb. 7-21 entnommen werden.

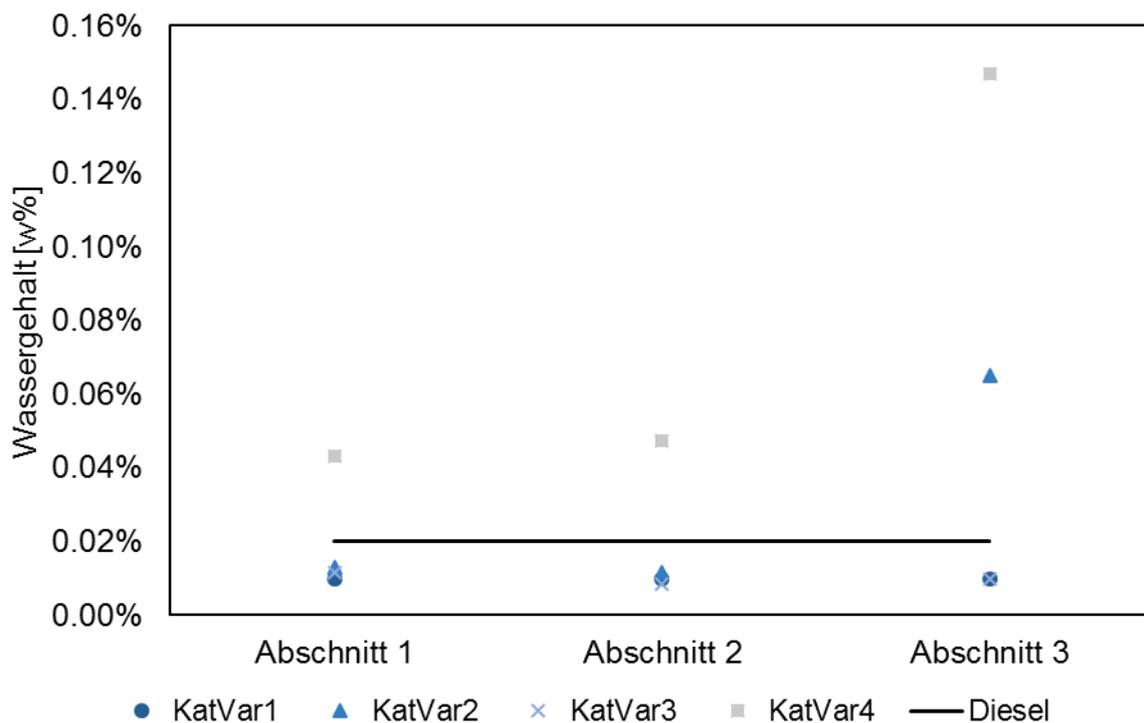


Abb. 7-21: Wassergehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer

### 7.9.2 Wässrige Phase

Analog zum Kohlenstoffgehalt in der wässrigen Phase sinkt der Wasserwert mit zunehmendem Anteil sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 7.1.2 ist der Wasserwert beim Experiment KatVar2 aufgrund des höheren Kohlenstoffgehalts am niedrigsten. Wie aus Abb. 7-22 ersichtlich ist, weist der Versuch KatVar1 wiederum den stabilsten Verlauf auf.

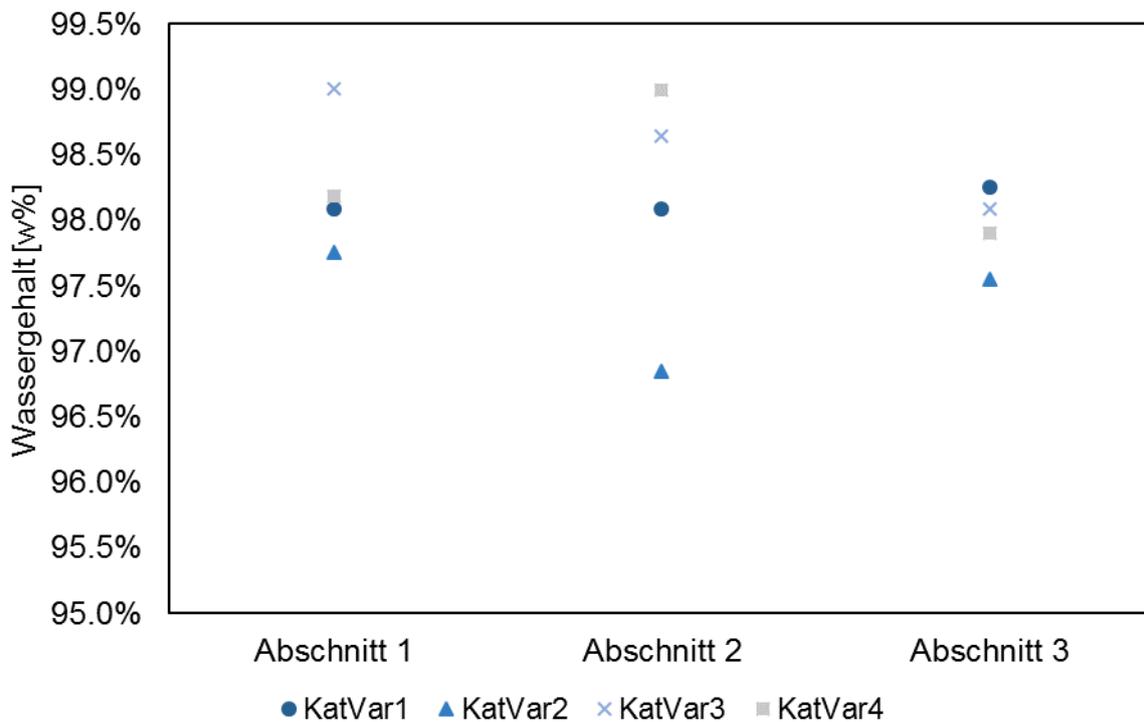


Abb. 7-22: Wassergehalt der wässrigen Phase über die Versuchsdauer

## 7.10 Heizwert

Wie aus Abb. 7-23 hervorgeht ist der Heizwert bei den Experimenten KatVar1 und KatVar3 am höchsten, wohingegen der Energieinhalt bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 mit fortschreitender Versuchsdauer stark abnimmt. Der Heizwert wird mit der Formel von Boie errechnet (Kapitel 6.9, Gleichung 6-18), die Verläufe resultieren somit direkt aus den entsprechenden Ergebnissen des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wassergehalts der Proben.

Zusätzlich ist aus Abb. 7-23 ersichtlich, dass der Heizwert bei den Experimenten KatVar1 und KatVar3 über jenem von Diesel und Benzin liegt. Es ist also gelungen, einen Energieträger mit höherer Energiedichte als die am weitesten verbreiteten konventionellen Treibstoffe zu erzeugen.

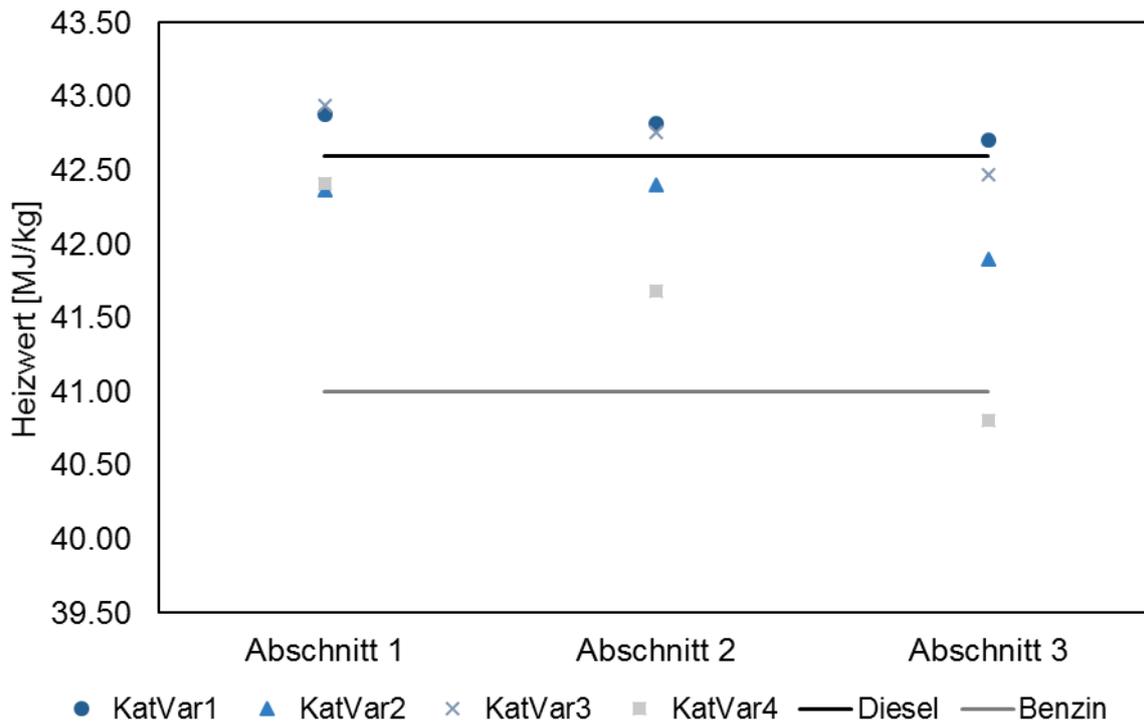


Abb. 7-23: Heizwert der organischen Phase über die Versuchsdauer

## 7.11 Dichte und Viskosität

Die Dichte und die Viskosität der organischen Phase sind in Abb. 7-24 und Abb. 7-25 gezeigt. Auffällig ist hierbei, dass sich der Verlauf genau gegenläufig zum H/C-Verhältnis verhält. Die Dichte und die Viskosität der organischen Phase nehmen mit abnehmenden H/C-Verhältnis also zu.

Beide Größen spiegeln die Ergebnisse der bisherigen Kenngrößen wider. Die Versuche KatVar2 und KatVar4 weisen einen instabilen Verlauf auf, wobei die Dichte für das Experiment KatVar4 die Normgrenze für Diesel (EN 590) überschreitet. Die stabilsten Produkteigenschaften zeigt der Versuch KatVar1.

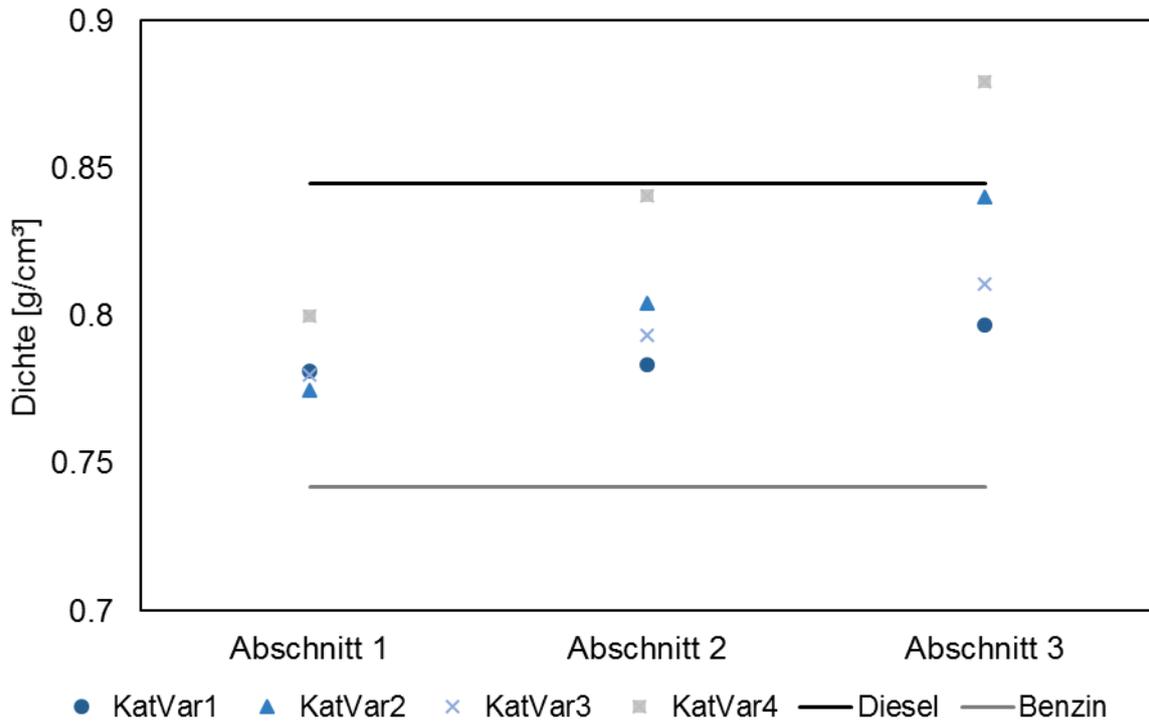


Abb. 7-24: Dichte der organischen Phase über die Versuchsdauer

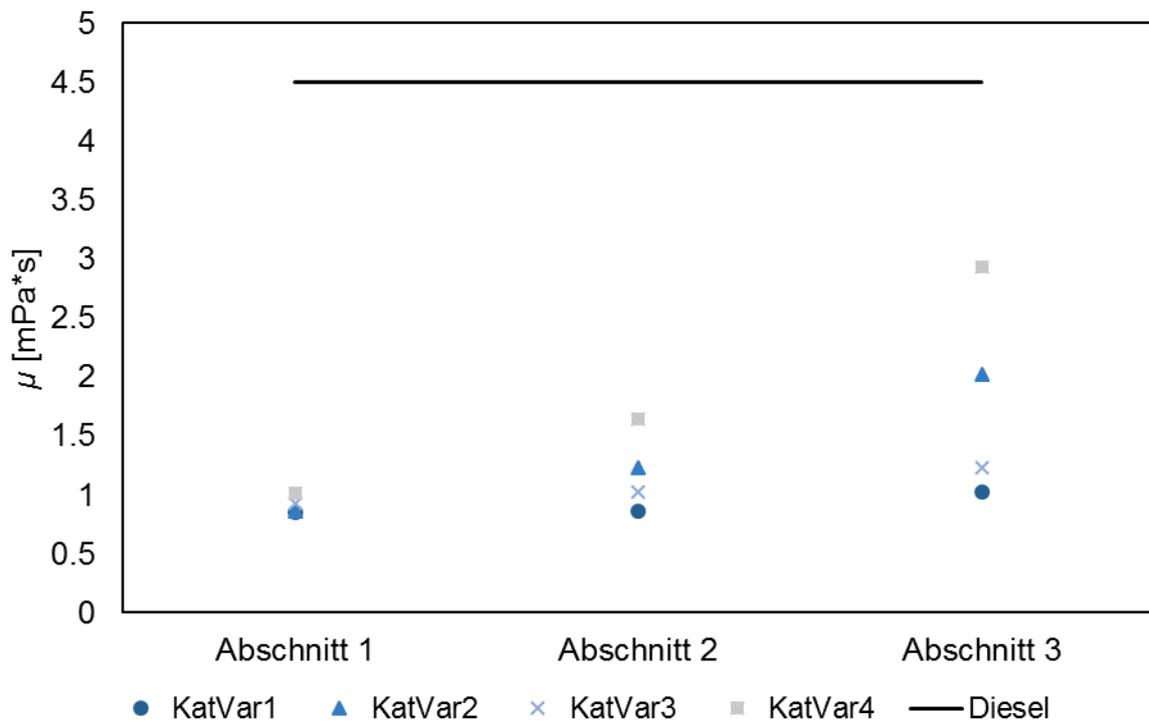


Abb. 7-25: Dynamische Viskosität der organischen Phase über die Versuchsdauer

## 7.12 SimDis

Die Siedeverläufe liegen bei allen Experimenten im Wesentlichen zwischen jenen von Diesel und Benzin. Abweichungen bestehen im niedersiedenden Bereich zwischen 50 °C und 150 °C, dort weisen im Vergleich zu Benzin alle Proben höhere Anteile an leicht siedenden Komponenten auf. Durch Crack-Reaktionen bilden sich höhere Mengen niedermolekularer Substanzen mit einem Siedepunkt von unter 150 °C. Dabei handelt es sich vor allem um vollständig hydrierte Ligninbruchstücke, Kohlenhydrat-Abbauprodukte sowie gecrackte Komponenten. Bei den im Reaktor vorherrschenden Bedingungen (121 bar H<sub>2</sub>-Druck, 400°C) werden die im PYO vorhandenen Komponenten hydriert, isomerisiert und gecrackt. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, und C<sub>7</sub> - Isomere im gebildeten Gemisch vorhanden sind. Diese Verbindungen weisen Siedepunkte von unter 150 °C auf, dies erklärt somit den hohen Anteil an niedersiedenden Komponenten im Vergleich zu Benzin. Diese Vermutungen werden von der GC-MS-Analyse der organischen Fraktion unterstützt, die konkreten Ergebnisse werden in Kapitel 7.13 erläutert.

Die Siedeverläufe der Proben sind in Abb. 7-26 dargestellt.

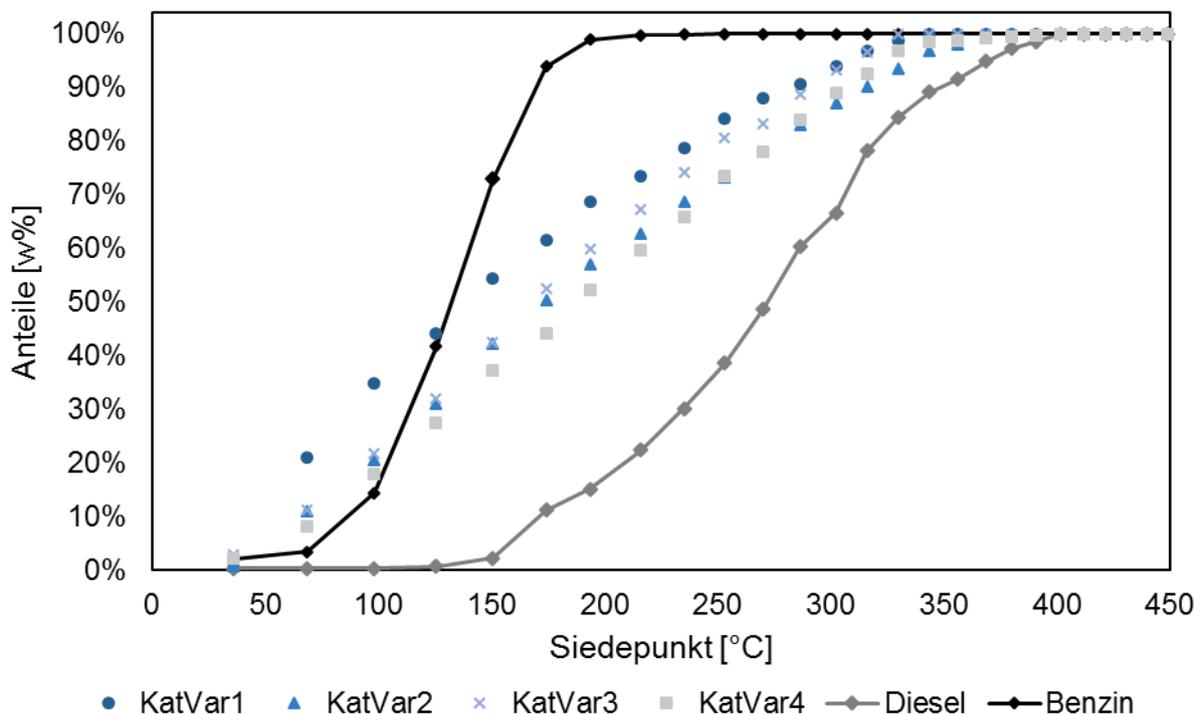


Abb. 7-26: Siedeverläufe der Proben aus dem 2. Versuchsabschnitt

Abb. 7-26 zeigt zudem, dass beim Experiment KatVar1 der höchste Anteil leichtsiedender Komponenten nachweisbar ist. Die Crackrate bei diesem Versuch muss folglich höher als bei den anderen Experimenten sein, diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der anderen Kenngrößen gut überein.

### 7.13 GC-MS

Die Zusammensetzung der organischen Fraktion wird mit dem GC-MS untersucht und die nachgewiesenen Komponenten qualitativ und quantitativ bewertet.

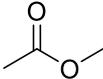
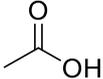
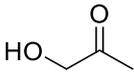
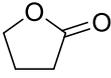
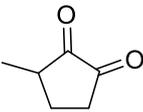
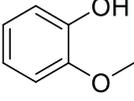
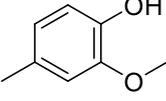
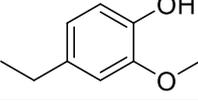
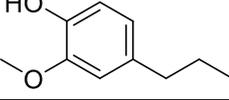
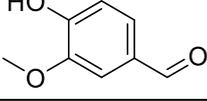
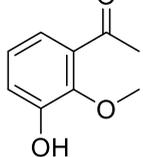
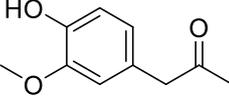
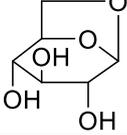
#### 7.13.1 Zusammensetzung PYO

Da bei der GC-MS Analyse die Struktur der einzelnen gebildeten Komponenten in der organischen Phase aufgeklärt wird, ist es sinnvoll, zuerst die wichtigsten Ausgangsstoffe aufzulisten. Sämtliche Verbindungen, die in den bei der HDO gebildeten Fraktionen vorkommen, müssen Produkte der mit dem Flüssigphasenpyrolyseöl in das System eingebrachten Stoffe sein. Im PYO ist eine Vielzahl von Komponenten vorhanden, im Folgenden werden die Hauptkomponenten kurz zusammengefasst.

Es handelt es dabei sich neben einem hohen Anteil von Essigsäure und Hydroxyaceton hauptsächlich um gesättigte und ungesättigte sauerstoffhaltige Cyclopentan- und Furan-Derivate. Zudem beinhaltet es weitere Lignin- und Hemi-/Cellulose-Abbauprodukte wie Levoglucosan und diverse Guajakol-Derivate. Die wichtigsten Komponenten sowie ihre chemische Struktur und durch GC-MS Analyse erhaltenen semi-quantitativen Anteile im PYO laut Schwaiger [71] sind in Tab. 7-3 aufgelistet.

Die Lignin-Abbauprodukte sind dabei leicht an ihrer Substituierung in *para*-Position zur Hydroxygruppe des Guajakol-Grundgerüsts zu erkennen. Guajakol-Derivate sind Abbauprodukte des Lignin-Bausteins Coniferylalkohol [15] und entstehen dementsprechend hauptsächlich bei der Pyrolyse von Nadelhölzern [13]. Als Hauptprodukt des Cellulose- und Hemicelluloseabbaus enthält das PYO zudem einen relativ hohen Anteil an Levoglucosan (dritthäufigste Verbindung gemäß der GC-MS Analyse). Die enthaltenen Furfural- und Cyclopentenon-Derivate sind ebenfalls Abbauprodukte, die bei der Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulose entstehen [16].

Tab. 7-3: Hauptkomponenten im eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöl

Komponente	Struktur	Anteil [Area%]
Methylacetat		3,0
Essigsäure		25,9
Hydroxyaceton		21,1
γ-Butyrolacton		1,3
Corylon		7,5
Guajakol		2,4
4-Methylguaiacol		3,8
4-Ethylguaiacol		2,2
4-Propylguaiacol		1,6
Vanillin		2,4
1-(3-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-ethanon		1,6
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan-2-on		3,3
Levoglucosan		13,7

### 7.13.2 Quantitative Bewertung

Sämtliche Proben der organischen Phase der 4 durchgeführten Experimente wurden auf ihren Gehalt an den in Kapitel 4.6.1 definierten Komponenten untersucht.

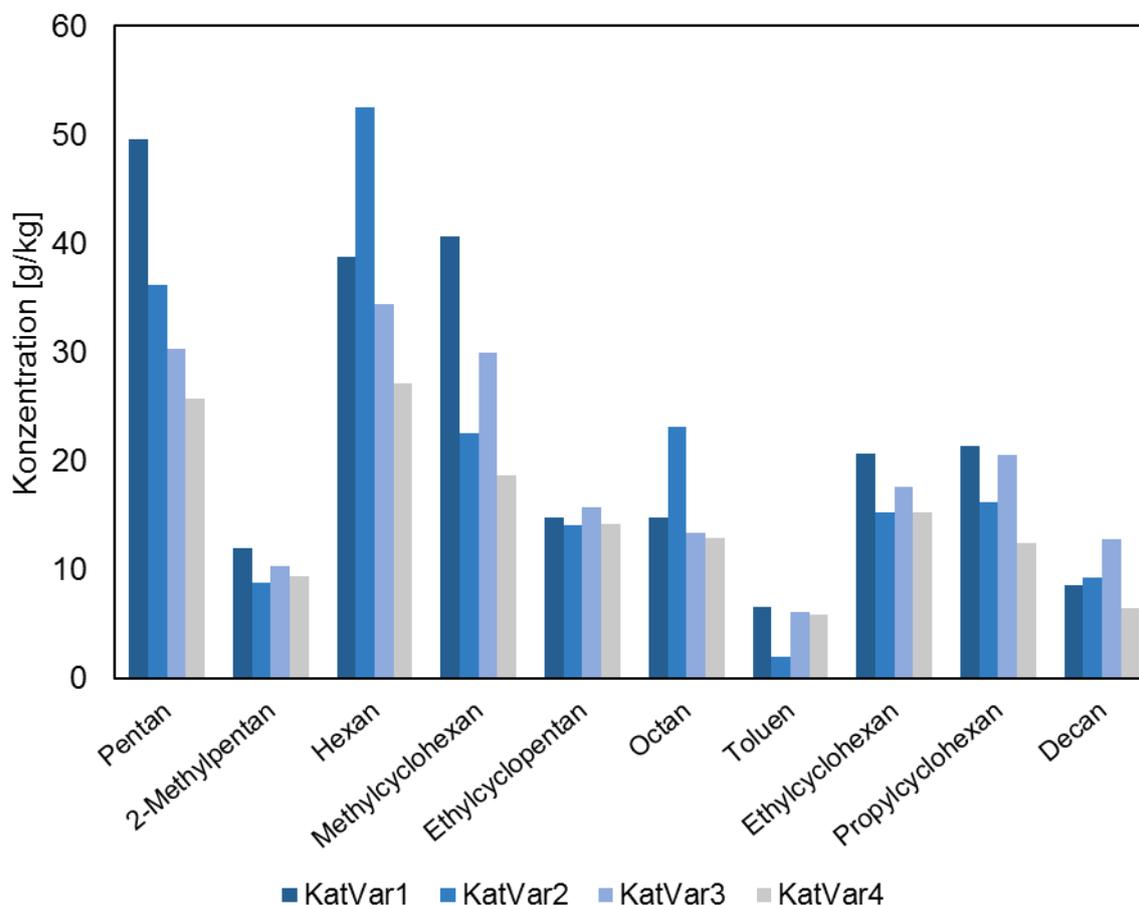


Abb. 7-27: Konzentrationen der kalibrierten Komponenten nach dem 2. Versuchsabschnitt (12-24 Stunden Versuchszeit)

Die entsprechenden Verbindungen nach dem 2. Versuchsabschnitt sind in Abb. 7-27 dargestellt und nach ihrer Retentionszeit auf der GC-Säule gereiht. Die häufigsten Verbindungen sind mit 20 g/kg bis 40 g/kg Pentan, Hexan und Methylcyclohexan. Auffällig ist, dass die Konzentrationen der meisten untersuchten Moleküle bei den Versuchen KatVar1 und KatVar3 höher sind als jene bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4. Betrachtet man die Konzentrationen im 3. Versuchsabschnitt, so ist dieser Unterschied noch deutlicher sichtbar, wie Abb. 7-28 entnommen werden kann.

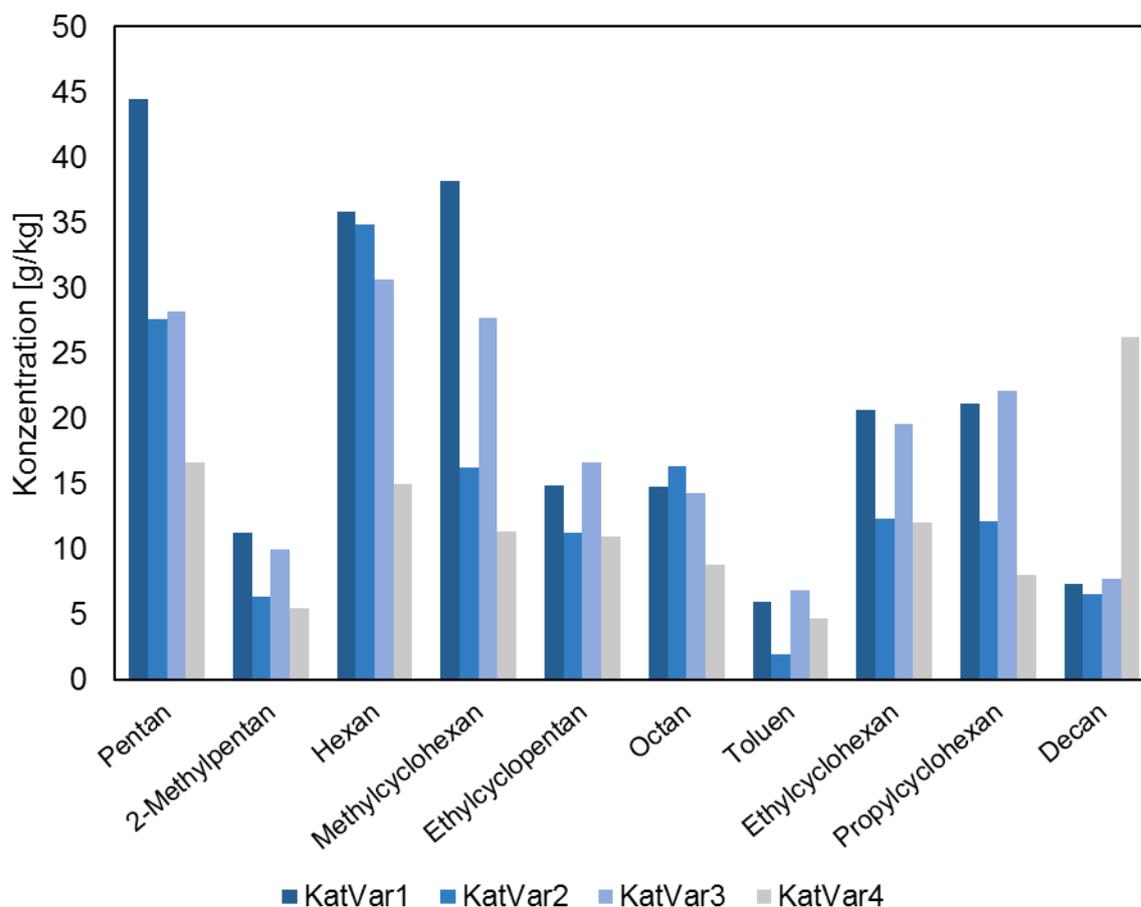


Abb. 7-28: Konzentrationen der kalibrierten Komponenten nach dem 3. Versuchsabschnitt (12-24 Stunden Versuchszeit)

Wie bereits aus zuvor beschriebenen Daten bekannt ist, zeigen die Stoffeigenschaften und Kenngrößen bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 zum Teil stark instationäres Verhalten. Die Ergebnisse liegen qualitativ unter jenen der Experimente KatVar1 und KatVar4. In Abb. 7-29 und Abb. 7-30 wird der Konzentrationsverlauf der quantitativ bestimmten Komponenten bei diesen beiden Versuchen über die 3 Abschnitte dargestellt. Abb. 7-31 und Abb. 7-32 zeigen dazu als Vergleich die Daten der Versuche KatVar1 und KatVar3.

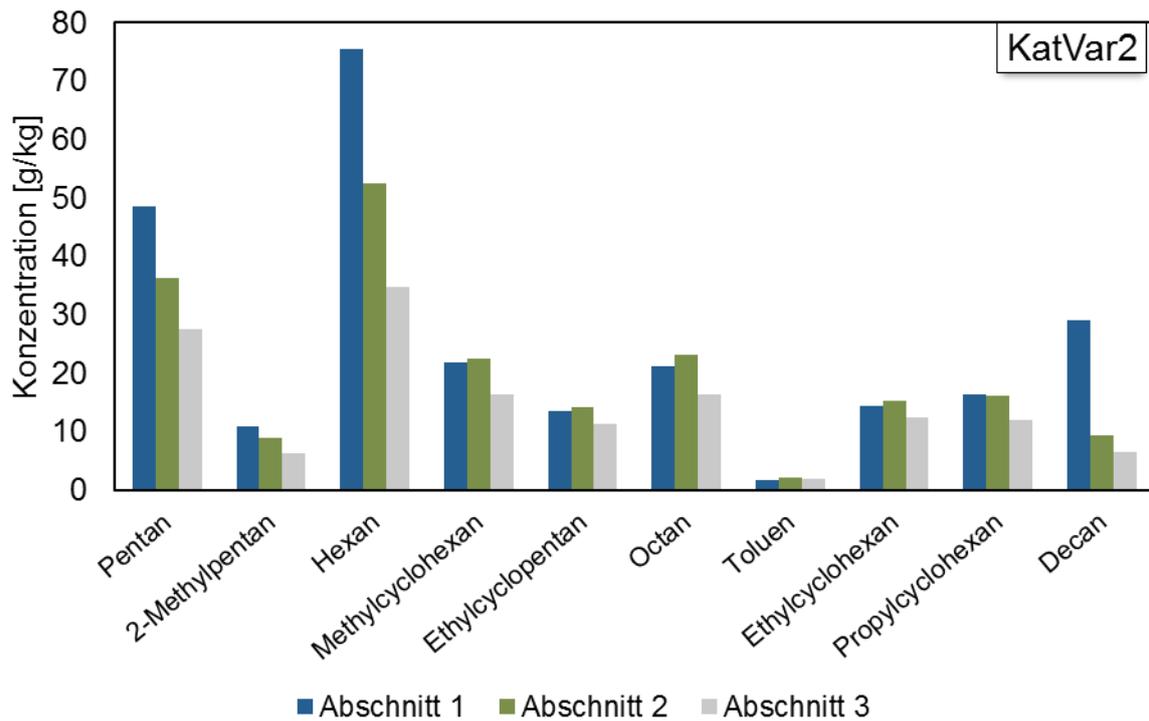


Abb. 7-29: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar2

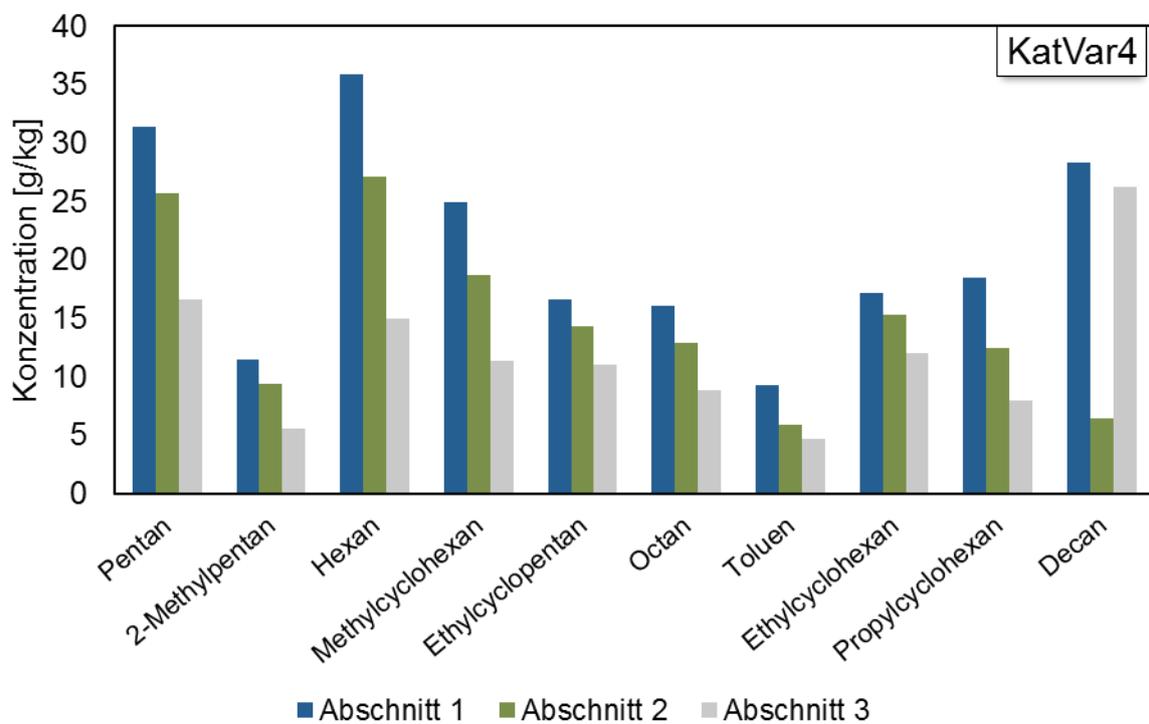


Abb. 7-30: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar4

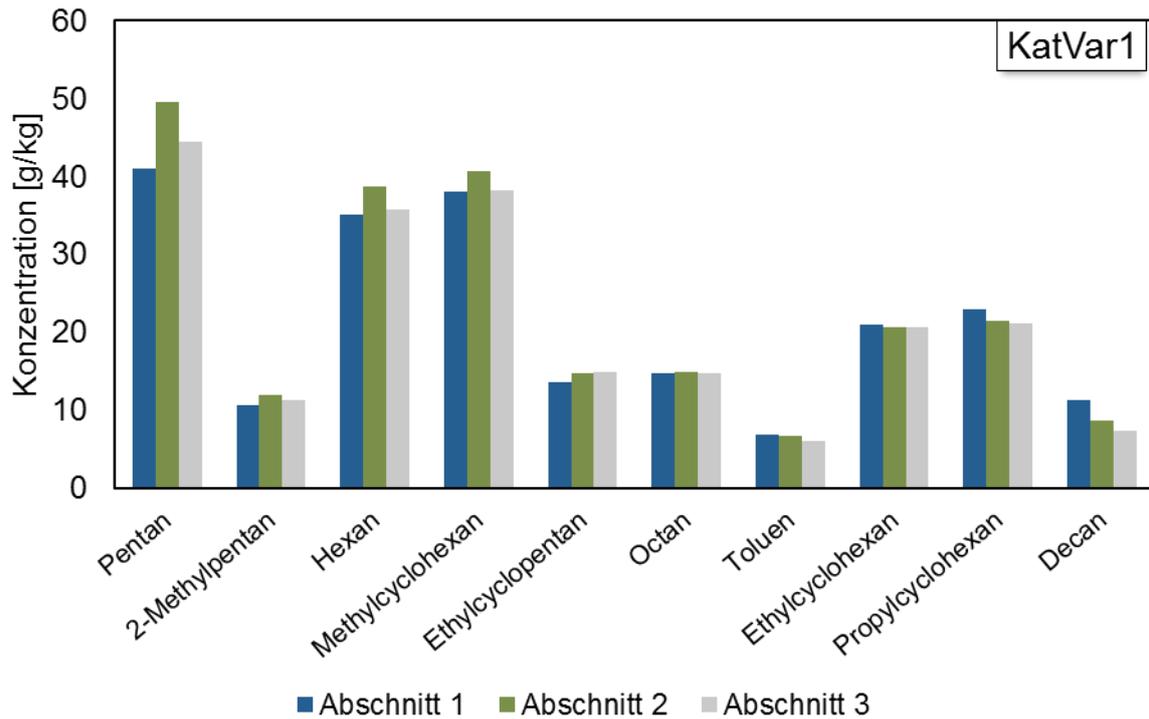


Abb. 7-31: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar1

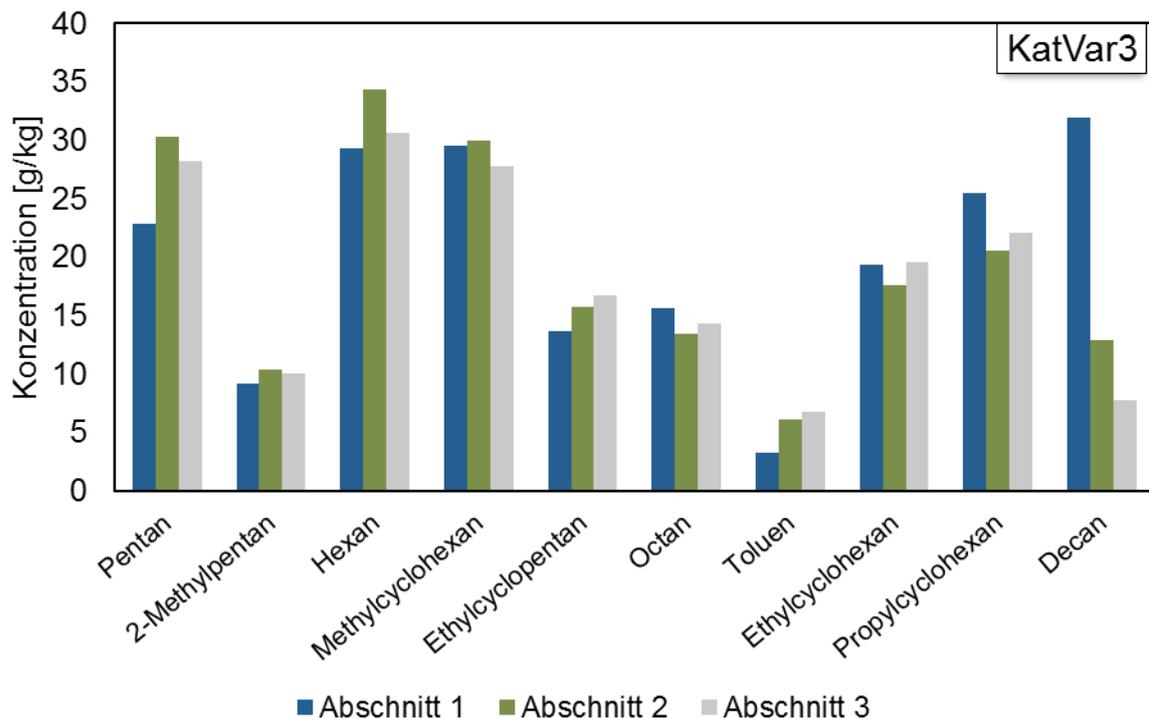


Abb. 7-32: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar3

Aus den Grafiken ist ersichtlich, dass bei den Experimenten KatVar2 und KatVar4 die Konzentrationen sämtlicher Komponenten mit fortschreitender Versuchszeit abnehmen, wohingegen diese bei KatVar1 und KatVar3 nahezu konstant bleiben. Die

stark schwankenden Dekonzentrationen entstehen durch Reste des Sulfidierungsmittels in den Rohrleitungen sowie am Katalysator, die durch das durchströmende PYO mit der Zeit ausgewaschen werden.

Durch die sinkende Hydrieraktivität bei den Versuchen KatVar2 und KatVar4 nimmt der Anteil der vollständig hydrierten Komponenten zugunsten einer breiteren Verteilung aus teilweise ungesättigten und zum Teil auch sauerstoffhaltigen Molekülen ab. Zur Veranschaulichung ist in Tab. 7-4 dazu die Summe der 10 quantitativ bestimmten Komponenten im 3. Versuchsabschnitt der jeweiligen Experimente aufgelistet.

Tab. 7-4: Gesamtkonzentration der nachgewiesenen Komponenten

<b>Experiment</b>	<b>Gesamtkonzentration [g/kg]</b>
KatVar1	214,5
KatVar2	145,8
KatVar3	266,8
KatVar4	159,8

Bei den Versuchen KatVar1 und KatVar3 beträgt der Massenanteil der kalibrierten Komponenten 21,5 % bzw. 26,7 % des Gesamtgewichts, wohingegen dieser bei KatVar2 und KatVar4 nur 14,6 % bzw. 16,0 % der Gesamtmasse ausmacht. Bei diesen beiden Versuchen sind die gebildeten Komponenten folglich über ein breiteres Spektrum verteilt, was qualitativ durch den Nachweis eines höheren Anteils an ungesättigten Verbindungen in den GC-MS Spektren verifiziert werden konnte.

### 7.13.3 Qualitative Bewertung

Vergleicht man die aufgenommenen GC-Spektren des eingesetzten PYO und der bei der HDO gebildeten organischen Fraktion ist eine Verbreiterung des Spektrums sichtbar. Im PYO sind bereits zahlreiche Komponenten vorhanden, sodass wegen der Überlagerung der Peaks nicht alle einwandfrei zugeordnet werden können. Den flächenbezogenen Hauptanteil stellen jedoch wenige, scharf abgetrennte große Peaks, wie aus Abb. 7-33 ersichtlich ist.

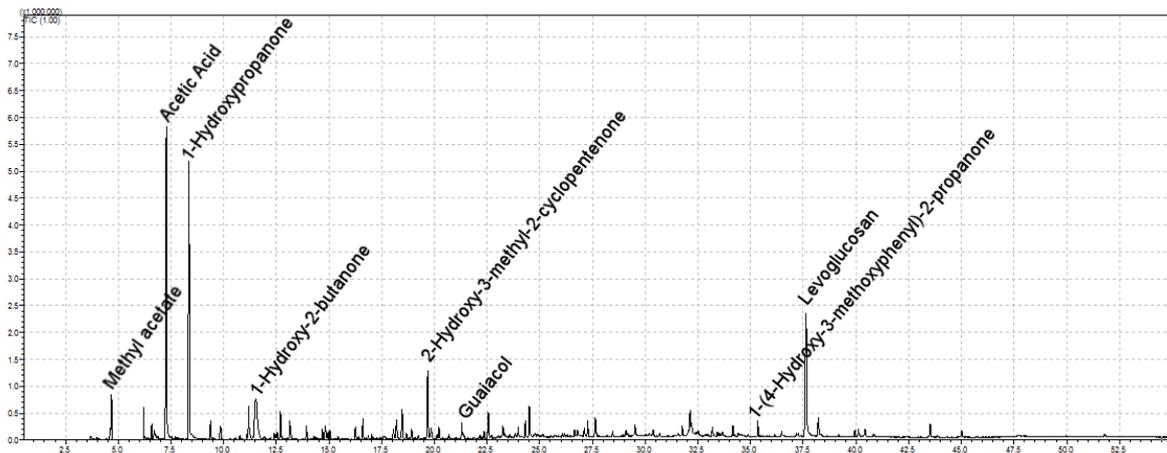


Abb. 7-33: GC-MS Spektrum des eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöls

Im Vergleich dazu zeigt Abb. 7-34 beispielhaft das Spektrum der organischen Phase im 3. Abschnitt des Experiments KatVar1. Auffällig ist hierbei, dass sich die Anzahl der Peaks und somit der enthaltenen Komponenten stark erhöht hat. Zudem sind die Intensitäten der einzelnen Peaks zueinander viel ähnlicher, als dies im PYO-Spektrum der Fall ist. Abb. 7-35 zeigt eine direkte Überlagerung der beiden Spektren.

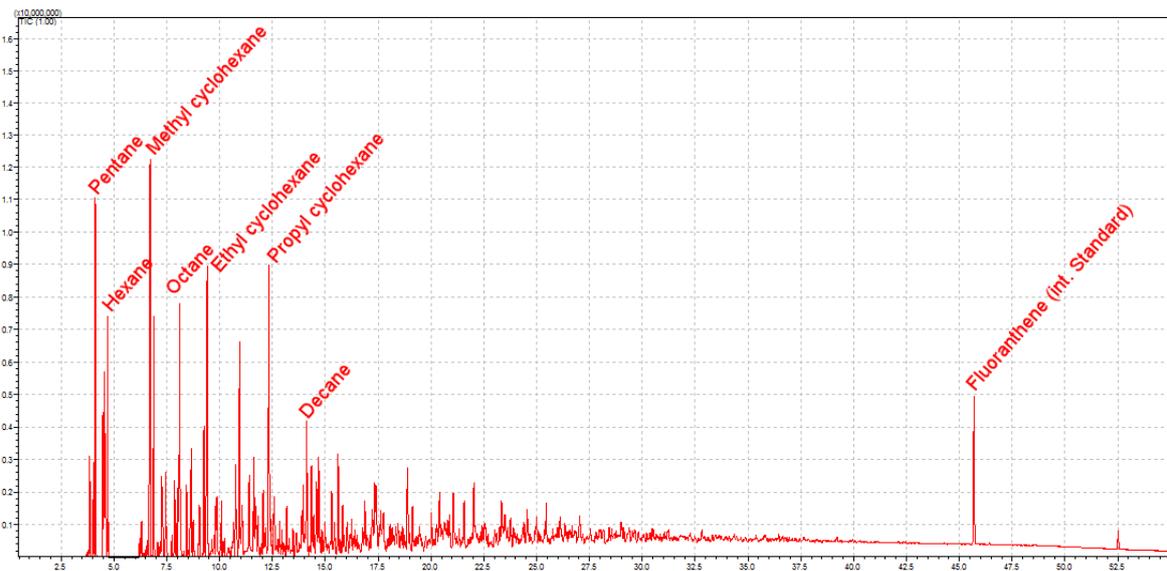


Abb. 7-34: GC-MS Spektrum der organischen Phase, KatVar1

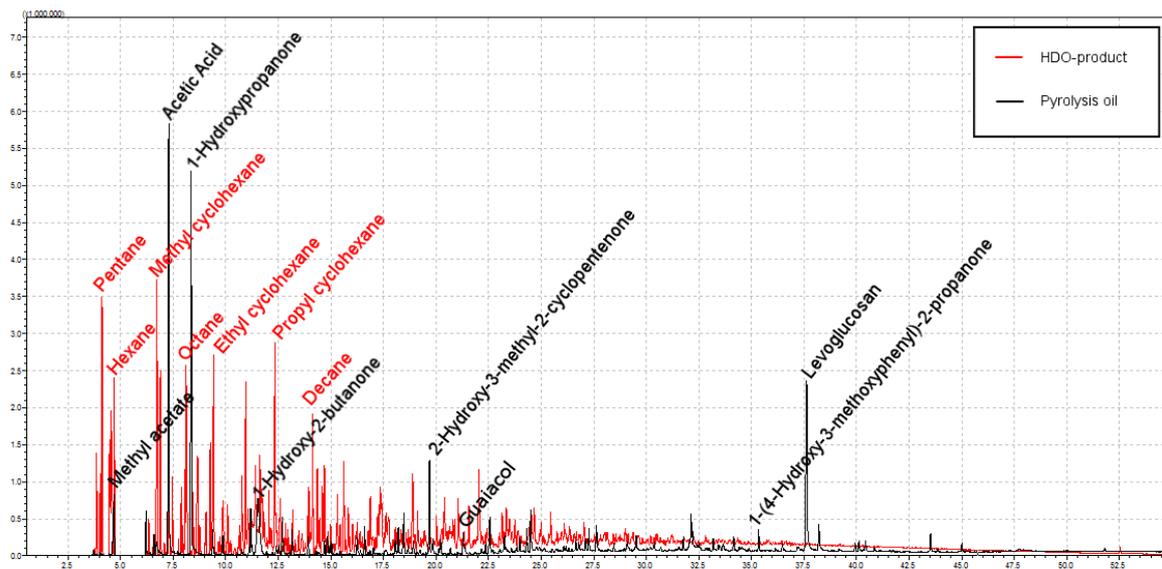


Abb. 7-35: Überlagerte GC-MS Spektren von PYO und organischer Phase, KatVar1

Der Grund für die starke Zunahme der Komponentenanzahl nach der HDO liegt in den extremen Reaktionsbedingungen im Reaktor. Neben der reinen HDO finden zahlreiche Isomerisierungs- und Crackreaktionen statt. Die HDO von mehrfach substituierten ungesättigten sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche im PYO in größeren Mengen vorhanden sind (siehe Kapitel 7.13.1), findet zwangsläufig mehrstufig statt. Unvollständige Reaktionen führen in Kombination mit Isomerisierungen der Zwischenprodukte zu einer breiten Verteilung möglicher Endprodukte.

Auf Basis der in Kapitel 7.13.2 ermittelten Massenverhältnisse der Hauptkomponenten der organischen Phase können durch Vergleich mit der Zusammensetzung des eingesetzten Pyrolyseöls gemäß Tab. 7-3 mögliche Reaktionswege der Ausgangsstoffe abgeleitet werden. Im Folgenden werden diese für ausgewählte Vertreter der PYO-Komponenten dargestellt. Auf die Bildung der beim Experiment KatVar4 nachgewiesenen sauerstoffhaltigen Verbindungen sowie die Herkunft von Pentan wird in Kapitel 7.14 gesondert eingegangen. Die Hydrodeoxygenierung der häufigsten Komponenten des PYO, Essigsäure und Hydroxyaceton, wird ebenfalls in Kapitel 7.14 beschrieben, da dabei gasförmige Produkte entstehen, die nicht mit dem GC-MS vermessen wurden.

Abb. 7-36 zeigt vorgeschlagene Reaktionen der im PYO enthaltenen Komponenten zu den nach der HDO in der organischen Fraktion nachgewiesenen Verbindungen. Die

gezeigten Reaktionsverläufe folgen den Prinzipien der organischen Chemie in Verbindung mit aus Studien der HDO bekannten Mechanismen [22], [23], [73].

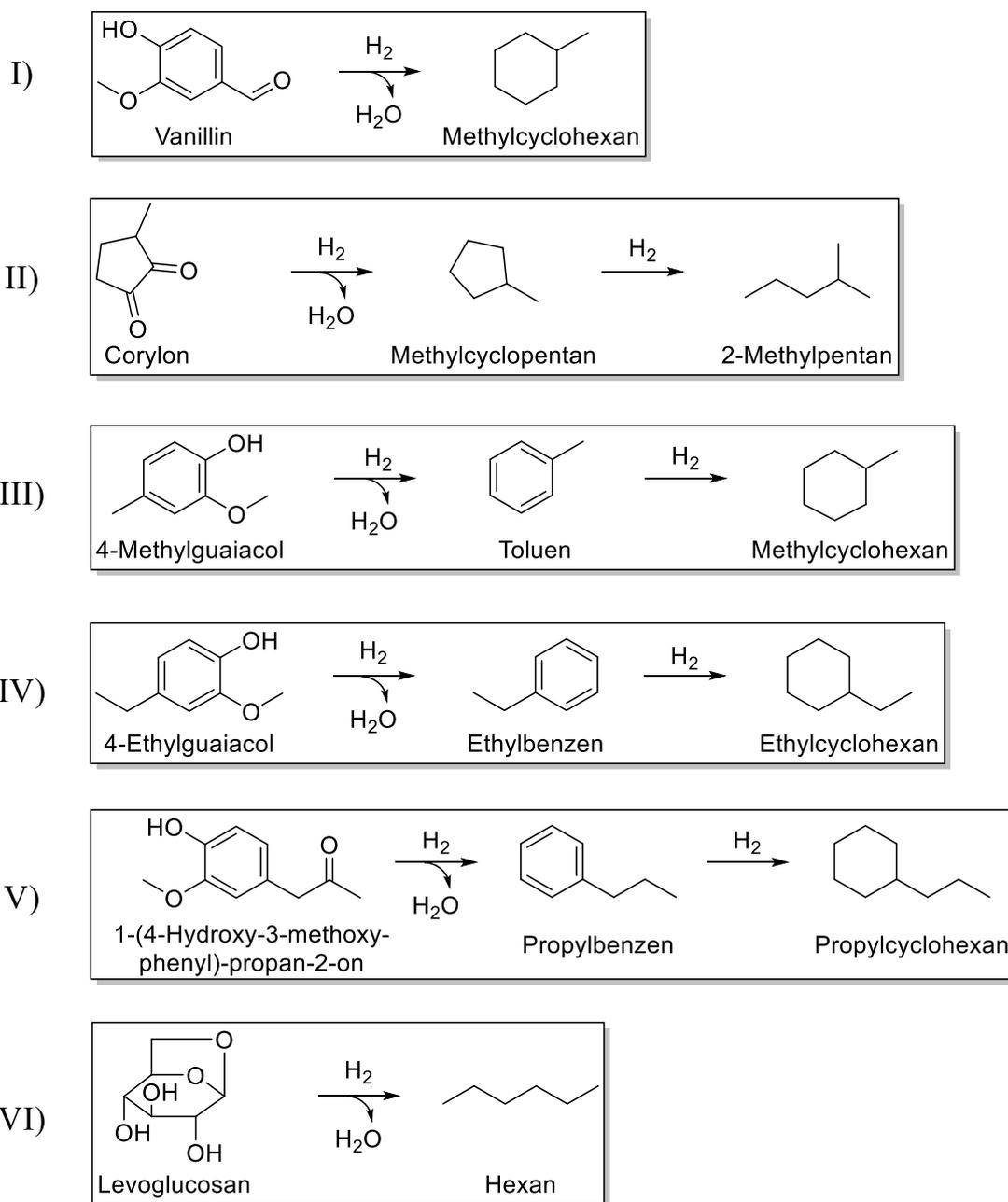


Abb. 7-36: Vorgeschlagene Reaktionen bei der HDO

Die hohen Konzentrationen an gebildetem Hexan sind Folge der Hydrodeoxygenierung des Levoglucosans (Reaktion VI), welches die dritthäufigste Komponente im eingesetzten PYO ist. Es wurden große Mengen an alkylierten Cyclohexanderivaten nachgewiesen, aber keine Abbauprodukte, die aus einer Ringöffnung dieser Moleküle entstehen würden. Deswegen könnte vermutet werden, dass bei den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Ringöffnung stattfindet. Die

organischen Fraktionen der durchgeführten Experimente enthalten kein Cyclohexan, folglich finden keine weiteren Crack-Reaktionen der hydrierten Guajakol-Derivate (Methyl-, Ethyl- und Propylcyclohexan, Reaktionen III bis V) statt. Beim Toluol, welches bei den Experimenten KatVar1, KatVar3 und KatVar4 in höheren Konzentrationen nachgewiesen wurde, handelt es sich vermutlich um ein Zwischenprodukt der HDO von 4-Methylguaiacol (Reaktion III). In keiner der organischen Fraktionen konnte Methylcyclopentan nachgewiesen werden, im eingesetzten PYO ist jedoch eine signifikante Menge an Corylon (3-Methylcyclopentan-1,2-dion) vorhanden. Daraus könnte geschlossen werden, dass das unmittelbare Produkt der Hydrodeoxygenierung dieser Verbindung (Methylcyclopentan) durch eine Ringöffnungsreaktion am höher substituierten Kohlenstoffatom zu 2-Methylpentan umgewandelt wird, welches in entsprechend hohen Konzentrationen nachgewiesen wurde (Reaktion II).

#### 7.13.4 Sauerstoffhaltige Komponenten

Wie aus Abb. 7-37 hervorgeht, konnten in der organischen Phase des Experiments KatVar4 signifikante Mengen an sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Qualitativ konnte auch beim Versuch KatVar2 die Anwesenheit von unvollständig deoxygenierten Spezies in geringen Mengen bestätigt werden. Die entsprechenden Peaks im GC-MS Spektrum konnten aufgrund von Überlagerungen mit benachbarten Signalen jedoch nicht für die semi-quantitative Bewertung herangezogen werden. Dementsprechend sind in Abb. 7-37 lediglich die Komponenten des Versuchs KatVar4 aufgetragen.

Die GC-MS Analyse konnte die Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Elementaranalyse bekräftigen. Die Phenolderivate sind höchstwahrscheinlich unvollständig hydrierte Umwandlungsprodukte der entsprechenden, im PYO enthaltenen, Guajakol-Derivate. Bei 2H-Tetrahydropyran handelt es sich vermutlich um ein Zwischenprodukt der katalytischen Hydrierung von Furfural [72]. In Kapitel 7.14 wird genauer auf die mechanistischen Hintergründe bei der Bildung des Tetrahydropyrans und der Phenol-Derivate eingegangen.

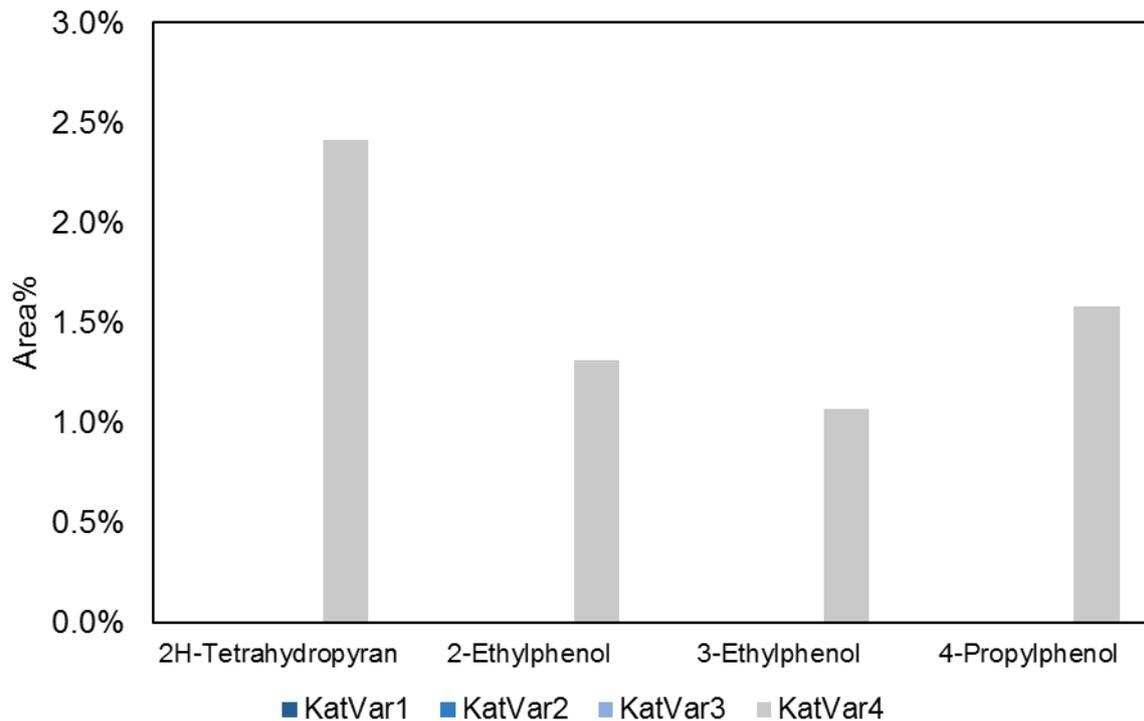


Abb. 7-37: Semiquantitativer Gehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten in der organischen Phase

### 7.13.5 Wässrige Phase

Aufgrund eines TOC-Gehalts von bis zu 0,7 % beim Experiment KatVar2 wurden sämtliche wässrigen Phasen auf gelöste Kohlenwasserstoffe untersucht. Es konnte jedoch bei keiner der untersuchten Proben eine ausreichende Menge detektiert werden, um eine Identifizierung zuzulassen. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine Mischung von niedrig konzentrierten sauerstoffhaltigen Komponenten, die nur mit der Summenbestimmung der TOC-Messung nachweisbar sind.

## 7.14 Reaktionsmechanismen

Im Folgenden werden einzelne ausgewählte Reaktionen genauer untersucht.

### 7.14.1 HDO von Essigsäure und Hydroxyaceton

#### Essigsäure

Wie in Kapitel 3 erläutert wurde weisen Carbonsäuren im Vergleich zu Alkoholen eine geringere HDO-Aktivität auf. Es kann demzufolge davon ausgegangen werden, dass

Essigsäure zuerst zu Ethanol reduziert und erst dann hydrodeoxygeniert wird. Gemäß den Prinzipien der organischen Chemie verläuft die katalytische Reduktion von Carbonsäuren mit Wasserstoff in zwei Stufen ab. In einem ersten Schritt wird die Carbonsäure unter Wasserabspaltung zum korrespondierenden Aldehyd reduziert. Die Reaktivität des Aldehyds liegt unter jener der Carbonsäure, es erfolgt also zuerst die annähernd vollständige Umwandlung zum Aldehyd, bevor dieser im zweiten Schritt zum Alkohol reduziert wird [73]. Die Hydrodeoxygenierung liefert schließlich unter Wasserabspaltung das korrespondierende Alkan.

Essigsäure aus dem eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöl wird dementsprechend in einer 3-stufigen Reaktion unter Abspaltung von 2 H<sub>2</sub>O-Molekülen zu Ethan umgewandelt, der Vorgang ist in Abb. 7-38 dargestellt.

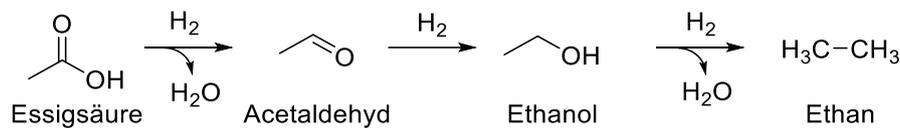


Abb. 7-38: Reduktion von Essigsäure zu Ethan, der vorgeschlagene Reaktionsweg kann durch die Anwesenheit von Ethanol in unvollständig reagierten HDO-Produkten bestätigt werden

Als Konkurrenzreaktion zur HDO können Carbonsäuren außerdem decarboxyliert werden [23]. Ein Teil der Essigsäure wird so zu Methan und CO<sub>2</sub> umgewandelt, beide Gase konnten im Abgasstrom nachgewiesen werden (siehe Kapitel 7.3). Die Reaktion ist in Abb. 7-39 abgebildet.

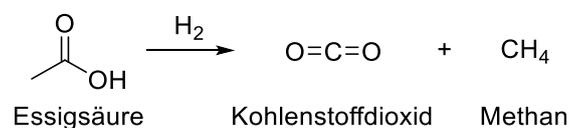


Abb. 7-39: Decarboxylierung von Essigsäure

### Hydroxyaceton

Analog zur Reduktion von Essigsäure wird Hydroxyaceton in einer mehrstufigen Reaktion zu Propan reduziert. Die Carbonylgruppe weist im Vergleich zur Hydroxygruppe dabei die höhere Reaktivität auf, das Intermediat der Reaktion ist Propylenglycol [73]. Die Hydrodeoxygenierung von Propylenglycol bildet Propan, welches im Rahmen von Vorversuchen im Abgasstrom nachgewiesen wurde [66].

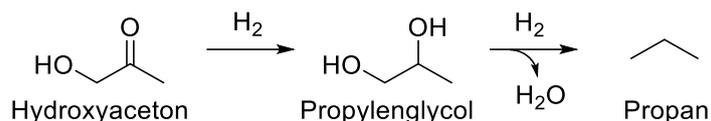


Abb. 7-40: Hydrodeoxygenierung von Hydroxyacetone

### 7.14.2 Diskussion der Bildung von Phenol-Derivaten anhand von Bindungsenergien

Bei den nachgewiesenen sauerstoffhaltigen Komponenten in der organischen Phase des Experiments KatVar4 handelt es sich hauptsächlich um Phenol-Derivate (siehe Kapitel 7.13.4, Abb. 7-37). Dies kann durch die unterschiedlichen C-O Bindungsenergien der im PYO enthaltenen Komponenten erklärt werden. Eine Auflistung inklusive der Strukturformeln ist Kapitel 7.13.1 zu entnehmen.

Die Bindungsenergien ausgewählter Vertreter der im Folgenden diskutierten Molekülgruppen sind in Tab. 7-5 angeführt. Die Daten wurden dem „Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies“ entnommen [74].

Tab. 7-5: Bindungsenergien von Vertretern ausgewählter funktioneller Gruppen [74]

Funktionelle Gruppe	Vertreter	Bindungsenergie C-O [kJ/mol]
Alkohol, aromatisch	Phenol	463,6
	Benzylalkohol	334,1
Alkohol, aliphatisch	1-Propanol	392,0
	1-Pentanol	386,2
	Cyclopentanol	385,8
	1-Hexanol	386,6
Ether, aromatisch	Methoxybenzen	Ar-O: 418,8
		O-CH <sub>3</sub> : 263,2
Ether, aliphatisch	Diethylether	357,3
Ester	Methylacetat	424,3

Die Bindungsenergie der C-O Bindung in den funktionellen Gruppen der in Tab. 7-3 gezeigten Komponenten ist beim phenolischen C-OH mit im Durchschnitt 464 kJ/mol am höchsten. In aliphatischen Alkoholen ist diese geringer, so beträgt die C-O Bindungsenergie im Propanol 392 kJ/mol und im Cyclopentanol lediglich 386 kJ/mol.

Ist am aromatischen Ring statt einer OH-Gruppe eine Ethergruppe substituiert, sinkt die C-O Bindungsenergie. Im Methoxybenzen beträgt die Ar-O Bindungsenergie beispielsweise 419 kJ/mol. Die C-O Bindung der aliphatischen Kohlenstoffkette des Ethers ist dabei signifikant niedriger als jene zum aromatischen Ring, beim Methoxybenzen liegt sie für die H<sub>3</sub>C-O Bindung bei 263 kJ/mol. Im Allgemeinen sind die C-O Bindungen in Ethern im Vergleich zu Phenole-Derivaten schwach, beim Diethylether beträgt die Bindungsenergie beispielsweise 357 kJ/mol.

Befindet sich die OH-Gruppe in  $\beta$ -Stellung zu einem aromatischen Ring, ist die C-O Bindungsenergie ebenfalls niedriger, beim Benzylalkohol beträgt sie 334 kJ/mol.

Die C-O Bindungsenergien der teilhydrierten Furan-Derivate liegen in derselben Größenordnung wie die der acyclischen Ether und sind somit geringer als in Phenol-Derivaten.

In Estern hat die C-O Bindung eine geringere Bindungsenergie als in Phenolen, im Methylacetat beträgt diese beispielsweise 424 kJ/mol für die O-CH<sub>3</sub> Bindung.

Die C=O Bindungen von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Estern verfügen über wesentlich höhere Bindungsenergien als C-O Bindungen. Die Carbonylgruppe ist jedoch viel reaktiver als funktionelle Gruppen mit C-O Einfachbindungen. Dies liegt zum einen an der starken Polarisierung der C=O Bindung aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds von Kohlenstoff und Sauerstoff, die einen Angriffspunkt für nukleophile Substitutionen liefert. Der zweite Faktor für die hohe Reaktivität liegt in der Struktur der Molekülorbitale der Carbonylgruppe. Die C=O Bindung besteht aus einer  $\sigma$  und einer  $\pi$  Bindung, wobei die  $\sigma$ -Bindung durch Überlappung zweier sp<sup>2</sup>-hybridisierten Orbitale zustande kommt. Folglich weist die C=O-Bindung eine trigonal-planare Struktur auf. Die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale sind in Richtung des elektropositiveren C-Atoms verzerrt. In Kombination führen die genannten Eigenschaften zu einer guten Zugänglichkeit der C=O Bindung durch

Nukleophile, wodurch die Carbonylgruppe eine der reaktivsten funktionellen Gruppen organischer Moleküle ist [73]. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass die im PYO enthaltenen Komponenten höherer Oxidationsstufen (Carbonsäuren, Ester) zuerst zu den entsprechenden Aldehyden und Alkoholen umgewandelt werden, bevor sie in einem weiteren Reaktionsschritt vollständig hydriert bzw. hydrodeoxygeniert werden [23]. Dies konnte in einer Modellkomponentenstudie von Pucher am Beispiel der HDO von Hydroxyaceton gezeigt werden [75]. Dabei wurde die Bildung der Abbauprodukte Aceton, 1,2-Propandiol, 2-Propanol sowie vollständig hydriertes Propan nachgewiesen. Die entsprechenden Moleküle sind in Abb. 7-41 dargestellt.

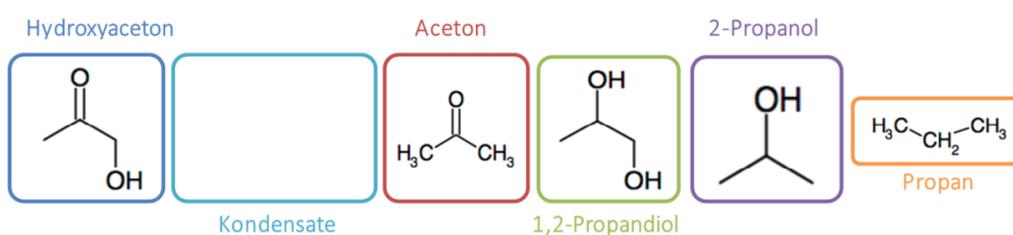


Abb. 7-41: Abbauprodukte bei der HDO von Hydroxyaceton, Derivate der gezeigten Komponenten sind als Kondensate zusammengefasst [75]

Basierend auf den untersuchten Bindungsenergien und den Überlegungen zur Reaktivität der Carbonylgruppe, sind die im PYO enthaltenen Phenol-Derivate die am wenigsten reaktiven Komponenten in der HDO. Anhand dieses Zusammenhangs kann erklärt werden, wieso hauptsächlich Phenolderivate als sauerstoffhaltige Komponenten beim Experiment KatVar4 nachgewiesen wurden. 4-Propylphenol ist ein Produkt der Hydrierung von 4-Propylguajakol bzw. von 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propanon. Analog dazu können die Ethylphenole aus Ethylguajakol oder 1-(3-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-ethanon entstehen (Strukturen siehe Tab. 7-3).

### 7.14.3 Bildung von Tetrahydropyran

Bei 2H-Tetrahydropyran handelt es sich vermutlich um ein Zwischenprodukt der Hydrierung von Furfural. Dieses wird mit Wasserstoff zuerst zu Tetrahydrofurfuralalkohol (THFA) umgesetzt und lagert sich anschließend zu Dihydropyran (2H-DHP) um [72], [76]. Da im PYO Furfural-Derivate enthalten sind, ist die Bildung von Dihydropyran und weiterer Reduzierung der wahrscheinlichste

Reaktionsweg zur Bildung des vorliegenden Tetrahydropyrans (2H-THP) (siehe Abb. 7-42).

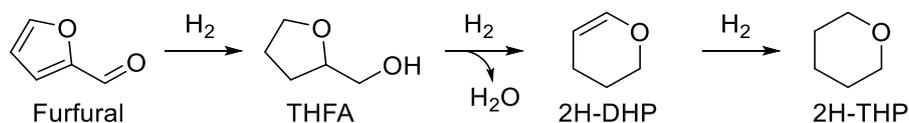


Abb. 7-42: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Umwandlung von Furfural zu Tetrahydropyran [76]

#### 7.14.4 Bildung von Pentan aus Furfural

Aufbauend auf der in Kapitel 7.14.3 beschriebenen Umwandlung von Furfural zu 2H-Dihydropyran findet in Anwesenheit von  $H_2O$  ein Abbau zu 1,5-Pentandiol statt [76]. Unter reduzierenden Bedingungen kann dieses in weiterer Folge zu Pentan hydriert werden, welches mit einem Gehalt von bis zu 40 g/kg in den organischen Phasen nachgewiesen wurde. Huang et al. haben 3 mögliche Reaktionswege postuliert, wovon im Folgenden einer kurz beschrieben wird [76]. Dabei findet zuerst eine Addition von  $H_2O$  an die Doppelbindung von 2H-Dihydropyran statt, es bildet sich 2-Hydroxytetrahydropyran (2-Hy-THP). Im zweiten Reaktionsschritt greift ein negativ geladenes H-Nukleophil am vicinal substituierten C-Atom des Rings an, was nach Absättigung durch das korrespondierende  $H^+$  zur Bildung von 1,5-Pentandiol führt. Dieses wird schließlich gemäß des in Kapitel 3.2 beschriebenen Mechanismus zu Pentan hydrodeoxygeniert. Die Reaktion ist in Abb. 7-43 dargestellt.

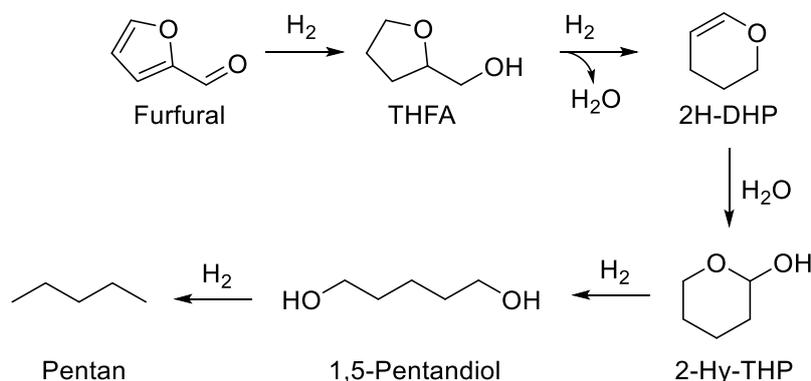


Abb. 7-43: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Umwandlung von Furfural zu Pentan

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl konnte erfolgreich mit 4 unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass – aufbauend auf den vorhergegangenen Experimenten – auf der Versuchsanlage unabhängig vom Katalysator mindestens 36 Stunden lang ein stationärer Betrieb aufrechterhalten werden kann.

Die untersuchten Katalysatoren zeigen in Hinblick auf ihre Stabilität und Qualität der gebildeten Produkte signifikante Unterschiede. KAT2 und KAT4 verlieren rasch an Aktivität und sind am Ende der Versuchsdauer nicht mehr dazu in der Lage, einen vollständigen Ablauf der HDO zu gewährleisten. Die CO<sub>2</sub>-Produktion ist bei den entsprechenden Versuchen erhöht, wobei die Verwendung von KAT2 zum höchsten Kohlenstoffdioxidgehalt im Abgas führt. KAT4 weist dabei die schlechtesten und am wenigsten stabilen Eigenschaften auf. Die starke Verdichtung des Katalysatorbetts bei Einsatz von KAT2 und KAT4 führt zudem zu Komplikationen bei der Versuchsaufarbeitung und stellt somit auch ein Problem für die geplante Integration des Verfahrens in den Raffinerieprozess dar.

Die Produkteigenschaften bei Verwendung der Katalysatoren KAT1 und KAT3 sind jenen von KAT2 und KAT4 überlegen. Die Vorgaben der Norm für Dieselkraftstoff werden jeweils über die gesamte Versuchsdauer erfüllt, die Dichte und die Viskosität bleiben zudem nahezu konstant. Die Stabilität des H/C-Verhältnisses und des Kohlenstofftransfers liegt bei Einsatz von KAT1 etwas über jenen von KAT3, der Heizwert und somit der Energietransfer in die organische Phase ist ebenfalls bei KAT1 am höchsten.

Auf Basis sämtlicher hier diskutierten Ergebnisse wird somit die weitere Verwendung des Katalysators KAT1 (CoO/MoO<sub>3</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) empfohlen. Des Weiteren konnte ein hoher Einfluss des Trägermaterials auf die Stabilität des Katalysators und auf die Produkteigenschaften der gebildeten Fraktionen gezeigt werden. KAT2 und KAT3 unterscheiden sich lediglich in ihrem Trägermaterial, KAT2 wies jedoch eine viel geringere Stabilität auf. Bei den vorherrschenden Versuchsparametern ist das Trägermaterial von KAT2 jenem von KAT3 somit vorzuziehen.

Die Strukturaufklärung und quantitative Bestimmung der Hauptbestandteile der organischen Produktfraktion konnte erfolgreich durchgeführt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Reaktionsabläufe der im PYO enthaltenen Verbindungen beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass aromatische Sauerstoffgruppen bezüglich der HDO weniger reaktiv sind als aliphatische. Die Molekülgruppe mit der niedrigsten HDO-Aktivität sind gemäß der präsentierten Ergebnisse Phenolderivate.

Aufbauend auf die Erkenntnisse dieser Arbeit kann der HDO-Prozess in Richtung einer Integration in den Raffinerieprozess weiterentwickelt werden. Die optimale Raumgeschwindigkeit und Temperatur konnten bereits in früheren Versuchen ermittelt werden. In Kombination mit dem vorgeschlagenen Katalysator kann ein Verfahren für die Co-Hydrierung entwickelt werden, das einen stabilen Betrieb bei möglichst geringer Katalysatordeaktivierung garantieren soll.

## 9 Anhang

### 9.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. Balat, "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review," *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 2, pp. 858–875, 2011.
- [2] UN FCCC, "Report of the Conference of the Parties serving as the meeting of the Parties to the Kyoto Protocol on its eighth session, held in Doha from 26 November to 8 December 2012." [Online]. Available: <http://unfccc.int/resource/docs/2012/cmp8/eng/13a01.pdf>.
- [3] EU, "Übereinkommen von Paris." [Online]. Available: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:22016A1019\(01\)&from=DE](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:22016A1019(01)&from=DE).
- [4] EU, "Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG," *Amtsblatt der Eur. Gemeinschaften*, vol. L, no. 140, pp. 16–62, 2009.
- [5] N. Schwaiger *et al.*, "Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 124, pp. 90–94, 2012.
- [6] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery - Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie Ing. Tech.*, no. 6, p. n/a-n/a, 2015.
- [7] "pro:Holz - Der österreichische Wald," *Zuschnitt 51: Der Wald - Zeitschrift über Holz als Werkstoff und Werke in Holz*, 2013. .
- [8] M. Schwaiger, O. Hofer, R. Fehrer, and K. Brier, "Grüner Bericht 2015," p. 311, 2015.
- [9] F. Behrendt, Y. Neubauer, M. Oevermann, B. Wilmes, and N. Zobel, "Direct liquefaction of biomass," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 667–677, 2008.
- [10] M. Kaltschmitt and W. Streicher, *Energie aus Biomasse*. 2009.
- [11] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Wood Chemistry and Wood Biotechnology Volume 1*, vol. 1. 2009.
- [12] K. Karimi, *Lignocellulose-Based Bioproducts*, vol. 1. 2015.
- [13] B. Elvers, S. Hawkins, and G. Schulz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume B4*, 5th ed. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1992.
- [14] A. V Bridgwater, A. J. Toft, and J. G. Brammer, *A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion*, vol. 6, no. 6. 2002.
- [15] R. Alén, E. Kuoppala, and P. Oesch, "Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 36, pp. 137–148, 1996.

- [16] E. M. Hassan, P. H. Steele, and L. Ingram, "Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood," pp. 182–192, 2009.
- [17] N. Schwaiger *et al.*, "Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood," *Bioenergy Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 294–302, 2011.
- [18] N. Schwaiger, D. C. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2487–2494, 2015.
- [19] H. Pucher *et al.*, "Biofuel production from liquid phase pyrolysis oil: A two-step HDO process," *Green Chem.*, vol. 17, pp. 1291–1298, 2015.
- [20] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 803–809, 2015.
- [21] 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, 2010.
- [22] E. Furimsky, "Catalytic hydrodeoxygenation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 199, no. 2, pp. 147–190, 2000.
- [23] 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.
- [24] A. Zacher, M. Olarte, and D. Santosa, "A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research," *Green Chem.*, vol. 16, no. 2, p. 491, 2014.
- [25] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, and B. Delmon, "Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study," *Catal. Today*, vol. 29, no. 95, pp. 297–301, 1996.
- [26] Z. SU-PING, "Study of Hydrodeoxygenation of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Biomass," *Energy Sources*, vol. 25, no. 1, pp. 57–65, Jan. 2003.
- [27] S. Lux, M. Siebenhofer, and D. Painer, "Reaktionstechnik II," 1976.
- [28] Y. Romero, F. Richard, and S. Brunet, "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, no. 3–4, pp. 213–223, 2010.
- [29] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, E. Jordao, and A. M. Silva, "Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 217, no. 1–2, pp. 253–262, 2001.
- [30] A. R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, and H. J. Heeres, "Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 105–117, 2012.
- [31] J. Horacek and D. Kubicka, "Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: The role of reaction conditions and additives," *Fuel*, 2016.
- [32] D. C. Elliott, H. Wang, M. Rover, L. Whitmer, R. Smith, and R. Brown,

- “Hydrocarbon Liquid Production via Catalytic Hydroprocessing of Phenolic Oils Fractionated from Fast Pyrolysis of Red Oak and Corn Stover,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 892–902, 2015.
- [33] J. Wildschut, J. Arentz, C. B. Rasrendra, R. H. Venderbosch, and H. J. Heeres, “Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil: Model Studies on Reaction Pathways for the Carbohydrate Fraction,” *Environ. Prog.*, vol. 28, no. 3, pp. 450–460, 2009.
- [34] T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli, “Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides,” *J. Catal.*, vol. 67, no. 2, pp. 430–445, 1981.
- [35] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, and J. L. G. Fierro, “Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 189, no. 1, pp. 184–194, 2000.
- [36] D. Kubička and L. Kaluža, “Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 372, no. 2, pp. 199–208, Jan. 2010.
- [37] V. A. Yakovlev *et al.*, “Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel,” *Catal. Today*, vol. 144, no. 3–4, pp. 362–366, 2009.
- [38] S. Nishimura, M. Kawashima, S. Inoue, S. Takeoka, M. Shimizu, and Y. Takagi, “Bayerite-promoted caustic leaching of single phase NiAl<sub>3</sub> and Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> alloys to produce highly active Raney nickel and Raney cobalt catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 76, no. 1, pp. 19–29, 1991.
- [39] J. Wildschut, *Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment*. 2009.
- [40] E. Furimsky and F. E. Massoth, “Deactivation of hydroprocessing catalysts,” *Catal. Today*, vol. 52, no. 4, pp. 381–495, 1999.
- [41] M. Guisnet and P. Magnoux, “Organic chemistry of coke formation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 83–96, Apr. 2001.
- [42] E. E. Wolf and F. Alfani, “Catalysts Deactivation by Coking,” *Catal. Rev.*, vol. 24, no. 3, pp. 329–371, 1982.
- [43] Á. Ibarra, A. Veloso, J. Bilbao, J. M. Arandes, and P. Castaño, “Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 336–346, 2016.
- [44] A. Fonseca, P. Zeuthen, and J. B. Nagy, “<sup>13</sup>C n.m.r. quantitative analysis of catalyst carbon deposits,” *Fuel*, vol. 75, no. 12, pp. 1363–1376, 1996.
- [45] Y. Wei *et al.*, “Hydrocarbon produced from upgrading rich phenolic compound bio-oil with low catalyst coking,” vol. 178, pp. 77–84, 2016.
- [46] Z. He and X. Wang, “Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading,” *Catal. Sustain. Energy, Versita*, vol. 1, pp. 28–52, 2012.
- [47] E. Furimsky and F. E. Massoth, “Regeneration of hydroprocessing catalysts,” *Catal. Today*, vol. 17, no. 4, pp. 537–659, 1993.
- [48] A. R. Ardiyanti *et al.*, “Ni-Based Catalysts for the Hydrotreatment of Fast

- Pyrolysis Oil," *Energy & Fuels*, no. April 2016, p. acs.energyfuels.5b02223, 2016.
- [49] X.-Y. Guo, Y.-J. Yan, and T.-C. Li, "Influence of catalyst type and regeneration on upgrading of crude bio-oil through catalytical thermal cracking," *Chinese J. Process Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 53–58, 1994.
- [50] A. Toonen and R. van Loon, "Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC," 2013.
- [51] A. Williams and H. Günzler, *Handbook of Analytical Techniques*, 1st Editio. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [52] "Prinzip des digitalen Dichtemessgerätes." .
- [53] H. Leopold and H. Stabinger, "Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen aus der Periodendauer eines mit einem Präparat gefüllten Messschwingers," EP0538235 A1, 1992.
- [54] A. Paar, "Grundlagen der Viskositätsmessung." .
- [55] R. Matissek and G. Steiner, *Lebensmittelanalytik Grundzüge, Methoden, Anwendungen*, 3. Springer, 2005.
- [56] P. Škufca, "Experimentelle Untersuchungen zum Einfluß oxidierter Fette auf ausgewählte Parameter des Schilddrüsenhormon- und Lipidstoffwechsels beim Modelltier Ratte," Martin-Luther-Universität, 2002.
- [57] D. C. Harris and T. Werner, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. 2014.
- [58] J. H. Gross, *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*. 2013.
- [59] B. Bernard, H. Bernard, and J. Brooks, "Determination of Total Carbon, Total Organic Carbon and Inorganic Carbon in Sediments," *TDI-Brooks Int. Lab ...*, pp. 1–5, 2004.
- [60] B. a Schumacher, "Methods for the Determination of Total Organic Carbon in Soils and Sediments," *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. April, p. 25, 2002.
- [61] M. S. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Masterarbeit," no. April, 2016.
- [62] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl."
- [63] A. T. Rollett, "Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydro- deoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. April, 2016.
- [64] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 803–809, 2015.
- [65] P. Arnoldy, J. A. M. Van Den Heijkant, G. D. De Bok, and J. A. Moulijn, "Temperature-Programmed Sulfiding of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *J. Catal.*, vol. 92, pp. 35–55, 1985.
- [66] K. Schlackl, "Klaus Schlackl, BSc," no. November, 2016.
- [67] VDI, *VDI-Wärmeatlas*. 2013.

- 
- [68] H. Brauer, *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*, 1st ed. Aarau und Frankfurt/M.: Verlag Sauerländer, 1971.
- [69] S. Sharma, M. D. Mantle, L. F. Gladden, and J. M. Winterbottom, "Determination of bed voidage using water substitution and 3D magnetic resonance imaging, bed density and pressure drop in packed-bed reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 587–595, 2001.
- [70] J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum refining: technology and economics*, 4. ed. New York: Dekker, 2001.
- [71] N. Schwaiger, D. C. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil," *Green Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 2487–2494, 2015.
- [72] O. W. Cass, "Chemical Intermediates from Furfural," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 216–219, 1948.
- [73] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, *Organic Chemistry*, 2nd ed., vol. 40. New York: Oxford University Press Inc., 2012.
- [74] "Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies.pdf." .
- [75] H. Pucher, "Entwicklung, Design und Modellierung eines Upgrading-Prozesses biobasierter flüssiger Energieträger," TU Graz, 2014.
- [76] K. Huang, Z. J. Brentzel, K. J. Barnett, J. A. Dumesic, G. W. Huber, and C. T. Maravelias, "Conversion of Furfural to 1,5-Pentanediol: Process Synthesis and Analysis," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 6, pp. 4699–4706, 2017.

## 9.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Struktur der Holzzellwände, links: Elementarfibrillen aus Cellulose, die von Hemicellulose und Lignin umschlossen sind; rechts: von Hemicellulose (Xylan und Glucomannan) umgebene Ligninstrukturen, die untereinander durch Cellulosefibrillen getrennt werden [11].	4
Abb. 2-2: Dreidimensionale Struktur von $\beta$ -D-Glucopyranose	5
Abb. 2-3: Wasserstoffbrückenbindungen in den Celluloseketten, es finden sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen statt [11].	6
Abb. 2-4: Struktur der $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucosemonomere [10].	6
Abb. 2-5: Struktur von Xylan im Weichholz, Seitenketten mit D-Methylglucuronsäure und L-Arabinol [11].	7
Abb. 2-6: Repräsentative Struktur von Galactoglucomannan	8
Abb. 2-7: Struktur der Hauptkomponenten des Lignins [13]	8
Abb. 2-8: Struktur von Lignin im Weichholz [11].	9
Abb. 2-9: Überblick über die Flüssigphasenpyrolyse und die dabei gebildeten Produktströme [19].	11
Abb. 2-10: Übersicht BPR-Projekt [20]	12
Abb. 2-11: Hauptreaktionen beim HDO-Prozess von Pyrolseöl [10].	15
Abb. 3-1: Mechanismus der direkten HDO von 2-Ethylphenol über $\text{MoS}_2$ [23].	18
Abb. 3-2: Mechanismus der vollständigen Hydrierung von 2-Ethylphenol über $\text{MoS}_2$ [28].	19
Abb. 3-3: Mechanismus der HDO über unsulfidierten Übergangsmetallen, oben: Ru auf Ti-Träger [29]; unten: allgemeine Darstellung auf einem Metall/Trägermaterial-Katalysator [23].	21
Abb. 3-4: Formierung von hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen durch radikalische Polymerisierung [40]	26
Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Wheatstone'schen Brücke im Wärmeleitfähigkeitsdetektor [13].	29
Abb. 4-2: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes [52]	30
Abb. 4-3: Struktur von Fluoranthren.	35
Abb. 5-1: Aufbau der Versuchsanlage: 1) Rohrreaktor, 2) Heizmantel, 3) Thermosensor, 4) Massendurchflussregler, 5) Druckminderventil, 6) Gegenstromkühler, 7) Produktsammelbehälter, 8) Hochdruckpumpe, 9) Expansionsbehälter.	38
Abb. 5-2: Verfahrensfliesschema der Versuchsanlage: 1) Rohrreaktor, 2) Heizung, 3) Thermosensor, 4) Massendurchflussregler, 5) Produktsammelbehälter, 6) Hochdruck-Pumpe	39

---

Abb. 5-3: Struktur von Di-tert-butyl-disulfid.....	41
Abb. 5-4: eingesetztes Flüssigphasenpyrolyseöl.....	42
Abb. 5-5: Katalysatorfraktionen vor und nach dem Mahlen, von links nach rechts: Originalgröße vor dem Mahlen, >600 µm, 200 – 600 µm, <200 µm.....	44
Abb. 5-6: Aufbau zur Befüllung des Reaktors.....	45
Abb. 5-7: Metallsieb zur Versiegelung des Katalysatorbettes.....	46
Abb. 5-8: vorgeschlagenen Struktur der sulfidierten Mo-Schicht auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Trägermaterial [65].....	47
Abb. 5-9: Temperaturprofil beim Sulfidieren.....	48
Abb. 5-10: Druck- und Temperaturverlauf bei der HDO .....	49
Abb. 5-11: Links: Aufbau zur Trennung der beiden flüssigen Phasen, Mitte: Probe organische Phase, Rechts: Probe wässrige Phase .....	51
Abb. 5-12: Katalysatorfraktionen unmittelbar nach der HDO .....	52
Abb. 5-13: Versuchsaufbau Reaktivwaschung .....	53
Abb. 5-14: Eisen(III)sulfat-Lösungen während des Versuchs. links: Fällung von FeS ist bereits zu sehen; rechts: noch keine FeS-Fällung, das gesamte H <sub>2</sub> S wird in der ersten Flasche ausgewaschen .....	54
Abb. 5-15: Aufbau der Versuchsanlage, der Drucksensor ist orange markiert .....	55
Abb. 5-16: Moody-Diagramm zur Bestimmung des Widerstandsbeiwerts [67].....	60
Abb. 5-17: Dampfanteil in Abhängigkeit von der Temperatur, p = 121 bar .....	61
Abb. 6-1: Reaktionswege Essigsäure.....	68
Abb. 6-2: GC-Spektrum KatVar1 mit Beschriftung der wichtigsten kalibrierten Komponenten.....	72
Abb. 7-1: Vergleich der Temperaturprofile.....	75
Abb. 7-2: Agglomeratbildung beim Experiment KatVar2 .....	76
Abb. 7-3: Gegenüberstellung Massenbilanz .....	77
Abb. 7-4: Massenbilanzen der Experimente .....	78
Abb. 7-5: Massenbilanzfehler nach Elementen aufgeschlüsselt.....	79
Abb. 7-6: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase, Elementaranalyse .....	80
Abb. 7-7: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase, TOC-Messung.....	80
Abb. 7-8: Sauerstoffgehalt der organischen Phase, gemittelt über den ganzen Versuch.....	81
Abb. 7-9: Sauerstoffgehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	82

---

Abb. 7-10: Ausbeuten bezogen auf eingesetztes PYO .....	83
Abb. 7-11: Ausbeute der organischen Produktphase über die Versuchsdauer .....	83
Abb. 7-12: Anteil beim Versuch gebildeter Komponenten im Abgas .....	84
Abb. 7-13: Anteil beim Versuch gebildeter Komponenten im Abgas über die Versuchsdauer .....	85
Abb. 7-14: Abgaszusammensetzung ohne H <sub>2</sub> .....	85
Abb. 7-15: H/C-Verhältnis in der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	86
Abb. 7-16: Übersicht Kohlenstofftransfer .....	87
Abb. 7-17: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase .....	88
Abb. 7-18: Kohlenstofftransfer in die organische Phase über die Versuchsdauer .....	88
Abb. 7-19: Decarboxylierungsrate über die Versuchsdauer .....	89
Abb. 7-20: Hydrierrate, berechnet aus der H <sub>2</sub> – Bilanz .....	90
Abb. 7-21: Wassergehalt der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	91
Abb. 7-22: Wassergehalt der wässrigen Phase über die Versuchsdauer .....	92
Abb. 7-23: Heizwert der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	93
Abb. 7-24: Dichte der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	94
Abb. 7-25: Dynamische Viskosität der organischen Phase über die Versuchsdauer .....	94
Abb. 7-26: Siedeverläufe der Proben aus dem 2. Versuchsabschnitt .....	95
Abb. 7-27: Konzentrationen der kalibrierten Komponenten nach dem 2. Versuchsabschnitt (12-24 Stunden Versuchszeit) .....	98
Abb. 7-28: Konzentrationen der kalibrierten Komponenten nach dem 3. Versuchsabschnitt (12-24 Stunden Versuchszeit) .....	99
Abb. 7-29: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar2 .....	100
Abb. 7-30: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar4 .....	100
Abb. 7-31: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar1 .....	101
Abb. 7-32: Konzentrationsverlauf kalibrierter Komponenten, KatVar3 .....	101
Abb. 7-33: GC-MS Spektrum des eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöls .....	103
Abb. 7-34: GC-MS Spektrum der organischen Phase, KatVar1 .....	103
Abb. 7-35: Überlagerte GC-MS Spektren von PYO und organischer Phase, KatVar1 .....	104
Abb. 7-36: Vorgeschlagene Reaktionen bei der HDO .....	105

---

Abb. 7-37: Semiquantitativer Gehalt an sauerstoffhaltigen Komponenten in der organischen Phase .....	107
Abb. 7-38: Reduktion von Essigsäure zu Ethan, der vorgeschlagene Reaktionsweg kann durch die Anwesenheit von Ethanol in unvollständig reagierten HDO-Produkten bestätigt werden .....	108
Abb. 7-39: Decarboxylierung von Essigsäure .....	108
Abb. 7-40: Hydrodeoxygenierung von Hydroxyaceton .....	109
Abb. 7-41: Abbauprodukte bei der HDO von Hydroxyaceton, Derivate der gezeigten Komponenten sind als Kondensate zusammengefasst [75].....	111
Abb. 7-42: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Umwandlung von Furfural zu Tetrahydropyran [76].....	112
Abb. 7-43: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Umwandlung von Furfural zu Pentan .....	112

### 9.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten, Angaben in Gewichtsprozent in der Trockenmasse [10].	3
Tab. 2-2: Zusammensetzung ausgewählter Holzsorten [11].	5
Tab. 2-3: Ligninzusammensetzung verschiedener Holzsorten, Angaben in % [11].	9
Tab. 4-1: MicroGC-System	30
Tab. 4-2: Geräte und Lösungen Karl-Fischer-Titration	33
Tab. 4-3: Geräteinformationen GC-TCD	33
Tab. 4-4: Geräteinformationen GC-MS	34
Tab. 4-5: kalibrierte Komponenten	36
Tab. 4-6: Geräteinformationen SimDis	37
Tab. 5-1: ausgewählte Gerätespezifikationen	39
Tab. 5-2: Zusammensetzung PYO, Angaben in [%]	43
Tab. 5-3: Übersicht Versuchsparameter	50
Tab. 5-4: Modellkomponenten HDO	57
Tab. 5-5: Ergebnisse der Druckverlustberechnung	58
Tab. 5-6: Druckverlust im Leerrohr	60
Tab. 7-1: Versuchsübersicht	74
Tab. 7-2: Beschaffenheit des Katalysatorbetts nach dem Versuch	77
Tab. 7-3: Hauptkomponenten im eingesetzten Flüssigphasenpyrolyseöl	97
Tab. 7-4: Gesamtkonzentration der nachgewiesenen Komponenten	102
Tab. 7-5: Bindungsenergien von Vertretern ausgewählter funktioneller Gruppen [74]	109