

Anna Huber, BSc

**Hydrophobierung von Flüssigphasenpyrolyseöl durch partielle  
kontinuierliche Hydrodeoxygenierung**

**MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

in

Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, November 2017



Deutsche Fassung:

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

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

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

Graz, .....

.....

(signature)



## Danksagung

Ich möchte mich bei all denjenigen Personen bedanken, die mich in meinem Studium bis hierhin, meinem Abschluss, begleitet haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof Siebenhofer. Er hat mich durch seine Vorlesung „Verfahrenstechnik für Chemiker“ mit seiner Freude an der Verfahrenstechnik angesteckt und mich dazu bewegt diesen Masterzweig zu wählen.

Vielen Dank an Niki für die lustige und lehrreiche Zeit in seinem Projektteam. Mit den Fragen: „Wast no die Reaktion XY, wie warn des nomal? Erinnert di des an wos?“ hat er mich immer aus dem Konzept gebracht, aber auch dazu animiert, mich wieder mit der organischen Chemie zu beschäftigen. Es ist noch ein weiter Weg bis die organische Chemie und ich Freunde werden, aber der Grundstein ist dank dir gelegt.

An Berndt, Dominik, Klara, Martina, Maximilian, Julia, Julian, Roland und Thomas:

Danke für die tolle Zusammenarbeit, die lustigen Momente und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderen Dank an Julia, Klara und Roland, die mich in Zeiten der Personalknappheit so tatkräftig und motiviert unterstützt haben. Danke Roland, dass du auch nach der 20.Frage von mir noch immer nicht die Geduld verloren hast.

Ein großer Dank geht an meinen Freund Paul, der mich auch in stressigen Zeiten mit schlechter Laune ausgehalten hat und mich immer in Allem unterstützt und bestärkt hat.

Vielen Dank an meine Familie, die mich auf meinem ganzen Ausbildungsweg immer finanziell und mental durch gutes Zureden unterstützt hat und es auch nicht so schlimm gefunden hat, dass meine Suche nach dem richtigen Studium etwas gedauert hat. Danke Mama, Papa und mein „kleines“ Bruderherz!



## Kurzfassung

Pyrolyseöl aus lignozellulöser Biomasse hat unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise Korrosivität, Instabilität und einen hohen Säure-, Wasser und Sauerstoffgehalt. Diese Eigenschaften gilt es zu entfernen, bevor es als Bio-Treibstoff genutzt werden kann. Das für diese Arbeit verwendete Pyrolyseöl stammt aus der Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholzpellets aus dem bioCRACK – Prozess [1].

Die Aufwertung des Pyrolyseöls erfolgt durch die partielle kontinuierliche Hydrodeoxygenierung in einem Rohrreaktor über ein Katalysatorbett aus Co/Mo-Oxid auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es werden hydrierte, sauerstoff – und wasserarme Produkte erhalten. Durch milde Hydrodeoxygenierung bei 250°, 300°C und 350°C werden Produkte mit unterschiedlichem Hydrodeoxygenierungsgrad gewonnen.

Es werden Experimente bei drei verschiedenen Temperaturen bei 121 bar Wasserstoffdruck und einer LHSV von 1 durchgeführt. Die stationäre Prozessdauer beträgt 36 Stunden. In dieser Zeit werden Proben gesammelt und anhand verschiedener Analysemethoden untersucht und bewertet. Die verwendeten Prozessbedingungen wurden in vorigen Studien zu diesem Projekt untersucht und entsprechend optimiert.

Mit den Ergebnissen aus GC-MS-Messungen wird versucht, Reaktionsmechanismen bei der jeweiligen Temperatur zu erklären. Hierfür werden Modellkomponenten, die den in den Produkten detektierten Komponenten sehr ähnlich sind, ausgewählt. Anhand aus der Literatur bekannten Reaktionsmechanismen der gewählten Modellkomponenten, werden Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen gezogen.

Das Produkt aus der milden Hydrodeoxygenierung wird für ein Coprocessing mit Heavy Gas Oil, einem Intermediat der Erdölraffination, erfolgreich weiterverwendet, analysiert, eine Gesamtkohlenstoffbilanz aufgestellt und der Anteil biogenen Kohlenstoffs durch die  $^{14}\text{C}$ -Methode bestimmt. Die Prozessbedingungen für das Coprocessing sind bis auf eine Temperatur von 400°C die gleichen wie oben beschrieben.

## Abstract

Pyrolysis oil made of lignocellulosic biomass has undesirable product properties. It is corrosive, acidic, instable and has a high acid-, water- and oxygen content. These characteristics of pyrolysis oil have to be eliminated in order to be used as a biofuel. The pyrolysis oil used in this study was produced by liquid phase pyrolysis of spruce pellets in the bioCRACK process [1].

The upgrading procedure of pyrolysis oil is carried out via partial continuous hydrodeoxygenation in a plug flow reactor on a catalyst bed of Co/Mo – oxide on alumina. The products are hydrogenated and have a low oxygen and water content. Via mild hydrodeoxygenation at 250°C, 300°C and 350°C products of different hydrodeoxygenation levels are gained.

Experiments at three different temperatures at 121 bar hydrogen pressure and at LHSV 1 are conducted. The stationary process duration is 36 hours. During this time samples are collected, analysed and evaluated with different analytical methods. The aforementioned process conditions have been tested and optimized in previous studies during this project.

Based on GC-MS-measured data it is tried to explain the ongoing reaction mechanisms at each specific temperature. For this purpose model compounds are chosen, which are similar to the products detected. On basis of model compounds and their reaction mechanism discussed in literature, conclusions are made concerning the mechanisms proceeding during hydrodeoxygenation.

The product of the mild hydrodeoxygenation is successfully used for a coprocessing experiment with Heavy Gas Oil, an intermediate of crude oil processing. The product is analysed, a total carbon balance is performed and the percentage of biogenic carbon is determined by  $^{14}\text{C}$  method. The process parameters are the same as mentioned above, only the temperature is set to 400°C.

---

## Inhalt

Definitionen.....	1
Abkürzungsverzeichnis.....	3
1 Einleitung .....	4
1.1 Motivation .....	4
1.2 Aufbau der Arbeit.....	6
2 Die Erdölraffinerie .....	7
2.1 Erdölaufarbeitung .....	9
2.2 Entsalzung des Rohöles .....	10
2.3 Normaldruckdestillation .....	10
2.4 Vakuumdestillation.....	12
2.5 Thermal Cracking .....	13
2.5.1 Coking.....	16
2.6 Hydroconversion.....	19
2.7 Hydrotreating .....	20
Aufgaben des Hydrotreatings .....	20
Aufbau des Hydrotreaters.....	20
Reaktionen.....	22
Katalysatoren.....	25
Prozessablauf und -parameter.....	26
2.8 Katalytisches Cracken .....	28
2.8.1 Fluid Catalytic Cracking .....	29
2.8.2 Hydrocracking .....	36
2.9 Katalytisches Reforming .....	46
Prozessbedingungen .....	46
Chemische Reaktionen.....	47
2.10 Isomerisierung .....	49
Prozessbedingungen .....	49
Butan-Isomerisierung.....	50
Pentan- und Hexan-Isomerisierung .....	51
2.11 Alkylierung .....	52
Prozessbedingungen .....	52
Einsatzmaterial und Produkte .....	52
Chemische Reaktionen.....	53
3 Hydrophobierung von Flüssigphasenpyrolyseöl.....	54
3.1 Zielsetzung .....	55

3.2	Analysenmethoden .....	55
3.2.1	GC-MS .....	56
3.2.2	Micro-GC.....	57
3.2.3	Simulierte Destillation.....	59
3.2.4	Wasserbestimmung nach Karl-Fischer .....	59
3.2.5	GC – WLD.....	60
3.2.6	Dichte- und Viskositätsbestimmung .....	60
3.2.7	Säurezahlbestimmung .....	62
3.2.8	Elementaranalyse .....	62
3.3	Experimenteller Teil .....	63
3.3.1	Aufbau der Versuchsanlage .....	63
3.3.2	Versuchsvorbereitung .....	65
3.3.3	Experimentelle Durchführung.....	67
3.4	Auswertung der experimentellen Ergebnisse.....	69
3.4.1	Gesamtbilanz .....	69
3.4.2	Elementbilanz.....	71
3.4.3	Kennwerte zur Produktbewertung .....	72
3.5	Ergebnisse und Diskussion.....	74
3.5.1	Temperaturverlauf.....	74
3.5.2	Phasenbezogene Ausbeuten .....	75
3.5.3	Kohlenstofftransfer .....	77
3.5.4	Wassergehalt .....	78
3.5.5	Sauerstoffgehalt .....	79
3.5.6	Coking .....	79
3.5.7	Zeitlicher Verlauf der Produktspezifikationen .....	81
3.5.8	GC-MS Analysen – Qualitative Auswertung.....	84
3.5.9	Micro-GC Messung – Quantitative Auswertung .....	96
3.5.10	Decarboxylierungsrate .....	97
3.5.11	Coprocessing .....	99
3.6	Zusammenfassung .....	105
4	Abbildungsverzeichnis.....	107
5	Literaturverzeichnis .....	109
6	Appendix .....	113

## Definitionen

**Straight Run-Benzin, Naphtha oder Virgin Naphtha:** Produkte, welche aus der atmosphärischen Destillation von Erdöl gewonnen werden [2].

**Raffinationsverfahren:** Verfahren um Fremdelemente zu entfernen.

**Konversionsverfahren:** Verfahren, welche die Mengenstruktur oder die Qualität verändern.

**CNG:** Compressed Natural Gas

**LPG Liquid Petroleum Gas:** Ist ein Flüssiggas, das vorwiegend Propan, Butan, Isobutan und geringe Anteile an Propen und Buten enthält. LPGs sind bei Atmosphärendruck gasförmig, können aber bei moderatem Druck und Raumtemperatur in den Gaszustand überführt werden [3].

**Scf/bbl:**

scf: standard cubic feed

bbl: barrel

Scf = 0,028 Standardkubikmeter bei 1,0135 bar und 15 °C

Bbl = 158,987 L

**Trübungspunkt:** Die Temperatur bei der Paraffinwachs oder andere feste Substanzen zu kristallisieren beginnen und sich von der Lösung abtrennen, was zu einem trüben Aussehen führt, wenn das Öl gekühlt wird [4].

**Fließpunkt:** Die niedrigste Temperatur die ein Öl haben darf, bei der das Öl fließt wenn es gekühlt wird [4].

**Verweilzeit:** Zeit die ein Eingangsstoff im Reaktor und somit am Katalysator verweilt.

$t = \frac{V}{\dot{V}}$  [s] V... Reaktorvolumen  $\dot{V}$ ... einströmender Volumsstrom [5].

**LHSV:** liquid hourly space velocity, beschreibt die Durchflussgeschwindigkeit eines Rohrreaktors und wird nach folgender Formel berechnet:

$$LHSV = \frac{\dot{V}_{flüssig}}{V_{Leerrohr}}$$

$\dot{V}_{flüssig}$  ... Flüssigvolumensstrom an PYO [m<sup>3</sup>/h]

$V_{Leerrohr}$  ... Leerrohrvolumen des Rohrreaktors

**API-Zahl:** Ist ein Ausdruck für die Dichte eines Öls. Die API-Zahl ist, wenn nicht anders definiert auf 15,6°C bezogen. Für die API-Zahl gilt folgende Formel [6]:

$$API^{\circ} = \frac{141,5}{\text{Spezifisches Gewicht}} - 131,5$$

**Oktanzahl:** Die Oktanzahl ist ein Maß für den Widerstand des Benzins zu klopfen oder sich vorzeitig im Zylinder im Benzinmotor zu entzünden. Desto höher der Widerstand, desto höher ist die Effizienz des Treibstoffes. Per Definition ist die Oktanzahl der Prozentanteil an Isooktan in einem Gemisch aus Isooktan und n-Heptan. Das heißt, ein Benzin mit einer Oktanzahl von 90 entspricht einem Treibstoffgemisch von 90% Isooktan und 10% n-Heptan [6].

**Heavy oil:** Petroleum, welches höhere Viskosität aufweist (niedrigere API-Zahl).

**Naphthene:** cyclische Paraffine

**Cetan-Zahl:** Eine Zahl, die die Zündqualität von Diesel beschreibt. Eine hohe Cetanzahl zeigt eine kurze Entzündungsverzögerung an [4].

**Conradson-Carbon/Kohlenstoffrückstand:** Mit Hilfe des Conradson Carbon Tests kann die Menge an Kohlenstoffrückstand nach kompletter Verdampfung und Pyrolyse des Mineralöls bestimmt werden. Hierfür wird der zurückbleibende Kohlenstoffrückstand ausgewogen und als Massenanteil der Originalprobe in Prozent angegeben. Dieser Wert ist ein Indikator für die Neigung einer Mineralöls Koks zu bilden [6].

**Metallurgisches Koks:** Durch Aufheizen von Kohle unter Abwesenheit von Luft kann Koks produziert werden. Diesen Vorgang nennt man Verkokung. Die Verkokung bei sehr hohen Temperaturen bis 1000°C führt zu metallurgischem Koks. Der Hauptanteil des metallurgischen Koks wird für Hochöfen zur Eisen- und Stahlproduktion verwendet [7] [8].

## Abkürzungsverzeichnis

%	Massenprozent
VGO	Vacuum gas oil
PYO	Pyrolyseöl, Bioöl
LPP/FPP	Liquid Phase Pyrolysis Oil/ Flüssigphasenpyrolyseöl
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
MicroGC	Mikrogaschromatographie
SimDis	Simulated Distillation
GC-WLD	Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
IKAFEX	Extraktionsapparatur
HGO	Heavy Gas Oil
DTBDS	Ditertbutyldisulfid
THF	Tetrahydrofuran
KOH	Kaliumhydroxid
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity

## 1 Einleitung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im Rahmen des bioBOOST<sup>Plus</sup> – Projektes in Zusammenarbeit mit BDI – BioEnergy International AG an der TU Graz am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik unter Betreuung von Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger durchgeführt.

### 1.1 Motivation

Das hohe Populationswachstum und der damit rasant ansteigende Rohstoffbedarf werden zu einem Verbrauch der Kohle-, Erdöl- und Gasreserven in weniger als einem Jahrhundert führen. In Abb 1-1 wird der wachsende weltweite Energiebedarf für den Energiesektor dargestellt.

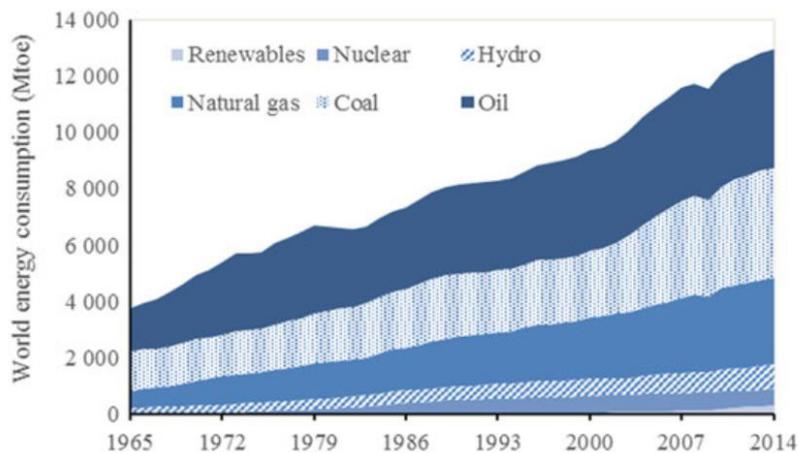


Abb 1-1 Wachstum des weltweiten Energieverbrauchs nach Ressourcen bis 2014 [9]

Aufgrund dieses hohen Energiebedarfes werden wir vor einige Herausforderungen gestellt, die es zu meistern gilt. Es gilt die Treibhausemissionen zu senken und somit die globale Erderwärmung zu verlangsamen, als auch eine Alternative für die immer geringer werdenden Erdölreserven zu finden. Seit der industriellen Revolution war Erdöl die treibende Kraft hinter der industrialisierten Welt und deren Wachstum. Noch heute machen fossile Brennstoffe ca. 80% der Primärenergie auf der Welt aus [10]. Die Energiegewinnung setzt sich zu folgenden in Abb 1-2 gezeigten ressourcenspezifischen Anteilen zusammen.

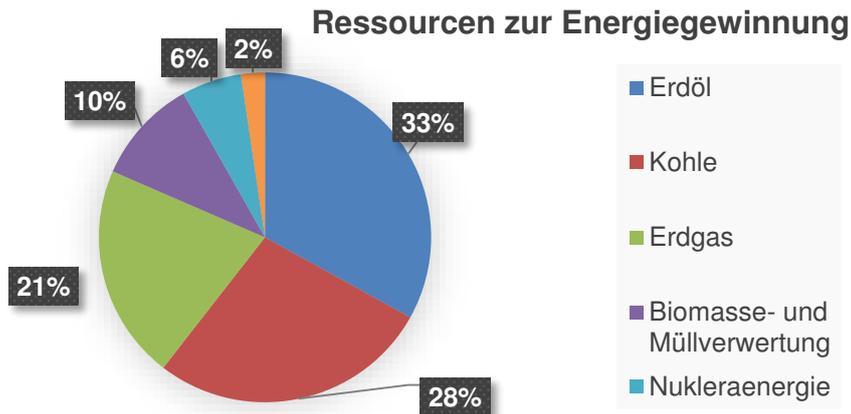


Abb 1-2 Anteile verschiedener Ressourcen an der Energiegewinnung [10]

Die Energieproduktion aus fossilen Brennstoffen ist die hauptsächliche Quelle der CO<sub>2</sub>- und anderer Treibhausgasemissionen. Rund 70% aller vom Menschen produzierten Treibhausgase sind durch den Energiesektor bedingt. Die globale Erderwärmung und der Klimawandel, verursacht durch Treibhausgase, finden ihren Ursprung größtenteils in der Produktion von Erdöl und deren Verwendung [10].

Um eine Verzögerung der Erderwärmung und Leerlaufen der Erdölreserven zu bewirken müssen die Energieeffizienz optimiert, neue fossile Reserven gefunden, aber vor allem eine schnelle Entwicklung und Markteinführung von erneuerbaren Energien realisiert werden. Die Übergangsphase zur Integration von erneuerbaren Ressourcen hat schon begonnen und wird uns noch für weitere Jahrzehnte begleiten [11].

Wenn keine fossilen Ressourcen mehr vorhanden sind, bleibt die Biomasse als einzig erneuerbare Kohlenstoffquelle über. Biomasse kann als saubere Kohlenstoffquelle bezeichnet werden, da sie vernachlässigbare Konzentrationen an Schwefel und Stickstoff enthält und somit die Emissionen an SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> sehr niedrig im Vergleich zu fossilen Brennstoffen ist. Die CO<sub>2</sub>-Emission von Biomasse wird als neutral bezeichnet, da das CO<sub>2</sub> von Pflanzen durch Photosynthese recycelt wird [12].

Aus den oben genannten Gründen besteht die dringende Notwendigkeit im Bereich der alternativen Energiequellen intensiv zu forschen und ist die Motivation für diese Arbeit.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Grundstrukturen und Reaktionsabläufen einer Erdölraffinerie. Es soll dazu dienen, sich einen Überblick über die Prozessbedingungen in verschiedenen Bereichen der Raffinerien zu verschaffen. Das ist notwendig um eine Integration von Biomasse in eine bestehende Raffinerie zu realisieren.

Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit den im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Experimenten, Aufbau, Durchführung, Ergebnisse und deren Interpretation.

Die in dieser Arbeit angeführten Strukturformeln wurden mit Chem Draw gezeichnet.

## 2 Die Erdölraffinerie

Die Erdölraffinerie ist ein komplexes System, welches ihre Prozesse dem zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial entsprechend anpassen muss. Durch die geographisch abhängigen Produkteigenschaften des Rohöls weichen Raffinerieanlagen an gewissen Prozessschritten etwas voneinander ab. Die Erdölraffinerie des 21. Jahrhunderts wird sich auf ändernde Faktoren wie Zusammenlegung von Erdölfirmen, dramatische Veränderungen am Markt, Kundenanpassung und Abfall der API Gewichts und Schwefelkonzentration der Erdöl-Ausgangsstoffe einstellen müssen. Raffinerien müssen sich in näherer Zukunft auf höhere Betriebs- und Investitionskosten aufgrund von strengeren Umweltauflagen für Anlagen und Produkte, als auch auf ansteigende Globalisierung und daraus resultierenden stärkeren Preisschwankungen am internationalen Markt einstellen. Um weiterhin global wettbewerbsfähig zu bleiben, müssen daher neue Weiterentwicklungen und neue Technologien in die Raffinerien integriert werden um mit den zukünftigen Anforderungen des Marktes mithalten zu können. Die weltweiten Erdölreserven werden weiterhin weniger und der Bedarf wird weiterhin steigen. Es wird erwartet, dass die konventionelle Ölproduktion ein Ende finden wird und die Produktion von Öl aus schweren Rückständen, schweren Ölen und Ölsand oder Teersand signifikant ansteigen wird. In den nächsten Jahrzehnten werden Raffinerien darauf angewiesen sein, ihr Raffineriekonzept daraufhin zu optimieren, dass sie mehr schwere Erdölausgangsprodukte als auch Einsatzstoffe aus Biomasse verwenden werden müssen [4].

Gas-to-liquid und biomass-to-liquid als alternative Quellen für Transportkraftstoffe sind nur zwei Konzepte aktueller Forschung. Die Herausforderung für die Raffinerie in näherer Zukunft wird sein, auch alternative Quellen wie Biomasse in Betracht zu ziehen und diese im Raffinerieprozess zu integrieren [4].

In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit werden die existierenden Prozesse in der Raffinerie aufgezeigt und mit dem Fokus auf Betriebsbedingungen, Katalysatoreinsatz und chemischen Reaktionen beschrieben.

Abb 2-1 soll ersichtlich machen, aus welcher Vielzahl an Prozessen die Raffinerie aufgebaut ist und an welcher Stelle der Raffinerie welcher Prozess stattfindet.

## 2 Die Erdölraffinerie

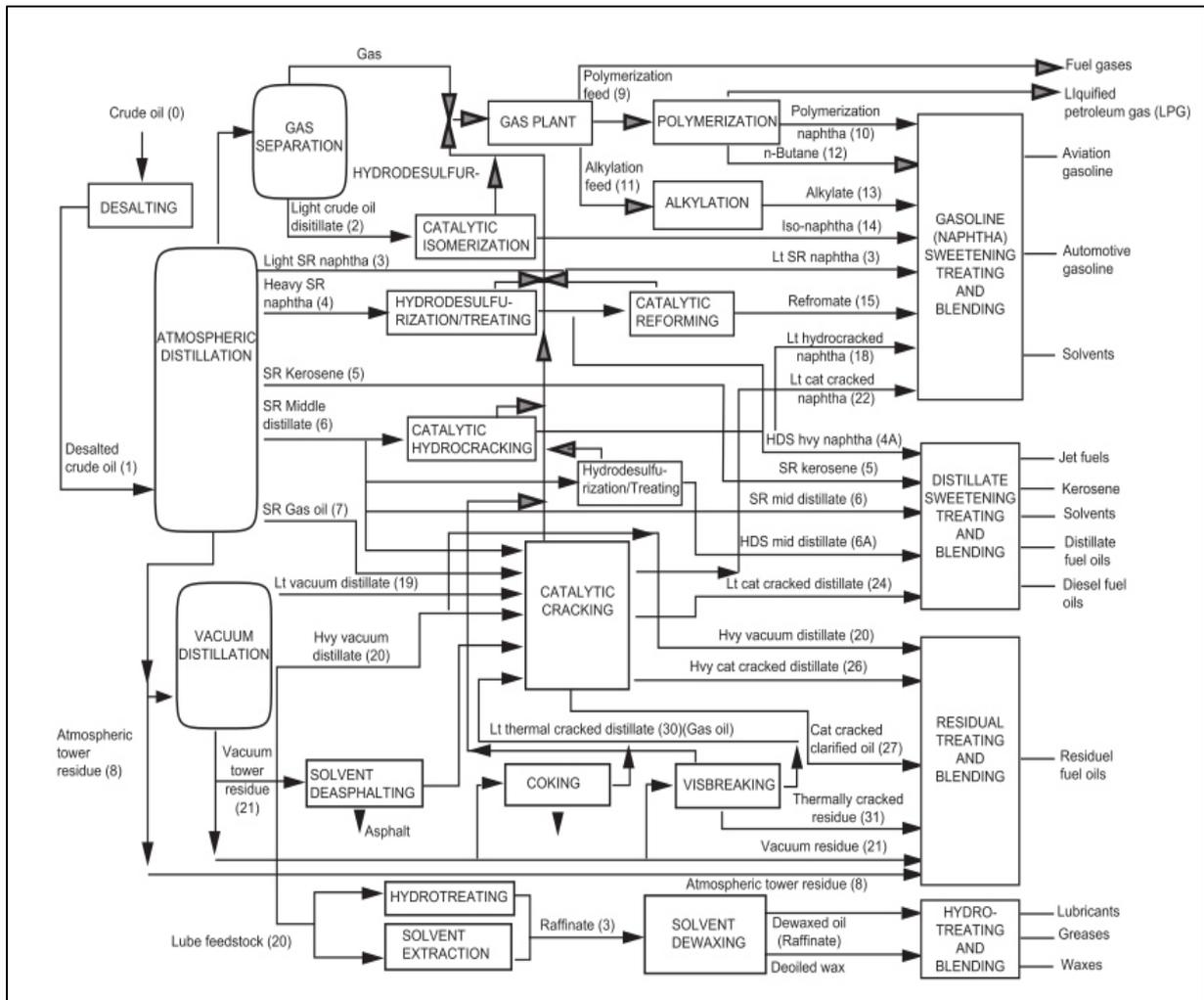


Abb 2-1 Schematischer Überblick einer Raffinerie [4]

Folgende Raffinerieprozesse werden zur Veredelung und chemischen Umwandlung der fossilen Brennstoffe eingesetzt:

- Rohödestillation: Normaldruck- und Vakuumdestillation
- Thermisches Cracken: Visbreaking, delayed Coking, Fluid Coking, Flexi Coking
- Hydroconversion: Hydrotreating, Hydrocracking, Hydrierung
- Katalytisches Cracken: Fluid Catalytic Cracking, Hydrocracking
- Katalytisches Reforming
- Isomerisierung
- Alkylierung

## 2.1 Erdölaufarbeitung

Erdöl ist ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, welches unerwünschte Verunreinigungen wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff und kleine Mengen Nickel, Vanadium, Eisen und Kupfer enthält. Aufgrund dieser muss Erdöl in einigen Schritten aufgearbeitet, in Gruppen mit definierten Eigenschaften aufgetrennt und in höherwertige Produkte umgewandelt werden. Für diese Prozesse stehen in der Raffinerie verschieden Anlagen zur Verfügung.

Das Ausgangsprodukt Rohöl, ist je nach geographischer Lage unterschiedlich zusammengesetzt, weshalb bei der Aufarbeitung Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften und verschiedener Ausbeute erhalten werden. Das Wasserstoff-zu-Kohlenstoffverhältnis (H/C) beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des Rohöls. Je niedriger das H/C-Verhältnis ist, desto schwerer sind die Kohlenwasserstoffe und desto höher ist der Siedepunkt. Rohöle mit hohem H/C-Verhältnis wirken sich positiv auf den Refinationsprozess aus, da weniger Wasserstoffzufuhr notwendig ist [2][14][15]. In Tab 2-1 ist die Elementarzusammensetzung von Erdöl angeführt.

Tab 2-1 Elementarzusammensetzung von Erdöl: [2]

<b>Elemente</b>	<b>Anteil in Massenprozent [w%]</b>
Kohlenstoff	84-87
Wasserstoff	11-14
Schwefel	<0.1-8
Sauerstoff	<0.1-1.8
Stickstoff	<0.1-1.6

Rohöle werden in leichte (light crude oils) und schwere Rohöle (heavy crude oils) in Bezug auf ihr relative Dichte unterteilt. Light crude oils sind reich an niedrig siedenden und paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wohingegen schwere Rohöle einen höheren Anteil hoch siedender und Asphalt-ähnlicher Moleküle enthalten. Schwere Öle sind höher viskos, höher siedend, höher aromatisch und enthalten größere Mengen an Heteroatomen [13].

### 2.2 Entsalzung des Rohöles

Das gewonnene Rohöl ist mit Gasen, Wasser und Mineralien verunreinigt, welche vor der Destillation entfernt werden müssen, da sie sonst Probleme wie Verstopfung von Anlagenteilen, Korrosion oder Katalysator-Deaktivierung in den Raffinationsanlagen verursachen können [13][16]. Salze und ihre Lösungen sind vor der Destillation zu entfernen, was durch folgende Methoden möglich ist:

- a) Anlegen eines hochgespannten elektrischen Feldes
- b) Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen
- c) Kombination aus beiden Verfahren

Durch Anlegen einer hohen elektrischen Spannung wird die Wasser-in-Öl-Emulsion gebrochen. Öl und Wasser trennen sich voneinander. Durch die Zugabe von Wasser zur Emulsion, bevor die Mischung in den Entsalzer kommt, führt dazu, dass sich kristallin vorliegende Salze lösen und mit der wässrigen Phase entfernt werden können. Der Prozess läuft bei 20 kV und Temperaturen bis zu 130°C ab. Durch die hohe Temperatur wird die Viskosität verringert, was den Entmischungseffekt unterstützt. Ein Druck von 6-15 bar stellt sicher, dass leichtsiedende Bestandteile nicht verdampfen [17].

Oberflächenaktive Substanzen – Demulgatoren – erhöhen die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl und entmischen somit die Wasser-Öl Emulsion. Dem Rohöl werden Wasser und Demulgatoren zugesetzt und auf 100-130°C erhitzt, wodurch Phasentrennung bewirkt wird. Die Phasentrennung läuft in einem Abtrennbehälter ab. Die Verweilzeit beträgt 20-60 Minuten, danach wird die schwere Salzlösung vom Öl abgetrennt [17].

### 2.3 Normaldruckdestillation

Das Hauptziel der Normaldruckdestillation ist es, das Rohöl so aufzutrennen, sodass man Einsatzprodukte für weitere Veredelungsprozesse erhält oder die Produkte als Beimischungen verwenden kann [4]. Das gereinigte Rohöl wird vor Eintritt in die Destillationskolonne über mehrere Wärmetauscher erwärmt und dann abhängig von der

Rohölzusammensetzung auf 330-385°C erhitzt, um teilweise dampfförmig in die Normaldruck–Destillationskolonne eingeleitet zu werden. [14]. Ein Prozessfließdiagramm der Normaldruckdestillation ist aus Abb 2-2 ersichtlich.

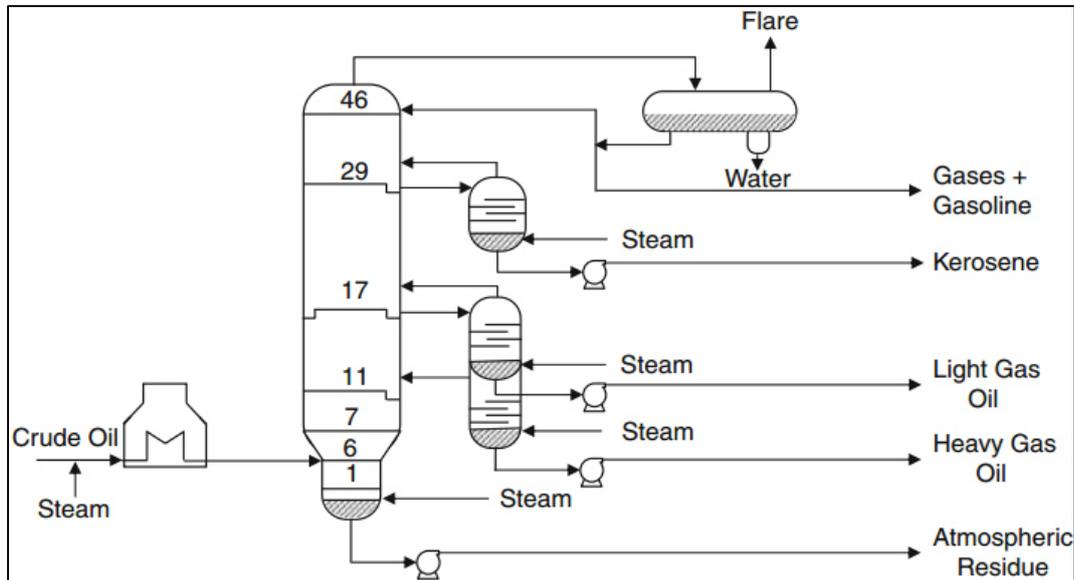


Abb 2-2 Prozessdiagramm der Destillation bei Atmosphärendruck [14]

Die Destillation ist der erste Veredelungsprozess, in der verschiedenen Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrer Siedetemperatur aufgetrennt werden [13]. Typische Produkte aus dem Destillationsprozess sind leichtes Naphtha, Gase, Schwerbenzin, Kerosin, mittlere Destillate wie Diesel oder Leichtgasöl (LGO), schwere Destillate wie AGO und HGO (AGO: atmospheric gas oil HGO: heavy gas oil) und Destillationsrückstand als Bodenprodukt [14]. Der Rückstand, welcher alle Komponenten mit einem Siedepunkt über 345 °C beinhaltet, wird weiter in eine Vakuumdestillationskolonne geleitet [18]. In der folgenden Tab 2-2 sind die typischen Produktströme aus der Normaldruckdestillation zusammengefasst:

Tab 2-2 Zusammenfassung der Produktströme der Normaldruckdestillation [6]

		<b>Siedebereich [°C]</b>
<b>Kopfdestillat</b>	Naphtha	Bis 193,3
<b>Seitenstrom</b>	Kerosin	193,3 – 248,9
<b>Seitenstrom</b>	Light gas oil (LGO)	248,9 – 321,1
<b>Seitenstrom</b>	Heavy gas oil (HGO)	321,1 – 365,6
<b>Sumpf</b>	Fuel oil	über 365,6

## 2.4 Vakuumdestillation

Die Vakuumdestillation wird genutzt schwerflüchtigere Produkte, wie zum Beispiel Schmieröle, von Erdöl abzutrennen ohne Cracking – Bedingungen zu schaffen. Der Prozessdruck für die Vakuumdestillation liegt bei 0,07-0,13 bar, was dazu führt, dass Substanzen schon bei niedrigeren Temperaturen sieden. Der Aufbau einer Vakuumdestillationsanlage ist aus Abb 2-3 ersichtlich [13].

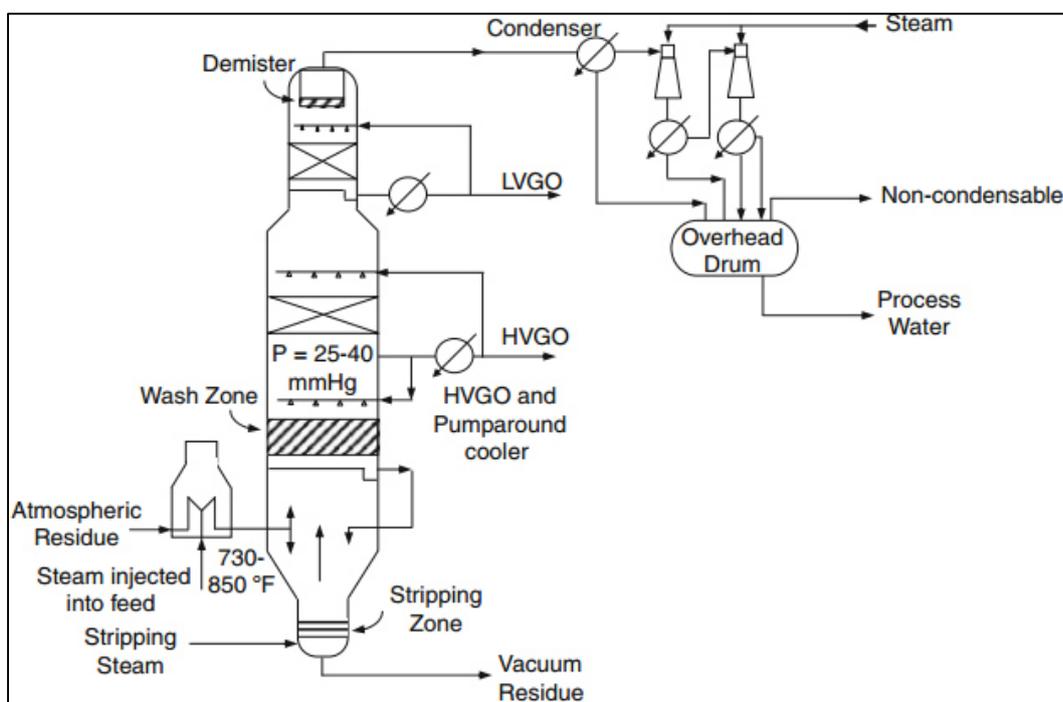


Abb 2-3 Prozessfließdiagramm der Vakuumdestillation [14]

Aus diesem Raffinationsschritt erhält man heavy gas oil als Kopfprodukt bei einer Temperatur von ungefähr 150°C, während Schmieröle als Bodenprodukt bei 250-350°C erhalten werden [13]. Das Ausgangsmaterial und der Rückstand werden unter einer

Temperatur von 350 °C gehalten, da darüber Zersetzungsvorgänge stattfinden. Die Destillate, die aus der Vakuumdestillation gewonnen werden, bezeichnet man als light vacuum gas oil (LVGO), medium vacuum gas oil (MVGO) und heavy vacuum gas oil (HVGO). Bevor die Destillate einen weiteren Aufarbeitungsprozess durchlaufen, muss der Schwefel-, Metall- und Asphaltgehalt durch Hydrotreating oder Hydroprocessing reduziert werden [4][14]. Tab 2-3 fasst die Produktströme der Vakuumdestillation inklusive ihrer Siedebereiche zusammen:

Tab 2-3 Zusammenfassung der Produktströme der Vakuumdestillation [6]

		<b>Siedebereich [°C]</b>
<b>Kopfseitenstrom</b>	Light vacuum gas oil	365,6 – 398,9
<b>2. Seitenstrom</b>	Heavy vacuum gas oil	398,9 – 529,4
<b>Sumpf</b>	Bitumen	Über 529,4

## 2.5 Thermal Cracking

Thermisches Cracken ist das „Zerbrechen“ von schweren Sumpfprodukten unter intensiven thermischen Bedingungen. Die Produkte dieses Prozesses sind hoch olefinisch, aromatisch und haben einen hohen Schwefelgehalt, weshalb sie einem Hydro-treatment zugeführt werden müssen, um ihre Eigenschaften zu optimieren. Im Cokingprozess werden kurzkettigere Komponenten mit niedrigerem Schwefelgehalt produziert, da der Großteil an Schwefel im Koks bleibt. Die thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffen läuft nach einem radikalischen Mechanismus ab, bei dem zu Beginn Cracking stattfindet. Der letzte Schritt ist die Bildung von schweren Fraktionen und Produkten wie Koks. Es gibt 3 Klassen des industriellen thermischen Crackens: Mildes Cracken (z.B. Visbreaking) in welchem nur sanft erhitzt wird, um den Sumpfrückstand so weit zu zerbrechen, dass die Viskosität niedriger wird und leichte Produkte gewonnen werden. Beim „Delayed Coking“, werden durch moderates thermisches Cracken leichtere Fraktionen hergestellt. Im „severe thermal cracking“ werden Teile des Koks verbrannt und zum Heizen des Ausgangsproduktes für den Cracking-Reaktor genutzt (Fluid Coking). Die alternative zu Fluid Coking ist Flexicoking, wobei Dampf genutzt wird um den Großteil an Koks zu vergasen [14].

In Tab 2-4 werden die Prozessbedingungen der unterschiedlichen thermischen Crackprozesse zusammengefasst, welche in den nächsten Kapiteln näher erläutert werden. Thermal Cracking Reaktionen sind hoch endotherme Prozesse, weshalb die Energiezufuhr entweder durch Heizkessel oder durch Verbrennen des Koks stattfindet. Die Koksbildung wird durch hohe Temperaturen gefördert [14].

Tab 2-4 Überblick Prozessbedingungen thermischer Crackprozesse [14]

<b>Prozess</b>	<b>Parameter</b>	<b>Prozessbedingungen</b>
<b>Visbreaking</b>	Temperatur:	Mildes Erhitzen bei 471-493°C
	Druck:	3,5–13,8 bar
	Prozess:	Verminderung der Viskosität
	Ausbeute:	Niedrige Umsetzung (10%) bei 221°C
	Anlage:	Heizofen (heated coil) oder soaking drum
<b>Delayed Coking</b>	Temperatur:	Moderates Heizen bei 482–516°C
	Druck:	6,2 bar
	Prozess:	Verweilzeit bis zur totalen Verkokung, Koks wird in Zyklen aus der Coke drum entfernt
	Ausbeute:	Koksausbeute ca. 30m%
	Anlage:	Kesseltrommel (soaker drum)
<b>Fluid Coking und Flexicoking</b>	Temperatur:	482–566°C
	Druck:	0,7 bar
	Ausbeute:	Höhere Ausbeute von leichten Fraktionen, Geringere Koksausbeute: 20% bei Fluid Coking und 2% bei Flexicoking
	Anlage:	Wirbelschichtbett mit Dampf

Die gebildeten Produkte sind von der Temperatur und der Verweilzeit abhängig. Isomerisierung, sekundäre und tertiäre Reaktionen können auftreten und verkomplizieren

damit die Reaktionswege erheblich. Die am wenigsten stabilen Kohlenwasserstoffe sind die Paraffine, dennoch sind Olefine, welche beim Cracken von Paraffinen entstehen, reaktiv. Cycloparaffine (Naphthene) werden weniger leicht gecrackt. Die Stabilität der Cycloparaffine variiert mit der Anwesenheit von Seitenketten. Wenn eine Ringspaltung stattfindet, führt Dehydrierung zur Bildung von ungesättigten Naphthenen und Aromaten. Aromaten sind die stabilsten Kohlenwasserstoffe, wobei die Stabilität von der Länge und der Stabilität der Seitenketten abhängt. Intensives thermisches Cracking von hochsiedenden Ausgangsstoffen kann in einer Kondensationsreaktion von Ringkomponenten resultieren, was zu einer hohen Ausbeute an Koks führt [4][14].

*Mögliche Reaktionen während des Visbreaking-Prozesses [14]:*

- Brechen der paraffinischen Seitenketten führt zu einem niedrigeren Fließpunkt
- Cracken der Naphthenringe bei Temperaturen über 482°C
- Koksbildung durch Polymerisation, Kondensation, Dehydrogenierung und Dealkylierung
- Weiteres Cracken durch Ausfallen von Asphaltene und Koks aus der Flüssigphase (Alterung)

Visbreaking bricht die langen paraffinischen Seitenketten, die an aromatischen Ringen hängen und für die hohen Siedepunkte und die schlechte Fließfähigkeit verantwortlich sind. Der Prozess führt zu kürzeren Molekülen mit niedrigerer Viskosität und niedrigeren Siedepunkten. Bei zu intensivem Cracking werden die Produkte instabil und polymerisieren bei Lagerung, was zu Filterverstopfung und Schlamm Bildung führt [18].

Visbreaking ist als milder Prozess spezifiziert, da der Prozess eine kurze Verweilzeit von wenigen Sekunden in der Heizzone hat, um Koksbildung zu vermeiden. Durch Einsatz eines Quenching-Prozesses werden unerwünschte thermische Folgereaktionen, wie Polymerisation oder Koksbildung vermieden. Die Visbreaking-Prozessbedingungen variieren zwischen 455-510°C mit kurzer Verweilzeit und 3,45-20,70 bar am Heizofenausgang [4].

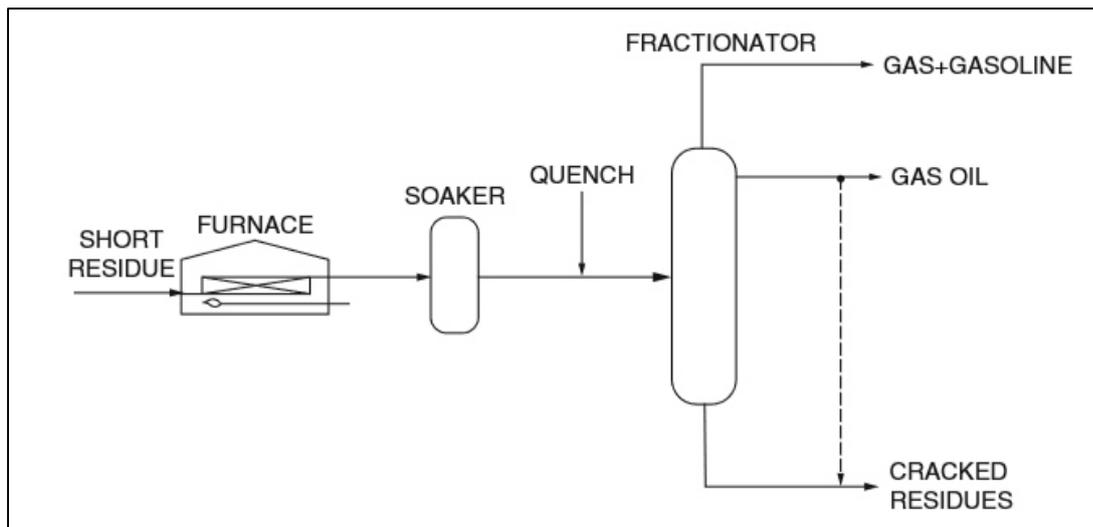


Abb 2-4 Typischer Aufbau eine Visbreakers mit Soaker [6]

Hinter dem Heizkessel ist ein Soaker nachgeschaltet um das Produkt aus dem Heizkessel länger auf Crackingbedingungen zu halten, ohne erneut Hitze zuführen zu müssen. Diese Bedingungen führen zu einer erhöhten Ausbeute an leicht siedenden Komponenten [4]. Die gecrackten Produkte werden in eine Flash-Destillations-Kammer weiter überführt. Aus der Flash-Destillation wird als Kopfprodukt niedrig qualitatives Benzin und Leichtgasöl als Sumpfprodukt aufgetrennt. Die flüssigen Produkte werden gekühlt und weiter zu einem Vakuumfraktionierer geleitet. Aus diesem Prozessschritt wird als Destillat Schwergasöl und Teer als Bodenprodukt mit verminderter Viskosität gewonnen [13]. Diesen Aufbau, in Abb 2-4 dargestellt, nennt man Soaker Visbreaker und wird am häufigsten in der Raffinerie verwendet.

Unter den genannten Bedingungen findet Flüssigphasen-Cracking statt, wobei Naphtha, Heizöl und Produkte im Siedebereich von Gasöl und Benzin entstehen. Das Gasöl kann als zusätzlicher Einsatzstrom im FCC oder als Heizöl verwendet werden [4].

### 2.5.1 Coking

Coking ist der allgemeine Term für eine Reihe von thermischen Prozessen, in denen nicht flüchtige, schwere unerwünschte Ausgangsprodukte in niedriger siedende, destillierbare Produkte umgewandelt werden. Einsatzstoffe können unerwünschte Ströme mit hohem Metallgehalt, Sumpfprodukte wie Vakuumrückstand, Visbreaking Teer oder FCC-Schlamm sein. Die Produkte sind Gas, Heizöl, Gasöl und Koks. Gasöl kann das Hauptprodukt des Coking-Prozesses sein und wird hauptsächlich als Ausgangsmaterial für FCC-Einheiten genutzt. Der gewonnene Koks wird meist als Brennstoff genutzt,

kann aber auch speziell für die Elektrodenherstellung, Chemikalienproduktion und Herstellung von metallurgischem Koks<sup>1</sup> verwendet werden [13][14].

## Delayed Coking

Delayed Coking ist ein semi-kontinuierlicher Prozess, bei dem der heiße Einsatzstoff in große Soaking- oder Coking-Trommeln transferiert wird. Das stellt sicher, dass die Verweilzeit lang genug ist, um die Crackingreaktionen bis zur Vollendung durchlaufen zu lassen. Einsatzstoff in dieser Einheit ist meist Vakuumdestillationsrückstand, können aber auch Rückstände anderer Raffinerieeinheiten sein. Das Ausgangsprodukt wird in leicht und schwer flüchtige Komponenten getrennt. Die Bodenprodukte werden in einem Brenner erhitzt, dessen Auslasstemperatur zwischen 480 und 515°C liegt. Der heiße Einsatzstoff tritt in eine der zwei Verkokungstrommeln ein, in welcher die Cracking-Prozesse weiter fortgesetzt werden. Die gecrackten leichter flüchtigen Komponenten verlassen die Trommel als Kopfprodukt, während Koksreste sich an der inneren Oberfläche der Trommel ablagern. Um einen kontinuierlichen Prozess gewährleisten zu können, wird dieser Prozessschritt immer mit 2 Cokingtrommeln durchgeführt. Während eine der beiden Trommeln in Betrieb ist, wird die andere vom Koks gereinigt. Die Temperatur in den Cokingtrommeln beträgt 415-450°C bei Drücken im Bereich von 1,03-6,21 bar. Die Kopfprodukte werden in Naphtha und Heizöl aufgetrennt. Die nichtflüchtigen Produkte werden mit vorgeheiztem neuem Einsatzmaterial gemischt und wieder dem Brenner zugeführt. Die Coking-Trommel ist meist 24 Stunden im Betrieb, bevor sie den ersten Reinigungszyklus durchlaufen muss [13][14].

## Fluid Coking

Fluid Coking ist ein kontinuierlicher thermischer Cracking Prozess der in einer Anlage durchgeführt wird, die aus einem Wirbelschichtreaktor und einem Wirbelschichtbrenner besteht. Der Rückstand aus der Vakuumdestillation wird auf 260°C erhitzt und in einen Wäscher weitergeleitet, der über dem Reaktor platziert ist, um feine Kokspartikel zurückzugewinnen. Die schweren Kohlenwasserstoffe im Einsatzstrom werden mit den feinen Kokspartikeln in den Reaktor als Suspension rezykliert. Der Reaktor wird bei 510-566°C betrieben. Der schwere Vakuumrückstand wird durch Düsen auf ein Wirbelschichtbett aus Kokspartikel geleitet. Der Einsatzstrom wird zu Dampf und nied-

---

<sup>1</sup> Erklärung nachzulesen im Kapitel Definitionen

riger siedenden Gasen heruntergebrochen, welche durch den Wäscher zur Destillationskolonne weitergeführt werden. Im Reaktor produzierter Koks lagert sich auf den Kokspartikeln im Partikelbett in Schichten ab. Dampf wird am Boden des Reaktors eingeleitet um alle schweren Kohlenstoffe von der Oberfläche der Kokspartikel zu waschen. Der Dampf hat zusätzlich die Aufgabe das Partikelbett zu fluidisieren. Ein Teil des Koks fließt in den Brenner, wo 15-30% durch Zufuhr von Luft verbrannt werden. Der Rest des heißen Koks wird in den Reaktor rezykliert um die benötigte Wärme aufzubringen. Die Betriebstemperatur des Brenners liegt zwischen 593 und 677°C [14]. Abb 2-5 zeigt das Schema des Fluid Coking Prozesses.

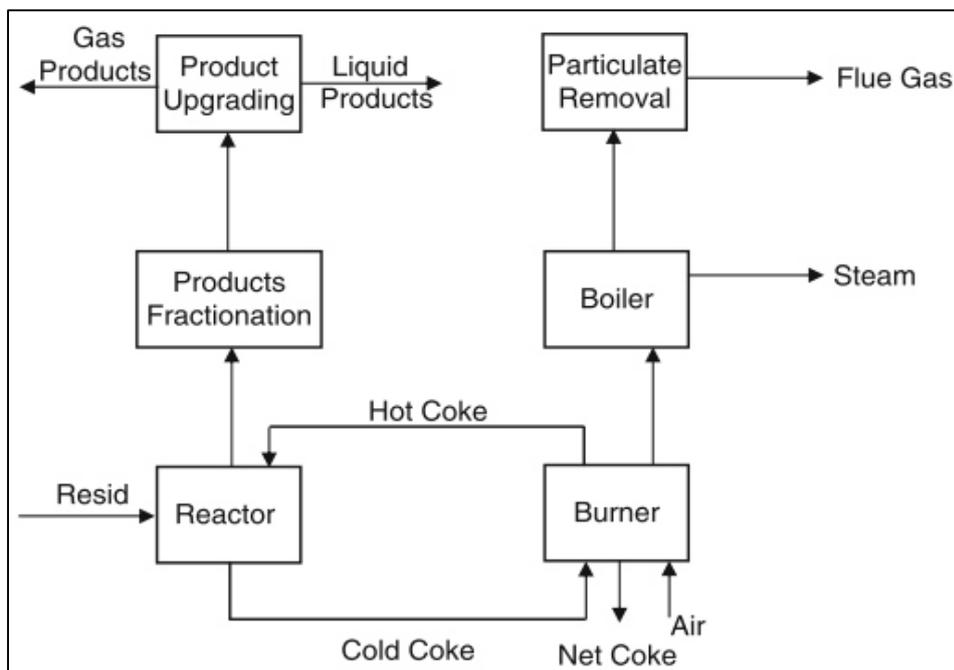


Abb 2-5 Fluidcoking Aufbau [14]

## Flexicoking

Flexicoking ist ein kontinuierlicher Prozess, welcher den gleichen Aufbau wie Fluidcoking nutzt, aber zusätzlich eine Vergasungseinheit integriert hat. Überschüssiges Koks wird in dieser zu Heizgas verarbeitet [13].

Abb 2-6 gibt einen Überblick über den Flexicoking-Prozess.

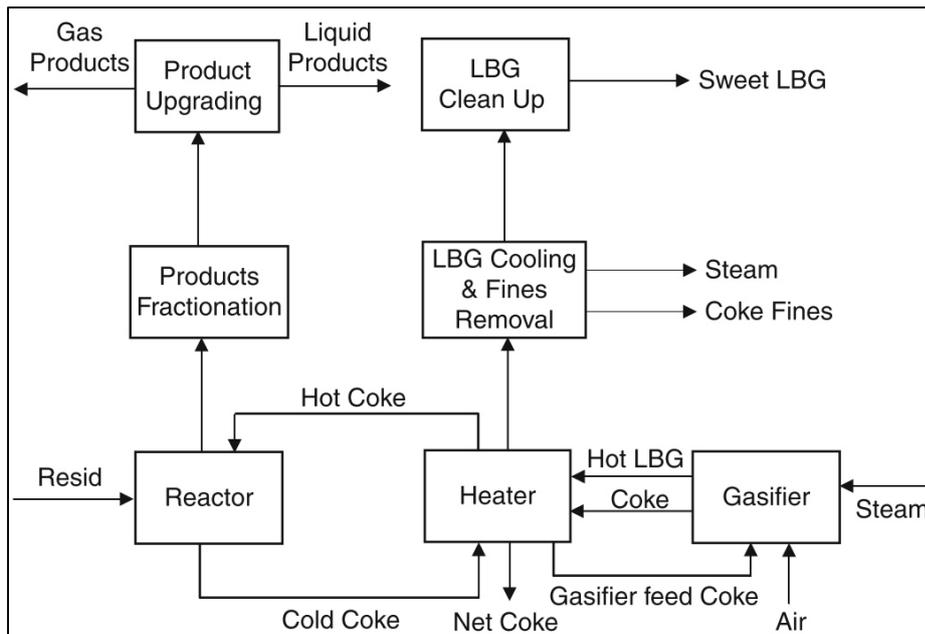


Abb 2-6 Flexicoking [14]

## 2.6 Hydroconversion

Unter Hydroconversion versteht man alle Prozesse in denen Kohlenwasserstoffverbindungen mit Wasserstoff reagieren. Dazu gehören Hydrotreating, Hydrocracking und Hydrogenation.

- a) Hydrotreating ist ein Prozess in dem Schwefel, Stickstoff und metallische Verunreinigungen, in Anwesenheit eines Katalysators, aus dem Ausgangsstoff entfernt werden.
- b) Hydrocracking ist ein katalytischer Crackingprozess zu Produkten mit niedrigerem Siedepunkt durch Reaktion mit Wasserstoff.
- c) Hydrogenation bezeichnet die Anlagerung von Wasserstoff an Doppelbindungen.

Welche der Hydroconversion-Methoden verwendet wird, ist vom Ausgangsstoff und dem gewünschten Endprodukt abhängig [14].

### 2.7 Hydrotreating

#### Aufgaben des Hydrotreatings

Hydrotreating wird durchgeführt um Verunreinigungen wie Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff zu entfernen, die gewünschten Spezifikationen des Endproduktes erreichen zu können, den Ausgangsstoff auf weitere Verarbeitungsschritte in der Raffinerie vorzubereiten und Katalysatoren in nachfolgenden Prozessschritten vor Deaktivierung zu schützen. Durch Wasserstoffbehandlung werden Olefine und ihre instabilen Komponenten gesättigt. Die Entfernung von Metallen erfolgt durch Hydrierung und Zersetzung von organo-metallischen Komponenten in einem separaten Reaktor, was zu einer Metallablagerung an den Katalysatorporen führt [14].

Hauptaufgaben des Hydrotreatings: [14]

*Erreichen der Endproduktspezifikationen:*

- Entschwefelung von Kerosin, Gasöl und Schmieröl
- Sättigung von Olefinen zur Stabilitätsverbesserung
- Stickstoffentfernung
- Entaromatisieren von Kerosin um die Cetan-Zahl zu verbessern

*Vorbereitung des Ausgangsstoffes für weiter Aufarbeitungsprozesse in der Raffinerie:*

- Entfernen von Metall und Schwefel aus Naphtha
- Entfernen von Schwefel, Metall, Polyaromaten und Kohlenstoffrückstand (Conradson Carbon<sup>2</sup>) aus dem Vakuumgasöl, welches als FCC Ausgangsprodukt verwendet wird
- Reduktion von Schwefel, Stickstoff und Aromaten als Vorbereitung auf das Hydrocracking-Verfahren [14].

#### Aufbau des Hydrotreaters

Hydrotreating-Einheiten werden vor dem Reformer, Hydrocracker oder FCC eingebaut. Hydrotreater werden zusätzlich für die Einstellung von gewünschten Spezifikationen benötigt, wie zum Beispiel für Ströme wie light Naphtha, Kerosin und low sulphur fuel oils (LSFOs) [14]. In Abb 2-7 ist der Aufbau eines Hydrotreaters ersichtlich.

---

<sup>2</sup> Erklärung nachzulesen im Kapitel Definitionen

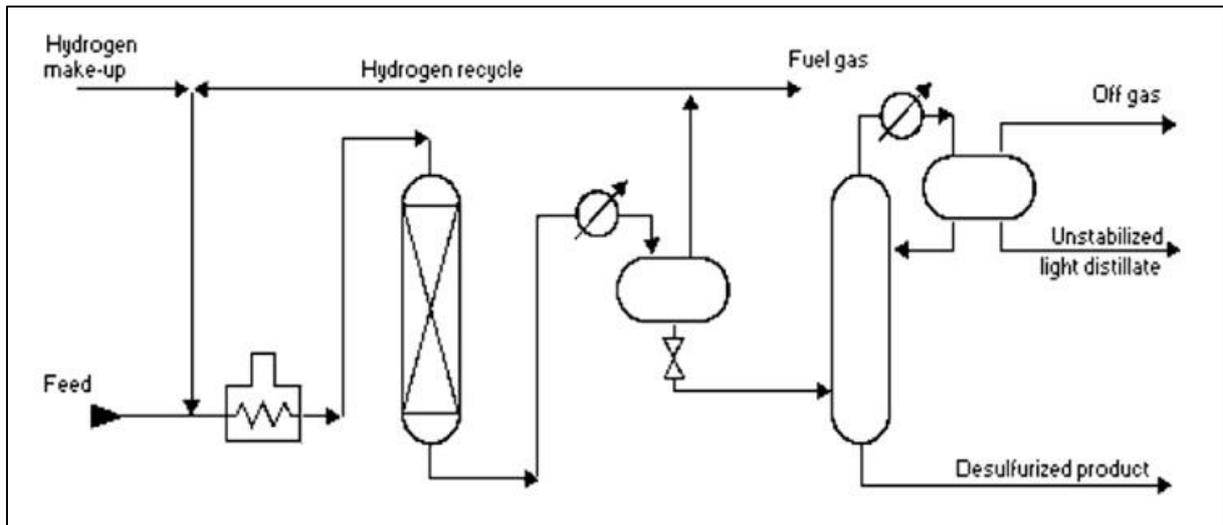


Abb 2-7 Hydrotreater [4]

Aus Abb 2-8 ist ersichtlich an welchen Orten der Raffinerie Hydrotreating-Prozesse eingesetzt werden.

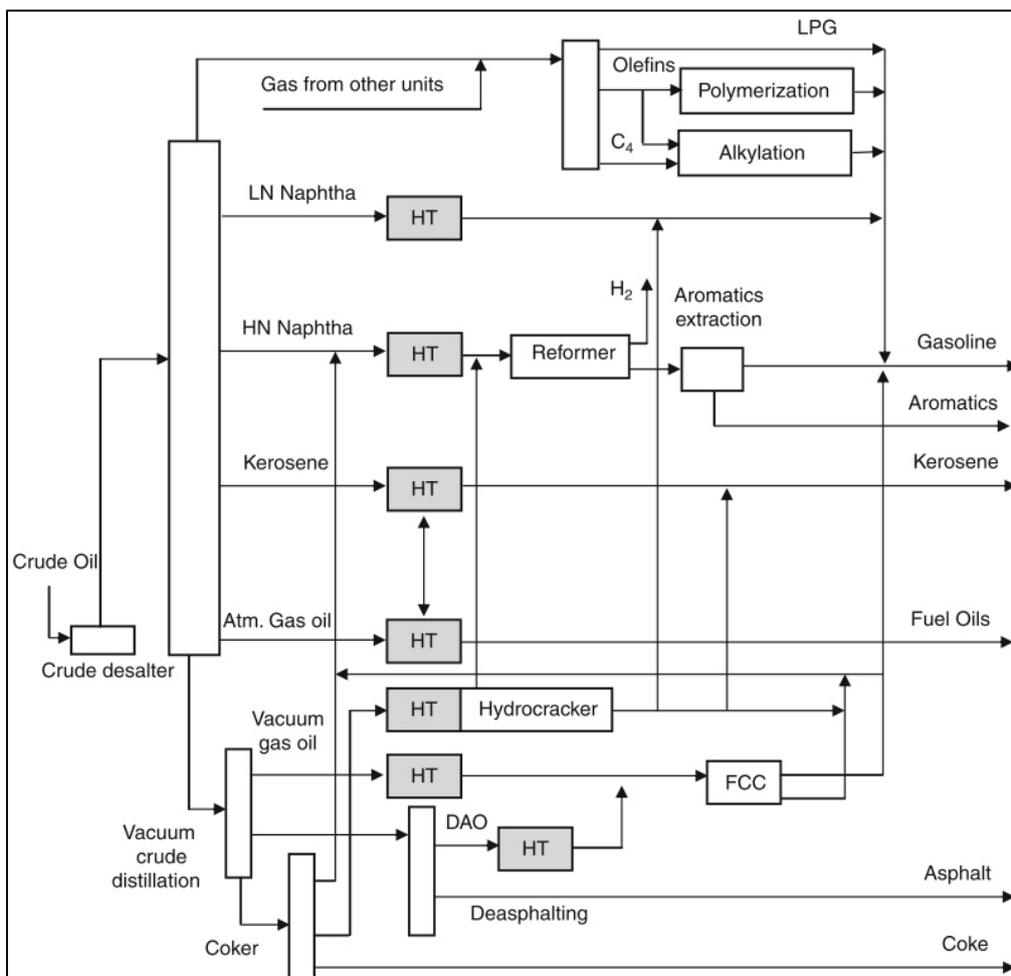


Abb 2-8 Hydrotreating Einsatzorte in der Raffinerie [14]

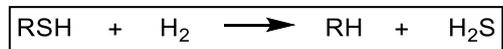
## Reaktionen

Es gibt eine Reihe verschiedener Hydrotreatermodifikationen die alle nach dem gleichen Prinzip ablaufen: Reaktion von Wasserstoff mit dem Einsatzmaterial um Schwefelwasserstoff und entschwefelte Produkte zu produzieren [4].

Die Reaktionen, die während des Hydrotreatings ablaufen, sind exotherm und reversibel [18]. Folgende Reaktionen, können nach [14] klassifiziert werden :

### a) Entschwefelung:

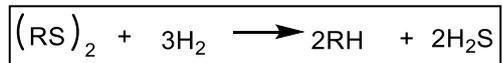
Mercaptane



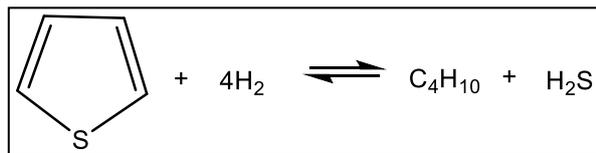
Sulphide



Disulphide

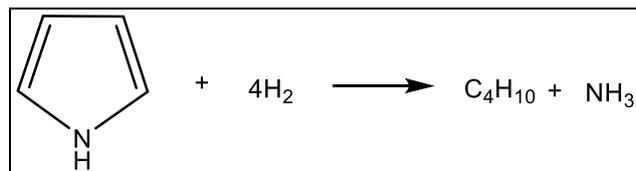


Thiophene

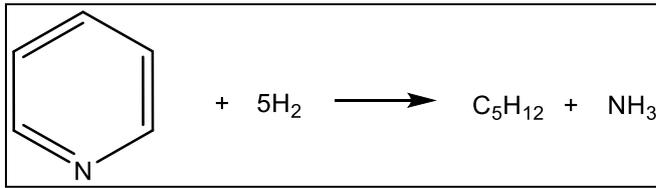


### b) Entstickung:

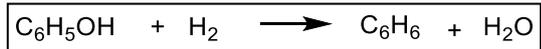
Pyrrol



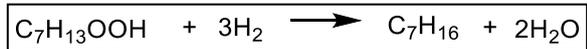
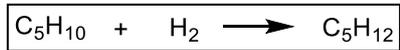
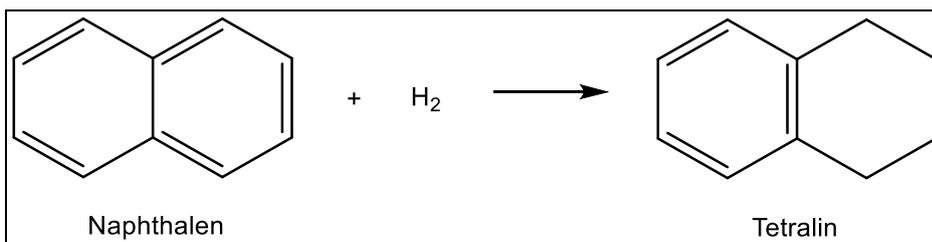
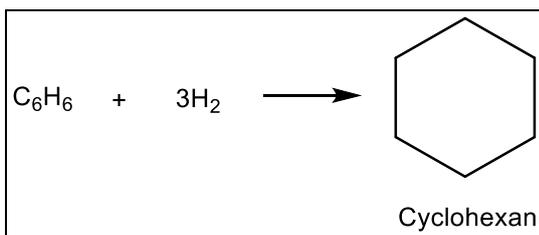
Pyridin

**c) Deoxygenierung:**

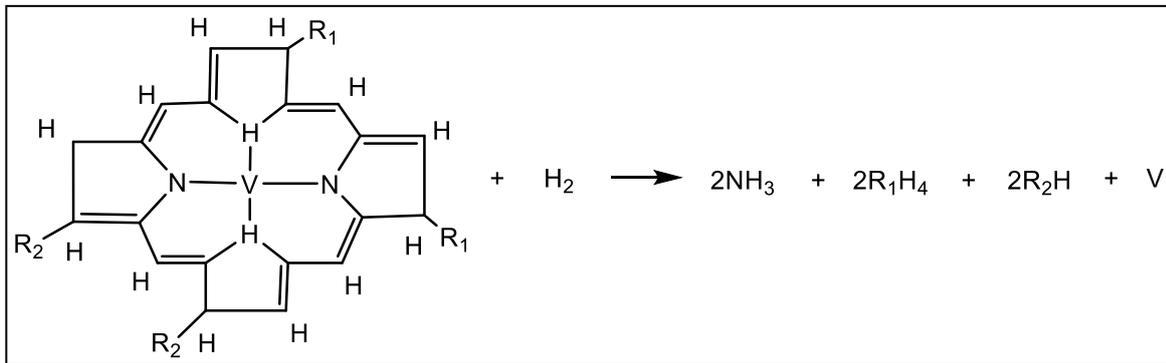
Phenol



Peroxid

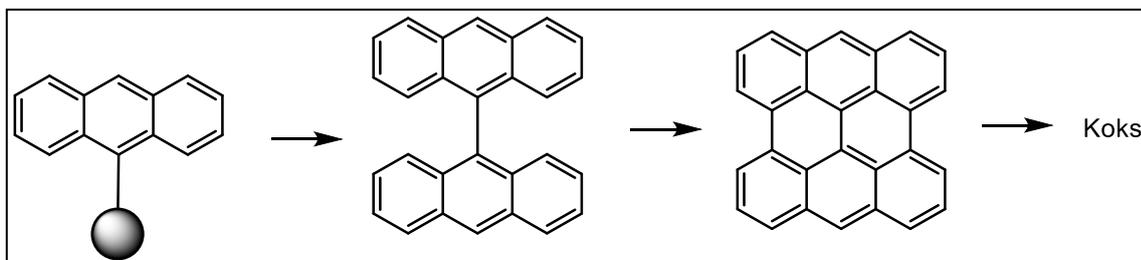
**d) Hydrieren von Chloriden****e) Hydrieren von Olefinen****f) Hydrieren von Aromaten**

**g) Hydrieren von organo-metallische Substanzen und Ablagerung von Metallen**



Vanadium wird als Vanadiumsulphid ( $\text{V}_2\text{S}_3$ ) abgelagert.

**h) Koksbildung durch chemische Kondensation von Mehrkernaromaten**



## Katalysatoren

Die meisten Katalysatoren die in der Raffinerie eingesetzt werden, besteht aus einer porösen Aluminiummatrix, die mit Kombinationen aus Kobalt (Co), Nickel (Ni), Molybdän (Mo) und Wolfram (W) beschichtet sind. Die Katalysatoren haben hauptsächlich Poren mit einer Oberfläche von 200-300 m<sup>2</sup>/g. Co-Mo Katalysatoren werden am häufigsten zur Entschwefelung von straight-run Petroleum verwendet. Ni-Mo Katalysatoren werden verwendet, wenn eine höhere Aktivität gefordert ist um Mehrkernaromaten zu sättigen oder um Stickstoff und Schwefelkomponenten zu entfernen. Ni-W Katalysatoren werden eingesetzt, um eine hohe Aktivität zur Sättigung von Aromaten zu erreichen. Bei der Wahl des Katalysators ist besonders auf die Porengröße zu achten, da kleinere Porengrößen eine Hydrodesulfidierung (HDS) auf Kosten der Hydrodemetallisierung (HDM) favorisieren [14]. In Tab 2-5 sind häufig verwendete Hydrotreating-Katalysatoren mit ihrer jeweiligen Reaktivität für unterschiedliche Hydrotreating-Reaktionen aufgelistet.

Tab 2-5 Reaktivität von Hydrotreating-Katalysatoren [14]

<b>Katalysator</b>	<b>Hydroentschwefelung</b>	<b>Hydroentstickung</b>	<b>Hydrieren von Aromaten</b>
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ausgezeichnet	gut	ausreichend
Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sehr gut	sehr gut	gut
Ni-W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gut	gut	ausgezeichnet

Co-Mo und Ni-Mo Katalysatoren sind die meist verwendeten Arten von Katalysatoren für die Wasserstoffentschwefelung, da sie hoch selektiv, leicht zu regenerieren und Katalysatorgift-resistent sind. Sie werden aktiviert in dem man das Hydrierungsmetall von seiner Oxidform in die Schwefelform umwandelt [18].

Wenn hauptsächlich die Entfernung von Stickstoff gewünscht ist, werden vorwiegend Ni-Co-Mo oder Ni-Mo Katalysatoren auf Aluminiumoxid als Trägermaterial eingesetzt. Stickstoff ist allgemein schwieriger zu entfernen als Schwefel. Katalysatoren, die Nickel enthalten, benötigen eine Aktivierung durch Vorsulfidierung mit Kohlenstoffdisulfid, Mercaptanen oder Dimethylsulfid, bevor sie auf Reaktionstemperatur erhitzt wer-

den. Die Sulfidierungsreaktion ist exotherm, weshalb die Temperaturen bei der Katalysatoraktivierung nicht zu hoch sein dürfen. Ni-Mo Katalysatoren haben höhere Hydrierungs-Aktivität als Co-Mo, was dazu führt, dass man bei gleichen Prozessbedingungen eine höhere Sättigung der aromatischen Strukturen erreicht. In Folge führen Co-Mo Katalysatoren die Entschwefelung bei mildereren Prozessbedingungen und mit weniger Wasserstoffverbrauch durch, als Ni-Mo Katalysatoren. Obwohl Co-Mo Katalysatoren für Entschwefelung und Ni-Mo Katalysatoren für Entstickung selektiv sind, können beide auch beides entfernen [18].

### Prozessablauf und -parameter

Es gibt ca. 30 verschiedene Hydrotreating-Prozesse, wobei alle grundsätzlich nach dem gleichen Prozessschema ablaufen. Der Einsatzstrom wird vor oder nach dem Erhitzen auf Reaktoreinlasstemperatur mit wasserstoffreichem Gas aus dem katalytischen Reformer vermischt. Die meisten Hydrotreating-Reaktoren werden bei Temperaturen unter 472°C betrieben um Cracking-Reaktionen zu minimieren [18]. Hauptsächlich werden Co-Mo-Katalysatoren eingesetzt, welche 10% Molybdänoxid und weniger als 1% Kobaltoxid auf Aluminiumoxid beinhalten. Das Einsatzmaterial wird vorgeheizt und mit dem wasserstoffreichen Gas vermischt [4]. Das Öl und das wasserstoffreiche Gas treten am oberen Ende eines Festbettreaktors ein. In Anwesenheit eines Metalloxid-Katalysators reagiert der Wasserstoff mit dem Öl zu Schwefelwasserstoff, Ammoniak, gesättigten Kohlenwasserstoffen und freien Metallen. Die Metalle verbleiben auf der Katalysatoroberfläche, alle anderen Produkte verlassen den Reaktor mit dem Öl-Wasserstoffstrom. Der Reaktorausfluss wird gekühlt bevor das Öl vom wasserstoffreichen Gas getrennt wird. In einem Abscheider wird das Öl von übrigem Schwefelwasserstoff und leicht siedenden Komponenten getrennt. Nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs aus dem Abgas kann das wasserstoffreiche Gas wieder dem Reaktor zugeführt werden [18].

Tab 2-6 fasst die gängigen Prozessparameter für die Wasserstoffentschwefelung zusammen.

Tab 2-6 Prozessparameter der Wasserstoffentschwefelung [4]

<b>Parameter</b>	<b>Naphtha</b>	<b>Rückstand</b>
Temperatur [°C]	300-400	340-425
Druck [atm]	35-70	55-170
LHSV	4-10	0,2-1,0
H <sub>2</sub> recycle rate, scf/bbl	400-1000	3000-5000
Lebensdauer Katalysator [Jahre]	3-10	0,5-1,0
Entschwefelung [%]	99,9	85,0
Entstickung [%]	99,5	40,0

Der Wiederaufbereitung des Wasserstoffs ist notwendig um den Verlust an teurem Wasserstoff zu minimieren. Entschwefelungsreaktionen benötigen einen hohen Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase, um hohe Umsetzungsraten zu erzielen und um Kohlenstoffablagerung am Katalysator zu unterdrücken. Die Reaktion findet primär in der Gasphase statt, kann aber auch abhängig von der Anwendung eine Mischphasenreaktion sein. Einsatzstoffe mit hohem Schwefel- und Stickstoffgehalt führen zu dem Problem, dass große Mengen an Schwefelwasserstoff und Ammoniak gebildet werden. Die Entfernung dieser zwei Komponenten aus dem Recycle-Gas findet hauptsächlich durch Zufuhr von Wasser statt. Unter hohem Druck sind Schwefelwasserstoff und Ammoniak im Vergleich zu Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgasen gut in Wasser löslich. Die dadurch gewonnene Lösung wird in einem separaten Prozess zu wasserfreiem Ammoniak und Schwefelwasserstoff verarbeitet [4].

Substanzen mit niedrigerem Siedepunkt können leichter entschwefelt werden als höher siedende. Die Schwierigkeit Schwefel zu entfernen steigt somit von Paraffinen über Naphthene zu den Aromaten an. Entfernen von Stickstoff braucht intensivere Prozessbedingungen als die Entschwefelung. Für mittlere Destillatfraktionen von Rohöl, welche hohe Konzentrationen an Stickstoff enthalten, wird die Stickstoffreduzierung durch einen Katalysator mit 90% Ni-Mo und 10% Ni-W erreicht [18].

Die folgende Aufzählung zeigt den Wasserstoffverbrauch verschiedener Aufarbeitungsschritte bei 15°C und 1,0135 bar:

- Entschwefelung: 70 scf/bbl = 1,98 m<sup>3</sup>/bbl Einsatzstoff pro Prozent Schwefel
- Entfernung von Stickstoff: 320 scf/bbl = 9,06 m<sup>3</sup>/bbl Einsatzstoff pro Prozent Stickstoff
- Deoxygenierung: 180 scf/bbl = 5,10 m<sup>3</sup>/bbl Einsatzstoff pro Prozent Sauerstoff
- Wenn Cracking im Hydrotreatingprozess stattfindet, wächst der Wasserstoffbedarf sehr schnell [18].

### Variation der Prozessvariablen

Erhöhung der Temperatur und des Wasserstoffpartialdruckes erhöht die Entfernung von Schwefel und Stickstoff, aber gleichzeitig auch den Wasserstoffbedarf. Zu hohe Temperaturen führen jedoch zu Verkokungsprozessen [18]. Erhöhung des Drucks erhöht die Wasserstoffsättigung und vermindert Verkokungsprozesse. Erhöhen der Raumgeschwindigkeit vermindert die Umsetzung, den Wasserstoffverbrauch und die Verkokung. Es ist ökonomisch besser hochschwefelige Einsatzprodukte vor Einsatz im katalytischen Cracker mit Wasserstoff zu behandeln [4]. Die Vorteile hierbei sind die folgenden:

- Das Produkt benötigt weniger Veredelung.
- Schwefel wird in diesem Schritt entfernt und somit ist die Korrosion in der Cracking-Anlage reduziert.
- Die Koksbildung während des Crackings ist vermindert und höhere Ausbeuten können erreicht werden.
- Die katalytische Crackingqualität von Gasöl ist verbessert [4].

## 2.8 Katalytisches Cracken

Katalytisches Cracken ist der wichtigste und am weitesten verbreitete Raffinerieprozess um schweres Öl wie VGO in hochwertige Produkte, wie hauptsächlich Benzin und C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Olefine umzuwandeln. Diese werden im Alkylierungs-Prozess verwendet um ultrareines Benzin (C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> Alkylate) herzustellen [14]. Ursprünglich wurde Cracking thermisch durchgeführt. Heute ist der thermische Prozess fast gänzlich durch den katalytischen Crackingprozess ersetzt worden, da dieser mehr Benzin mit höherer Oktanzahl und weniger schwere Heizöle und leichte Gase produziert. Die Leichtgase, die durch katalytisches Cracken entstehen, enthalten mehr Olefine als jene, die beim thermischen Cracken gewonnen werden [14][18]. Durch den katalytischen Crackingpro-

zess entstehen weniger Rückstand und mehr verwendbare Gasölkomponenten. Zusätzlich ist der Prozess sehr flexibel, dadurch kann sowohl Motorenbenzin als auch Flugbenzin gewonnen werden. Eine Anpassung der Gasölproduktion bedingt durch Veränderungen am Erdölmarkt ist möglich [4].

### 2.8.1 Fluid Catalytic Cracking

Straight-run gas oil, Vakuumgasöl, Normaldruckrückstand und Vakuumrückstand können jeweils rein oder als Gemisch als Ausgangsstoff genutzt werden. Wenn Gemische aus den zuvor genannten Ausgangsstoffen eingesetzt werden, muss sichergestellt werden, dass die Bestandteile auch miteinander kompatibel sind, um eine exzessive Koksbildung am Katalysator zu vermeiden. Zusätzlich gibt es einige Vorbehandlungsoptionen für das Einsatzmaterial, bevor diese in den katalytischen Cracker eingebracht werden [4]:

- Entasphaltierung um exzessives Verkoken auf der Katalysatoroberfläche zu verhindern
- Entmetallisierung um Katalysatordeaktivierung vorzubeugen
- Nutzung einer kurzen Verweilzeit als Eduktvorbehandlung
- Hydrotreating oder mildes Hydrocracking um übermäßiges Coking in der FCC-Anlage zu vermeiden [4]

#### Prozessablauf

Der Cracking Prozess erzeugt Kohlenstoff in Form von Koks, welches sich an den Katalysatorpartikeln ablagert und daher die Aktivität des Katalysators rapide senkt. Um die Katalysatoraktivität aufrechtzuerhalten ist es notwendig, den Katalysator zu regenerieren, indem man Luft einbläst um den Koks abzubrennen. Aus diesem Grund wird der Katalysator kontinuierlich vom Reaktor in den Regenerator und wieder zurück in den Reaktor bewegt. Die Cracking-Reaktion selbst ist endotherm, wohingegen die Regeneration exotherm abläuft. Einige Anlagen nutzen den Effekt des exothermen Verhaltens um den Cracking-Prozess durchzuführen, da dieser viel Energie benötigt. Diese Anlagen nennt man „heat balance“ units. Durchschnittliche Steigrohrreaktor-Temperaturen sind im Bereich von 480-540°C mit Öl-Einsatzstromtemperaturen von 260-425°C. Die Temperatur des Katalysators liegt am Regenerationsausgang bei 650-815°C. Der katalytische Cracking-Prozess wird entweder mit einer Fließbett- oder Wirbelbettreaktor-Einheit durchgeführt. Der Thermafor catalytic cracking process (TCC)

ist Vertreter der Fließbettanlage, wohingegen der fluid catalytic cracker (FCC) die Wirbelbettanlage repräsentiert. Da der FCC-Prozess der meist eingesetzte Prozess ist, wird in dieser Arbeit nur auf diesen spezifisch eingegangen [18].

Im FCC Prozess werden Katalysatoren als sehr feine Partikel eingesetzt (durchschnittliche Größe von 70 Mikrometern), die fluidisiert werden können. Der fluidisierte Katalysator wird kontinuierlich zwischen Reaktions- und Regenerationszone bewegt und agiert als Wärmeüberträger vom Regenerator zum Reaktor und dem Öl-Einsatzstrom. Es gibt zwei verschiedenen Konfigurationen des FCC, die verwendet werden. Der „side-by-side type“, welcher so aufgebaut ist, dass Reaktor und Regenerator zwei benachbarte unterschiedliche Gefäße sind und der „stacked type“, bei dem der Reaktor auf dem Regenerator aufgebaut ist [18]. In Abb 2-9 sind die zwei Aufbauarten dargestellt.

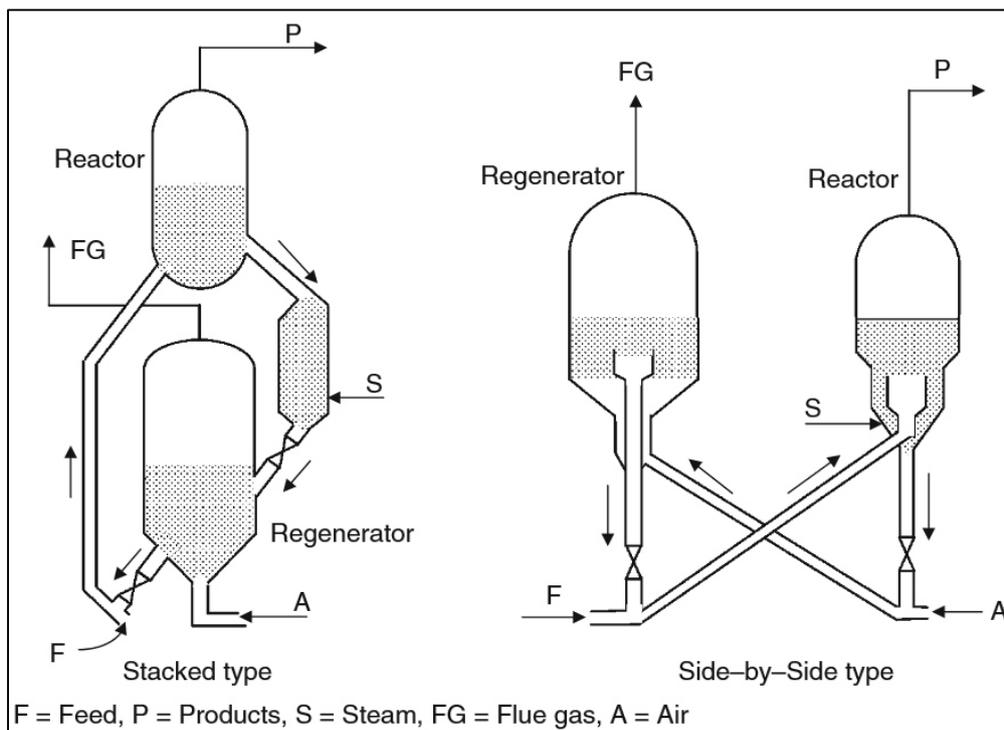


Abb 2-9 FCC-Reaktoraufbau links: stacked, rechts: side-by-side [14]

Dampf und VGO werden auf 316-427°C vorerhitzt und in das Reaktorsteigrohr geleitet. Der regenerierte heiße Katalysator bei Temperaturen zwischen 649 und 760°C wird ebenfalls in das Steigrohr eingebracht. Das Steigrohr ist der Hauptreaktor, in welchem die endotherme Reaktion stattfindet, wobei die Verweilzeit 2-10 Sekunden beträgt. Am Kopf des Steigrohrs werden die gasförmigen Produkte in einen Fraktionierer entlassen, während der Katalysator und schwere flüssige Kohlenwasserstoffe zurück in die Abscheidezzone fließen. Dampf wird in den Stripperabschnitt eingeleitet und das Öl mit

Hilfe von Einbauten vom Katalysator entfernt. Der entölte, verbrauchte Katalysator geht in den Regenerator mit einer Temperatur von 482-538°C über. Der Koks auf der Katalysatoroberfläche wird im Regenerator mit Luft verbrannt. Das verbrannte Rauchgas wird über den oberen Auslass des Regenerators abgeleitet. Das heiße Rauchgas enthält  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , Wasser und überschüssige Luft bei Regeneratortemperatur. Die Gase werden in eine Energierückgewinnungsanlage geschickt um überhitzten Dampf zu produzieren [14].

In Reaktor und Regenerator sind Hydrozyklone installiert um alle Partikel aus dem überhitzten Dampf zu entfernen. Die Produktgase werden in einen Fraktionierer geleitet, welcher leichte Gase, schweres Benzin (Hauptprodukt), LCO (light cycle gas oil), HCO (heavy cycle gas oil) und dekantiertes Schlammöl produziert [18]. In Abb 2-10 ist der FCC-Prozess im Fließbild ersichtlich.

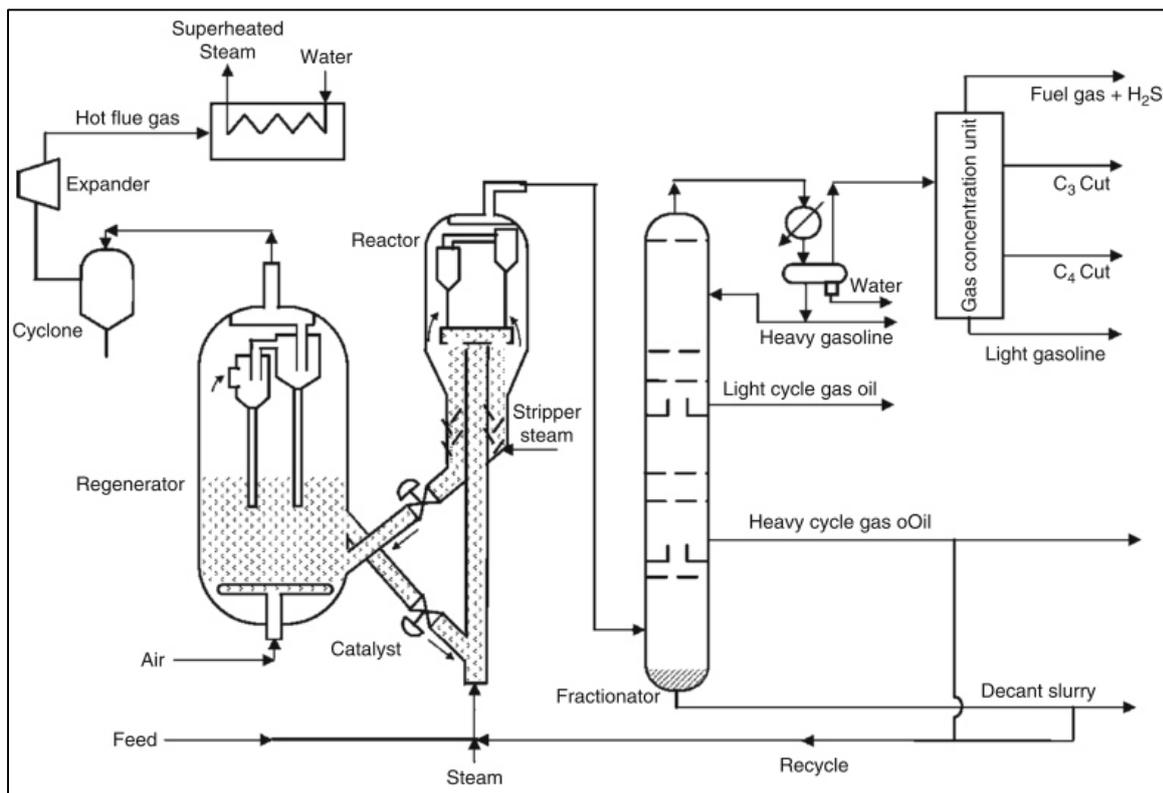


Abb 2-10 FCC-Prozessfließbild [14]

Im gesamten Prozess laufen sowohl endotherme als auch exotherme Reaktionen ab, wobei der Prozess im Gesamten endotherm ist. Die benötigte Energie wird aus der Verbrennung des Koks während der Katalysatorregenerationsphase gewonnen. Das

große Volumen an Produkten, welches durch das Cracken der großen Moleküle gewonnen wird, erfordert niedrigen Betriebsdruck im Bereich von 1-5 bar und hohe Crackingtemperaturen von 480-550 °C [18].

Der Regenerator kann so konstruiert und betrieben werden, dass Koks entweder zu einer Mischung aus CO und CO<sub>2</sub> oder nur CO<sub>2</sub> verbrannt wird. Ältere Anlagen wurden so designt, dass sie Koks zu CO verbrennen, um die Gebläseinvestitionen und die Betriebskosten zu minimieren, weil nur die Hälfte an Luft komprimiert werden muss um zu CO zu verbrennen. Neuere Anlagen werden so gestaltet und betrieben, dass sie Koks zu CO<sub>2</sub> im Regenerator umsetzen, da so die Verbrennung mit viel geringerem Anteil an Restkohlenstoff am Katalysator abläuft. Dieser Umstand führt zu einem reaktiveren und selektiveren Katalysator im Steigrohr und einer besseren Produktverteilung bei gleicher Gleichgewichts Katalysatoraktivität und Umsetzungsgrad [18].

Bei Anlagen, in denen eine Verbrennung zu Kohlenmonoxid stattfindet, enthält das Rauchgas, welches den Regenerator verlässt, einen großen Anteil an Kohlenmonoxid. Diese wird in einem CO Brenner zu CO<sub>2</sub> verbrannt wird, um die verfügbare Energie zurückzugewinnen. Die heißen Gase können zur Generierung von Dampf oder zum Betreiben von Expansionsturbinen, um Regenerationsluft zu komprimieren und elektrische Energie zu produzieren, verwendet werden [18].

Die Anwesenheit von organometallischen Komponenten führt zu Metallablagerungen während des Entschwefelungsprozesses, weshalb ein „guard reactor“ vorgeschaltet werden sollte. Stickstoff vergiftet den Katalysator indem er die sauren Stellen inaktiviert. Der FCC-Prozess ist unbeeinflusst wenn der Stickstoffgehalt unter 0,2% bleibt [14].

### Reaktionen

Die Hauptreaktion im FCC ist das katalytische Cracken von Paraffin, Olefinen, Naphthenen und Seitenketten. Das VGO durchläuft das primäre Cracken zu Benzin und LCO (Light Cycle Oil). Sekundäre Reaktionen, wie die Wasserstofftransferreaktion müssen limitiert werden, da sonst die Benzinausbeute verringert wird und Cycloadditionsreaktionen, welche zu Koksbildung führen, ausgelöst werden [14]. Abb 2-11 veranschaulicht die während des FCC-Prozesses ablaufenden Reaktionen.

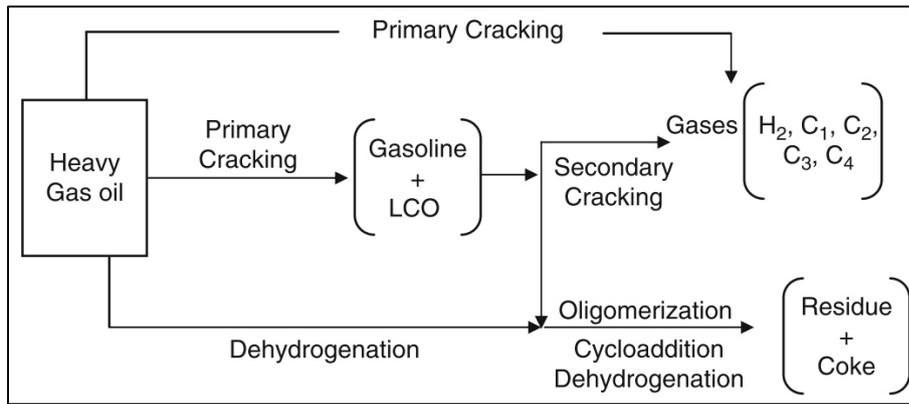
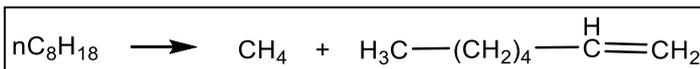


Abb 2-11 FCC Reaktionen [14]

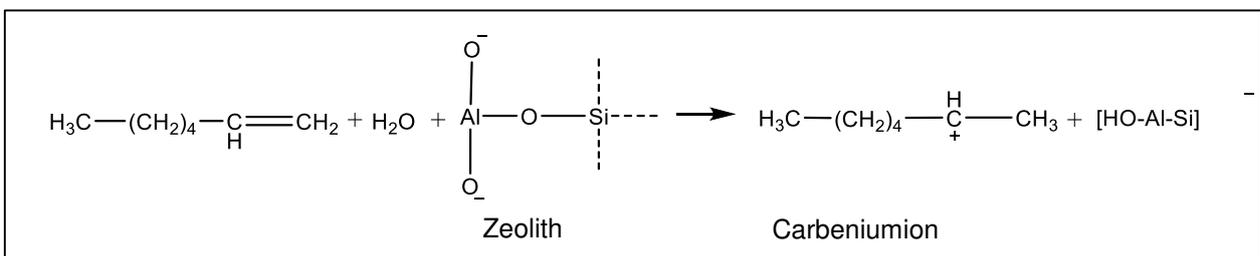
Folgende Hauptreaktionen laufen während des FCC- Prozesses ab [14]:

### Primäres Cracken

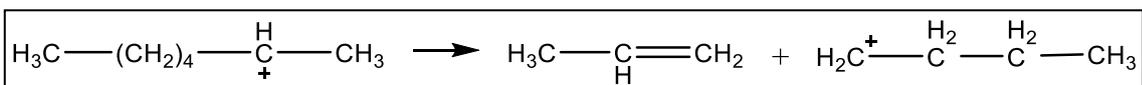
- a) Bildung von Olefin durch mildes thermisches Cracken von Paraffin



- b) Protonenshift

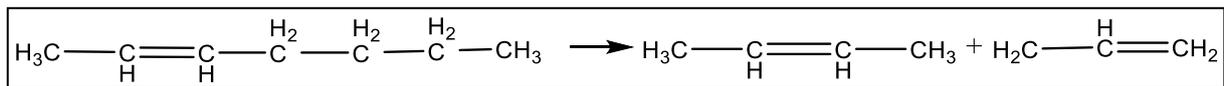


- c) Beta-Kettenspaltung = Hauptreaktion

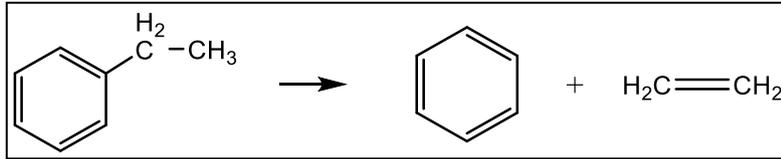


Das gebildete Carbeniumion reagiert mit einem anderen Paraffinmolekül und setzt die Reaktion weiter fort. Die Kettenreaktion wird abgebrochen, wenn das Carbeniumion ein Proton an den Katalysator verliert und in ein Olefin umgewandelt wird oder das Carbeniumion ein Hydrid Ion von einem Spender (z.B.: Koks) aufnimmt und damit ein Paraffin entsteht. Neben Paraffinen entstehen auch andere Kohlenwasserstoffe, welche durch primäres Cracken gebildet werden können [14].

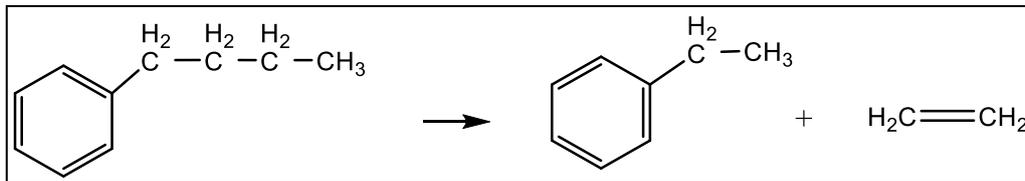
Olefine → kleiner Olefine



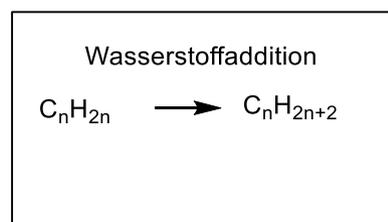
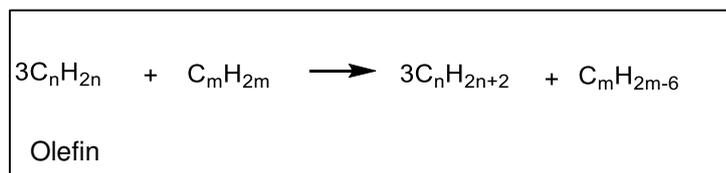
Dealkylierung von Alkylaromaten



Brechen von Seitenketten von Alkylaromaten



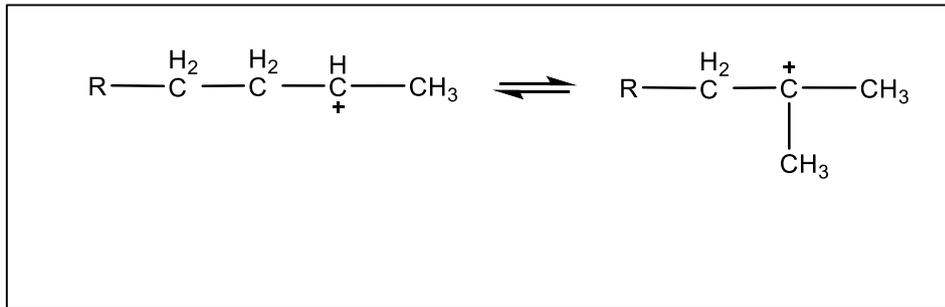
Wasserstofftransfer spielt eine Schlüsselrolle im Gasöl Cracking Prozess. Es reduziert die Menge an Olefin im Produkt, trägt zur Koksbildung bei und beeinflusst daher die Molekulargewichtverteilung des Produktes. Durch den intermolekularen Wasserstofftransfer werden hoch reaktive Olefine in stabilere Paraffine und Aromaten gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen umgewandelt [14]:



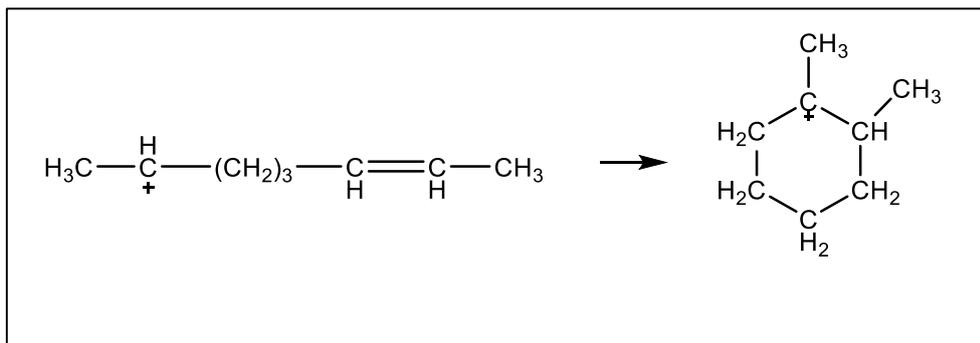
## Sekundäres Cracken

Benzin aus dem primären Cracking kann sekundäres Cracking durchlaufen, was hauptsächlich durch Wasserstofftransfermechanismen wie Isomerisierung, Cyclisierung und Koksbildung begründet ist [14].

### Isomerisierung



### Cyclisierung



Im Folgenden werden die Hauptreaktionen im FCC-Reaktor tabellarisch zusammengefasst:

Tab 2-7 Zusammenfassung der Reaktionen im FCC-Prozess [14]

<b>Paraffine</b>	Thermisches katalytisches Cracken Paraffin Cracking → Paraffine+Olefine
<b>Olefine</b>	Olefin Cracking → LPG Olefine Olefin Cyclisierung → Naphthene Olefin Isomerisierung → verzweigte Olefine + verzweigte Paraffine Olefin Wasserstoff-Transfer → Paraffine Olefin-Cyclisierung → Koksbildung
<b>Naphthene</b>	Naphthen Cracking → Olefine Naphthen Dehydrierung → Aromaten Naphthen Isomerisierung → umstrukturiertes Naphthen
<b>Aromaten</b>	Aromaten (Seitenketten) → Aromaten + Olefine Aromaten Transalkylierung → Alkylaromaten Aromatendehydrierung → Polyaromaten → Koks

### 2.8.2 Hydrocracking

Die Verwendung von Wasserstoff in thermischen Prozessen ist ein signifikanter Fortschritt in der Raffinerietechnik des 20. Jahrhunderts. Erneutes Interesse liegt darin begründet, dass der Trend in Richtung Destillatherstellung aus schweren Ausgangsstoffen, die ein niedriges H/C-Verhältnis haben, geht [4].

Der große Unterschied zu Hydrotreating besteht darin, für welche Zeit der Eingangsstoff bei Reaktionstemperatur gehalten wird und das Ausmaß der Zersetzung der nicht-heteroatomhaltigen Komponenten. Aufgrund der weltweiten Dezimierung der Erdölreserven wächst der Bedarf Schweröle mit hoher Konzentration an Heteroatomen und Rückstände zu verarbeiten [4].

Folgende Punkte führen zu einem vermehrten Interesse an Hydrocracking: [18]

- a) Der Bedarf an Erdölprodukten hat sich zu hohen Mengen an Benzin und Dieseltreibstoff im Verhältnis zu Diesel und Heizöl verschoben.
- b) Das Nebenprodukt Wasserstoff in großen Mengen zu niedrigen Preisen ist durch den katalytischen Reforming Prozess zugänglich geworden.
- c) Die Grenzwerte für Schwefel- und Aromaten-Konzentration in Motorölen sind niedriger geworden.

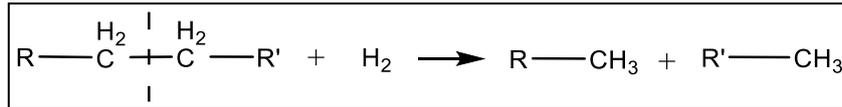
## Prozessbedingungen

Hydrocracking ist ein katalytischer Hydrierungsprozess über 350°C in dem der Einsatzstrom mit hohem Molekulargewicht in Moleküle mit niedrigerem Molekulargewicht und niedrigerem Siedepunkt umgewandelt und hydriert wird [13]. Das Hydrieren der gecrackten Produkte führt zu einer erhöhten Stabilität und verringert damit die Wahrscheinlichkeit der Rekombination zu Produkten höheren Molekulargewichts und Verkokung [4]. Der Prozess läuft bei hohen Drücken von 69-210 bar ab. Vorteilhaft ist, dass geringe Mengen an gasförmigen Komponenten wie Methan, Ethan und Propan entstehen, welche weniger gewünscht sind als Benzinkomponenten. Prinzipiell laufen die gleichen Reaktionen wie im katalytischen Cracken ab, aber einige sekundäre Reaktionswege werden durch die Anwesenheit von Wasserstoff unterdrückt oder gestoppt [13].

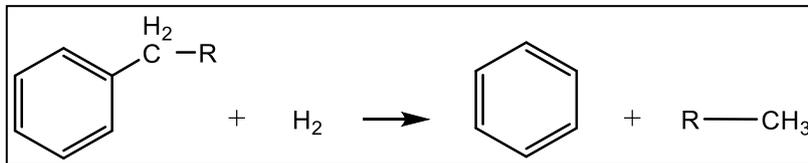
## Chemische Vorgänge

Cracking bricht Bindungen, was zu ungesättigten Produkten führt, die hydriert und somit stabilisiert werden. Im Folgenden sind die chemischen Reaktionen, die während des Hydrocracking-Prozesses ablaufen ersichtlich [14]. Die Reaktionen wurden aus [14] übernommen.

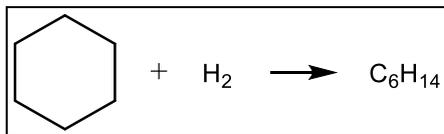
### Alkan Hydrocracking



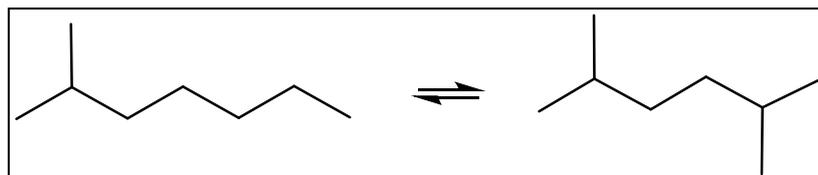
### Hydrodealkylierung



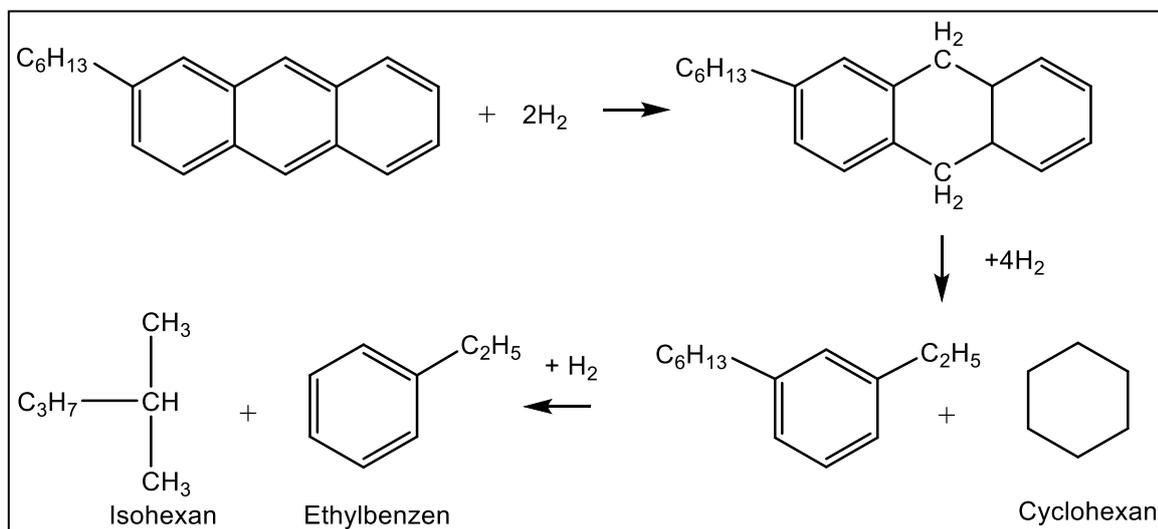
### Ringöffnung



### Hydroisomerisierung



### Polynukleares aromatisches Hydrocracking



Das Reaktionsschema für polynukleares aromatisches Hydrocracking wurde aus [14] entnommen. Das oben gezeigte Bild stellt keinen vollständigen Reaktionsmechanismus dar. Es handelt sich hierbei um die Aufzählung mehrerer Seiten- bzw. Zwischenprodukte ohne näher auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus einzugehen.

Die Cracking-Reaktion ist endotherm, während die Hydrierung exotherm ist und somit Energie für den Cracking-Prozess zur Verfügung stellt. Netto ist die Hydrocracking-Reaktion exotherm, da nie die ganze Energie, die beim Hydrieren produziert wird, für den Cracking-Prozess benötigt wird. Der Überschuss an Wärme bewirkt, dass die Reaktortemperatur steigt und die Reaktionsrate beschleunigt wird. Die Temperaturerhöhung wird durch die Zugabe von kühlem Wasserstoff gesteuert [18].

Die Hydrocrackingreaktion startet immer mit der Bildung eines Olefins oder Cycloolefins an der Metallstelle auf dem Katalysator. Im nächsten Schritt fügt die saure Stelle ein Proton zum Olefin oder Cycloolefin hinzu um eine Carbeniumion zu bilden. Das Carbeniumion zerbricht zu einem kleineren Carbeniumion und einem kleineren Olefin, welche die primären Hydrocrackingprodukte darstellen [6].

### Prozessablauf

In der ersten Stufe des Hydrocracking-Prozesses ist das Hauptziel organische Stickstoff- und Schwefelkomponenten aus dem Einsatzstrom in Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Schwefelwasserstoff durch Hydrierung und mildes Hydrocracking umzuwandeln. Aufgabe ist es den organischen Stickstoff und Schwefelgehalt auf ein Konzentrationslevel von weniger als 50 ppm zu senken. Die Prozessbedingungen sind dabei 340-390 °C und 103-172 bar und eine Katalysatorkontaktzeit von 0,5-1,5 Stunden mit einer Wasserstoffabsorption von bis zu 1,5 m%, die hauptsächlich bei der Hydrierung von aromatischen Komponenten auftritt. Diese erste Prozessstufe wird meist mit einem bifunktionellen Katalysator mit Hydrierungs-Förderer wie Ni, Co, W auf einem sauren Trägermaterial durchgeführt. Die Metallsulfide hydrieren Aromaten und Stickstoffkomponenten und verlangsamen die Entstehung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen. Die saure Trägerkomponente beschleunigt die Stickstoffeliminierung als Ammoniak durch Brechen der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen [13].

Der größte Teil des Hydrocrackings läuft in der zweiten Prozessstufe ab. Schwefelwasserstoff, Ammoniak und niedrig siedende Produkte werden in der ersten Stufe entfernt. Das verbleibende Öl, das einen niedrigen Stickstoff- und Schwefelgehalt aufweist wird weiter zur zweiten Stufe übergeleitet. In der zweiten Stufe sind die Betriebsbedingungen 300-370°C und 69-172 bar Wasserstoffdruck sowie 0,5-1,5 h Katalysatorkontakt bei einer Wasserstoffabsorption von 1-1,5 wt%. Die Umwandlung zu Benzin und Kerosin ist selten bei einmaligem Katalysatorkontakt komplett abgeschlossen, weshalb die leichten Komponenten durch Destillation abgetrennt werden und die schweren Komponenten wieder mit neuem Einsatzstrom vermischt und erneut über den Katalysator geleitet werden. Der Katalysator der zweiten Stufe ist ebenfalls bifunktionell, da er einen hydrierenden und einen sauren Anteil besitzt [13].

Durch Hydrocracking gewinnt man hauptsächlich mittlere Destillate mit niedrigem Schwefelgehalt, wie Kerosin und Diesel. Durch mildes Hydrocracking gewinnt man LSFO (low sulfur fuel oil). Zusätzlich wird Hydrocracking zur Entfernung von Wachs durch katalytisches Entparaffinieren und Entfernung der Aromaten durch Wasserstoffsättigung verwendet. Diese Methode wird in Schmierölanlagen angewandt und wird schrittweise die alte Entparaffinierung des Lösungsmittels und die aromatische Flüssigextraktion ersetzen [14].

Das Hauptausgangsprodukt für die Hydrocrack-Anlage ist VGO, wobei aber eine Reihe von verschiedenen Ausgangsprodukten genutzt werden können, was einen starken Einfluss auf das Endprodukt hat [14].

Hydrocracking kann ein- oder zweistufig in der Raffinerie durchgeführt werden. Der einstufige Prozess kann zur Produktion von Benzin, aber auch mittlere Destillate von heavy vacuum gas oils genutzt werden. Der zweistufige Prozess wurde primär zur Produktion von hohen Ausbeuten an Benzin aus straight-run gas oil entwickelt. Die erste Stufe ist ein Reinigungsschritt, in dem schwefelhaltige, stickstoffhaltige und organische Materialien entfernt werden. Im zweiten Schritt wird das Bodenprodukt des Fraktionierers in einen zweiten Reaktor geleitet, um somit auch aus dieser Fraktion hochwertige Produkte zu gewinnen [4].

## Einstufiger Prozess

Der einstufige Prozess, welcher in Abb 2-12 abgebildet ist, wird für leichten Einsatzstrom benutzt und kann mit oder ohne Recycle geführt werden. In kommerziellen Hydrocracking-Anlagen kann eine Umsetzung von 40-80% erreicht werden. Wenn eine hohe Umsetzung gefragt ist, kann das Bodenprodukt nochmals in die Destillationskolonne zurückgeführt werden um eine komplette Umsetzung zu erreichen. Diese Prozesskonfiguration kann benutzt werden um die Dieselproduktion zu maximieren, wobei ein amorpher Katalysator zum Einsatz kommt [14].

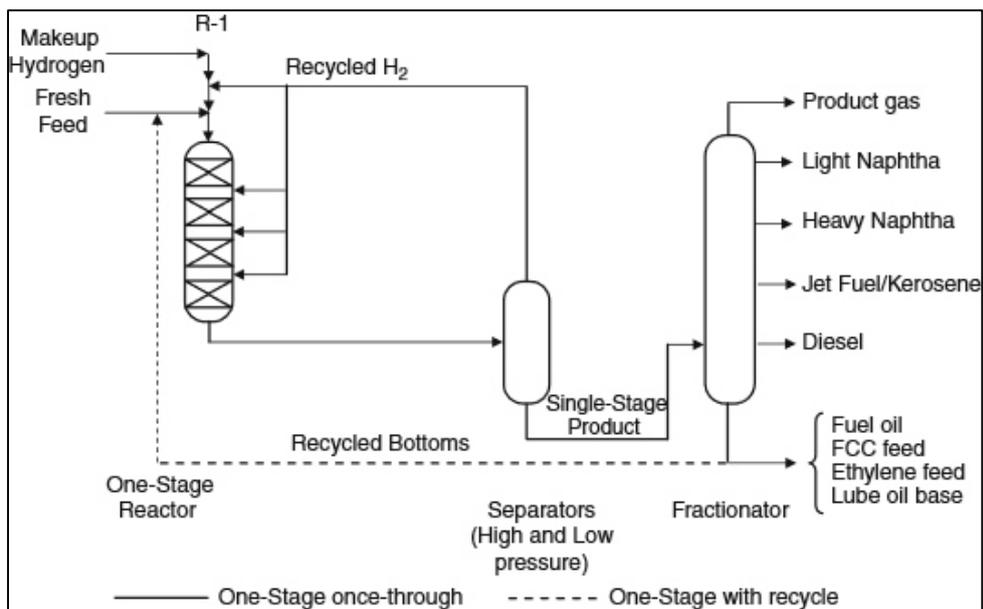


Abb 2-12 Einstufiger Hydrocracking Prozesses mit/ohne Recycle [14]

### Zweistufiger Prozess

Im zweistufigen Hydrocracking-Prozess, welcher in Abb 2-13 ersichtlich ist, wird das Abwasser aus dem ersten Reaktor in den Abscheider und Fraktionierer weitergeleitet. Die Bodenprodukte der Fraktionierers werden dann in den zweiten Reaktor eingebracht [14].

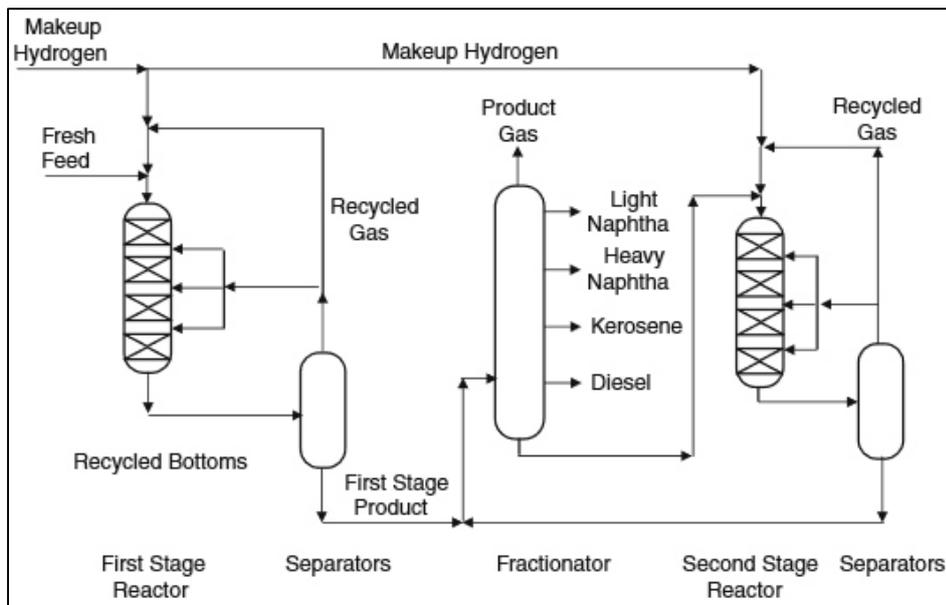


Abb 2-13 Zweistufiger Hydrocracking-Prozess [14]

In beiden Prozesskonfigurationen wird der Wasserstoff in einem Hochdruckabscheider abgetrennt und zurück in den Reaktor eingeleitet. Der Hydrocracking-Katalysator in der ersten Stufe hat ein hohes Hydrierungs- zu Säureverhältnis, was eine Entschwefelung und Entfernung von Stickstoff bewirkt. Im zweiten Reaktor wird ein Katalysator mit einem niedrigen Hydrierungs- zu Säureverhältnis gewählt, was zu einer hohen Naphtha Produktion führt [14].

Wenn es Hauptziel ist höhere Produktmengen an mittleren Destillaten, Diesel, Kerosin und Flugzeugtreibstoff herzustellen, ist ein hohes Hydrierungs- zu Säureverhältnis notwendig. Es kann ein Hydrotreater vor den ersten Reaktor geschaltet werden, um die Entfernung von Schwefel und Stickstoff aus dem Einsatzstrom zu unterstützen. Da Schwefelwasserstoff und Ammoniak vor dem Eintritt in den zweiten Reaktor entfernt worden sind, können beim zweiten Reaktor spezifische Katalysatoren eingesetzt werden, ohne eine Katalysatorvergiftung zu riskieren, was eine intensive Hydroconversion

ermöglicht. Die zweistufige Konfiguration bietet mehr Flexibilität als die einstufige und ist besser für schwere Ausgangsprodukte geeignet [14].

## Mildes Hydrocracking

Im milden Hydrocracking werden „mildere“ Reaktionsbedingungen ähnlich den Bedingungen bei der Entschwefelung (Hydrotreating) angewandt. Mildes Hydrocracking wird in einstufigen Reaktoren eingesetzt um hohe Ausbeuten an Heizöl zu erreichen und Wasserstoff einzusparen, da der Prozess bei halb so hohem Wasserstoffdruck durchgeführt wird als im herkömmlichen Hydrocrackingprozess. Mildes Hydrocracking wird genutzt um Heizöl mit niedrigem Schwefelgehalt (LSFO=low sulfur fuel oil) herzustellen [14].

In einer modernen Raffinerie werden katalytisches Cracken und Hydrocracking gemeinsam betrieben. Der katalytische Crackingprozess übernimmt dabei die Aufgabe die leichter zu crackenden paraffinische Normaldruck- und Vakuumgasöle zu zerteilen, wohingegen der Hydrocracker mit aromatischen Ölen und Verkokungsdestillaten beschickt wird [18].

## Hydrocracking – Katalysatoren

Hydrocracking-Katalysatoren haben eine Cracking-Funktion und eine Hydrierungs-Dehydrierungs-Funktion. Die Cracking Funktion wird durch saures Trägermaterial hervorgerufen, wohingegen die Hydrierungs-Dehydrierungsfunktion durch aktive Metalle gefördert wird [14]. Abb 2-14 zeigt die duale Funktion des Hydrocracking-Katalysators und deren Zusammensetzung auf.

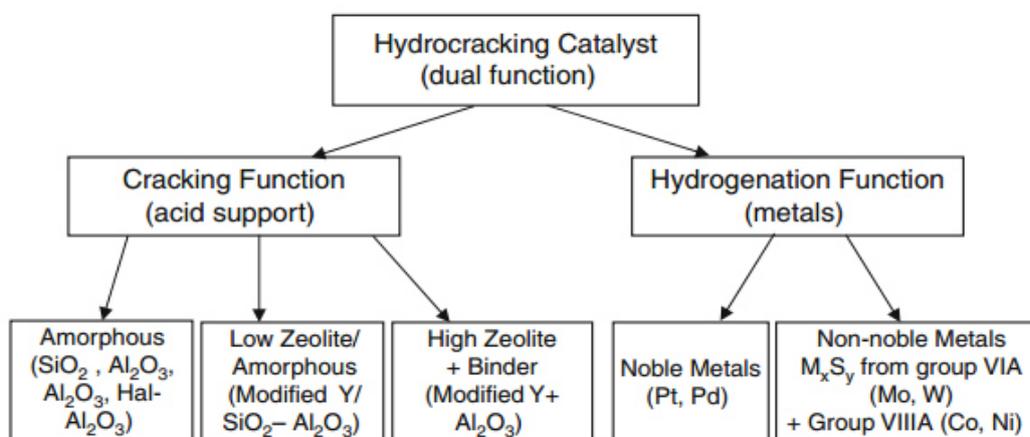


Abb 2-14 Duale Funktion der Hydrocracking Katalysatoren [14]

Das saure Trägermaterial kann a) ein amorphes Oxid b) ein kristalliner Zeolit oder c) eine Mischung aus a) und b) sein. Cracking und Isomerisierung finden auf dem sauren Trägermaterial statt. Die Metalle hydrieren den Ausgangsstoff, was Cracking und Entfernung der Heteroatome begünstigt und die Verkokungs-Rate reduziert. Ebenso initiieren sie Cracking durch Bildung eines reaktiven Olefin-Zwischenproduktes über Dehydrierung. Das Verhältnis zwischen der Cracking- und der Hydrier-Funktion kann eingestellt werden, um Aktivität und Selektivität zu optimieren [14]. Tab 2-8 schlüsselt die Wirkungsstärke der Katalysatoren auf.

Tab 2-8 Wirkungsstärke der bifunktionellen Katalysatoren; x gibt die Stärke an [14]

	<b>Co/Mo</b>	<b>Ni/Mo</b>	<b>Ni/W</b>	<b>Pt(Pd)</b>
Hydrierungsfunktion	x	xx	xxx	xxxx
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hal</b>	<b>SiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Zeolite</b>
Crackingfunktion	x	xx	xxx	xxxx

Die Zusammensetzung des einzusetzenden Hydrocracking-Katalysators ist abhängig von den gewünschten Endproduktspezifikationen und der Art des durchgeführten Prozesses. Die folgende Tabelle fasst die Katalysatoren für die VGO-Behandlung zusammen [14].

Tab 2-9 Katalysatoren für VGO-Behandlung [14]

Prozess	Art des Katalysators	A... saure Funktion
		H... Hydrierfunktion
Hydrocracking	bifunktionell	A: amorphes Siliziumoxid-Aluminiumoxid H: Pd, Pt, Ni(Co), Mo(W)
Mildes Hydrocracking	monofunktionell oder bifunktionell	A: amorphes Siliziumoxid-Aluminiumoxid H: Ni(Co), Mo(W)
FCC	monofunktionell	A: Zeolite, amorphes Siliziumoxid-Aluminiumoxid
Hydrotreating	monofunktionell	H: Ni(Co), Co(W)

Zusammenfassend werden die Prozessbedingungen des Hydrotreatings, des milden Hydrocrackens und des Hydrocrackens in Tab 2-10 angeführt.

Tab 2-10 Vergleich der Prozessbedingungen von Hydrotreating, mildem Hydrocracking und Hydrocracking [14]

Betriebsbedingungen	Hydrotreating	Mild Hydrocracking	Hydrocracking
Umsatz [%]	-	20-70	70-100
H <sub>2</sub> Druck [bar]	25-50	35-70	85-140
H <sub>2</sub> Fluss [L/min]	300	300-1000	1000-2000
Temperatur [°C]	360-400	350-440	350-450
LHSV [h <sup>-1</sup> ]	0,5-2,5	0,3-1,5	0,5-2,0
<b>Katalysatoren</b>			
Wasserstofftransfer (Metall)	Co/Mo, Ni/Mo	Ni/Mo, Co/Mo	Ni/Mo, Ni/W, Pd
Trägermaterial (sauer)	Aluminiumoxid	Aluminiumoxid, Si-Al	Si-Al, Zeolithe

### Katalytisches Entparaffinieren

Katalytisches Entparaffinieren ist ein spezieller Hydrocrackingprozess, der genutzt wird, um die Kaltfließigenschaften von mittleren Destillaten und Schmierölen durch Cracken von normalen Paraffinen zu verbessern. Entparaffinierung kann durch Isomerisierung erreicht werden. Fließpunkt und Viskosität von Schmierölen und mittleren Destillaten, der Trübungspunkt von Diesel und der Frierpunkt von Kerosin sollen durch diesen Prozessschritt optimiert werden [14].

### 2.9 Katalytisches Reforming

Katalytisches Reforming transformiert Kohlenwasserstoffe mit niedriger Oktanzahl zu Aromaten und Iso-Paraffinen, die eine hohe Oktanzahl haben. Katalytisches Reforming läuft stark endotherm ab, was zu einem hohen Energiebedarf führt. Die Durchführung ist auf zwei Arten möglich: mit intensiven Betriebsbedingungen werden hauptsächlich (80-90 vol%) Aromaten und bei mittlerer Intensität Benzin mit hohen Oktanzahlen (70% aromatischer Anteil) produziert. Das Haupteinsatzprodukt ist wasserstoffbehandeltes schweres Naphtha und wasserstoffbehandeltes Coker Naphtha [14].

### Prozessbedingungen

Bei katalytischem Reforming wird der Einsatzstrom, nachdem dieser Vorbehandlungen durchlaufen hat, um Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff zu entfernen, mit einer Wasserstoffmischung in einen Brenner eingebracht. Dort wird die Mischung auf 450-520°C erhitzt und dann weiter über einen katalytischen Festbettreaktor bei einem Wasserstoffdruck von 350-2700 kPa geleitet. Thermisches Reforming erzielt Oktanzahlen im Bereich von 65-80, während katalytisches Reforming Oktanzahlen von 90-105 erreicht. Thermisches Reforming wird weitgehend aufgrund von niedrigerer Effektivität durch katalytisches Reforming ersetzt, weshalb in dieser Arbeit nur auf katalytisches Reforming eingegangen wird. Katalytisches Reforming wird in Anwesenheit von Wasserstoff und Hydrierungs-Dehydrierungskatalysatoren durchgeführt [13].

Dehydrierung ist eine Hauptreaktion des katalytischen Reformingprozesses, wodurch große Mengen an Wasserstoff produziert werden. Der katalytische Reformingprozess ist in der Erdölraffinerie einzigartig in seinem Verhalten, Wasserstoff als Nebenprodukt zu produzieren. Die Zusammensetzung des Reforming-Katalysators ist abhängig vom

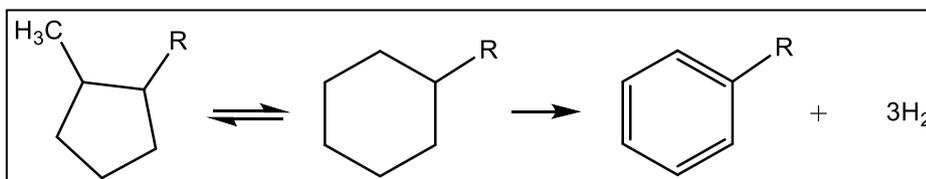
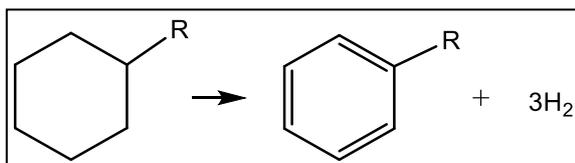
Einsatzstrom und vom gewünschten Reformat, welches man gewinnen möchte. Katalysatoren, die üblicherweise genutzt werden, sind Platin oder Platin-Rhenium auf Aluminiumoxid-Trägermaterial. Die Aufgabe des Platins ist es die Dehydrierung und Hydrogenolyse zu begünstigen, während die saure Aluminiumseite für die Katalyse der Isomerisierung, Cyclisierung und Hydrocracking zuständig ist. Platinfreie Katalysatoren werden genutzt, wenn ein schwefelhaltiger Einsatzstrom eingeleitet wird. Die Produkte aus dem katalytischen Reformingprozess werden zu normalem oder hochwertigem Benzin beigemischt [13].

Typische Reformingkatalysatoren bestehen aus Platin mit zusätzlichen Metallen auf chloriertem Aluminiumoxid als Trägermaterial. Hierbei sind die Platinstellen hauptsächlich der Reaktionsort der Dehydrierung und Hydrogenolyse (C-C-Spaltung). Das saure Trägermaterial ist Reaktionsort der Isomerisierung, Cyclisierung und des Hydrocracking [6].

## Chemische Reaktionen

Die Umwandlung von Naphthenen zu Aromaten ist eine der Hauptreaktionen auf Reforming-Katalysatoren. Naphthen enthält sowohl Fünf- als auch Sechsringe, so wie Cyclopentan und Cyclohexan, unsubstituiert und substituiert. Im Folgenden werden die Hauptreaktionen des Reformingprozesses aufgezeigt [6].

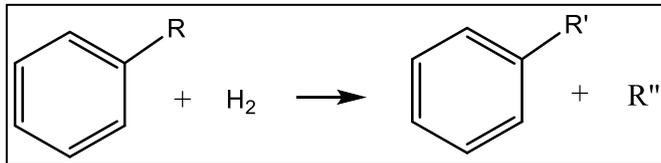
### Umwandlung von Naphthen zu Aromaten [6]



### Reaktion der Seitengruppen eines Aromaten [6]

Aromaten sind sehr stabil und relativ inert, dennoch können die Seitengruppen unter Reformingbedingungen reagieren. Es können Isomerisierungs-, Dealkylierungs-, Dis-

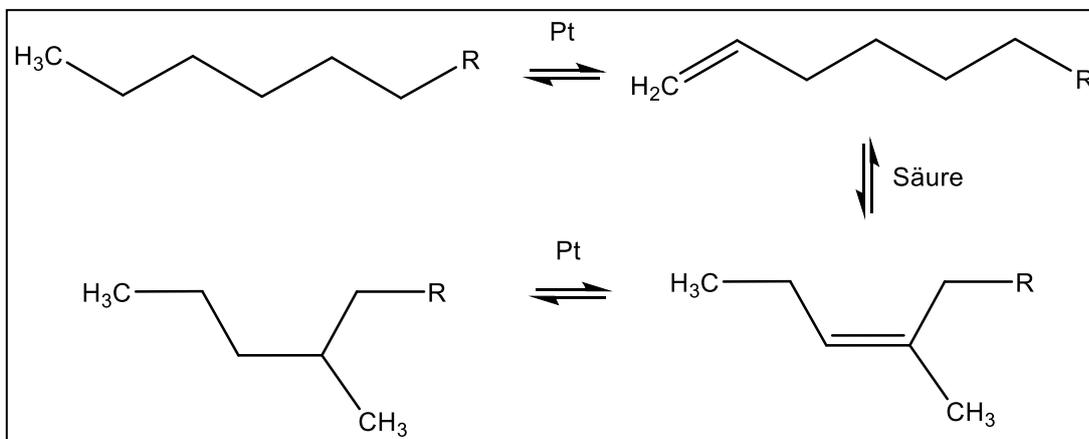
proportionierungs- und Transalkylierungsreaktionen ablaufen. Dealkylierung ist generell bei hohen Temperaturen und Drücken favorisiert. Dealkylierung kann eine Verkürzung der Alkyl-Seitenkette oder aber deren vollständige Abspaltung beinhalten.



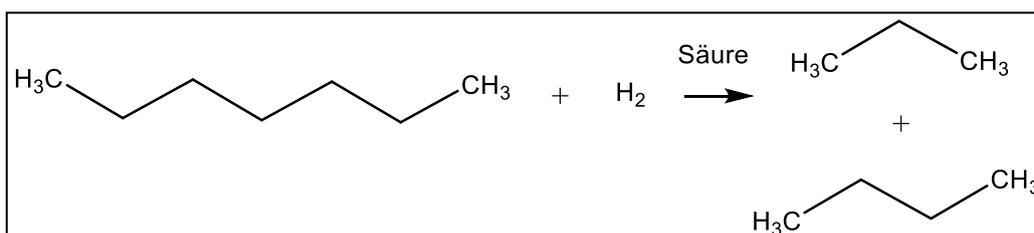
### Paraffinreaktionen [6]

Die Paraffinumwandlung ist die schwierigste Stufe des Reformingprozesses. Der meist bevorzugte Reaktionsweg von Paraffinen ist eine Cyclisierung um Aromaten zu bilden. Die Paraffine werden an der Platinstelle dehydriert und formen somit Olefine, welche dann durch die saure Funktion des Katalysatorträgermaterials isomerisieren und verzweigte Paraffine liefert. Unerwünscht hingegen ist das Hydrocracken von Paraffinen, da dadurch leichte Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Wert produziert werden.

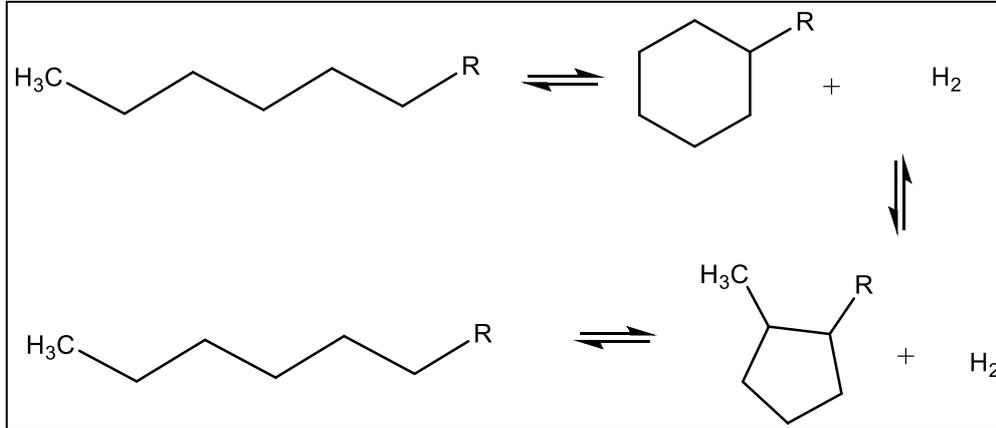
Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen und deren Isomerisierung zu verzweigten Paraffinen [6]



Säurekatalysierte Hydrocracking Reaktionen wandeln Paraffine hauptsächlich zu C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub>, bei längeren Paraffinketten in C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> um. Zusätzliches Paraffincracking findet an den Metallstellen statt, was vorwiegend zu C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> Produkten führt [6].



Die bevorzugte Reaktion ist die Cyclisierung von Paraffinen zu Cyclohexan bzw. Cyclopentan. Die Cyclisierung kann durch das saure Aluminiumoxid-Trägermaterial katalysiert werden. Nach der Cyclisierung unterlaufen die Ringe eine schnelle Dehydrierung zu Aromaten [6].



Der Wasserstoffpartialdruck beeinflusst die Olefingleichgewichtskonzentration signifikant und hat einen großen Einfluss auf die Aromatisierung und die Dehydrocyclisierung von Paraffinen. Erniedrigung des Wasserstoffpartialdrucks resultiert in einem Anstieg der Aromatisierungsrate, einer Verminderung der Hydrocrackingrate und einem Anstieg der Koksbildung [6].

## 2.10 Isomerisierung

Der Isomerisierungsprozess hat das Ziel zusätzliches Ausgangsmaterial für Alkylierungsanlagen (Isobutan) oder Fraktionen mit hohen Oktanzahlen für das Benzinblending (Pentan und Hexan) herzustellen [13]. Unter Isomerisierungsprozessen versteht man Verfahren, die die Struktur eines Moleküls dahingehend verändern, sodass zum Beispiel aus geradkettigen verzweigte Kohlenwasserstoffe gewonnen werden [17].

Anfänglich wurde Aluminiumchlorid als Katalysator genutzt um Butan, Pentan und Hexan zu isomerisieren. Metallhaltige Trägerkatalysatoren wurden entwickelt um Hochtemperaturprozesse bei 370-480°C und einem Druck von 20,7-51,7 bar durchführen zu können, wohingegen Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff universal für niedrige Temperaturen eingesetzt werden [13].

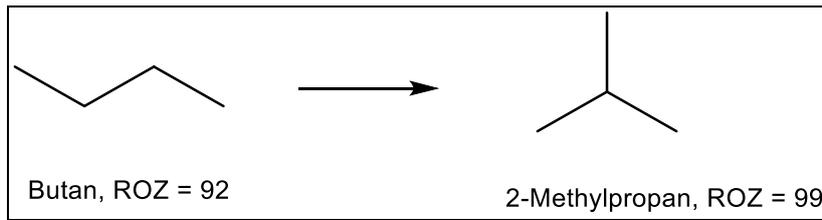
## Prozessbedingungen

Für die Isomerisierung sind Temperaturen zwischen 95-205°C gut geeignet, da die Gleichgewichtsumsetzung zu Isomeren bei niedrigen Temperaturen erhöht wird. Bei

solchen niedrigen Temperaturen ist deshalb ein hoch reaktiver Katalysator notwendig, um eine hohe Reaktionsrate zu erreichen. Für die Isomerisierung werden Platin-Katalysatoren eingesetzt [18]. Einige Arten von Katalysatoren benötigen den Einsatz von geringen Mengen an beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff um die hohe Katalysatoraktivität beizubehalten [14]. Im Reaktor findet eine Umsetzung zu Salzsäure statt, weshalb das Einsatzmaterial frei von Wasser und anderen Sauerstoffquellen sein muss, um Katalysatordeaktivierung und Korrosion im Reaktor zu verhindern. Ein alternativer Katalysator wäre ein Katalysator auf Molekularsiebbasis, welcher Einsatzmaterial mit Wasser bei Umgebungstemperatur toleriert. Zeolithe sind resistent gegen Verunreinigungen und brauchen keine Vorbehandlung des Einsatzstoffes, aber haben eine geringere Aktivität, weshalb eine höhere Temperatur von 250°C für den Prozess benötigt wird [14]. Der dritte mögliche Katalysatortyp enthält Platin auf einer Metalloxidbasis. Dieser hat eine höhere Aktivität als konventionelle Zeolith-Katalysatoren und kann regeneriert werden. Der Prozess wird unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt um die Koksbildung zu minimieren, wobei der Wasserstoffverbrauch vernachlässigbar ist [18].

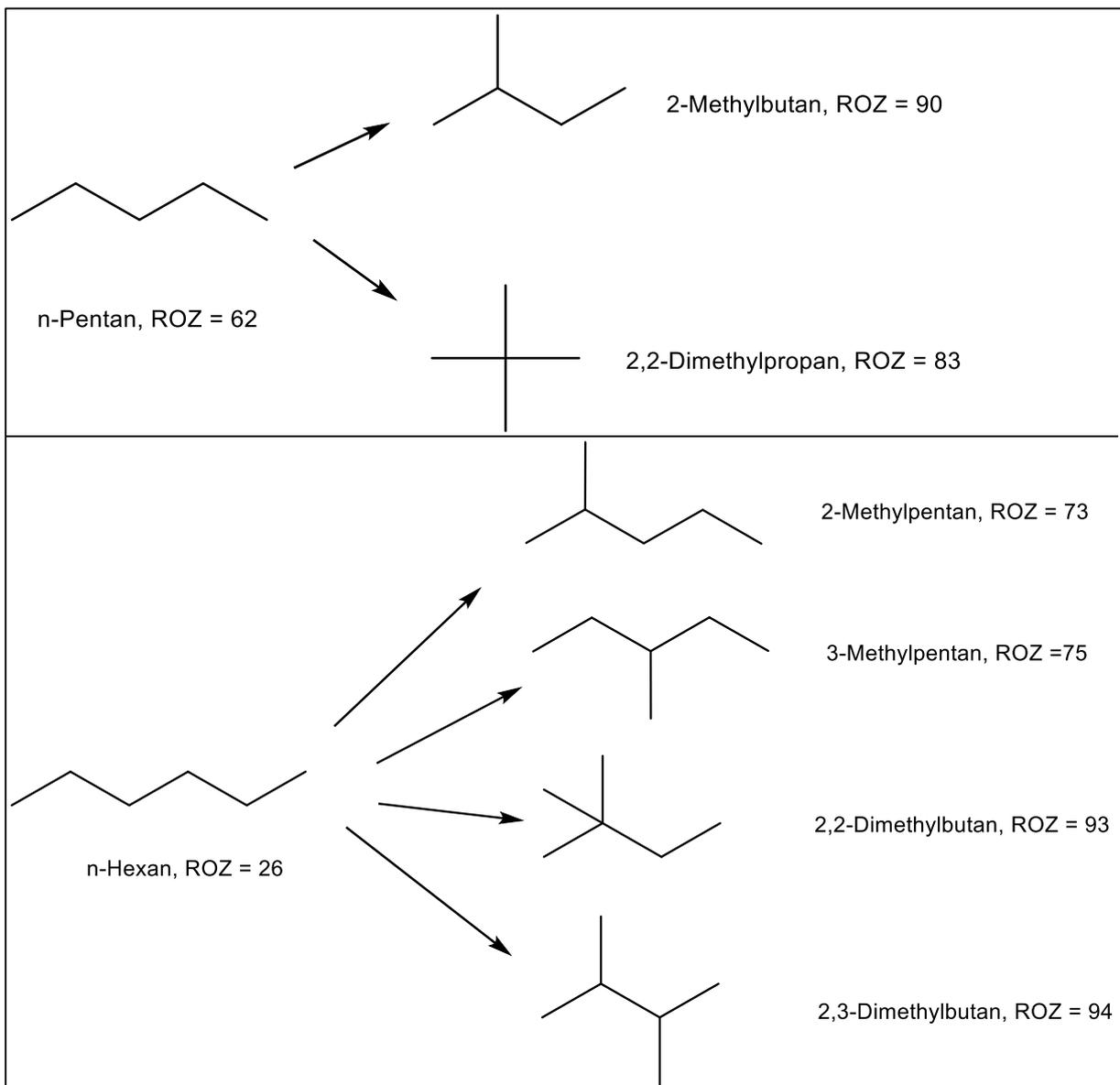
### Butan-Isomerisierung

Die Butan-Isomerisierungsanlage wird mit n-Butan oder einer Mischung aus iso- und n-Butan beschickt. Das Einsatzmaterial darf keine Reste an Olefinen enthalten, da diese den Katalysator deaktivieren würden. Das Butangemisch wird in eine Vorbereitungskolonnen geleitet, in der Isobutan abgetrennt wird [19]. Die häufigsten Isomerisierungskatalysatoren sind Platin auf chloriertem Aluminiumoxid und Platin auf Zeolith [14]. Das hochreine Butan wird mit Wasserstoff und beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff zur Aktivierung des Katalysators vermischt und in einen Reaktor mit Platinkatalysator eingeleitet. Im Reaktor wird das Butan zum Isobutan umgewandelt. Man erhält aus diesem Prozess 60% Isobutan, 40% n-Butan, einen geringen Anteil an Propan und leichteren Komponenten. In einem nachgeschalteten Fraktionierer werden die Komponenten getrennt und das n-Butan wieder rezykliert [14][19]. Das Produkt der Isomerisierung ist auf der nächsten Seite angeführt [20].



## Pentan- und Hexan-Isomerisierung

Um hohe Oktanzahlen zu erreichen kann eine C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>-Isomerisierung eingesetzt werden. n-Pentan, welches eine ROZ von 62 aufweist, erreicht durch Isomerisierung zu 2-Methylbutan eine ROZ von 90 und Hexan mit einer ROZ von 26 hat in seiner isomeren Form als 3-Methylpentan eine ROZ von 75 [19] [20]. Die möglichen Isomerisierungsformen werden im Folgenden dargestellt [20].



### 2.11 Alkylierung

Alkylierung ist die Bezeichnung für die Reaktion eines Olefins mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Isoparaffin, um ein Isoparaffin mit höherem Molekulargewicht zu bilden. Der hohe Bedarf an Flugzeugbenzin mit hoher Oktanzahl im 2. Weltkrieg war der Antrieb der Entwicklung eines Alkylierungsprozesses, um isoparaffinisches Benzin mit hoher Oktanzahl zu produzieren. Alkylierung kann bei hohen Temperaturen und Drücken ohne Katalysator durchgeführt werden, dennoch werden die kommerziellen Prozesse bei niedrigen Temperaturen in Anwesenheit von Schwefelsäure oder Flusssäure durchgeführt. Die Reaktionen die während des Prozesses ablaufen sind komplex und führen zu Produkten mit einem breiten Siedebereich. Bei guter Einstellung der Prozessparameter erhält man Produkte die weitgehend in den Benzin-Siedebereich fallen, mit einer ROZ von 94-99 [18].

#### Prozessbedingungen

Bei Verwendung von Schwefelsäure muss die Reaktion bei Temperaturen von 5-21°C oder weniger durchgeführt werden, um Redoxreaktionen zu minimieren, welche zu Bildung von Teeren und die Entwicklung von Schwefeldioxid führen. Wenn wasserfreie Flusssäure als Katalysator eingesetzt wird, muss die Temperatur bei 38°C oder niedriger gehalten werden. Es werden in beiden Prozessen in etwa die gleiche Menge an Säure wie flüssige Kohlenwasserstoffe eingesetzt und ein ausreichender Druck eingestellt um das System im flüssigen Zustand zu halten. Ausreichende Rührung und Kontaktzeiten von 10-40 Minuten sind notwendig. Die Ausbeute, Flüchtigkeit und Oktanzahl sind über Variation der Temperatur, Säure zu Kohlenwasserstoffen-Verhältnis und Isoparaffin zu Olefin-Verhältnis einzustellen. Hohe Isoparaffin zu Olefin Verhältnisse mit Werten von 4:1 bis 15:1 werden verwendet um Polymerisation zu minimieren und die Produktoktanzahl zu erhöhen [18].

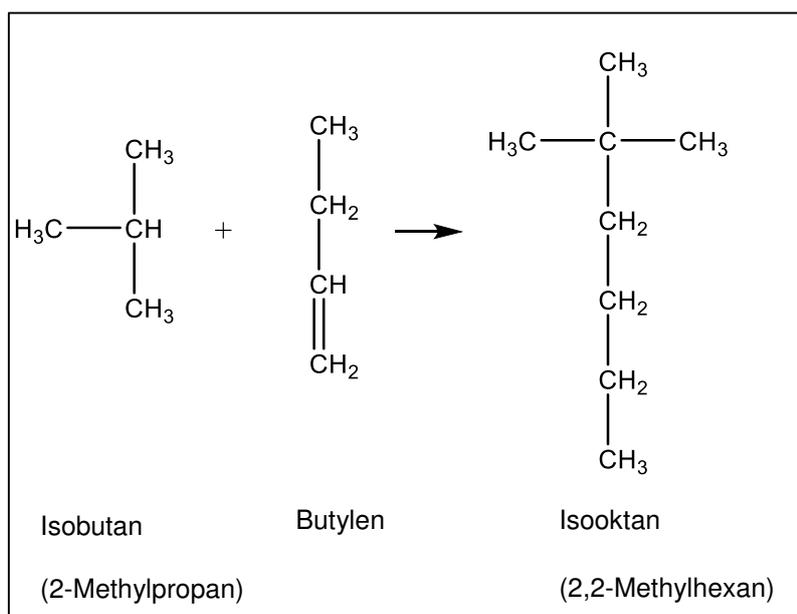
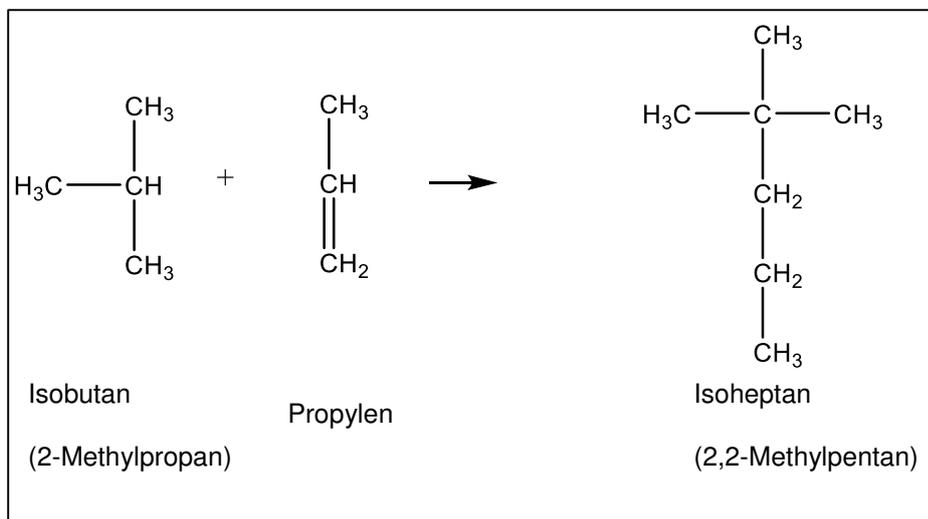
#### Einsatzmaterial und Produkte

Einsatzprodukte im Alkylierungsprozess sind Olefine und Isobutane. Olefine werden hauptsächlich aus dem katalytischen Crackingprozess und Cokingprozessen gewonnen. Olefine können durch Dehydrierung von Paraffinen produziert werden und Isobutan wird gecrackt um Alkylierungseinsatzmaterial zur Verfügung zu stellen. Obwohl der

Hauptanteil des Isobutans aus dem Hydrocracking und Katalytischem Cracken entstammt, tragen auch der katalytische Reformier, Rohöldestillation und Erdgasverarbeitung einen Teil bei. Ebenso kann normales Butan isomerisiert werden um zusätzlich Isobutan als Einsatzmaterial für die Alkylierung zu gewinnen. Die Produkte die aus der Alkylierung erhalten werden, sind LPG Propan, flüssiges Butan, C<sub>5+</sub> Alkylate und Teer [18].

## Chemische Reaktionen

Alkylierung ist die Reaktion von Propylen oder Butylen mit Isobutan um ein Isoparaffin/Alkylat zu bilden. In den folgenden Abbildungen sind Beispielreaktionen aufgeführt [19].



## 3 Hydrophobierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Für die vorliegende Diplomarbeit wird PYO aus dem bioCRACK-Prozess eingesetzt, welches durch Flüssigphasenpyrolyse von Fichtenholzpellets mit Vakuumgasöl als Wärmeträger gewonnen wird. Für nähere Information zum Produktionsprozess des eingesetzten PYOs sei auf Schwaiger et al. verwiesen [21].

Der Sauerstoffgehalt von PYO resultiert hauptsächlich aus vorhandenen Furanen und Phenolen und Wasser. Zusätzlich enthalten sind Ester, Carbonsäuren, aliphatische und aromatische Alkohole, Ether, Ketone und Aldehyde. Diese sauerstoffhaltigen Komponenten führen zu unerwünschten Produkteigenschaften. Dazu zählen hohe Viskosität, hoher Siedepunkt, schlechter Heizwert, Korrosivität, Unmischbarkeit mit fossilen Brennstoffen, thermische Instabilität und eine hohe Tendenz zur Polymerisation während der Lagerung und des Transports. Aus diesen Gründen muss der Sauerstoffgehalt durch Hydrodeoxygenierung (HDO) im PYO reduziert werden [22]. Bei der Hydrodeoxygenierung werden sauerstoffreiche Komponenten, unter Wasserstoffdruck bis 200 bar, durch direkte C-O-Bindungsspaltung deoxygeniert. Die Reaktionswege der Deoxygenierung sind je nach verwendetem Katalysator und je nach sauerstoffhaltiger Komponente unterschiedlich [23]. Aufgrund der über 300 verschiedenen Komponenten im PYO, variiert die Reaktivität der einzelnen Verbindungsklassen stark. Das führt zu einer großen Variation der Reaktionstemperaturen, die für die HDO benötigt werden [24].

### 3.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Hydrophobierung von PYO [21] mit Hilfe von partieller kontinuierlicher Hydrodeoxygenierung bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Rohrreaktor.

### 3.2 Analysenmethoden

Die Produkte wurden an der Technischen Universität Graz, in der Firma BDI-BioEnergy International AG und bei Beta Analytic mit folgenden Messmethoden analysiert. Die Analysenmethoden sind in Tab 3-1 aufgeführt.

Tab 3-1 Auflistung der durchgeführten Analysen

<b>TU Graz</b>	<b>BDI BioEnergy International AG</b>	<b>Beta Analytic Ltd.</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• GC-MS</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• GC-WLD</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <sup>14</sup>C-Methode</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Micro-GC</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• SimDis</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Dichte- und Viskositätsmessung</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Elementaranalyse</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Wassergehalt nach Karl-Fischer</li></ul>		
<ul style="list-style-type: none"><li>• Säurezahlbestimmung</li></ul>		

Im Folgenden werden die Messmethoden und die verwendeten Analysengeräte erklärt.

### 3.2.1 GC-MS

Um festzustellen welche Komponenten sich in den flüssigen Phasen der Probe befinden, werden diese mit einem GC-MS Gerät vermessen. Bei dieser Messmethode ist der Gaschromatograph für die Auftrennung der eingebrachten Substanz verantwortlich. Das Massenspektrometer dient zur Identifizierung der Komponenten, die aus der GC-Säule austreten. Der Aufbau des GC-MS ist in Abb 3-1 dargestellt.

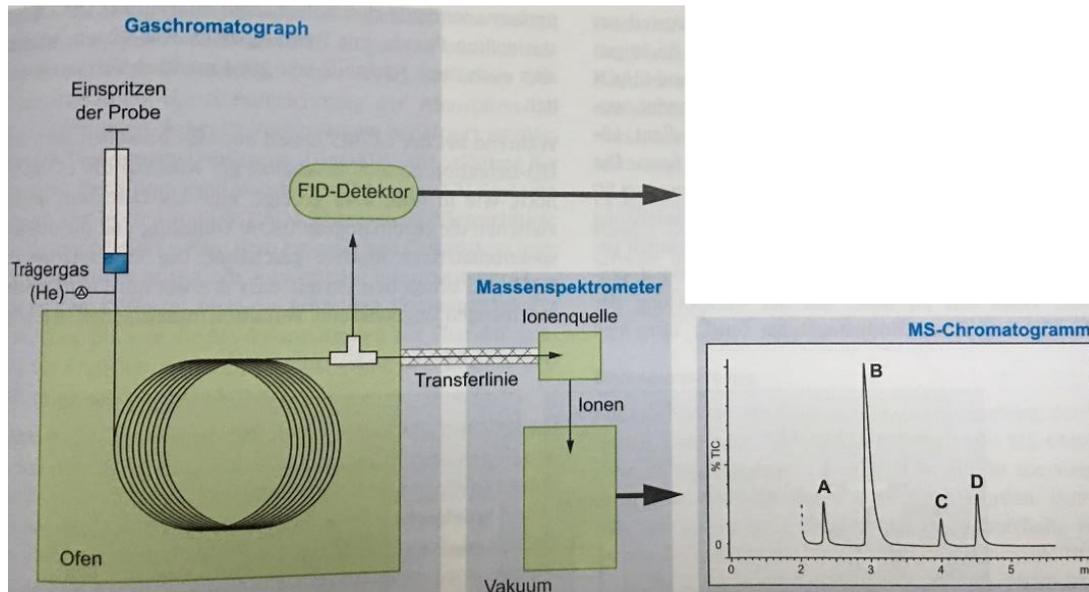


Abb 3-1 GC-MS Aufbau [25]

Das Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor, wobei alle unter Hochvakuum betrieben werden.

Das Massenspektrometer hat die Aufgabe aus anorganische und organische Substanzen Ionen zu erzeugen, welche dann nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis aufgetrennt werden. Die Ionisation wird bei diesem Gerät durch Elektronenstoßionisation (EI) bewirkt, wobei die Probe mit energiereichen Elektronen mit kinetischer Energie von einigen 10 eV beschossen wird. Die Elektronenstoßionisation soll ein Molekül durch Entfernen eines Elektrons in ein Molekül-Ion überführen. Die EI kann verschieden ablaufen und führt zu Molekül-Ionen, Fragment-Ionen, mehrfach geladenen Ionen, metastabilen Ionen und Ionenpaaren. Anhand der Fragmente, die nach der Ionisierung erhalten werden, kann durch Vergleich mit einer hinterlegten Datenbank die Komponente identifiziert werden [26]. In Tab 3-2 sind die Geräteinformationen zusammengefasst.

Tab 3-2 Geräteinformationen GC-MS

<b>Autosampler</b>	Shimadzu AOC-5000
<b>Gaschromatograph</b>	Shimadzu GC 2010
<b>Säule</b>	Agilent VF-1701 MS 60m x 0,250mm x 0,25 µm
<b>Massendetektor, Ionisator</b>	Shimadzu GCMS QP 2010 Plus

Für die in dieser Arbeit erläuterten Experimente wurde das GC-MS nur zur qualitativen Identifizierung von Komponenten genutzt, da aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen bei den einzelnen Experimenten wenige gleich bleibende Substanzen erkannt wurden. Aus diesem Grund wurde auf eine quantitative Auswertung des GC-MS verzichtet und nur die qualitative Auswertung zur Bestärkung von Reaktionsabläufen herangezogen.

Vermessen wurden die Proben in einem Verdünnungsverhältnis für organische Proben von 1:20 und für wässrige Proben mit 1:100 in THF.

### 3.2.2 Micro-GC

Die Gasproben, die während des Experimentverlaufes entnommen werden, werden mit einem Agilent 3000 A Micro-GC mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor vermessen. Die Gasprobe wird beim Einbringen in die Säule mit einem Trägergas vermischt. Das Trägergas besteht aus Argon, Helium, Stickstoff und Wasserstoff. Bei einer festgelegten Temperatur wird das Trägergas und die Gasprobe durch die Trennsäule transportiert. In Abb 3-2 ist der allgemeine Aufbau eines Gaschromatographen ersichtlich und in Tab 3-3 sind die Gerätedaten zusammengefasst.

Tab 3-3 Gerätedaten Micro-GC

	<b>Molsiebsäule</b>	<b>HP Plot Säule</b>
Trennprinzip	Molekülgröße	Polarität
Trägergas	Argon	Helium

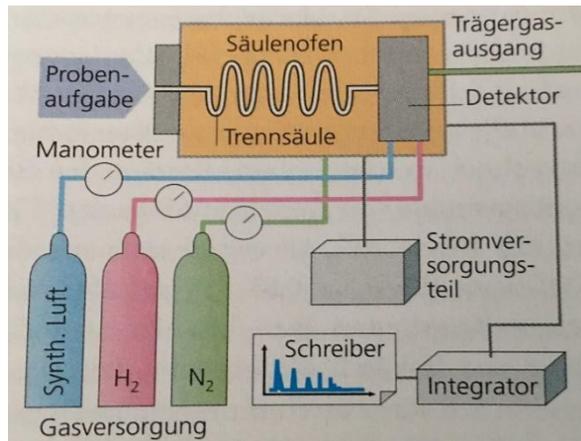


Abb 3-2 Aufbau eines Gaschromatographen [27]

Nach dem chromatographischen Vorgang verlassen die getrennten Substanzen die Säule durch einen Detektor. In der genutzten Gerätekonfiguration handelt es sich um einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, welcher den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit des Analyten und des Trägergases misst. Der zu analysierende Gasstrom und der Trägergasstrom werden durch einen thermostatisierten Metallblock mit zwei Messzellen geschickt. Trägergas und Gasprobe weisen unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit auf. In den Zellen befinden sich Hitzedrähte aus Platin oder Wolfram, welche Wärme abgeben und je nachdem welche Wärmeleitfähigkeit die durchströmende Substanz hat, desto mehr oder weniger Wärme wird abtransportiert. Daher entsteht, bei einer Gasprobe mit geringerer Leitfähigkeit als die des Trägergases, ein Wärmestau im Hitzedraht der Zelle. Dieser bewirkt eine Erhöhung der Temperatur und damit auch des messbaren Widerstandes des elektrischen Leiters. Aus Abb 3-3 ist der Aufbau der Detektorzellen ersichtlich [27].

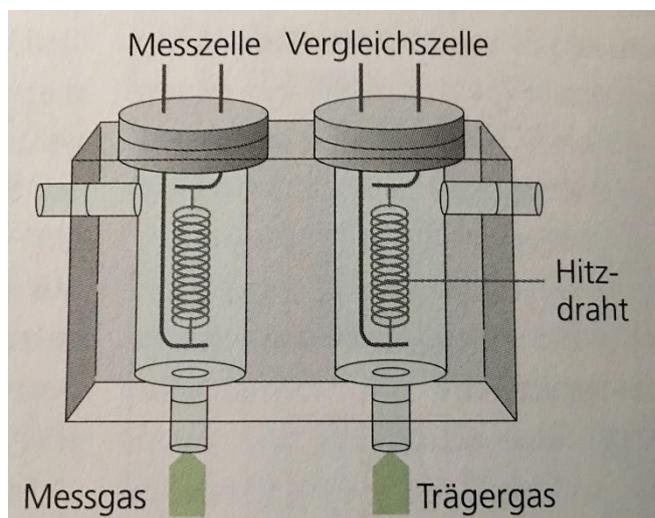


Abb 3-3 Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Aufbau Messzelle [27]

### 3.2.3 Simulierte Destillation

Die simulierte Destillation ist ein gaschromatographisches Messverfahren um den Siedeverlauf eines Kohlenwasserstoffgemisches beschreiben zu können, ohne die Substanz einem konventionellen Destillationsvorgang aussetzen zu müssen. Mit diesem Messverfahren kann das Siedeverhalten einer Kohlenwasserstoffprobe genauer und schneller bestimmt werden als durch eine konventionelle Destillation. Diese Messung kann nur durchgeführt werden, wenn die organische Probe einen hinreichend niedrigen Sauerstoffgehalt hat.

Die Probe als auch eine Referenzprobe werden abhängig von ihren Dampfdruckunterschieden auf einer unpolaren Säule mit einem Temperaturprogramm aufgetrennt. Durch Vergleich der Retentionszeiten der Probe mit einer Referenzprobe, kann der Siedebereich der Substanz bestimmt werden [28]. Die Geräteinformationen sind aus Tab 3-4 zu entnehmen.

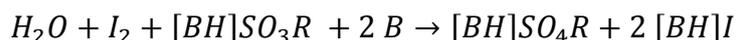
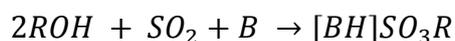
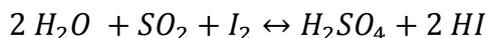
Tab 3-4 Geräteinformationen Simulierte Destillation

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

### 3.2.4 Wasserbestimmung nach Karl-Fischer

Das Karl-Fischer-Verfahren wird genutzt, um den Wassergehalt der organischen Produktphase zu bestimmen. Der Wassergehalt der organischen Phase ist ein Maß für die Qualität der Deoxygenierung. Nur Proben mit einem niedrigen Wassergehalt können mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt werden. Phasen mit hohem Wassergehalt müssen mit einem GC-WLD (Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor) vermessen werden. Das Karl-Fischer-Reagens besteht aus elementarem Iod

und Schwefeldioxid in einer Mischung aus Pyridin und Methanol. Bei dieser Titrationmethode sind Oxidationsmittel ( $I_2$ ) und Reduktionsmittel ( $SO_2$ ) beide in der Maßlösung enthalten. Sie reagieren in Anwesenheit von Wasser nachfolgender Gleichung:



**ROH** Reaktiver Alkohol (Bsp.: Methanol)

**B** „geeignete“ Base

Wenn das gesamte Wasser durch die Reaktion verbraucht ist, kann  $I_2$  neben  $I^-$  existieren. Aufgrund der Anwesenheit dieses reversiblen Redoxpaares kann der Äquivalenzpunkt amperometrisch durch 2 polarisierbare Elektroden (meist Platindrähte) bestimmt werden [29].

#### 3.2.5 GC – WLD

Hierbei handelt es sich um eine Gaschromatographen mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. In Tab 3-5 werden die wichtigsten Gerätedaten zusammengefasst.

Tab 3-5 Geräteinformationen GC-WLD

<b>Gaschromatograph</b>	Agilent GC 7890 A
<b>Lösungsmittel</b>	THF
<b>Säule</b>	HP Innowax 30 m x 0,530 mm x 1 $\mu$ m
<b>Detektor</b>	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

#### 3.2.6 Dichte- und Viskositätsbestimmung

Zur Bestimmung der Dichte und dynamischen Viskosität der Flüssigprobe wurde ein Anton Parr Gerät SVM 3000 verwendet. Die Messungen erfolgten bei 20°C. Die folgenden Informationen wurden aus dem Produkthandbuch von Anton Parr entnommen [30].

### Bestimmung der dynamischen Viskosität

Das Gerät ist ein Rotationsviskosimeter, welches nach dem Stabinger Prinzip arbeitet. Bei der Rotationsviskositätsmessung werden Drehmoment und Drehzahl gemessen. In Abb 3-4 wird der Aufbau der Messzelle gezeigt [30].

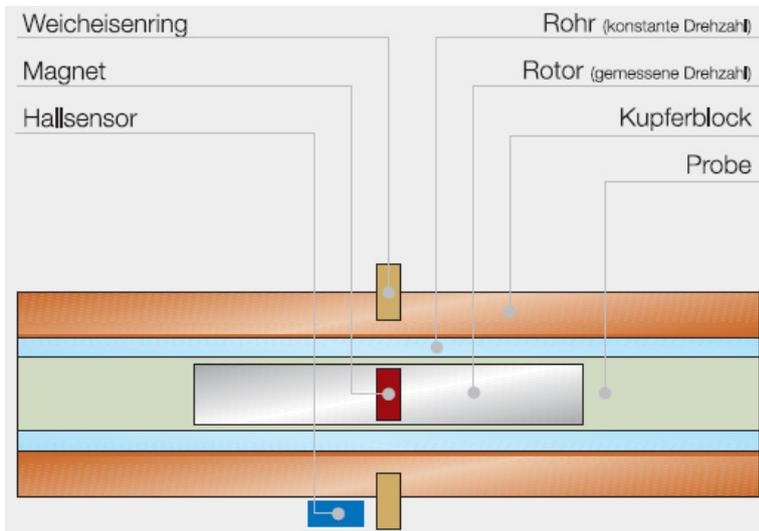


Abb 3-4 Aufbau der Messzelle zur Viskositätsbestimmung [30]

Die Messzelle besteht aus einem konstant rotierenden Rohr, welches mit einer Probe befüllt ist. Der Messrotor schwimmt frei zentriert in der Probe. Nach Start der Messung erreicht der Rotor bald eine stabile Drehzahl. Die dynamische Viskosität wird über die Drehzahl des Rotors, welche abhängig von der Scherkraft der Probe variiert, berechnet [30].

### Dichtebestimmung

Die Dichtemesszelle arbeitet nach dem Biegeschwingerprinzip. Bei dieser Messmethode wird ein U-Rohr mit der Probe befüllt und zum Schwingen gebracht. Die daraus resultierende Schwingfrequenz wird in einen Dichtewert umgerechnet und am Messgerät ausgegeben [31].

Mit Kenntnis der dynamischen Viskosität und der Dichte, kann die kinematische Viskosität mit Gleichung 1 berechnet werden [32]:

$$\eta = \rho \cdot \nu$$

Gleichung 1

$\eta$  dynamische Viskosität [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] = [ $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ]

$\rho$  Dichte [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\nu$  kinematische Viskosität [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

#### 3.2.7 Säurezahlbestimmung

*Die Säurezahl bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die zur Neutralisation der in 1g Fett (oder Fettsäuren) enthaltenen freien Säuren erforderlich ist [33].*

Die Säurezahl der Flüssigprodukte wird durch eine Titration mit 0,1 M KOH-Lösung bestimmt. Hierfür werden die jeweiligen Proben in einem Becher vorgelegt und mit Isopropanol für organische und mit destilliertem Wasser für wässrige Phasen verdünnt. Das Gemisch wird dann unter Rührung titriert und am Labor-PC als Titrationskurve ausgegeben. Bei Auffinden eines Äquivalenzpunktes und somit einer Säurezahl werden die Milliliter an verbrauchter KOH-Lösung, um die Säure in der Probelösung zu neutralisieren, notiert und in Excel die Säurezahl nach Gleichung 2 aus [33] berechnet.

$$SZ = \frac{M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times c_{\text{KOH}} \times 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 2}$$

SZ Säurezahl [ $\text{mg}/\text{g}$ ]

M Molekulargewicht KOH [ $\text{g}/\text{mol}$ ]

V Volumen an verbrauchter KOH-Lösung [ $\text{L}$ ]

c Konzentration der KOH-Lösung [ $\text{mol}/\text{L}$ ]

m Eingewogene Massen an Probe [ $\text{g}$ ]

#### 3.2.8 Elementaranalyse

Die Elementarzusammensetzung der flüssigen Produkte wurde mit einem Elementaranalysator Vario Macro CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt wurden im CHN-Messmodus bestimmt. Der Restanteil wurde als Sauerstoff angenommen, da das nach Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, das einzige Element ist, welches noch im Einsatzstoff – PYO – vorhanden ist.

### 3.3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden der Aufbau der Versuchsanlage, Versuchsvorbereitung und die experimentelle Durchführung beschrieben.

#### 3.3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Es wird ein Rohrreaktor der Firma Parr mit einem Innendurchmesser von  $\frac{3}{4}$  Zoll und einer maximalen Druck- und Temperaturbelastung von 220 bar und 550°C verwendet. Die Reaktoranlage ist in Abb 3-5 schematisch dargestellt. Das System wird über das Prozessleitsystem SpecView der Firma Honeywell gesteuert. Aufbau und Inbetriebnahme der Anlage wurden im Rahmen vorhergehender Diplomarbeiten durchgeführt [34][35][36].

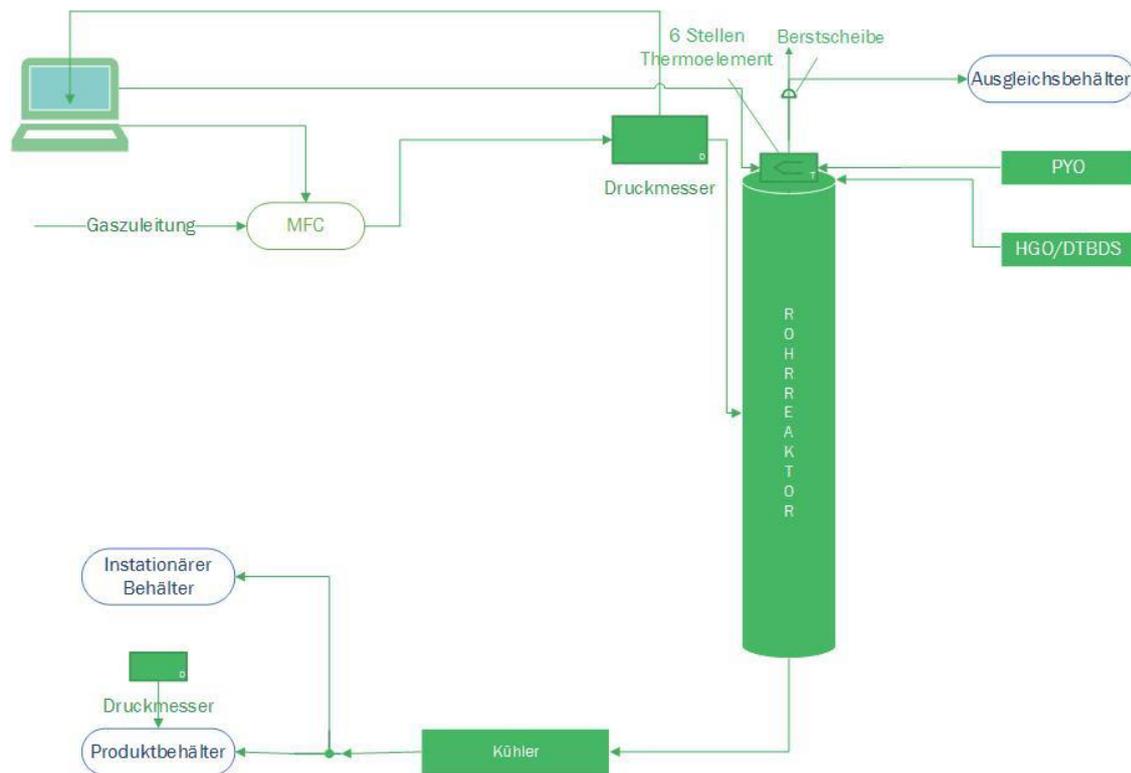


Abb 3-5 Schematische Darstellung der Anlage

Für die Gasversorgung sorgt eine 200 bar Wasserstoffflasche, welcher ein Druckminderer auf 130 bar Vordruck nachgeschaltet ist. Die Wasserstoffzufuhr wird mit einem Massendurchflussregler über das Prozessleitsystem geregelt. Der Systemdruck wird über ein einstellbares Überdruckventil auf 121 bar Wasserstoffdruck gehalten. Das

Thermoelement besitzt 6 Messstellen, wobei nur 3 Messstellen gleichzeitig im Prozessleitsystem angezeigt werden. Deshalb ist es während der Durchführung des Experimentes notwendig, die Messstellen umzustecken. Die Regulierung der Temperatur erfolgt ebenfalls über das Prozessleitsystem.

Nach dem Reaktor ist ein Kühler eingebaut, welcher das austretende Produkte auf 3°C kühlt und somit der Großteil der Komponenten kondensiert im Produktbehälter gesammelt werden kann. Im Produktbehälter trennt sich das Gemisch in organische und wässrige Phase. Der Produktbehälter umfasst ein Volumen von 800 ml, der Behälter zum Auffangen von Produkten während des instationären Betriebes ein Volumen von 1900 ml.

Die gasförmigen Produkte und der überschüssige Wasserstoff verlassen das System über eine Ablassleitung nach dem Überdruckventil, welches den Systemdruck regelt. Das Produktgas wird auf Umgebungsdruck entspannt und fließt über einen Expansionsbehälter durch eine Gasuhr und weiter in die Abluft. Nach der Gasuhr werden mit einer Gasmaus Gasproben zur Vermessung entnommen. Hinter dem Manometer über dem Reaktor ist eine Berstscheibe eingebaut, welche für einen Berstdruck von 206,86 bar und 22 °C ausgelegt ist. Sollte diese bersten, wird das Volumen in den Expansionsbehälter mit 3,1 L Fassungsvermögen entleert, welcher mit der Laborluftabsaugung verbunden ist [36]. Die Hauptkomponenten der Anlage werden in Tab 3-6 zusammengefasst.

Tab 3-6 Hauptkomponenten der Anlage

<b>Mass Flow Controller (MFC)</b>	Bronkhorst F-231M-AAD-22-V
<b>Rohrreaktor</b>	Parr 12“ x 0,37“ (38 cm x 0,94 cm) T316 Stahl
<b>Thermosensor</b>	Parr 6 bzw. 3 Stufen Thermoelement Fe-CuNi TYP J
<b>Hochdruckpumpen</b>	FINK CHEM u. HPLC Dosierpumpe WADose (Flusys)
<b>Gaszähler</b>	Ritter Trommelgaszähler TG 3

### 3.3.2 Versuchsvorbereitung

Der Rohrreaktor wird mit einem Co-Mo-Katalysator auf Aluminiumoxid in verschiedenen Partikelgrößen und Aluminiumoxid als Inertmaterial beschickt. Die Wahl diese Katalysators ist das Ergebnis aus einer vorhergehenden Diplomarbeit zu Katalysatorauswahl [37]. Das Reaktorrohr wird in folgender Reihenfolge in Abb 3-6 befüllt:



Abb 3-6 Schichtung des Katalysators im Reaktor und Einwaagen der Katalysatorfraktionen

Der Katalysator wird mit einer Zentrifugalmühle mit Trapezlochung (1 mm) auf die benötigte Partikelgröße fein gemahlen und anschließend mit einem Retsch-Siebturm klassiert. Somit werden 3 Fraktionen erhalten: > 600 µm, 200-600 µm und < 200 µm, wobei die letzte Fraktion verworfen wird. Das Inertmaterial am Ende des Reaktors soll sicherstellen, dass außerhalb der Heizzone keine Reaktionen mehr ablaufen. Reaktionen in diesem Bereich führen zu Verstopfungsproblemen durch Ausfallen von Mo(IV)Sulfid bei zu niedrigen Temperaturen [38]. Das Füllmaterial stammt von der Firma Alfa Aesar und hat folgende Eigenschaften:

Co-Mo-Katalysator: 3,4-4,5% Cobaltoxid; 11,5-14,5% Molybdänoxid auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Partikelgröße von 2,5 mm

Inertmaterial: 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Partikelgröße von 3 mm

#### Ausgangsprodukte

In der folgenden Tab 3-7 werden die zugeführten Ströme des Prozesses aufgelistet.

Tab 3-7 Zuströme

<b>Wasserstoff</b>	200 bar Gasflaschen der Firma Air Liquide mit einer Reinheit von 99,999%
<b>Flüssigphasenpyrolyseöl</b>	Pyrolyseöl aus dem BioCRACK Prozess
<b>Sulfidisierungsmittel</b>	HGO/DTBDS: 65%/35%

Das PYO wurde im Rahmen der bioCRACK-Pilotanlage in der OMV-Raffinerie Schwechat hergestellt [21]. Dem PYO werden 1000 ppm Schwefel zugesetzt, um eine Schwefelnachlieferung an den Katalysator zu garantieren, falls eine Verarmung an der Katalysatoroberfläche stattfinden sollte. Die elementare Zusammensetzung des PYOs wird in Tab 3-8 zusammengefasst.

Tab 3-8 Elementare Zusammensetzung PYO in Massenprozent

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Wasser
<b>Massenprozent [%]</b>	21,0	9,4	69,0	0,4	59,0

### 3.3.3 Experimentelle Durchführung

Die Experimente werden nach einem Standardprozedere, welches sich im Laufe vorhergehender Diplomarbeiten der Biomass-to-Liquid Arbeitsgruppe entwickelt hat, durchgeführt.

Nach Befüllung des Reaktors wird dieser in die Versuchsanlage eingebaut und mit dem Inertisieren des Reaktors mit Stickstoff begonnen. Dies stellt sicher, dass es zu keiner Knallgasreaktion mit Luft im Reaktor kommen kann, wenn Wasserstoff eingeleitet wird. Vor Start des eigentlichen Experimentes muss der Reaktor auf absolute Dichtheit unter Wasserstoffatmosphäre getestet werden. Erst wenn der Druckverlauf über ca. 20 Minuten konstant bleibt, kann das Experiment gestartet werden.

#### **Sulfidisierung**

Erster Schritt des Prozesses ist es, den Katalysator mit einer Mischung aus HGO und DTBDS in einem Verhältnis von 65% zu 35% zu sulfidieren. Die Sulfidisierung des Katalysators dient zur Aktivierung des Katalysators, als auch als Schutzschicht vor dem Auswaschen des Katalysators durch organische Säuren.

Bei Nutzung eines nicht sulfidierten Ni-Mo-Katalysators bei 300°C, konnte ein Auswaschen anhand der grünlichen Färbung des Produktes erkannt werden. Da der Ni-Mo-Katalysator ebenso eine grüne Färbung hat, kann davon ausgegangen werden, dass sich Katalysator im Produkt befindet. Aufgrund des hohen Gehaltes an Essigsäure im Pyrolyseöl, wurde beispielhaft anhand des NRTL-Modells berechnet, ab welcher Temperatur Essigsäure bei den bestehenden Betriebsbedingungen gasförmig ist und somit den Katalysator nicht auswaschen kann. Die Berechnungen führten zu dem Ergebnis, dass Essigsäure bei den Prozessbedingungen flüssig vorliegt und somit die Annahme naheliegt, dass diese den Katalysator löst. Dieses Phänomen konnte bei einem sulfidierten Co-Mo-Katalysator bei der gleichen Temperatur nicht beobachtet werden.

Die Sulfidisierung wird bei 400°C mit einem Wasserstoffzustrom von 0,5 lN/min und einem Sulfidierungsmittelfluss von 6g/h 3 Stunden durchgeführt. Die Wärmezufuhr wird durch einen elektrisch betriebenen Heizmantel mit einer Maximalleistung von 1,2 kW sichergestellt. Um die 400°C zu erreichen wird eine Temperaturrampe von 150°C

bis 350°C in Temperaturschritten von 66,6°C pro Stunde eingestellt und dann auf 400°C relativ rasch erhitzt. Die entstandenen Nebenprodukte des Sulfidierungsprozesses werden im instationären Behälter des Reaktors gesammelt und verworfen. Eine Diplomarbeit speziell über den Sulfidierungsprozess ist aktuell in Arbeit [38].

#### **Hydrophobierung des Flüssigphasenpyrolyseöls durch partielle kontinuierliche Hydrodeoxygenierung**

Nach der vollendeten Sulfidierungsphase, wird die Sulfidierungsmittel – Zufuhr gestoppt und die PYO-Zufuhr gestartet. Es folgt eine 5 – stündige Vorlaufphase. In dieser wird dem System Zeit gegeben sich auf die gewünschte Temperatur, als auch die gewollten Mengen an Einsatzstoffen einzustellen. Nach 5 Stunden sind nur geringe Temperatur und Druckschwankungen bemerkbar und die Zustrommengen passend eingestellt. Nach 5 Stunden startet der stationäre Betrieb mit dem Umschalten auf den Produktbehälter und damit die 36-stündige Experimentdauer, welche in 3 Abschnitte gegliedert wird. Es werden alle 12 Stunden Flüssigproben und alle 4 Stunden Gasproben entnommen. Alle Versuchsparameter werden in SpecView und über ein Log-File oder durch manuelles Protokollieren festgehalten.

Am Ende jeden Experimentdurchlaufs wird die Wärmezufuhr gestoppt und nach Abkühlen auf 100°C die Flüssigkeitszufuhr von PYO auf Aceton getauscht. Aceton reinigt die Pumpen und Leitungen und spült noch vorhandenes PYO im Reaktor in den instationären Auffangbehälter. Abgelagerter Kohlenstoff auf dem Katalysator wird bei diesem Reinigungsgang nicht mitausgespült, weshalb dieser als Massenzunahme am Katalysator identifiziert werden kann und als Maß für die stattfindende Verkokung dient.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Hydrodeoxygenierung zur Hydrophobierung des PYO bei 250, 300 und 350 °C durchgeführt und analysiert. Nach der Sulfidierung wurde die Temperatur dementsprechend gesenkt. Für alle Experimente dieser Arbeit wurde eine Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) von 1 h<sup>-1</sup> gewählt, was einer Fördermenge von 20g/h an PYO entspricht [39].

Tab 3-9 fasst die Parameter der Experimente zusammen.

Tab 3-9 Versuchsparameter

Parameter	Einstellung
Zieltemperatur	250, 300, 350 °C
Betriebsdruck	121 bar
Sulfidisierungsdauer	3 Stunden
Sulfidisierungsmittel – Strom	6 g/h
Vorlaufzeit	5 Stunden
Stationäre Phase	36 Stunden
Wasserstoff-Strom	1 NI/min
PYO-Strom	20 g/h

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Experimente mit HDO 250, 300 und 350 benannt.

### 3.4 Auswertung der experimentellen Ergebnisse

Die Analyseergebnisse werden mit Hilfe einer Excel – Tabellenkalkulation ausgewertet und eine Gesamtbilanzierung des Experimentes durchgeführt.

#### 3.4.1 Gesamtbilanz

Die Gesamtbilanzierung basiert auf folgender Formel:

$$\dot{m}_{\text{Verlust}} = \dot{m}_{\text{Ein}} - (\dot{m}_{\text{Aus}} + \dot{m}_{\text{Akk.}}) \quad \text{Gleichung 3}$$

Der eintretende Massenstrom setzt sich hierbei aus Pyrolyseöl ( $\dot{m}_{\text{PYO}}$ ) und Wasserstoff ( $\dot{m}_{\text{H}_2}$ ) zusammen. Der austretende Massenstrom besteht aus der organischen ( $\dot{m}_{\text{organ.}}$ ), der wässrigen ( $\dot{m}_{\text{wässrig}}$ ) und der gasförmigen ( $\dot{m}_{\text{gas}}$ ) Phase. Der Akkumulationsterm beschreibt die Menge an reinem Kohlenstoff, der sich auf dem Katalysator während des Experimentes ablagert. Die Kohlenstoffablagerung wird als Coking bezeichnet.

Die flüssigen Anteile und die Kohlenstoffablagerungen ( $m_{\text{PYO}}, m_{\text{organ.}}, m_{\text{wässrig}}, m_{\text{coking}}$ ) werden gravimetrisch bestimmt. Die Gasphasen ( $m_{\text{H}_2}$  und  $m_{\text{gas}}$ ) werden durch eine Durchflussmessung mit einer Gasuhr volumetrisch

bestimmt und beinhalten über 95% Wasserstoff. Der übrige Anteil ist nichtkondensierbares Produktgas. Über das ideale Gasgesetz werden die Gasvolumina in die entsprechenden Massen umgerechnet. Zur Berechnung der Massen jeder Gaskomponente werden Volumen, Molanteil der jeweiligen Komponenten und Molekulargewicht herangezogen. Die Berechnung wird durch Gleichung 4, Gleichung 5, Gleichung 6 beschrieben.

$$n_i = \frac{p \cdot V_i}{R \cdot T}$$

Gleichung 4

$$m_i = n_i \cdot M_i$$

Gleichung 5

$$m_{gas} = \sum_i m_i$$

Gleichung 6

$n_i$	Stoffmenge der Komponente i [mol]
$p$	Betriebsdruck [Pa]
$V_i$	Volumen der Komponenten 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]
$m_{gas}$	Gesamtmasse aller Komponenten des Gasstromes [kg]

Aus der Micro-GC-Messung erhält man die Molanteile an Gaskomponenten am Gesamtgas. Aus der Doppelbestimmung wird der Mittelwert berechnet und für die weiteren Auswertungsschritte verwendet. Die Molanteile werden in 4 Stunden Abschnitte zusammengefasst. Mit den Molekulargewichten der Komponenten können die Molmengen in Massen umgerechnet werden.

Durch Addition der Kohlenstoff-, Wasserstoff und Sauerstoffkomponenten in Mol, können die Menge der einzelnen Elemente berechnet werden. Durch Multiplikation mit

den entsprechenden Elementmassen erhält man die Massen der jeweiligen Elementspezies. Es kommen im Produkt nur Moleküle der Form  $C_aH_bO_c$  vor. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 7, jeweils für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff:

$$m_{C,H,O} = n_{C_aH_bO_c} \cdot a, b \text{ oder } c \cdot M_{C,H,O} \quad \text{Gleichung 7}$$

$m_{C,H,O}$	Masse von C, H oder O
$n_{C_aH_bO_c}$	Stoffmenge des Moleküls der Form $C_aH_bO_c$
$M_{C,H,O}$	Molekulargewicht von C, H oder O
$a, b \text{ oder } c$	Anzahl der jeweiligen Elemente je nach Molekülaufbau

### 3.4.2 Elementbilanz

Zusätzlich zur Gesamtbilanz wird eine Elementbilanz durchgeführt. Die Daten werden durch die Elementaranalyse gewonnen, die den Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der flüssigen Proben misst. Der Sauerstoffgehalt wird als Differenz auf 100% berechnet, da im Produkt nur Verbindungen in der Form  $C_aH_bO_c$  vorkommen. Die Ergebnisse der Analyse werden in Massenprozent dargestellt. Die Berechnung der Masse eines Elementes in der jeweiligen Produktphase wird nach Gleichung 8, wobei  $w_{Element}$  dem Massenanteil entspricht, berechnet:

$$m_{Element,Phase} = w_{Element} \cdot m_{Phase} \quad \text{Gleichung 8}$$

### 3.4.3 Kennwerte zur Produktbewertung

Um die Experimente und die daraus gewonnenen Produkte bezüglich ihrer Qualität bewerten zu können, werden spezielle Kennwerte herangezogen um eine Bewertung des Experimentverlaufs zu ermöglichen. Diese sollen hier erläutert werden.

#### **Coking**

Coking entsteht aufgrund von Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen auf der Katalysatoroberfläche, was zur Bildung von polyaromatischen Spezies führt. Durch Anlagerung dieser Spezies am Katalysator werden die aktiven Stellen am Katalysator belegt und die Katalysatoraktivität sinkt. Das Ausmaß der Kohlenstoffablagerungen am Katalysator hängt sowohl vom Ausgangsstoff als auch den Prozessbedingungen ab. Laut Furimsky et al. [40] haben Alkene, Aromaten und Heterozyklen die höchste Affinität zur Koksbildung, bedingt durch intensive starke Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche im Verhältnis zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese bilden bei einer Wasserstoffknappheit Spezies mit hohem Molekulargewicht. Die starke Bindung zur Katalysatoroberfläche begünstigt die Bildung von Koks. Komponenten mit mehr als einem Sauerstoffatom wurden ebenso als Spezies identifiziert, welche leicht für Koksbildung anfällig sind. Anwesenheit von organischen Säuren im Einsatzstoff soll die Affinität zu Koksbildung ebenfalls erhöhen, da diese die thermische Zersetzung katalysiert. Als effektives Mittel gegen Koksbildung wird Wasserstoff in ausreichender Menge bei Co-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren eingesetzt. Wasserstoff führt dazu, dass Koksangabestoffe durch Wasserstoffsättigung in stabile Moleküle umgewandelt werden [40] [41].

Der im Experiment eingesetzte Katalysator wird vor und nach dem Experiment ausgewogen. Die Massenzunahme am Katalysator, nach Entfernen von zurückgebliebenem PYO und nach Trocknung, wird als Kohlenstoffablagerung am Katalysator interpretiert.

#### **Verlust**

Der Verlust aus den Bilanzen, setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Der größte Verlust liegt in der Gasanalytik begründet. Bei der Micro-GC-Messung sind Methan, Ethan, Ethin, Propan, Butan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid kalibriert. Komponenten, die außerhalb dieser Kalibration zusätzlich vorhanden sind, werden

nicht detektiert. Bei den Gasmessungen wurde ein Peak registriert, welcher bei den ersten Gasproben deutlich erkennbar ist, aber nicht kalibriert ist. Dieser Peak wird im Verlauf des Versuches immer kleiner und ist bei den letzten Proben gar nicht mehr zu erkennen. Bei diesem Peak könnte es sich um Schwefelwasserstoff handeln, welcher aufgrund der vorhergehenden Sulfidisierung und dem noch vorhandenen Sulfidisierungsmittel im Reaktor entsteht. Da diese Komponente bei der Micro-GC Messung nicht detektiert wird, wird diese nicht in die Gasauswertung miteinbezogen.

Weitere Verluste müssen bei der Phasentrennung des Produktes in Kauf genommen werden. Bei den Experimenten bei niedrigen Temperaturen, war die Phasentrennung meist sehr schwierig. Zentrifugieren brachte dabei keine merkliche Verbesserung, weshalb die Trennung durch Pipettieren und somit einem Flüssigkeitsverlust durchgeführt werden musste.

### H/C- Verhältnis

Das H/C – Verhältnis beschreibt die Hydriereeizienz eines Katalysators und wird genutzt, um den Aktivitätsverlauf des Katalysators über die Experimentdauer zu beschreiben. Je mehr mit Wasserstoff gesättigte Komponenten das Produkt enthält, desto höher ist das H/C-Verhältnis. Das H/C-Verhältnis wird nach Gleichung 9 berechnet:

$$\frac{H}{C} - \text{Verhältnis} = \frac{\frac{m(H)}{M(C)}}{\frac{m(C)}{M(H)}} \quad \text{Gleichung 9}$$

### Kohlenstofftransfer

Der Kohlenstofftransfer beschreibt die Menge an Kohlenstoff die vom Ausgangsmaterial in die jeweilige Phase transferiert wurde. Ziel ist es einen großen Anteil des Kohlenstoffs in die organische Phase zu bringen. Die Berechnung des Kohlenstofftransfers wird nach Gleichung 10 durchgeführt.

$$C - \text{Transfer} = \frac{m(C \text{ in der organischen, wässrigen oder gasförmigen Phase})}{m\%(C \text{ im PYO}) * m(\text{Einsatzmenge PYO})} \quad \text{Gleichung 10}$$

### **Kohlenstoffgehalt in der organischen/wässrigen Phase**

Der Kohlenstoffgehalt in den einzelnen Phasen wird durch die Elementaranalyse bestimmt. Ein hoher Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase bedeutet, dass im Produkt noch viele sauerstoffreiche und somit polare Kohlenwasserstoffverbindungen vorhanden sind und die Hydrodeoxygenierung noch nicht vollständig ist. Die polaren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe lösen sich in die polare wässrige Phase. Ein Vorhandensein von Sauerstoffkomponenten bedeutet eine Instabilität des Produktes, weshalb dieses weiteren Verarbeitungsschritten unterzogen werden muss, um als Treibstoff verwendet werden zu können. Ein hoher Kohlenstoffanteil in der organischen Phase hingegen ist wünschenswert, da diese die zur Weiterverarbeitung genutzte Phase ist.

## **3.5 Ergebnisse und Diskussion**

Das folgende Kapitel dient der Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse, deren Diskussion und Interpretation.

### **3.5.1 Temperaturverlauf**

Die Höchsttemperatur bei HDO 250 lag am Reaktorausgang, an der untersten Messstelle eines 3-stelligen Thermoelements. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass bei 250°C die Hauptreaktionszone, welche die Zone mit der höchsten Temperatur ist, weiter hinten am Reaktor liegt.

Bei 300°C und 350°C wurde auf die Wärmezufuhr über die Heizung selbst geregelt, da im Temperaturverlauf bei Regelung auf eine Messstelle zu starke Schwankungen auftraten. Geregelt wurde die Heizungszufuhr auf die heißeste Stelle am Reaktor, welche die Stelle 2 eines 6-stelligen Thermoelements war. Die Messposition ist etwas unter der mittleren Messstelle 3 des Reaktors. Während des gesamten Verlaufs der Experimente, hat die Heizleistung schrittweise erhöht werden müssen, um die gewünschte Temperatur zu halten. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Reaktionszone mit der Zeit nach hinten verschoben wird, da der Katalysator mit der Zeit inaktiver wird.

Durch mehrere Messstellen zwischen dem mittleren Reaktorteil und Ende des Reaktors, könnte die Stelle der Maximaltemperatur genau bestimmt werden und als neuer Regelungspunkt gewählt werden. Die Verschiebung der Hauptreaktionszone wäre durch die Zunahme der Temperatur an der spezifischen Messstelle bestätigbar, konnte

aber mit dem vorhandenen Thermoelement nicht gemessen werden. In Abb 3-7 ist der Temperaturverlauf entlang des Reaktors erkennbar.

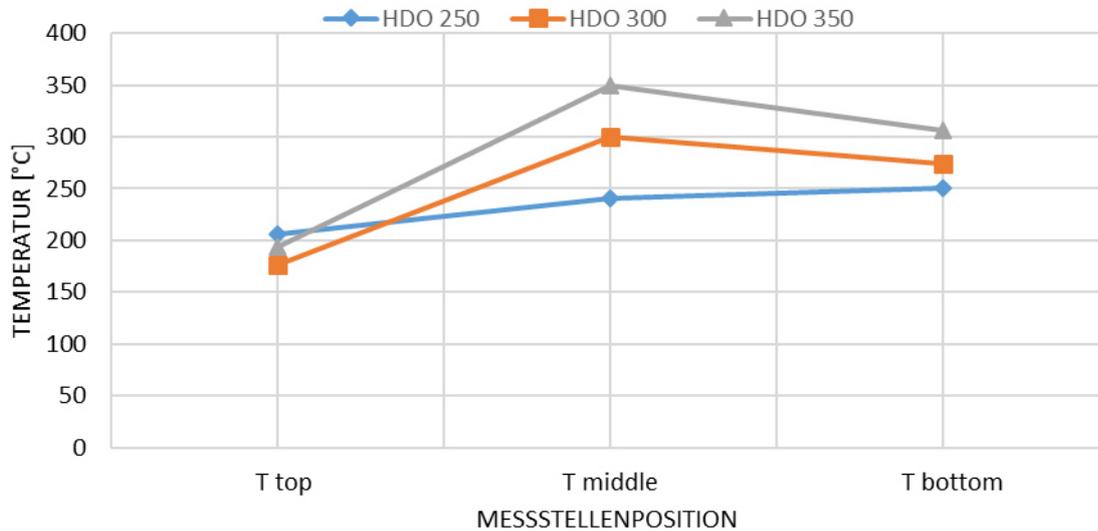


Abb 3-7 Temperaturverlauf bei 250, 300 und 350°C entlang der Reaktorlänge

### 3.5.2 Phasenbezogene Ausbeuten

Die phasenbezogene Ausbeute wurde aus dem Verhältnis von Masse der jeweiligen Phase zum eingesetzten PYO gebildet. Die Berechnung der Gasausbeute wurde ohne den großen Anteil an unverbrauchtem Wasserstoff durchgeführt. Da auch das Produktgas auf PYO bezogen wird, erhält man als Summe einen Wert über 100%, weil der Wasserstoffstrom hierbei nicht berücksichtigt wird. Es ist der Temperaturverlauf der Ausbeuten der jeweiligen Phasen in Abb 3-8, Abb 3-9 und Abb 3-10 dargestellt.

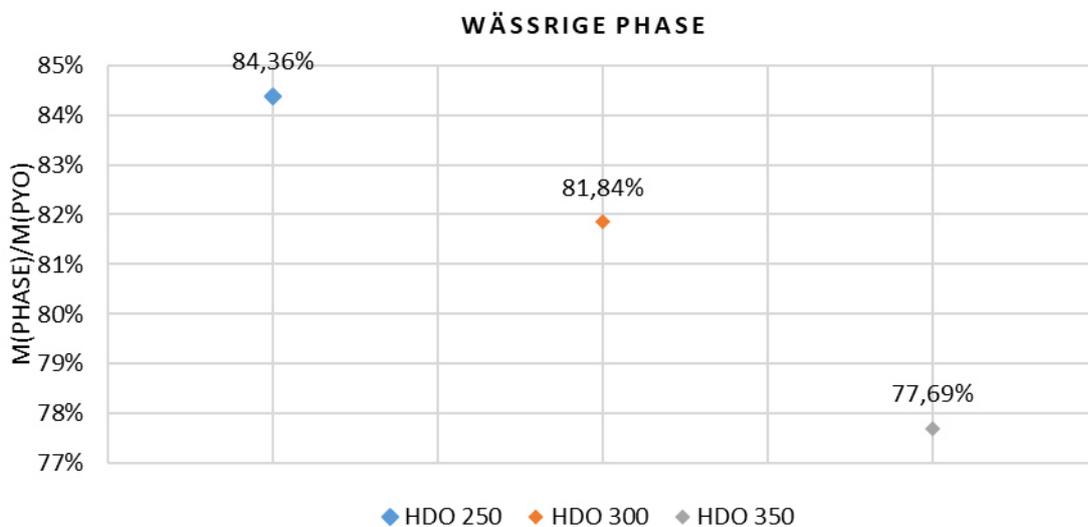


Abb 3-8 Verlauf der Ausbeute der wässrigen Phase mit der Temperatur

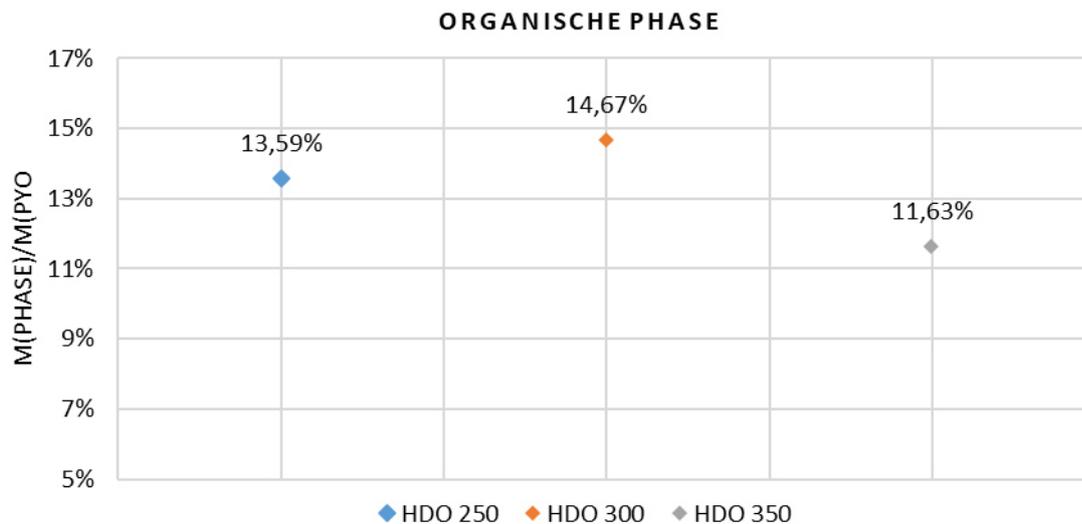


Abb 3-9 Verlauf der Ausbeute der organischen Phase mit der Temperatur

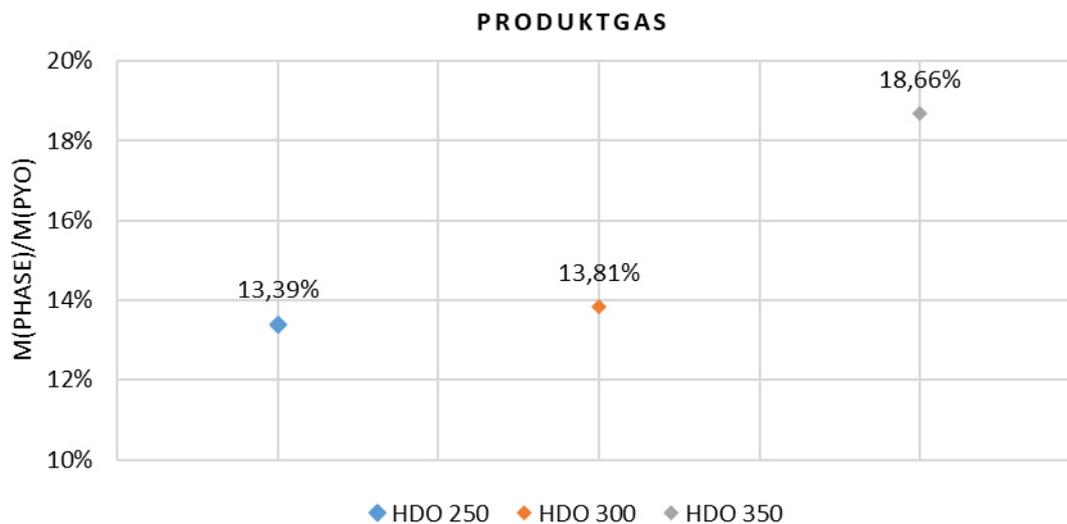


Abb 3-10 Verlauf der Ausbeute des Produktgases mit der Temperatur

Bei Betrachtung der Ausbeuten zeigt sich der Trend, dass bei höherer Temperatur, mehr Produktgas und bei niedrigerer Temperatur mehr wässrige Phase gebildet wird. Bei Betrachtung der Ausbeute der organischen Phase in Abb 3-9 ist erkennbar, dass bei einer Temperatur von 300°C die höchste Ausbeute mit ~15% erreicht wird.

### 3.5.3 Kohlenstofftransfer

Der Kohlenstofftransfer beschreibt den Anteil an Kohlenstoff der aus dem eingesetzten PYO in die Produktphasen übergeht. Ziel ist es einen möglichst großen Anteil des Kohlenstoffs in die organische Phase zu transferieren, da diese als Biokraftstoff verwendet werden soll. Abb 3-11 veranschaulicht den Kohlenstofftransfer in die jeweilige Phase.

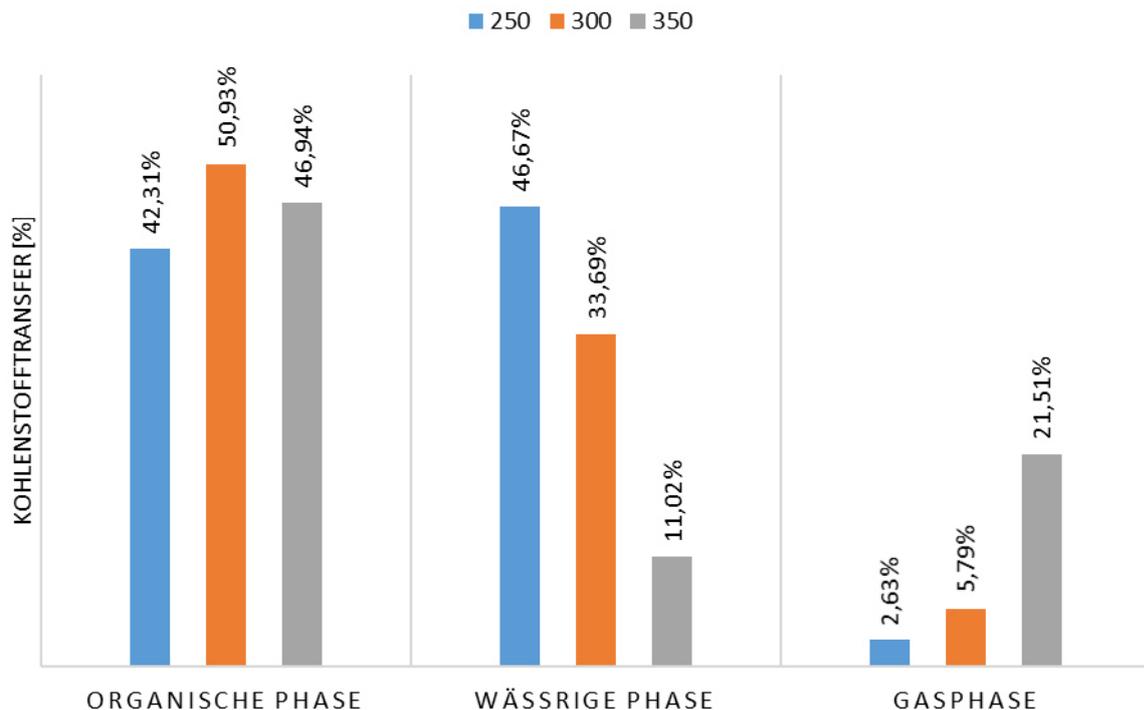


Abb 3-11 Kohlenstofftransfer in alle Phasen

Aus Abb 3-11 ist ersichtlich, dass das 300°C-Experiment in Bezug auf den Kohlenstofftransfer in die organische Phase am besten abgelaufen ist. Es konnte ein Kohlenstofftransfer von ~51% erreicht werden. Die anderen beiden Prozesstemperaturen führten jeweils zu geringerem Transfer, wobei der 250°C-Durchlauf den niedrigsten Kohlenstofftransfer mit ~42% erzielte.

Bei 350°C gehen rund 22 % des Kohlenstoffs in die Gasphase über. Mit sinkender Temperatur sinkt auch der Übergang in die Gasphase. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass bei höherer Temperatur mehr Crackreaktionen ablaufen. Crackreaktionen führen zu kurzkettigeren Kohlenwasserstoffen, welche vermehrt in die Gasphase übergehen. Mit dem verwendeten Micro-GC können Methan, Ethan, Propan,

Butan, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid detektiert werden. Für die genaue Gasauswertung sei hier auf Kapitel 3.5.9 verwiesen.

Der Kohlenstofftransfer in die wässrige Phase zeigt, dass der Kohlenstoffverlust in die wässrige Phase bei 250°C mit 47% am höchsten ist. Das heißt, dass die Deoxygenierung der Komponenten aus dem PYO noch nicht weit fortgeschritten ist. Sauerstofffreie Kohlenwasserstoffkomponenten gehen aufgrund ihrer Polarität in die polare wässrige Phase über. Mit steigender Temperatur werden die Komponenten stärker deoxygeniert und somit ist der Anteil an Kohlenstoff, welcher in die wässrige Phase verloren geht, geringer.

#### 3.5.4 Wassergehalt

Abb 3-12 zeigt, dass der Wassergehalt in der organischen Phase bei 250°C mit rund 8% am höchsten ist. Bei 350°C hingegen ist mit 0,3% fast kein Wasser mehr in der organischen Phase vorhanden. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme des Wassergehaltes und somit das Fortschreiten der gewünschten Deoxygenierung erkennbar.

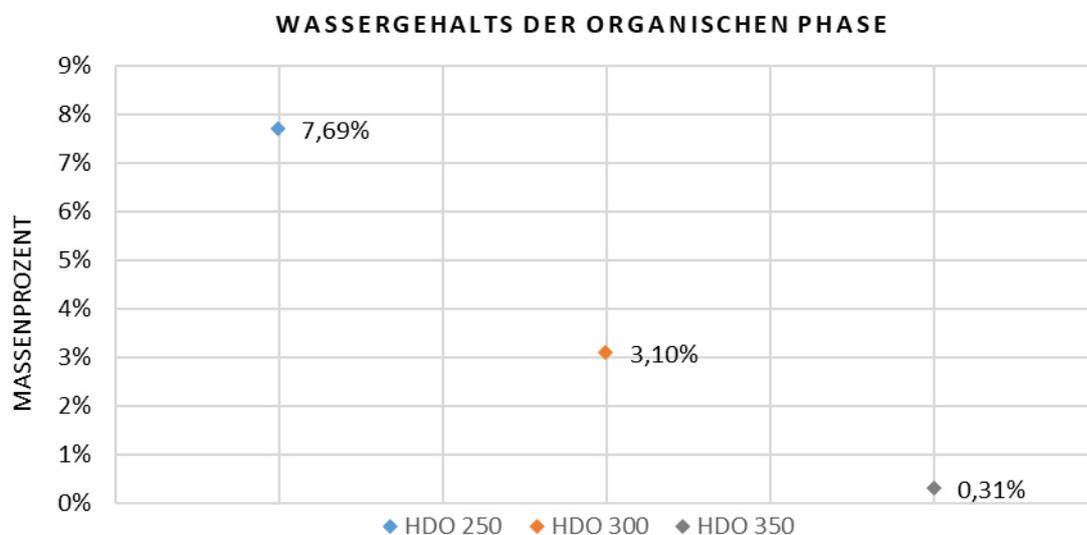


Abb 3-12 Temperaturverlauf des Wassergehalts in der organischen Phase

### 3.5.5 Sauerstoffgehalt

Ebenso wie der Wassergehalt sinkt auch der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur, aufgrund eines höheren Deoxygenierungsgrades bei höheren Temperaturen. In Abb 3-13 ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts in der organischen Phase dargestellt.

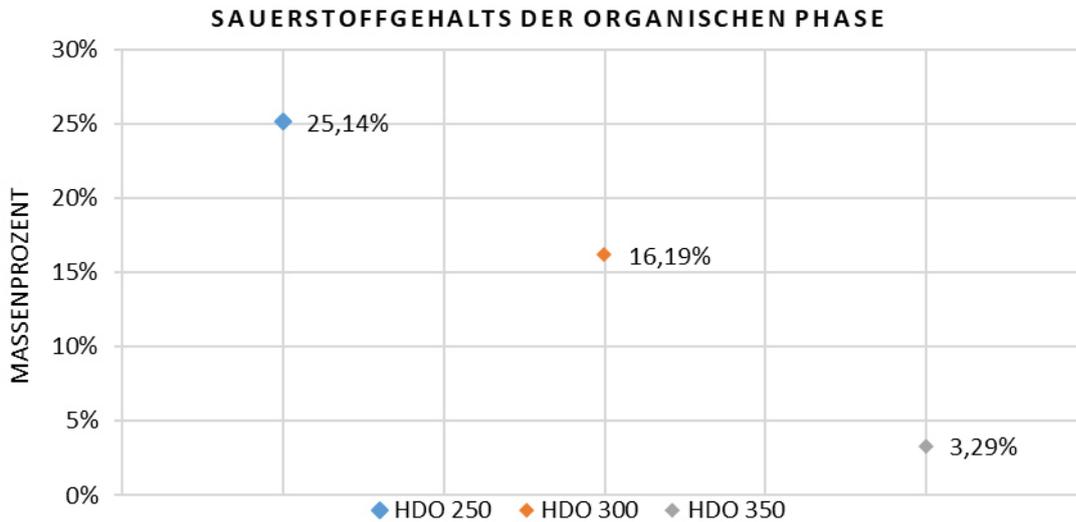


Abb 3-13 Sauerstoffgehalt der organischen Phase im Temperaturverlauf

### 3.5.6 Coking

Den Vergleich des Cokingausmaßes bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt folgende Abb 3-14:

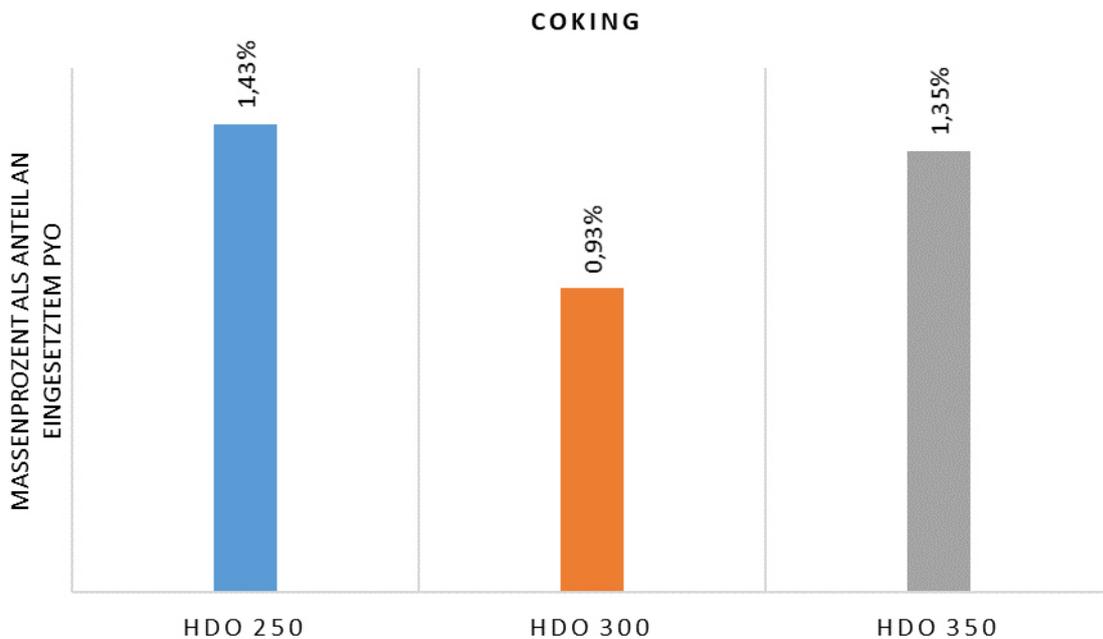


Abb 3-14 Coking, dargestellt als Massenprozent basierend auf Kohlenstoffeinsatz

Je höher die Prozesstemperatur, desto mehr Coking durch Polymerisation und Polykondensation findet statt [42]. Nach dieser Annahme müsste sich bei 250°C am wenigsten Kohlenstoff ablagern. Aus Abb 3-14 ist ein anderes Verhalten ersichtlich. Für die Erklärung dieses Verhaltens sei auf Kapitel 3.4.3 Coking und zu den Literaturquellen [41][40] verwiesen. Laut diesen sind vorhandene organische Säuren für ein vermehrtes Coking verantwortlich. Wie in Kapitel 3.5.8 gezeigt werden wird, liegen bei 250 °C noch relativ viele Säuren im Produkt vor, welche deshalb Coking fördern könnten. Somit lässt sich das oben gezeigte Verhalten so begründen, dass bei 250°C vermehrt Coking aufgrund von Carbonsäuren als fördernde Komponenten vorhanden sind. Bei 350°C ist die Temperatur in einem Bereich, bei dem vermehrt Coking durch Crackingreaktionen auftritt. Aus diesen Beobachtungen wäre wiederum, in Übereinstimmung mit vorigen Erkenntnissen, ein 300°C Experiment mit dem Ziel der partiellen Hydrodeoxygenierung und somit Hydrophobierung zu bevorzugen, da bei 300°C am wenigsten Kohlenstoff als Kohlenstoffablagerung am Katalysator verloren geht.

### 3.5.7 Zeitlicher Verlauf der Produktspezifikationen

Während der Versuchsdauer von 36 Stunden werden 3 Flüssigproben zu je 12 Stunden entnommen. Wenn das Experiment stationär abläuft und der Katalysator nicht zu viel an Aktivität einbüßt, variieren die Spezifikationen Abschnittsprodukte nur gering untereinander.

#### Dichte

Die Dichte der organischen Produktphase in Abb 3-15 steigt mit fortschreitender Versuchszeit leicht an. Die Dichte der Produktphase ist bei 250°C am höchsten und sinkt mit höheren Betriebstemperaturen.

Eine höhere Dichte der organischen Phase ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von sauerstoffhaltigen, größeren Moleküle. Diese Beobachtung stimmt mit dem höheren Sauerstoffgehalt der Produkte von Experimenten mit niedriger Prozesstemperatur aus Abb 3-13 überein.

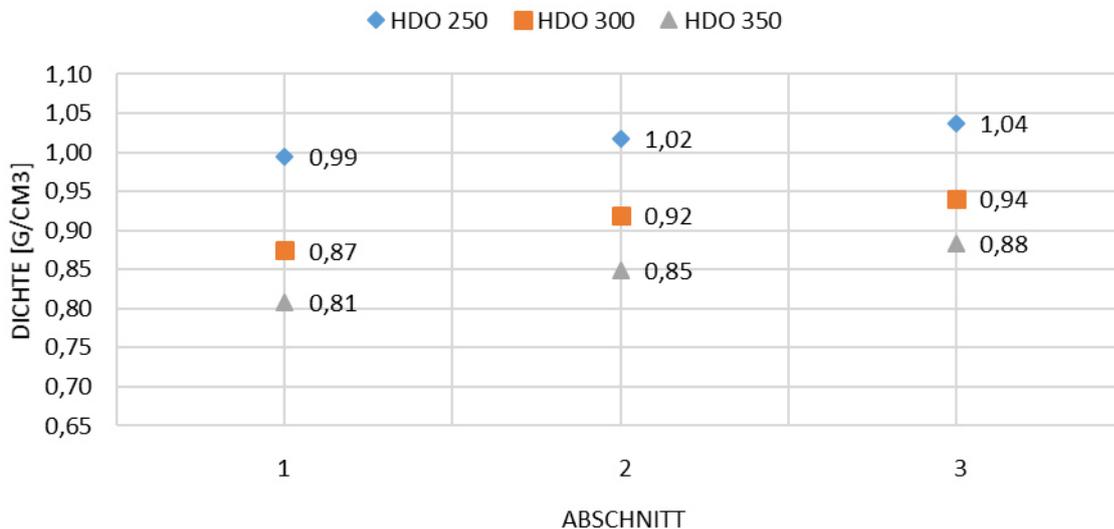


Abb 3-15 Zeitlicher Verlauf der Dichte der organischen Produktphase

#### Kohlenstofftransfer

An Abb 3-16 erkennt man, dass bei 300°C der Kohlenstofftransfer am höchsten ist. Bei HDO 250 und HDO 300 ist die Abweichung der Werte bei Abschnitt 2 und 3 sehr gering. Zwischen erstem und zweiten Abschnitt ist bei jeder Temperatur eine markante Abweichung von 8-9% erkennbar. Diese Verhalten weist darauf hin, dass der erste Abschnitt noch nicht stationär verläuft. Die Vorlaufzeit wäre dementsprechend anzupassen. Bei HDO 350 variiert der Kohlenstofftransfer zwischen allen Abschnitten, wobei die Abweichung zwischen 2. und 3. Abschnitt geringer wird. HDO 350 muss als nicht stationär in der betriebenen Prozessdauer angesehen werden.

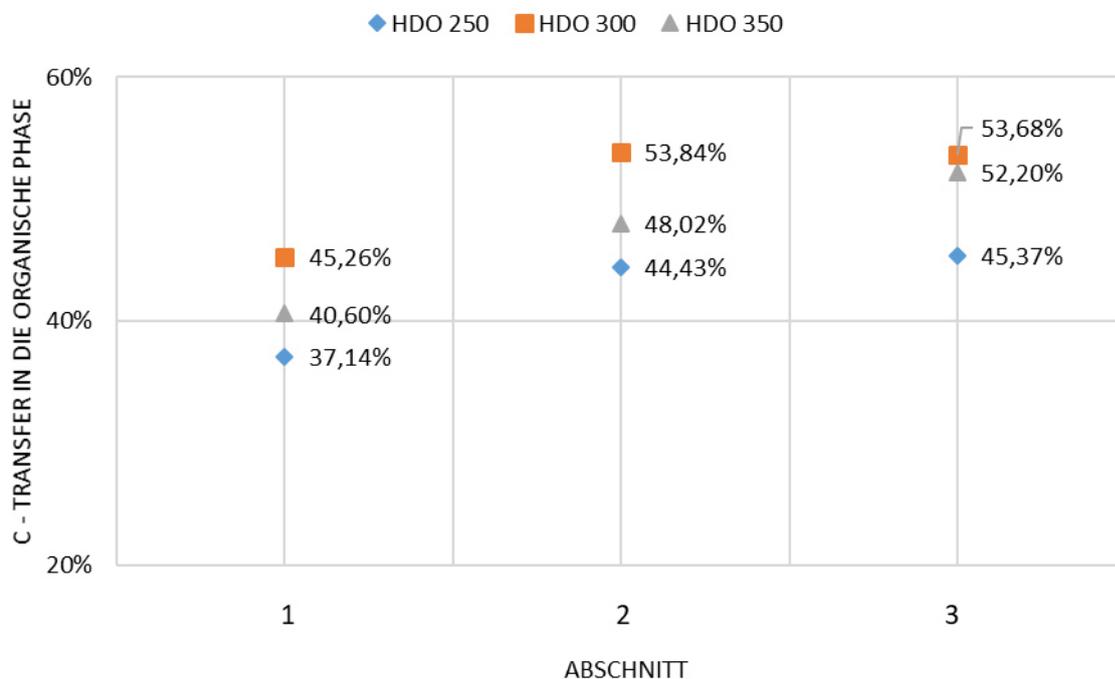


Abb 3-16 Zeitlicher Verlauf des Kohlenstofftransfers

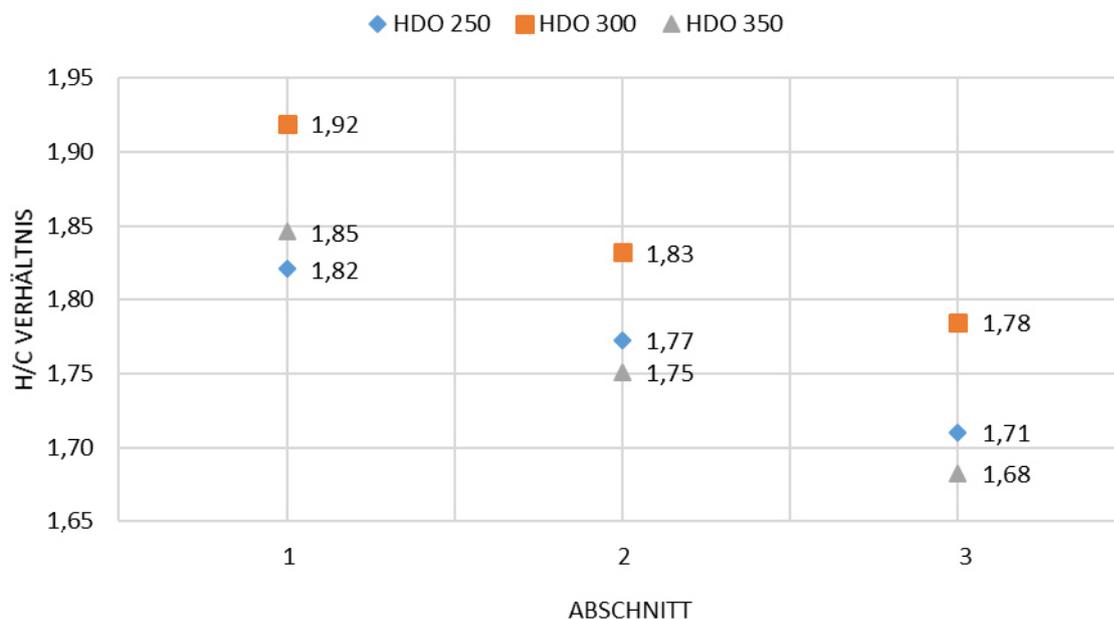
**H/C-Verhältnis**

Abb 3-17 H/C-Verhältnis der organischen Produktphase

In Abb 3-17 sieht man, dass bei allen Temperaturen das H/C-Verhältnis im Verlauf des Versuches sinkt. Das H/C-Verhältnis ist ein Maß für die Hydrieraktivität des Katalysators und zeigt, dass diese über die Zeit abnimmt. Dennoch ist hervorzuheben, dass der Katalysator bei allen verwendeten Temperaturen ähnlich viel an Hydrierfähigkeit verliert.

### 3.5.8 GC-MS Analysen – Qualitative Auswertung

Mit der GC-MS-Messung kann der Fortschritt der Hydrodeoxygenierung bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt werden. Einige der detektierten Komponenten sind in Tab 3-10 aufgelistet. Es wurde jeweils der dritte Abschnitt des Experiments betrachtet. Für die vollständige Aufzählung der Komponenten der Produkte und sei auf den Appendix Tab 6-1 verwiesen.

Tab 3-10 Mit GC-MS detektierte Komponenten der organischen Phase

	<b>HDO 250</b>	<b>HDO 300</b>	<b>HDO 350</b>
Aromaten	Phenole	Cresol	Ethylbenzen, Phenole
Ester	Essigsäuremethylester	Essigsäurepropylester	
Ketone	Pentanon, Hexanon, Cyclopentanon	Hexanon, Pentanon	
Alkohole	Cyclopentanol, Cyclohexanol	Cyclohexanol, Pentanol	Pentanol, Hexanol
Carbonsäuren	Essig-, Butan-, Pentansäure	Essigsäure	
Alkane			Hexan, Pentan, Octan, Nonan
Cycloalkane, -alkene		Cyclohexen	Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclohexen
Sauerstoffhaltige Heterozyklen	2-Tetrahydrofurylmethanol	2-Tetrahydrofurylmethanol, 2-Ethylfuran, 2,5-Dimethylfuran	Tetrahydropyran, 2-Tetrahydrofurylmethanol

Um die erhaltenen Komponenten und deren Entstehung diskutieren zu können, sollen an dieser Stelle einige Reaktionsmechanismen der Hydrodeoxygenierung anhand von ausgewählten Modellkomponenten erklärt werden.

### Hydrodeoxygenierung

Aufgrund der vielen verschiedenen Komponenten im PYO variiert der Temperaturbereich, bei welchem die HDO abläuft, stark. Die Komponenten des für diese Experimente verwendeten PYOs [1], werden im Appendix angeführt. Der Temperatureinfluss und der Wasserstoffverbrauch von einigen Modellkomponenten in Hinblick auf ihre Reaktivität, wurde von Grange et al. [43] mit Co-Mo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrotreating-Katalysatoren untersucht. Verschiedene Moleküle hydrodeoxygenieren bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperatur, bei der die Umsatzraten einen identischen Wert erreichen, wird als Iso-Reaktivitätstemperatur bezeichnet [44]. In der folgenden Tab 3-11 werden die Isoreaktivitätstemperaturen für die HDO für unterschiedliche Moleküle zusammengefasst.

Tab 3-11 Zusammenfassung der Isoreaktivitätstemperaturen einiger Moleküle nach Grange et al. [43]

Moleküle	Isoreaktivitätstemperatur [°C]
Ketone	203
Carbonsäuren	283
Methoxyphenol	301
4-Methylphenol	340
2-Ethylphenol	367
Dibenzofuran	417

Die Hydrodeoxygenierung wird häufig in 2 Stufen durchgeführt. Hierbei dient die erste Stufe der Stabilisierung bei mildem Hydrotreating bei niedrigen Temperaturen unter 300°C. Bei Temperaturen unter 300°C wird Koksbildung und Polymerisation verhindert. In der ersten Stufe werden beispielsweise Biphenole, Ether und Methoxyphenole in Phenole umgewandelt. In der zweiten Stufe werden bei Temperaturen um 350°C

Carbonsäuren, Ester, Phenole, Furane etc. unter hohem Wasserstoffverbrauch umgesetzt. Die erste Stufe wird genutzt, um partiell deoxygenierte Produkte, die zweite um komplett deoxygenierte Treibstoffe zu erhalten [44].

Elliott [45] hat auf Basis von Ergebnissen aus der Literatur ein Reaktivitätsranking der sauerstoffhaltigen Komponenten nach folgendem Schema in Abb 3-18 aufgestellt:

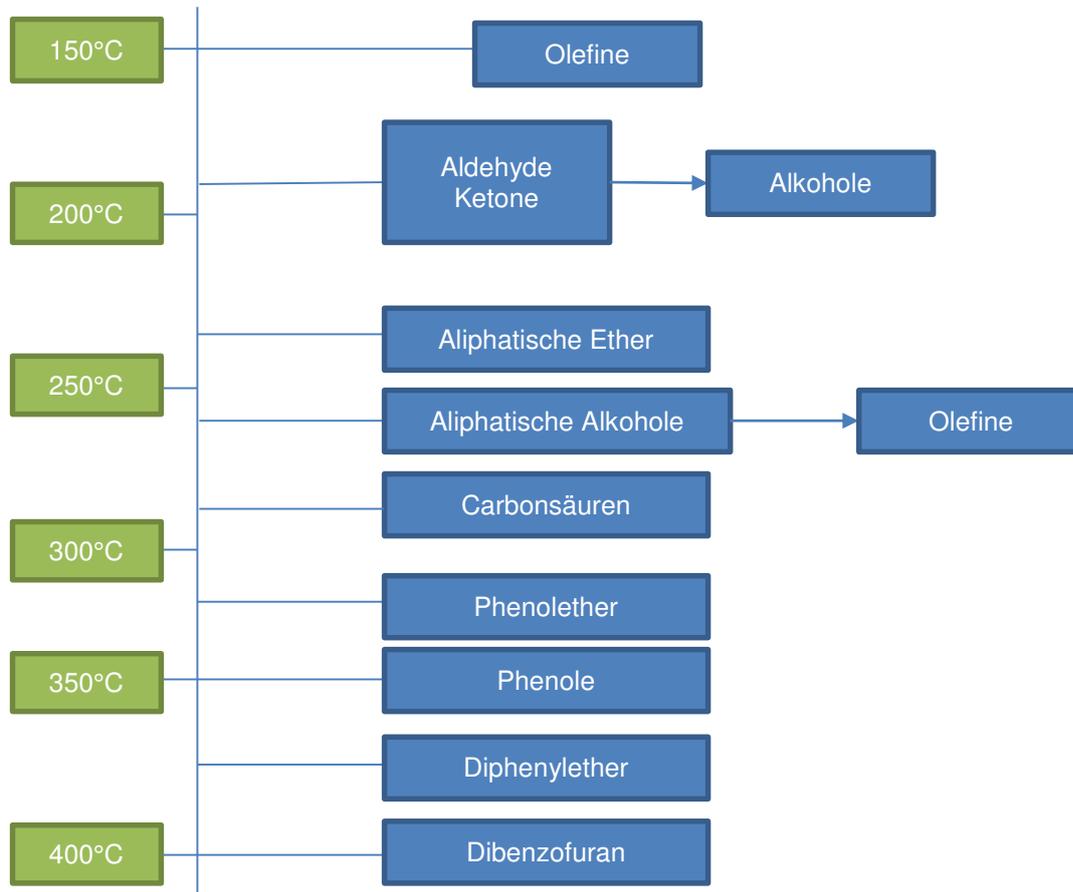


Abb 3-18 Reaktivitätsranking von sauerstoffhaltigen Komponenten adaptiert von Elliott [45]

Für die exemplarische Darstellung der HDO-Reaktionsmechanismen werden Modellkomponenten herangezogen, welche in der Literatur untersucht wurden. Anhand dieser wird versucht, mögliche Abläufe während der Hydrodeoxygenierung für das verwendete Komponentengemisch PYO herzuleiten. Hierfür werden Komponenten aus den Produkten ausgewählt, die den besprochenen Modellkomponenten am ähnlichsten sind.

#### Phenol

Phenole sind Komponenten im PYO, die in einem Ausmaß von bis zu 55 vol% gefunden werden. Sie entstehen durch Zerschneiden von Lignin-basierten Komponenten während der Biomassepyrolyse. Eine hohe Konzentration an Phenolen führt zur Erhöhung von Instabilität und Azidität des PYOs [23]. Die Phenole im Produkt entstehen durch die HDO der im PYO vorhandenen Komponenten wie zum Beispiel Guaiacol und Catechol [46].

Die Deoxygenierung durch direkte C-O Bindungsspaltung (DDO Reaktionsweg mit Start über die direkte Hydrogenolyse) oder durch Hydrierung des Aromaten (HYD Reaktionsweg) von Phenol läuft nach Badawi et al. [47] bei 400°C und 70 bar über Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach folgendem Schema, in Abb 3-19 dargestellt, ab. Der DDO-Reaktionsweg hat den Vorteil, dass weniger Wasserstoff benötigt wird, da der Aromat nicht hydriert werden muss, um den Sauerstoff zu entfernen. DDO wird erst bei höheren Betriebstemperaturen praktikabel, da die Aktivierungsenergie für das Brechen der C-O-Bindung im Aromaten mit 468 kJ/mol höher ist, als in einem nicht-aromatischen Ring mit 385 kJ/mol. Die in Abb 3-19 angeführten Reaktionstemperaturen basieren auf der Arbeit von Gutierrez et al. [48], in der beschrieben wird, dass Phenylhydrierung bei 200°C und die Deoxygenierung über den DDO-Reaktionsweg bei 300°C bevorzugt ablaufen [23].

Der dritte Reaktionsweg – die Tautomerisierung – bewirkt ein Herabsenken der Aktivierungsenergie der C-O Bindungsspaltung. Durch die Tautomerisierung wird die Kohlenstoffhybridisierung der C-O-Bindung von sp<sup>3</sup> auf sp<sup>2</sup> geändert, was zu einer niedrigeren C-O-Bindungsenergie führt. Während des Tautomerisierungsvorganges werden instabile Ketone gebildet, welche leicht an der Ketogruppe hydriert werden können. Nach der Hydrierung folgt, wie aus Abb 3-19 in der letzten Zeile ersichtlich, eine Dehydratisierung zum deoxygenierten Aromaten [23]. Der Tautomerisierungsablauf wurde von De Souza et al. [49] übernommen.

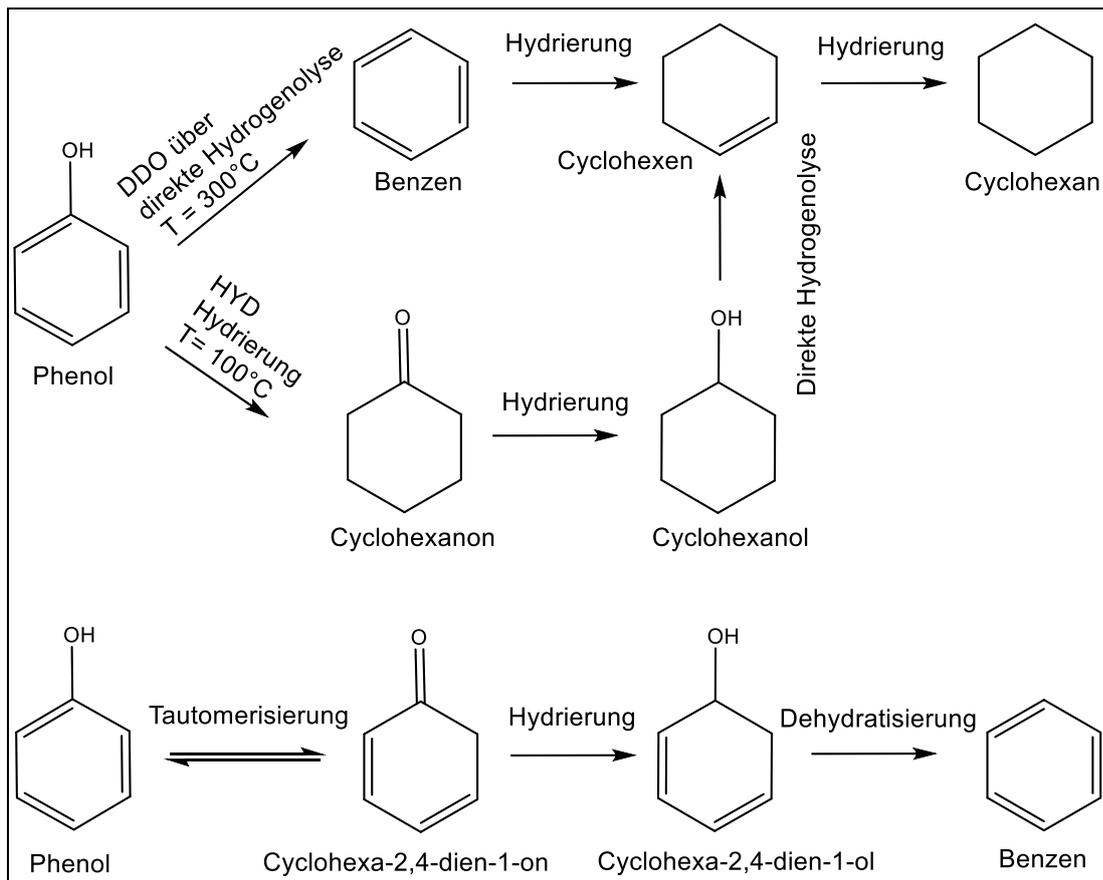


Abb 3-19 Reaktionsweg von Phenol nach Badawi et al. [47], Tautomerisierungsreaktion nach De Souza et al. [49]

Die Art der Reaktion, welche während der HDO durchlaufen wird, ist abhängig vom Katalysatortyp, vom Trägermaterial und den Reaktionsbedingungen. Bei sulfidierten Co-Mo-Katalysatoren zeigte sich laut kinetischen Untersuchungen eine Bevorzugung der direkten Hydrogenolyse (DDO-Reaktionsweg) [50]. Variation der HDO Reaktionswege führt zur Bildung unterschiedlicher sauerstofffreier Komponenten. Die direkte Deoxygenierung und die Tautomerisierungs-Deoxygenierungsreaktion führen zu Aromaten wie Benzen. Die Hydrierungs-Entwässerungsreaktion führt zu sauerstofffreien cyclischen Verbindungen wie Cyclohexan. Die Komplexität der Reaktion wächst in der Reihenfolge DDO, HYD und Tautomerisierung, wobei HYD den höchsten Wasserstoffverbrauch hat [23].

Detektierte Komponenten in der organischen Produktphase

Es werden Cyclohexanol bei 250°C und 300°C, Ethylbenzen und Cyclohexan nur bei 350°C und Cyclohexen bei 300°C und 350°C in der organischen Produktphase gefunden. Unter Betrachtung der oben angeführten Reaktionsmechanismen kann vermutet werden, dass zur vollständigen Hydrodeoxygenierung zu Cyclohexan, Temperaturen über 300°C notwendig sind, da Cyclohexan nur bei HDO 350 detektiert wird. Bei 300 und 350°C läuft der Reaktionsweg wahrscheinlich über die Hydrierung mit den Zwischenprodukten Cyclohexanon, Cyclohexanol und Cyclohexen ab. Die Reaktion läuft scheinbar bei 300°C nur bis Cyclohexen ab, da kein Cyclohexan nachgewiesen werden konnte. Cyclohexanon konnte bei keiner der drei Temperaturen detektiert werden. Ethylbenzen wurde nur bei 350°C detektiert. Es könnte sowohl über DDO als auch über eine Tautomerisierung, wie oben beschrieben entstanden sein.

**Furan**

Furane sind sauerstoffhaltige Komponenten welche aus der Dehydrierung von Zellulose- und Hemizellulosefragmenten entstanden sind. Häufig vorkommende Furane im PYO sind laut [23] Furan, Tetrahydrofuran, Furanon, Maleinsäureanhydrid, Furfural, Furfurylalkohol, 5-Hydroxymethylfurfural, Benzofuran und Dibenzofuran. Da die Produkte vor der GC-MS-Messung mit Tetrahydrofuran verdünnt werden, kann dieses nicht bestimmt werden. Das eingesetzte PYO enthält das in Abb 3-20 dargestellte Methylfurfural und 3-Methyl-2,5-dihydrofuran [1].

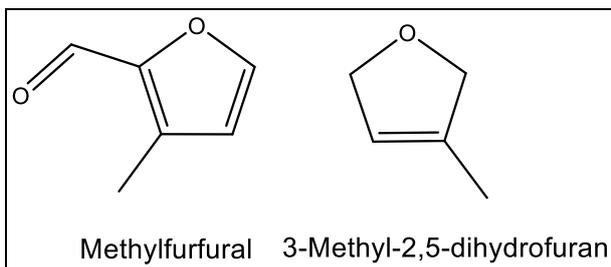


Abb 3-20 im PYO enthaltene Furane

Die Hydrodeoxygenierung wird nach Z. He et al. anhand von Furfural erklärt. Die Hydrodeoxygenierung von Furfural läuft hauptsächlich über 2 Wege, welche in Abb 3-21 gezeigt werden, ab.

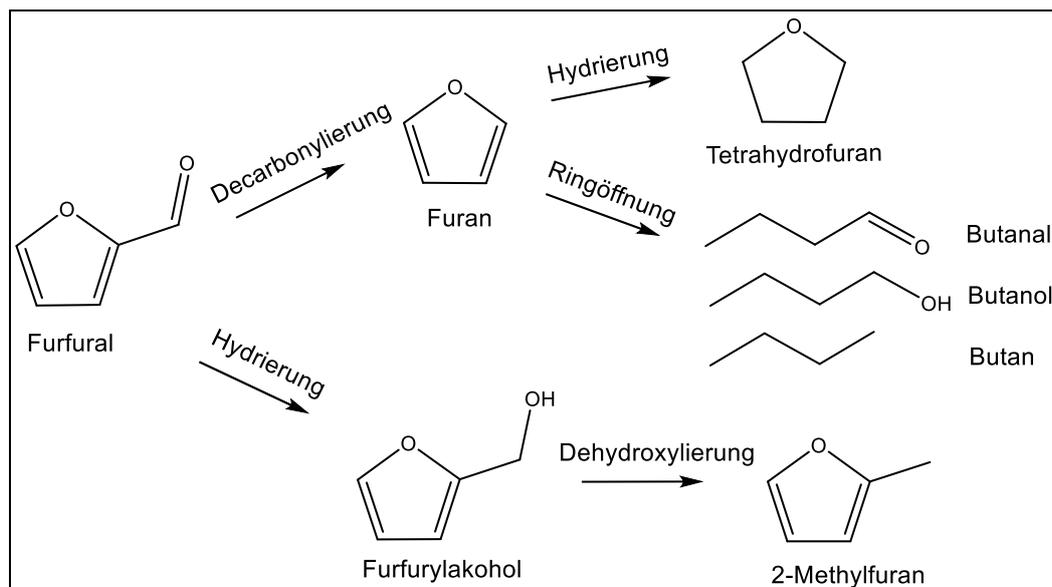


Abb 3-21 Hydrodeoxygenierung von Furfural-Reaktionswege nach Z. He et al. [44]

Welcher der Reaktionswege bevorzugt abläuft ist stark vom verwendeten Metallkatalysator abhängig [44].

#### Detektierte Komponenten in der organischen Produktphase

Es wurden 2-Tetrahydrofurylmethanol (bei allen 3 Temperaturen), 2-Ethylfuran und 2,5-Dimethylfuran (bei 300°C) in der organischen Produktphase detektiert. Die Verbindungen sind in Abb 3-22 dargestellt.

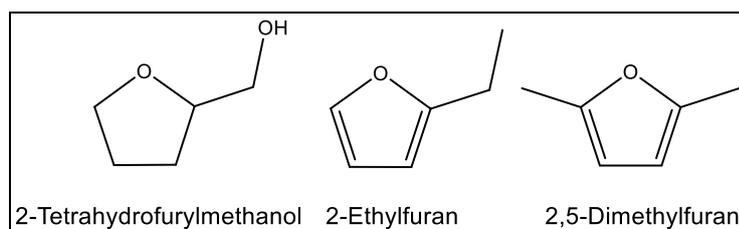


Abb 3-22 Strukturformeln der in der Produktphase gefundenen Furane

Bei Betrachtung der detektierten Komponenten liegt die Annahme nahe, dass die Reaktion nach dem zweiten Reaktionsweg aus Abb 3-21 abläuft. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass bei 250°C und 300°C kein Kohlenmonoxid im Abgas bestimmt werden konnte (siehe Kapitel 3.5.9). Dieses müsste aber vorhanden sein, sollte es zu Decarbonylierungsreaktionen bei Furfural gekommen sein. Bei 350°C konnten keine Furanderivat mehr festgestellt werden.

## Carbonsäuren

PYO hat einen niedrigen pH-Wert zwischen 2 und 3, welcher durch Carbonsäuren wie, zum Beispiel Essigsäure, verursacht wird. Aus diesem Grund werden Carbonsäuren durch Hydrodeoxygenierung entfernt. In dem verwendeten PYO sind Essigsäure (25,9 Flächen%), Propansäure (1,5 Flächen%) und Ameisensäure (0,5 Flächen%) enthalten [1]. Z.He et al. haben drei mögliche Reaktionswege der HDO von Carbonsäuren aus der Literatur zusammengefasst. Abb 3-23 zeigt diese Reaktionswege auf.

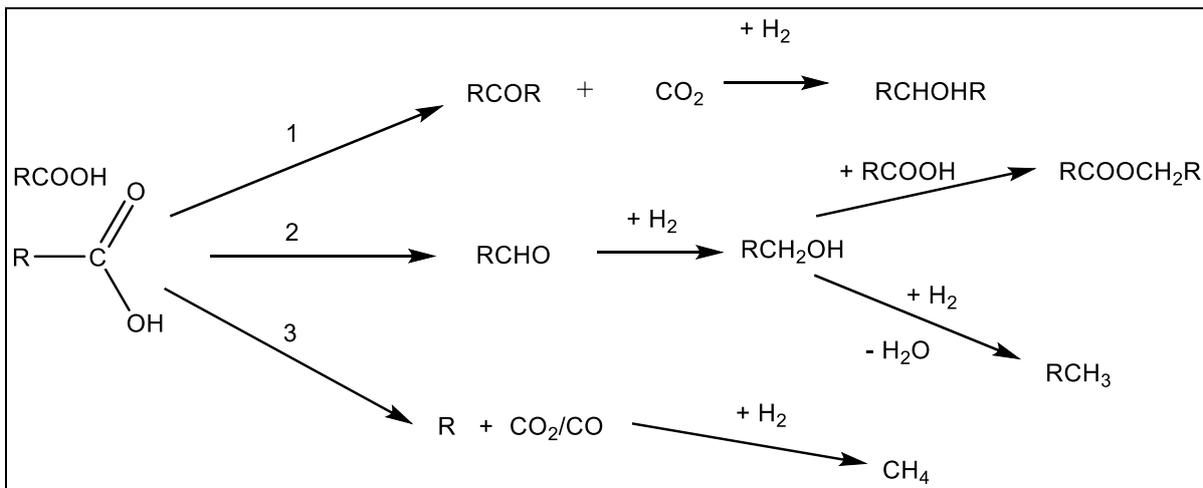


Abb 3-23 Hydrodeoxygenierung von Carbonsäuren nach Z.He et al. [44], R = Alkylgruppe

- 1) Ketonbildung (RCOR) durch C-O-Bindungsspaltung und nachfolgender Hydrierung zu einem sekundären Alkohol (RCHOHR).
- 2) Hydrogenolyse durch C-O Bindungsspaltung, zu Aldehyden (RCHO). Hydrierung zu primären Alkoholen und Dehydratisierung und Hydrierung um Alkane (RCH<sub>3</sub>) zu erhalten. Durch Reaktion von Alkohol und Carbonsäure bildet sich ein Ester.
- 3) Die Zersetzung durch Decarbonylierung oder Decarboxylierung von Carbonsäuren ergibt Alkane unter Verlust eines Kohlestoffatoms. Hierbei handelt es sich um einen C-C-Bindungsbruch. Kohlenmonoxid liefert durch Hydrierung Methan [44].

#### Detektierte Komponenten in der organischen Produktphase

Bei 250°C wurde Essigsäuremethylester, bei 300°C Essigsäurepropylester gefunden, was darauf hinweisen könnte, dass Essigsäure nach dem 2. Mechanismus aus Abb 3-23 und einer nachfolgenden Esterbildung reagiert. Ebenso kann ein Abbau der Essigsäure zu Methan wie nach Reaktionsweg 3 stattfinden. Der Methangehalt in der Gasphase steigt mit höherer Temperatur (siehe Kapitel 3.5.9), was auf eine Reaktion nach Reaktionsweg 3 hinweisen würde. Schlussfolgernd wäre bei niedrigeren Temperaturen eine Esterbildung bevorzugt und ab Temperaturen über 300°C ein Abbau zu Methan möglich.

Bei HDO 250 sind noch Essig-, Butan-, und Pentansäure in der organischen Produktphase vorhanden. Das heißt, dass die Hydrodeoxygenierung dieser Komponenten bei einer Temperatur von 250°C noch nicht oder nur gering abläuft. Es konnte eine Säurezahl von 11 mg/g für die organische Produktphase ermittelt werden. Bei allen anderen Experimenten mit höherer Temperatur konnte keine Säurezahl nachgewiesen werden.

Diese Erkenntnisse stimmen mit dem in Abb 3-18 dargestellten Reaktivitätsranking überein, das besagt, dass Carbonsäuren erst ab 300°C umgesetzt werden. Dementsprechend schreitet die Deoxygenierung der Carbonsäuren mit höheren Temperaturen fort. Erst bei 350°C sind weder in der wässrigen noch in der organischen Produktphase Carbonsäuren nachweisbar.

Der von Z. He et al [44] vorgeschlagene Reaktionsweg 1 findet bei den verwendeten Prozessbedingungen in dieser Arbeit nicht statt. Reaktionen die nach diesem Schema ablaufen, werden in der Dissertation von Mamone [51] erklärt.

**Aldehyde und Ketone:**

Im PYO macht der Hauptanteil an Ketonen das cyclische Corylon (2-Hydroxy-3-methylcyclopent-2-enon) mit 7,5 Flächen% aus. Weitere vorkommende Ketone sind Guajacolethanon, Guajacolpropanon und Cyclopentenon. Als Vertreter der Aldehyde kommt Guajacolformaldehyd im PYO vor [1].

Die Hydrodeoxygenierung der Aldehyde und Ketone kann laut Z. He et al auf 4 Arten, welche alle zu Alkanen als Endprodukt führen, ablaufen.

Die Reaktionswege werden in Abb 3-24 veranschaulicht.

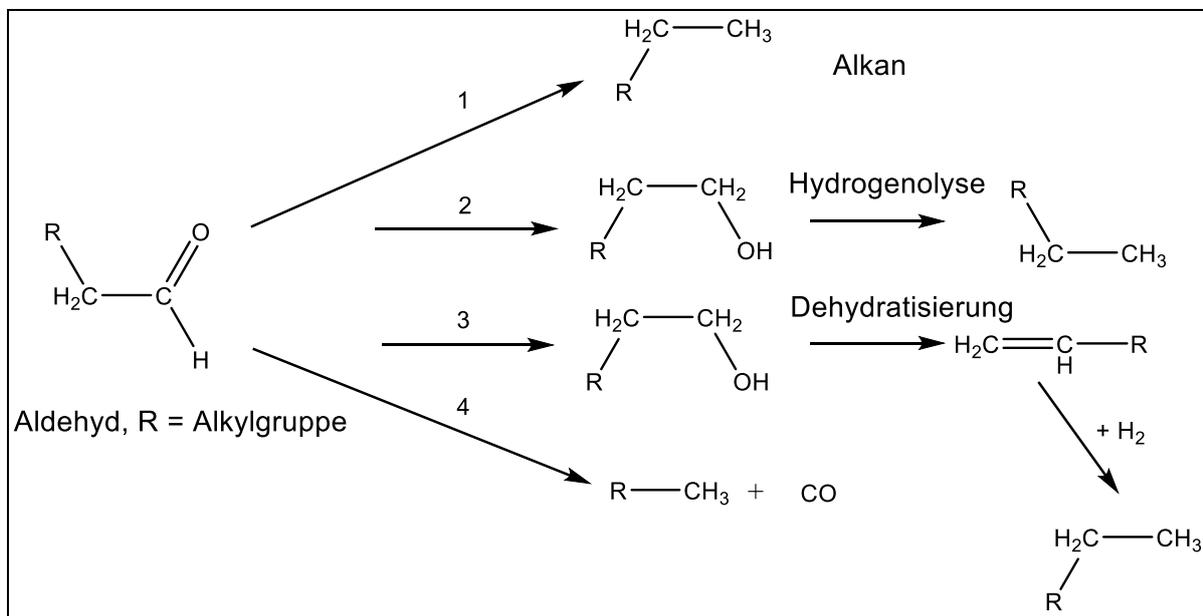


Abb 3-24 Reaktionswege der HDO von Aldehyden und Alkoholen nach Z.He et al. [44]

- 1) Direkte Hydrogenolyse von C=O Bindung um Alkane zu bilden.
- 2) Hydrierung von C=O Bindungen, zu Alkoholen, die durch Hydrogenolyse der C–OH Bindung Alkane bilden.
- 3) Bildung von Alkoholen durch Hydrierung der C=O Bindung, welche durch Dehydratisierung und darauffolgender Hydrierung der Doppelbindung Alkane liefert.
- 4) Bildung von Alkanen unter Kohlenstoffverlust durch Decarbonylierung [23].

Die Decarbonylierung (Reaktionsweg 4) ist für Aldehyde, aber nicht für Ketone möglich [52].

#### Detektierte Komponenten in der organischen Produktphase

Es wurden Pentanon, Hexanon und Cyclopentanon detektiert. Die oben erklärten Reaktionsmechanismen führen in ihrer jeweiligen letzten Stufe des Mechanismus zu Alkanen. Bei 350°C sind keine Ketone vorhanden, dafür aber die entsprechenden Alkane wie Pentan, Cyclopentan und Hexan. Das deutet darauf hin, dass die HDO der Ketone erst ab 350°C bis zum letzten Reaktionsschritt ablaufen. Die Zwischenstufe mit der Bildung von Alkoholen aus Ketonen findet laut Abb 3-18 schon unter 200°C ab. Es finden sich entsprechend Alkohole, teilweise in ihrer cyclischen Form, bei allen Temperaturen im Produkt wieder. In Abb 3-25 wird anhand von Cyclopentanon, als Vertreter der cyclischen Ketone, welches im Einsatzstoff PYO vorhanden ist, der mögliche Ablauf der Hydrodeoxygenierung mit steigender Temperatur dargestellt.

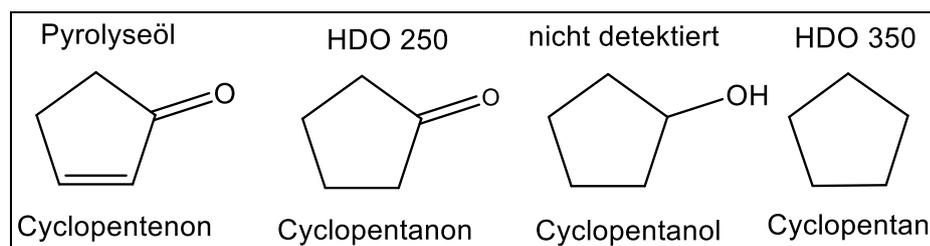


Abb 3-25 Möglicher Ablauf der partiellen HDO am Beispiel Cyclopentenon

Aus Abb 3-25 ist ersichtlich, dass vom Ausgangsprodukt bis 250°C eine Sättigung der Doppelbindung im Ring stattgefunden hat. Im nächsten Schritt wird die Ketogruppe hydriert und somit ein Alkohol gebildet. Diese Zwischenstufe wurde bei keiner der 3 verwendeten Temperaturen detektiert. Bei 350°C hat eine Dehydratisierung zum Cyclopentan stattgefunden.

Für die Hydrodeoxygenierung von aromatischen Ketonen, zu welchen Guajacolethanon und Guajacolpropanon gehören, wird Acetophenon als Beispiel [23] herangezogen und der Reaktionsmechanismus in Abb 3-26 dargestellt.

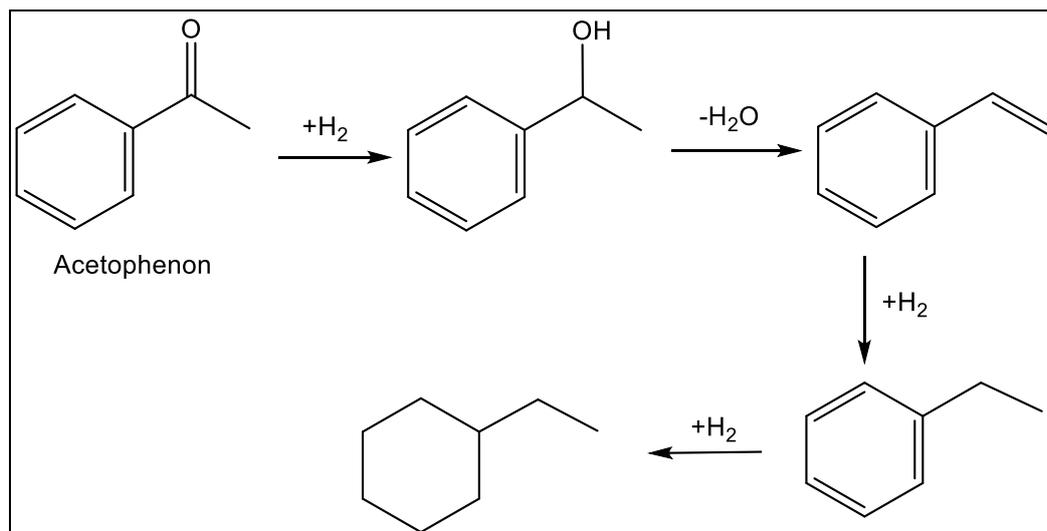


Abb 3-26 Reaktionsmechanismus für Acetophenon als Vertreter der aromatischen Ketone nachgezeichnet aus [23]

Die jeweiligen Reaktionsmechanismen aus der Literatur sind unter Betrachtung einer einzelnen Modellkomponente aufgestellt worden und berücksichtigen nicht die Wechselwirkung mit anderen vorliegenden Komponenten. Die hohe Anzahl der im PYO vorhandenen Komponenten führt zu parallelaufenden Reaktionen, darunter auch Konkurrenzreaktionen. Aus diesem Grund können die tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen in der Mischung nicht genau beschrieben werden. Studien, die zu reaktionshemmenden Effekten durchgeführt wurden, beschäftigen sich mit den Effekten durch Schwefelwasserstoff und Wasser mit molybdänbasierten Katalysatoren [50].

Für die detaillierte Aufschlüsselung der vorhandenen Komponenten im Produkt, sei auf den Appendix Tab 6-3 verwiesen.

Die Erkenntnisse der GC-MS-Messungen stimmen gut mit jenen aus den weiteren gemessenen Produkteigenschaften überein. Der Trend, dass der Fortschrittsgrad der HDO mit steigender Temperatur zunimmt, hat sich bestätigt. Zusammengefasst kann man sagen, dass bei Temperaturen über 300°C keine Carbonsäuren mehr vorliegen und diese somit hydrodeoxygeniert wurden. Ketone werden bei Temperaturen über 300°C zu Alkanen abgebaut. Phenole und Furane werden bis zu einer Temperatur von 350°C nicht durchgehend hydrodeoxygeniert.

### 3.5.9 Micro-GC Messung – Quantitative Auswertung

Während der stationären Phase des Prozesses wurden alle 4 Stunden Gasproben entnommen und mit einem Micro-GC vermessen. Erst bei HDO 300 und HDO 350 war es möglich Butan bei der Messung zu detektieren. Die Ergebnisse der Messung sind aus Abb 3-27 ersichtlich.

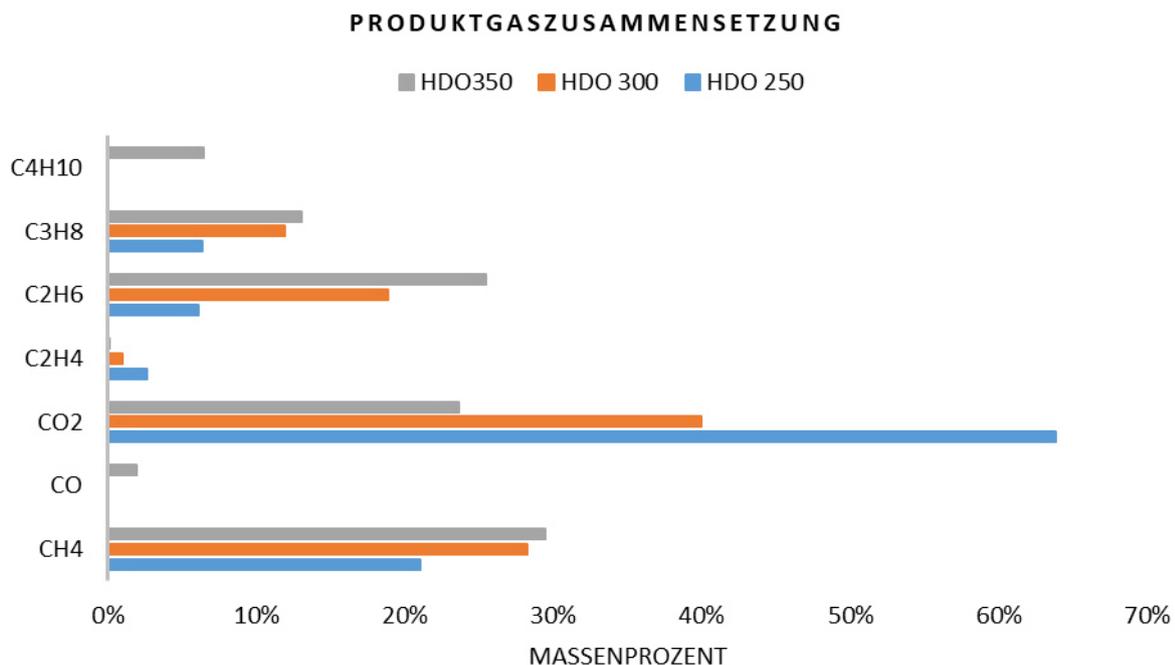


Abb 3-27 Produktgaszusammensetzung

Es ist in Abb 3-27 erkennbar, dass bei 250°C viel Kohlendioxid in der Produktphase vorhanden ist. Mit steigender Temperatur nimmt der CO<sub>2</sub>-Anteil ab. Eine hohe Produktion an CO<sub>2</sub> ist nicht wünschenswert, da dies einerseits einen Verlust an Kohlenstoff in die Gasphase darstellt und CO<sub>2</sub> andererseits nicht, so wie Methan, zur Energiegewinnung direkt genutzt werden kann. Vor Einspeisung des Methans in das Erdgasnetz, muss zuvor das nicht-brennbare CO<sub>2</sub> mit hohem Energieaufwand aus dem Abgas entfernt werden. Die Speicherung und Verwertung von CO<sub>2</sub> wird in [53] diskutiert.

Bei der Produktion von Methan, Ethan und Propan ist der Verlauf gegenläufig. Bei allen 3 Komponenten steigt der Anteil mit der Temperatur. Butan und Kohlenmonoxid, könnten nur bei HDO 350 nachgewiesen werden. Aus dieser Beobachtungen lässt sich schließen, dass Decarbonylierung bei den verwendeten Prozessbedingungen erst ab einer Temperatur über 300°C stattfindet.

Um das Ausmaß der Decarboxylierungsreaktionen beschreiben zu können, wird die Decarboxylierungsrate im nächsten Kapitel eingeführt.

### 3.5.10 Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate stellt das Verhältnis von  $\text{CO}_2$  zu Ethan dar. Dieses Verhältnis basiert auf der Reaktion von Essigsäure während der HDO. Die Reaktionsgleichung dazu wird in Abb 3-28 dargestellt und der zeitliche Verlauf der Decarboxylierungsrate in Abb 3-29.

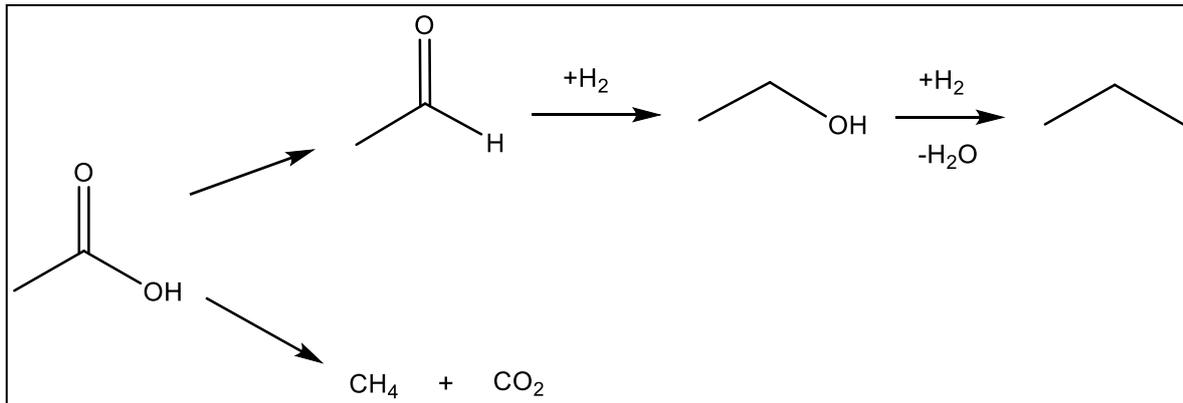


Abb 3-28 Reaktionsmechanismus von Essigsäure während der HDO

Der angeführte Reaktionsmechanismus entspricht den Mechanismen 2 und 3 in Abb 3-23. Bei einer Decarboxylierungsreaktion werden Methan und Kohlendioxid produziert, was zu einem erhöhten Anteil dieser Komponenten im Abgas führt. Sollte die Reaktion vermehrt nach einem Hydriermechanismus ablaufen, macht sich das durch einen höheren Anteil an Ethan im Abgas bemerkbar.

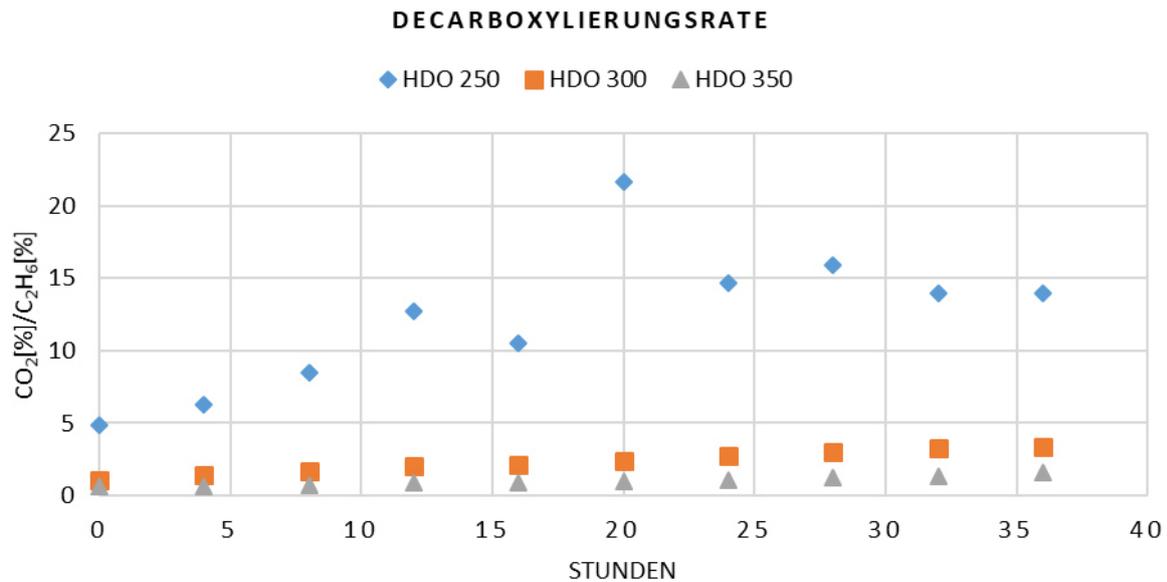


Abb 3-29 Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate in Abb 3-29 zeigt, dass HDO 250 kein stationäres Prozessverhalten aufweist. Bei 250°C ist die Decarboxylierungsrate am höchsten. Das Ausmaß der Decarboxylierung überragt das der Hydrierung signifikant. Dieses Verhalten zeigt sich in Abb 3-27 im höchsten Kohlendioxidgehalt im Abgas bei 250°C. Die Kennzahl liegt bei 250°C in einem Bereich von 5-14, wobei es hier ein Maximum von 22 gibt. Bei 300°C liegen die Ergebnisse zwischen 1 und 1,6 und bei 350°C zwischen 0,6 und 1,6. Die Decarboxylierungsraten sind bei 300°C und 350°C deutlich niedriger und sinken bei 350°C sogar unter 1. Die Decarboxylierungsrate bestätigt die Beobachtung, dass mit steigender Temperatur die Decarboxylierung abnimmt und die Hydrierung ansteigt. Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass der verwendete Katalysator erst bei Temperaturen über 250°C seine Hydrieraktivität entfalten kann.

### 3.5.11 Coprocessing

Aus der vorhergehenden Diplomarbeit von Hammerschlag [54] zeigte sich, dass ein Coprocessing des verwendeten PYOs aus dem bioCRACK-Prozess mit HGO, unter den benutzten Systembedingungen nicht möglich ist. Die Polaritäten und Eigenschaften der zwei Komponenten sind so unterschiedlich, dass diese nicht miteinander mischbar sind. Es entstand die Idee PYO durch eine Vorbehandlung hydrophober zu machen. Durch Hydrodeoxygenierung bei milden Betriebsbedingungen würde, die Hydrodeoxygenierung nur teilweise ablaufen, was aber reichen sollte, um eine Mischung von PYO und HGO zu ermöglichen. Diese Idee war der Ausschlag für die Experimente dieser Diplomarbeit. Durch partielle Hydrodeoxygenierung wurde das PYO hydrophobiert und die Durchführung eines Coprocessings mit HGO ermöglicht.

#### Durchführung

Für den Coprocessing-Versuch wurde das teilweise vor-hydrodeoxygenierte PYO aus dem Experiment bei 300°C verwendet. Das organische Produkt aus HDO 300 und HGO wurden im Verhältnis 10/90% vorvermischt. Das Mischen der zwei Ausgangsstoffe war, wie in Abb 3-30 erkennbar, problemlos möglich. Das Experiment wurde über zwei Abschnitte durchgeführt. Der Prozess wurde bei LHSV 1, 400°C, 121 bar Wasserstoffdruck, einem Wasserstoffzustrom von 0,5L/min und einem Schwefelzusatz im Einsatzprodukt von 200 ppm unternommen. Die Prozessdurchführung war gleich wie in Kapitel 3.3.3 geschildert. Das Co-Processing-Experiment ist erstmals erfolgreich durchgeführt worden. Die Produkteigenschaften der gewonnenen Produkte werden hier im Folgenden kurz zusammengefasst.

Kohlenstofftransfer	96,38%
Dichte	0,79 g/cm <sup>3</sup>
Kohlenstoffgehalt in der organischen Phase	84,86%
Wasserwert in der organischen Phase	0,02%
Sauerstoffgehalt in der organischen Phase	0,17%



Abb 3-30 Mischung aus HDO 300 und HGO

#### **Ergebnisse**

Es war praktisch keine wässrige Phase vorhanden. Das ist dadurch zu erklären, dass durch das Hydrophobieren des PYOs aus der vorgehenden Stufe HDO 300, ein großer Anteil an sauerstoffhaltigen Komponenten aus dem Einsatzstoff entfernt wurde. Zusätzlich wurde der Prozess bei 400°C durchgeführt, bei dieser Temperatur kann Sauerstoff beinahe vollständig entfernt werden.

In Tab 3-12 sind die Produkteigenschaften von HDO 300, dem Coprocessing-Produkt und als Vergleich die Normen von Diesel und Benzin aufgelistet. Für die Produkteigenschaften von PYO und HGO sei auf den Appendix Tab 6-2 verwiesen. Das Coprocessing-Produkt fällt mit einem Wassergehalt von 0,02% in den Bereich von Benzin und hat mit 43,4 MJ/kg einen höheren Heizwert als Diesel und Benzin. In Bezug auf die Dichte fällt das Produkt sowohl bei Diesel als auch bei Benzin aus dem Normrahmen. Auch bei einem Kohlenstoffgehalt von 84,9%, liegt das Ergebnis etwas unterhalb der beiden Normen. Der Wasserstoffgehalt ist mit 14,6% höher als bei Benzin und Diesel. Im Produkt ist kein Wasser mehr detektierbar gewesen.

Tab 3-12 Vergleich der Produkteigenschaften der Edukte, Produkte und als Vergleichswert Diesel und Benzin

	<b>HDO 300</b>	<b>Coprocessing</b>	<b>Diesel</b>	<b>Benzin</b>
Wassergehalt [m%]	3,1	0,02	<0,02	<0,05
Unterer Heizwert [MJ/kg]	34,2	43,4	42,6	41,0
Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	912	794	820-845	720-775
Viskosität [mPa·s]	5,9*	4,8	2,0-4,5	<0,5
Kohlenstofftransfer [%]	53,8	96,4	-	-
Kohlenstoffgehalt [m%]	72,2	84,9	85,9	88,7
Wasserstoffgehalt [m%]	11,2	14,6	13,3	11,3
Sauerstoffgehalt [m%]	16,2	0,0	<1	<1

\*Starke Schwankung der Messwerte. Es handelt sich hierbei um einen berechneten Mittelwert über alle 3 Abschnitte.

Die Normwerte für Dichte, Viskosität und Wasser für Diesel sind aus der EN590, die für Benzin aus EN 228 entnommen. Die Elementaranalyse wurde durch die BDI durchgeführt. Der untere Heizwert wurde nach der Formel von Boie in Gleichung 11 berechnet [39].

$$H_u = (35 \cdot w_C + 94,3 \cdot w_H + 10,4 \cdot w_S + 6,3 \cdot w_N - 10,8 \cdot w_O - 2,44 \cdot w_{H_2O}) \text{ Gleichung 11}$$

#### Simulierte Destillation

Es wurde eine simulierte Destillation mit dem erhaltenen Produkt durchgeführt, um zu bestimmen in welchem Temperaturbereich das Produkt siedet. Für die Darstellung des Verlaufes in Abb 3-31 wurde die Probe des 2. Abschnittes ausgewählt.

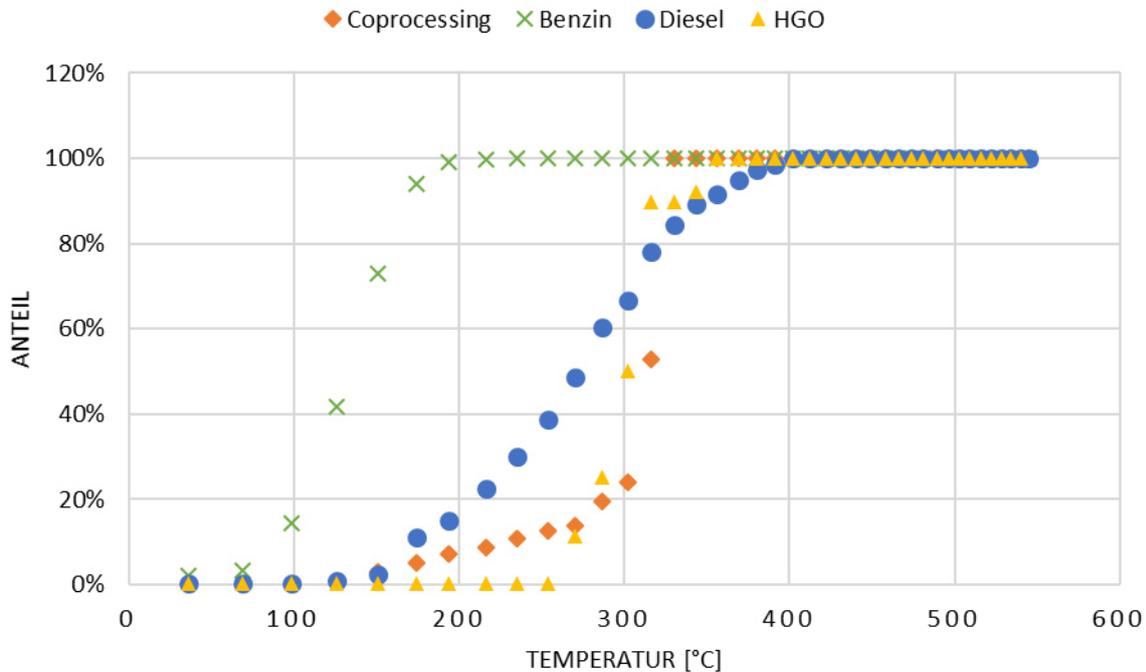


Abb 3-31 Simulierte Destillation des Coprocessing Produktes aus dem 2. Abschnitt im Vergleich mit Platform Benzin und OMV Maxx Motion Diesel

Anhand von Abb 3-31 ist ersichtlich, dass das Produkt außerhalb des Siedebereichs von Diesel und Benzin liegt. Das Produkt hat einen niedrigeren Anteil niedrig-siedender Komponenten als Diesel und Benzin. Daraus lässt sich schließen, dass das Produkt aus mehr langkettigen Kohlenwasserstoffen aufgebaut ist. Es ist im Vergleich zu HGO erkennbar, dass das Produkt mehr niedrig-siedende Komponenten enthält.

### Bestimmung des biogenen Anteils

Um festzustellen, welcher Anteil des enthaltenen Kohlenstoffs aus dem biogenen Einsatzmaterial stammt, wurde eine  $^{14}\text{C}$  – Analyse von der Firma Beta Analytic Ltd. durchgeführt. Die Analyse führte zum Ergebnis, dass 8% des in der organischen Phase vorhandenen Kohlenstoffs, biogenen Ursprung hat. Nachdem im Einsatzmaterial nur 10 Massenprozent biogenes Material enthalten war, kann der Kohlenstofftransfer aus dem biogenen Anteil in die organische Produktphase als effektiv bezeichnet werden.

Im Folgenden wird die Kohlenstoffbilanz des HDO 300 in Abb 3-32 und des Coprocessing-Versuches in Abb 3-33 in einem Sankeydiagramm dargestellt.

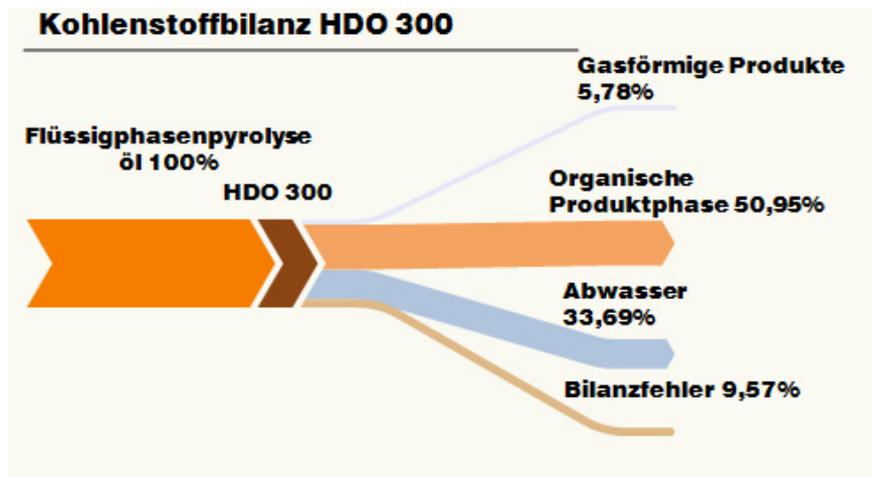


Abb 3-32 Sankey-Diagramm der Kohlenstoffbilanz von HDO 300

Die organische Produktphase aus HDO 300 wird in die nächste Stufe als Gemisch mit HGO eingeleitet. Die daraus errechnete Kohlenstoffbilanz über die 2 Stufen ist aus Abb 3-33 ersichtlich.

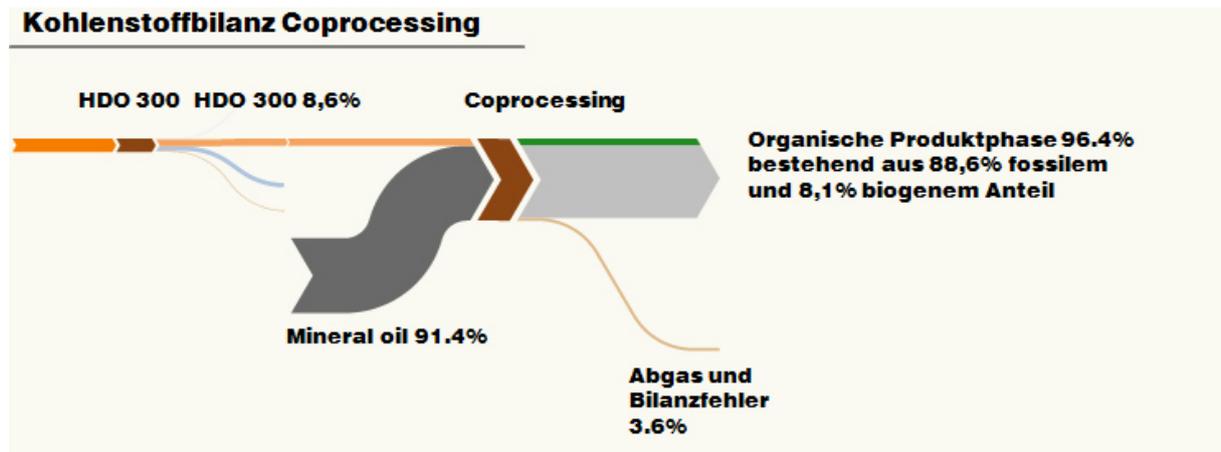


Abb 3-33 Kohlenstoffbilanz Coprocessing, im Pfeil organischen Produktphase entspricht der grüne Teil dem biogenen Anteil und der hellgraue Teil dem fossilen Anteil

Im Coprocessing-Experiment wurden 8,1%, der zugeführten 8,6% biogenen Kohlenstoffs, in der organischen Phase wiedergefunden. In der Produktphase sind insgesamt 96,4% des eingesetzten Kohlenstoffs enthalten, wobei 88,6% fossilen und 8,1% biogenen Ursprungs sind.

### 3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Hydrophobierung von PYO durch partielle, kontinuierliche Hydrodeoxygenierung durchgeführt. Die Experimente wurden bei verschiedenen Temperaturen – 250, 300 und 350 °C – durchgeführt. Die milde Behandlung des PYOs hat den Zweck, dieses partiell zu hydrodeoxygenieren und damit zu stabilisieren und zu hydrophobieren.

Die Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen zeigten, dass die Hydrodeoxygenierung mit steigender Temperatur weiter fortschreitet. Bei genauerer Betrachtung der Produkteigenschaften konnte beobachtet werden, dass die Produkteigenschaften bei HDO 300 am aussichtsreichsten sind.

Es wurden folgende positive Aspekte bei 300°C beobachtet:

- Geringstes Cokingausmaß mit 0,93%.
- Geringer Kohlenstoffverlust in die Gasphase mit 5,79% im Vergleich zu den anderen Experimenten. 250°C brachte noch geringeren Verlust in die Gasphase, dafür einen größeren in die Wasserphase.
- Höchstes H/C-Verhältnis mit einem Mittelwert über die Abschnitte von 1,85
- Zeigt in den letzten Abschnitten eine Annäherung an ein stationäres Prozessverhalten.
- Der Wassergehalt ist mit 3,1% relativ niedrig, es muss also ein großer Teil der sauerstoffhaltigen Komponenten in die wässrige Phase übergegangen sein.
- Höhere Ausbeute an organischer Phase als bei beiden anderen Temperaturen.

Aufgrund dieser Punkte wird geraten für weitere milde Hydrodeoxygenierung eine Temperatur von 300°C zu verwenden. Der Kohlenstoffverlust in die wässrige Phase ist mit ca. 33% recht hoch, weshalb eine Aufarbeitung der wässrigen Phase und damit Wiedergewinnung des Kohlenstoffgehaltes aus der wässrigen Phase empfehlenswert ist.

Die Produkteigenschaften des ersten Abschnitts waren bei allen Versuchen außerhalb eines akzeptablen Schwankungsbereiches, weshalb geraten wird bei Niedrigtemperaturversuchen die Vorlaufzeit etwas zu verlängern.

Beim H/C-Verhältnis zeigte sich eine Abnahme bei allen Temperaturen über die Experimentdauer. Das deutet auf einen Verlust der Katalysatoraktivität hin. Ein weiterer Grund für eine Aktivitätsabnahme könnte die Zerstörung der Sulfidierungsschicht und damit der aktiven Stellen am Katalysator, oder ein Auswaschen des Katalysators sein.

Die wässrige Produktphase zeigte teilweise eine weiße Trübung, was womöglich durch Katalysatorpulver durch eine Auswaschung begründet sein könnte.

Es wurde versucht aufgrund der Ergebnisse aus GC-MS-Messungen Rückschlüsse auf die jeweiligen Reaktionsfortschritte der HDO bei unterschiedlichen Temperaturen ziehen zu können. Hierzu wurden Modellkomponenten aus der Literatur herangezogen, welche den in den jeweiligen Produktphasen vorhandenen Komponenten am ähnlichsten sind. Einige Produkteigenschaften, welche durch diverse Analysemethoden bestimmt wurden, konnten durch die GC-MS-Analyse bestätigt werden.

Zuletzt wurde ein Versuch gestartet, ein Coprocessing von PYO und HGO zu ermöglichen. Hierfür wurde ein durch milde Hydrodeoxygenierung hydrophobiertes PYO aus HDO 300 mit HGO in den Reaktor eingeleitet. Mit diesem Experiment ist das Coprocessing von PYO und HGO zum ersten Mal gelungen. Mit Produkteigenschaften von 84,86% Kohlenstoffgehalt, bei einem Kohlenstofftransfer in die organische Phase von 96%, einem Wassergehalt von 0,02% und einem Sauerstoffgehalt von 0,16%, kann diese Coprocessingmethode als vielsprechend angesehen werden. Die simulierte Destillation zeigte, dass sich der Siedebereich des Produktes außerhalb des Siedebereiches von Diesel und Benzin befindet und prinzipiell einen niedrigeren Anteil an niedrig – siedenden Komponenten enthält. Nähere Auswertungen und Experimentdurchläufe zum Coprocessing sind derzeit in Arbeit und werden demnächst weiter untersucht werden.

## 4 Abbildungsverzeichnis

Abb 1-1 Wachstum des weltweiten Energieverbrauchs nach Ressourcen bis 2014 [9]	4
Abb 1-2 Anteile verschiedener Ressourcen an der Energiegewinnung [10]	5
Abb 2-1 Schematischer Überblick einer Raffinerie [4]	8
Abb 2-2 Prozessdiagramm der Destillation bei Atmosphärendruck [14]	11
Abb 2-3 Prozessfließdiagramm der Vakuumdestillation [14]	12
Abb 2-4 Typischer Aufbau eine Visbreakers mit Soaker [6]	16
Abb 2-5 Fluidcoking Aufbau [14]	18
Abb 2-6 Flexicoking [14]	19
Abb 2-7 Hydrotreater [4]	21
Abb 2-8 Hydrotreating Einsatzorte in der Raffinerie [14]	21
Abb 2-9 Reaktoraufbau links: stacked, rechts: side-by-side [14]	30
Abb 2-10 FCC-Prozessfließbild [14]	31
Abb 2-11 FCC Reaktionen [14]	33
Abb 2-12 Einstufiger Hydrocracking Prozesses mit/ohne Recycle [14]	41
Abb 2-13 Zweistufiger Hydrocracking-Prozess [14]	42
Abb 2-14 Duale Funktion der Hydrocracking Katalysatoren [14]	43
Abb 3-1 GC-MS Aufbau [25]	56
Abb 3-2 Aufbau eines Gaschromatographen [27]	58
Abb 3-3 Wärmeleitfähigkeitsdetektor-Aufbau Messzelle [27]	58
Abb 3-4 Aufbau der Messzelle zur Viskositätsbestimmung [30]	61
Abb 3-5 Schematische Darstellung der Anlage	63
Abb 3-6 Schichtung des Katalysators im Reaktor und Einwaagen der Katalysatorfraktionen	65
Abb 3-7 Temperaturverlauf bei 250, 300 und 350°C entlang der Reaktorlänge	75
Abb 3-8 Verlauf der Ausbeute der wässrigen Phase mit der Temperatur	75
Abb 3-9 Verlauf der Ausbeute der organischen Phase mit der Temperatur	76
Abb 3-10 Verlauf der Ausbeute des Produktgases mit der Temperatur	76
Abb 3-11 Kohlenstofftransfer in alle Phasen	77
Abb 3-12 Temperaturverlauf des Wassergehalts in der organischen Phase	78
Abb 3-13 Sauerstoffgehalt der organischen Phase im Temperaturverlauf	79
Abb 3-14 Coking, dargestellt als Massenprozent basierend auf Kohlenstoffeinsatz	79
Abb 3-15 Zeitlicher Verlauf der Dichte der organischen Produktphase	81
Abb 3-16 Zeitlicher Verlauf des Kohlenstofftransfers	82
Abb 3-17 H/C-Verhältnis der organischen Produktphase	83
Abb 3-18 Reaktivitätsranking von sauerstoffhaltigen Komponenten adaptiert von Elliott [45]	86
Abb 3-19 Reaktionsweg von Phenol nach Badawi et al. [47], Tautomerisierungsreaktion nach De Souza et al. [49]	88
Abb 3-20 im PYO enthaltene Furane	89
Abb 3-21 Hydrodeoxygenierung von Furfural-Reaktionswege nach Z. He et al. [44]	90
Abb 3-22 Strukturformeln der in der Produktphase gefundenen Furane	90
Abb 3-23 Hydrodeoxygenierung von Carbonsäuren nach Z.He et al. [44], R = Alkylgruppe	91
Abb 3-24 Reaktionswege der HDO von Aldehyden und Alkoholen nach Z.He et al. [44]	93
Abb 3-25 Möglicher Ablauf der partiellen HDO am Beispiel Cyclopentenon	94

Abb 3-26 Reaktionsmechanismus für Acetophenon als Vertreter der aromatischen Ketone nachgezeichnet aus [23] .....	95
Abb 3-27 Produktgaszusammensetzung .....	96
Abb 3-28 Reaktionsmechanismus von Essigsäure während der HDO .....	97
Abb 3-29 Decarboxylierungsrate .....	98
Abb 3-30 Mischung aus .....	99
Abb 3-31 Simulierte Destillation des Coprocessing Produktes aus dem 2. Abschnitt im Vergleich mit Platform Benzin und OMV Maxx Motion Diesel.....	102
Abb 3-32 Sankey-Diagramm der Kohlenstoffbilanz von HDO 300 .....	103
Abb 3-33 Kohlenstoffbilanz Coprocessing, im Pfeil organischen Produktphase entspricht der grüne Teil dem biogenen Anteil und der hellgraue Teil dem fossilen Anteil.....	104

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] H. Ruf, *Kleine Technologie des Erdöls*, 2nd ed. Birkhäuser Verlag Basel, 1963.
- [3] J. G. Speight and J. G. Speight, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. 2011.
- [4] J. G. Speight, *The Refinery of the Future*, 1st ed. Elsevier Inc., 2011.
- [5] S. H. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed. Pearson Education, Inc, 2006.
- [6] J. D.S.J., P. Pujado R, and S. A. Treese, *Handbook of Petroleum Processing*, 2nd ed. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [7] C. Kumar Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. WILEY-VCH, 2006.
- [8] K. Polenske, *The Technology-Energy-Environment-Health (TEEH) Chain In China: A Case Study of Cokemaking*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [9] W. Stanek, *Thermodynamics for Sustainable Management of Natural Resources*. 2017.
- [10] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review," *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [11] E. Henrich, N. Dahmen, E. Dinjus, and J. Sauer, "The role of biomass in a future world without fossil fuels," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 12, pp. 1667–1685, 2015.
- [12] D. A. and S. D., "Methods and Applications of Deoxygenation for the Conversion of Biomass to Petrochemical Products," *Biomass Now - Cultiv. Util.*, 2013.
- [13] Various depending on chapter, *Petroleum Technology*, 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [14] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, 1st ed. Elsevier B.V., 2010.
- [15] R. Schaffer and H. Tomek, *Erdöl-Verarbeitung*, 1st ed. Wien: A. F. Koska, 1979.
- [16] J. G. Speight, "Petroleum Refinery Processes," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, p. 960.
- [17] K.-H. Schmidt and I. Romey, *Kohle Erdöl Erdgas, Chemie und Technik*, 1st ed. Vogel-Verlag, Würzburg, 1981.
- [18] J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum Refining, Technology and*

- Economics*, 4th ed. Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [19] L. W. Leffler, *Petroleum Refining in nontechnical language*, 3rd ed. Penn Well Corporation, 2000.
- [20] W. L. Nelson, *Petroleum Refinery Engineering Chemical Engineering Series*, 3rd ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1949.
- [21] J. Ritzberger, P. Pucher, N. Schwaiger, and M. Siebenhofer, "The BioCRACK Process-A Refinery Integrated Biomass-to-Liquid Concept to Produce Diesel from Biogenic Feedstock," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 39, no. 2010, pp. 1189–1194, 2014.
- [22] O. İ. Şenol, T.-R. Viljava, and A. O. I. Krause, "Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Catal. Today*, vol. 100, no. 3–4, pp. 331–335, Feb. 2005.
- [23] A. N. Kay Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, "A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 541, no. May, pp. 87–106, 2017.
- [24] Z. He and X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading," *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28–52, 2012.
- [25] B. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8th ed. Georg Thieme Verlag KG, 2012.
- [26] J. H. Gross, *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*. 2013.
- [27] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, 2nd ed. WILEY-VCH, 2008.
- [28] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, 2nd ed. WILEY-VCH, 2002.
- [29] J. Jahr, *Maßanalyse*, 17th ed. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2009.
- [30] AntonPaar, "SVM 3000 Stabinger Viskosimeter AntonPaar."
- [31] K. Mollenhauer and H. Tschöke, *Handbuch Dieselmotoren*, 3rd ed. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [32] F. Murphy, K. McDonnell, E. Butler, and G. Devlin, "The evaluation of viscosity and density of blends of Cyn-diesel pyrolysis fuel with conventional diesel fuel in relation to compliance with fuel specifications en 590:2009," *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 112–118, 2012.
- [33] R. Matissek, G. Steiner, and M. Fischer, *Lebensmittelanalytik*. 2010.
- [34] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl."
- [35] A. T. Rollett, "Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2016.
- [36] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2016.
- [37] R. Nagl, "Einfluss des Katalysators auf die Produkteigenschaften bei der

- kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl,” Technische Universität Graz, 2017.
- [38] J. Ausserleitner, “Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl,” Technische Universität Graz.
- [39] K. Schlackl, “Temperatureinfluss u. Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl,” Technische Universität Graz, 2016.
- [40] E. Furimsky, “Deactivation of hydroprocessing catalysts,” *Catal. Today*, vol. 52, no. 4, pp. 381–495, 1999.
- [41] 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, 2011.
- [42] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and D. L. Trimm, “Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils,” *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 2, pp. 193–215, 1991.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] D. C. Elliott, “Historical developments in hydroprocessing bio-oils,” *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1792–1815, 2007.
- [46] A. L. Jongorius, R. Jastrzebski, P. C. A. Bruijninx, and B. M. Weckhuysen, “CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates,” *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 315–323, 2012.
- [47] M. Badawi *et al.*, “Hydrodésoxygénation de composés phénoliques en présence de catalyseurs sulfurés (Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Une étude expérimentale et théorique,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 68, no. 5, pp. 829–840, 2013.
- [48] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, and A. O. I. Krause, “Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts,” *Catal. Today*, vol. 147, no. 3–4, pp. 239–246, 2009.
- [49] P. M. De Souza *et al.*, “Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 1318–1329, 2015.
- [50] H. Wang, J. Male, and Y. Wang, “Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds,” *ACS Catalysis*, vol. 3, no. 5, 2013.
- [51] P. Mamone, “Nachhaltige katalytische Transformationen von Carbonsäuren und ihren Derivaten,” Technische Universität Kaiserslautern, 2014.
- [52] A. Witsuthammakul and T. Sooknoi, “Selective hydrodeoxygenation of bio-oil

derived products: ketones to olefins," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 7, pp. 3639–3648, 2015.

[53] F. Ausfelder, A. Bazzanella, and D. E.V., "Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>," 2008.

[54] B. Hammerschlag, "Simultane Hydrierung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Schwerölkomponenten zur Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation," Technische Universität Graz, 2017.

## 6 Appendix

Tab 6-1 Komponenten des eingesetzten PYO [1]

<b>Komponente</b>	<b>Relative Menge</b>
Methyl acetate	3
Formic acid	0.5
Acetic acid	25.9
Acetol (hydroxyacetone)	21.1
Propionic acid	1.5
1-Hydroxy-2-butanone	0.3
Butanedial	0.4
Methylene cyclopropane	0.2
Cyclopentenones	0.2
Methyl cyclopentenone	0.4
$\gamma$ -Butyrolactone	1.3
Methyl furfural	0.5
3-Methyl-2,5-dihydrofuran	0.4
Corylone (hydroxymethylcyclopentenone)	7.5
Methyl-2,3-dihydrofuran	ND
Trans-cyclopentanediol	1
Guaiacol	2.4
Methyl guaiacol	3.8
Catechol	0.8
Ethyl guaiacol	2.2

Fortsetzung der Tab 6-1 Komponenten des eingesetzten PYO [1]

<b>Komponente</b>	<b>Relative Menge</b>
Hydroxy dimethyl cyclopentenone	1.1
Hydroquinone	2.8
Propyl guaiacol	1.6
Guaiacol formaldehyde (vanillin)	2.4
Methyl benzaldehyde	ND
Guaiacol ethanone	1.6
Guaiacol propanone	3.3
Levoglucosan	13.7
Ethyl homovanillate	0.3

Tab 6-2 Produkteigenschaften der Einsatzstoffe

	<b>PYO</b>	<b>HGO</b>
Wassergehalt [m%]	59,0	0
Unterer Heizwert [MJ/kg]	7,4	43,6
Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	1092	808
Viskosität [mPa·s]	3,5	13,6
Kohlenstofftransfer [%]	-	-
Kohlenstoffgehalt [m%]	20,8	85,4
Wasserstoffgehalt [m%]	9,4	14,6
Sauerstoffgehalt [m%]	69,5	0,0

Tab 6-3 Mit GC-MS detektierte Komponenten

250°C		
1. Abschnitt	2. Abschnitt	3. Abschnitt
Acetic acid, methyl ester (CAS)	Acetic acid, methyl ester (CAS)	Acetic acid, methyl ester (CAS)
Furan, 2-ethyl-	Furan, 2-ethyl-	Furan, 2,5-dimethyl- (CAS)
Furan, 2,5-dimethyl- (CAS)	Furan, 2,5-dimethyl-	Acetic acid (CAS)
Acetic acid (CAS)	Acetic acid (CAS)	2-Pentanone (CAS)
2-Pentanone (CAS)	2-Pentanone (CAS)	3-Pentanone (CAS)
3-Pentanone	3-Pentanone	3-Hexanone
CYCLOHEXENE, 1-METHYL-	3-Hexanone	2-Hexanone
3-Hexanone	2-Hexanone	Cyclopentanol (CAS)
2-Hexanone	Cyclopentanol (CAS), überlagert	2-FURANOL, TETRAHYDRO-
Cyclopentanol (CAS)	Cyclohexanol (CAS)	Cyclopentanone, 2-methyl- (CAS)
Cyclopentanone, 2-methyl-	Butanoic acid (CAS)	Cyclopentanol, 2-methyl-, cis-
Cyclohexanol	Cyclohexanol	Butanoic acid (CAS)
Butanoic acid (CAS)	Cyclopentanone, 2-ethyl- (CAS)	Cyclohexanol
Cyclohexanol	PENTANOIC ACID	Cyclopentanone, 2-ethyl- (CAS)
Cyclopentanone, 2-ethyl- (CAS)	Cyclohexanone, 2-methyl-, überlagert	PENTANOIC ACID
Pentanoic acid	2-Furanmethanol, tetrahydro-	Cyclohexanone, 2-methyl- (CAS)
2-Furanmethanol, tetrahydro-	Hexanoic acid (CAS), überlagert	2-Furanmethanol, tetrahydro-
Octanoic acid (CAS)	1,2-Hexanediol (CAS)	Hexanoic acid (CAS), sehr überlagert

## 6 Appendix

1,2-Hexanediol	Phenol, 2-methoxy- (CAS)	2-Methoxy-4-methylphenol
Phenol, 2-methoxy- (CAS)		
<b>300°C</b>		
<b>1. Abschnitt</b>	<b>2. Abschnitt</b>	<b>3. Abschnitt</b>
Cyclohexane, methyl- (CAS)	Furan, 2-ethyl-	Furan, 2-ethyl-
Furan, 2-ethyl-	FURAN, 2,5-DIMETHYL-	FURAN, 2,5-DIMETHYL-
Furan, 2,5-dimethyl- (CAS)	Acetic acid, überlagert	Acetic acid (CAS)
Acetic acid, propyl ester (CAS)	Acetic acid, propyl ester (CAS)	1-Butanol (CAS) überlager mit Ethylcyclopentene
Cyclohexene, 1-methyl-	3-Pentanone	2-PENTANONE
3-PENTANOL	Cyclohexene, 1-methyl-	3-Pentanone
(R)-(-)-2-Pentanol	Butanoic acid, 2-hydroxy-, methyl ester (CAS)	(R)-(-)-2-Pentanol
1-Butanol, 2-methyl- (CAS)	2-Pentanol (CAS)	3-Hexanone
Cyclohexane, ethyl- (CAS)	3-Hexanone	1-Pentanol (CAS)
3-Hexanone	1-Pentanol (CAS)	2-Hexanone
1-Pentanol	2-Hexanone	3-HEXANOL
3-HEXANOL, überlagert	3-HEXANOL, überlagert	2-Pentanol, 4-methyl-
2-Pentanol, 4-methyl- (CAS)	2-Pentanol, 4-methyl- (CAS)	1,2-Cyclopentandiol, 3-methyl-, überlagert
1-Pentanol, 2-methyl- (CAS)	Cyclopentanol, 2-methyl- (CAS), überlagert mit Cyclopentanon	Cyclohexanol (CAS)
Cyclohexane, propyl- (CAS)	Cyclohexanol (CAS)	1-Hexanol
Cyclopentanol, 2-methyl-, überlagert	1-Hexanol	Cyclohexanol
1-Hexanol	Acetic acid, pentyl ester (CAS) überlagert mit 1-Propyl-Cyclohexen	2-Furanmethanol, tetrahydro-

Cyclohexene,1-propyl-	Cyclohexanol	Phenol
Decane (CAS), vom Sulfidisierungsmittel	Cyclohexanol, 2-methyl-, trans-	p-Cresol
Cyclohexanol, 2-methyl-, cis- (CAS), überlagert	Cyclohexanol, 3-methyl- (CAS)	Phenol, 3-methyl-
1-Heptanol (CAS)	2-Furanmethanol, tetrahydro-	Phenol, 2-propyl- (CAS)
Phenol	Phenol	FLUORANTHENE
p-Cresol	p-Cresol	
Phenol, 3-methyl- (CAS)	Phenol, 3,4-dimethyl-	
Phenol, 4-ethyl-	Phenol, 2-propyl- (CAS)	
Phenol, 2-propyl- (CAS)	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-	
1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-		
<b>350°C</b>		
<b>1. Abschnitt</b>	<b>2. Abschnitt</b>	<b>3. Abschnitt</b>
Pentane (CAS)	Pentane (CAS)	Pentane (CAS)
Pentane, 2-methyl- (CAS)	Cyclopentane (CAS)	1-Pentene (CAS), überlagert
Cyclopentane (CAS)	HEXANE	n-Hexane
HEXANE	Cyclohexane, methyl- (CAS)	1,4-PENTADIENE, 3,3-DIMETHYL-
Cyclohexane, methyl- (CAS)	Cyclopentane, ethyl-	Cyclohexane, methyl- (CAS)
Cyclopentane, ethyl-	2H-Pyran, tetrahydro- (CAS)	Cyclopentane, ethyl-
2H-Pyran, tetrahydro- (CAS)	(1-METHYLETHYLIDENE) CYCLOBUTANE, Überlagerung	2H-Pyran, tetrahydro- (CAS)
HEPTANE, 2-METHYL-	1-Butanol (CAS), überlagert	Cyclopentene, 1,5-dimethyl-, überlagert
Heptane, 3-methyl- (CAS)	CYCLOHEXENE, 1-METHYL-	1-Butanol, überlagert
Cyclohexane, 1,4-dimethyl- (CAS), überlagert	Octane (CAS)	CYCLOHEXENE, 1-METHYL-

## 6 Appendix

Hexane, 2,4-dimethyl, überlagert-	Cyclopentane, propyl- (CAS)	2-Pentanol (CAS)
Benzene, methyl- (CAS)	Cyclohexane, ethyl- (CAS)	Octane (CAS)
Cyclopentane, propyl-	1-Propylcyclopentene	Benzene, methyl- (CAS), überlagert
Cyclohexane, ethyl- (CAS)	1-Pentanol (CAS)	2-Heptene, 5-methyl-, überlagert
Octane, 3-methyl-	Cyclohexene, 1-ethyl- (CAS), überlagert, nicht interpretierbar	Cyclohexane, ethyl- (CAS), überlagert
CYCLOPENTANE, 1-METHYL-2-PROPYL-	Cyclopentane, 1-methyl-2-propyl-	1-Propylcyclopentene
Nonane (CAS), überlagert	Nonane	1-Pentanol (CAS)
Ethylbenzene	Ethylbenzene	4-Ethylcyclohexanol, überlagert
Cyclohexane, propyl- (CAS)	1-Pentanol, 2-methyl- (CAS)	2-Hexanol (CAS)
o-Xylene	Cyclohexane, propyl- (CAS)	Nonane
Cyclopentane, 1,2-dimethyl-3-(1-methylethyl)-	1-Hexanol	Ethylbenzene, überlagert
Benzene, propyl- (CAS)	Cyclohexane, butyl-, überlagert	1-Pentanol, 2-methyl- (CAS)
1H-Indene, octahydro-, cis- (CAS), nicht interpretierbar, zu überlagert	Butanoic acid, 2-propenyl ester (CAS)	Cyclohexane, propyl- (CAS)
Cyclohexane, butyl-	Indane	1-Hexanol
2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS)	Cyclohexane, pentyl-, sehr überlagert	1-Heptanol
Undecane, zu überlagert	Dodecane, leicht überlagert	2-Furanmethanol, tetrahydro-
Indane	Phenol (CAS)	Phenol (CAS)
CYCLOHEXANE, PENTYL-, überlagert	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	Phenol, 3-methyl-

---

Dodecane, überlagert	Phenol, 2,4-dimethyl-	Phenol, 2,4-dimethyl-
Phenol (CAS), überlagert	Phenol, 3-ethyl-	Phenol, 3-ethyl-
CYCLOHEXANE, HEXYL-	Phenol, 2-propyl- (CAS)	Phenol, 2-propyl- (CAS)