



Mario Lukasch, BSc

Niederdruck-Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

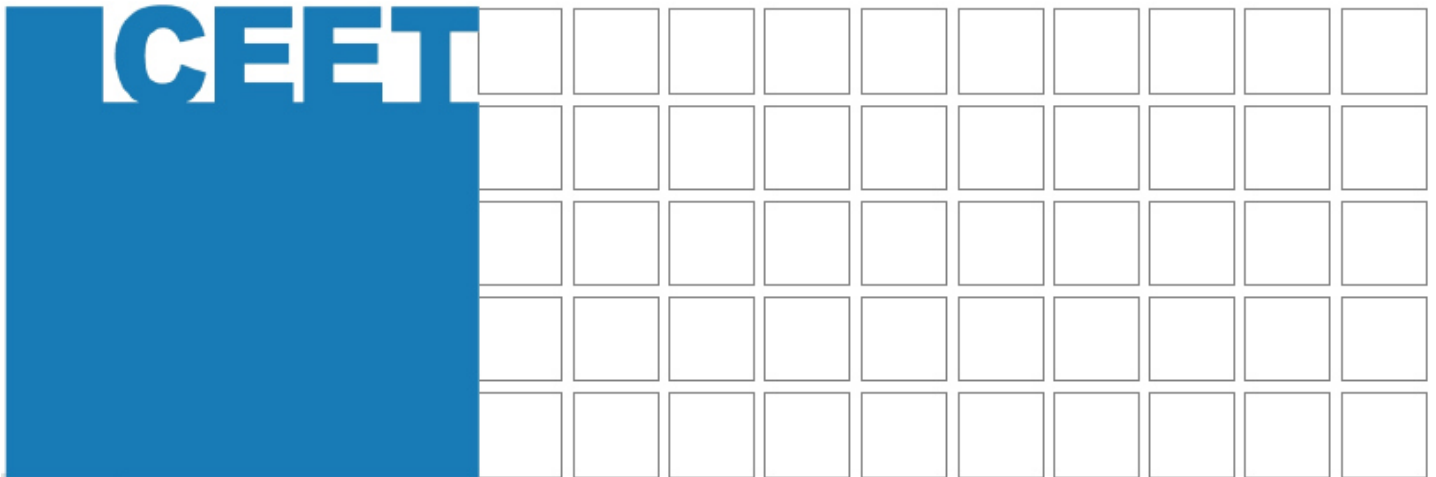
Technischen Universität Graz

Betreuer:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Juli 2018



Niederdruck- Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Mario Lukasch, BSc

Graz, Juli 2018

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, denen ich mich dazu verpflichtet fühle. Besonderer Dank gilt:

Dem Betreuerteam dieser Arbeit, Dipl.-Ing. Klara Treusch und Priv.Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger für die hervorragende Unterstützung auf fachlicher und menschlicher Ebene.

Dem Institutsleiter des *Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik* Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, bei dem ich zahlreiche Lehrveranstaltungen absolvierte.

Allen Angestellten des *Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik*, für die Hilfe und Unterstützung im Laboralltag.

Meinen Arbeitskollegen, Samir Reiter und Nicolas Napetschnig für die gute Zusammenarbeit und die tollen Momente während meiner Diplomarbeit.

Meiner lieben Ehefrau Yidi, die sich liebevoll um unseren Sohn Erik kümmert und mir den nötigen Rückhalt und Auftrieb in meinem Leben gibt.

Meinen Eltern für die Ermöglichung meines Bildungsweges durch psychische und physische Unterstützung, wann immer es nötig war.

临渊羡鱼,不如退而结网.

lín yuān xiàn yú, bù rú tuì ér jié wǎng.

Geh lieber nach Hause und mache ein Netz, als
dass du im Teich nach Fischen tauchst.

(Chinesische Weisheit)

Deutsche Fassung:

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

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

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

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Die Herstellung von biogenen Treibstoffen aus erneuerbaren Ressourcen stellt eine CO₂-neutrale Alternative zu fossilen Treibstoffen dar. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit ist dafür lignocellulosebasierte Biomasse ein vielversprechender Rohstoff. Um die Technologie zur Herstellung biogener Treibstoffe der zweiten Generation effizienter und somit konkurrenzfähiger zu gestalten, gilt es Produktverluste zu vermeiden und den Umsatz zu erhöhen. Der Kohlenstofftransfer spielt dabei eine große Rolle.

Die Flüssigphasenpyrolyse transferiert ca. 30 bis 39 wt% des eingesetzten Kohlenstoffs aus Biomasse in treibstoffähnliche Komponenten, welche durch weitere Verfahren bereits zu Treibstoffen verarbeitet werden können. 20 bis 26 wt% des Kohlenstoffes werden zu Flüssigphasenpyrolyseöl umgewandelt [1], [2]. Aufgrund des hohen Wassergehaltes und der polaren, sauren Eigenschaften ist ein weiterer Prozessschritt zur Aufwertung des Pyrolyseöls notwendig. Erreicht wird das durch Hydrodeoxygenierung (HDO) in einem kontinuierlichen Rohrreaktor. Die heterogene Katalyse wird durch einen Katalysator aus Cobalt-Molybdän auf Aluminiumoxid als Trägermaterial (CoMo/Al₂O₃) unterstützt.

Um den Prozess der HDO langlebiger und stabiler zu gestalten, soll ein mehrstufiges Verfahren entwickelt werden. Dabei wird das Pyrolyseöl in einem ersten Prozessschritt durch eine milde HDO vorbehandelt. Zur Reduzierung der Investitionskosten wird der Betriebsdruck von 120 bar auf 80 bar reduziert. Insgesamt wurden 3 Experimente bei 80 bar und Betriebstemperaturen von jeweils 250, 300 und 350 °C durchgeführt. Die stationäre Prozessdauer beträgt 36 h bei einer Raumgeschwindigkeit (Liquid hourly space velocity, LHSV) von 1 h⁻¹. Im zweiten Schritt kann das vorbehandelte Pyrolyseöl gemeinsam mit Erdölraffinationsintermediaten bei 400 °C zu einem Treibstoff verarbeitet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die HDO bei einer Betriebstemperatur von 300 °C in Hinsicht auf ein Co-Processing mit Erdölraffinationsintermediaten die vielversprechendsten Resultate liefert. Das organische Produkt weist einen deutlich geringeren Sauerstoffanteil auf und das bei einem verhältnismäßig hohen Kohlenstofftransfer (~45 wt%) in die organische Produktphase. Außerdem findet dabei Hydrophobierung in einem Ausmaß statt, sodass die Mischbarkeit von organischem Produkt und Erdölraffinationsintermediaten möglich ist. Bei einer HDO mit 250 °C hingegen wird keine ausreichende Hydrophobierung und somit eine unzureichende Mischbarkeit erreicht. Des Weiteren stellt der Kohlenstoffverlust vor allem in die wässrige Phase ein großes Problem dar. Bei 350 °C kommt es zur starken Bildung von Kohlenstoffablagerungen im Katalysatorbett. Dadurch wird ein Plugging im Rohrreaktor verursacht, was einen stationären Betrieb von nur maximal 32 h ermöglicht.

Abstract

The production of biogenic liquid fuels from renewable resources represents a CO₂-neutral alternative to fossil fuels. Due to its high availability, lignocellulose-based biomass is a promising raw material. In order to make the technology for the production of second generation biogenic fuels more efficient and therefore more competitive, it is necessary to avoid product losses and to increase the overall yield. Carbon transfer plays a major role here.

The liquid phase pyrolysis process transfers about 30 to 39 wt% of the biogenic carbon into fuel-like components, which can be already processed into fuels. 20 to 26 wt% of the carbon is converted into liquid-phase pyrolysis oil [1], [2]. Due to the high water content and the polar, acidic properties, a further process step to upgrade the pyrolysis oil is necessary. This is achieved by hydrodeoxygenation (HDO) in a continuous plug flow reactor. The heterogeneous catalysis is carried out with a cobalt-molybdenum catalyst supported on aluminum oxide (CoMo / Al₂O₃).

To make the process of the HDO more durable and stable, a multi-stage process has to be developed. The pyrolysis oil is pretreated in a first process step by mild HDO. To reduce investment costs, the operating pressure is reduced from 120 bar to 80 bar. In total, 3 experiments were carried out at 80 bar and operating temperatures of 250, 300 and 350 °C. The stationary process duration is 36 h at a liquid hourly space velocity (LHSV) of 1 h⁻¹. In the second step, the pretreated pyrolysis oil can be further processed into fuel together with petroleum refining intermediates at 400 °C.

The results indicate the most promising results at an operating temperature of 300 °C regarding to co-processing with petroleum refining intermediates. The organic product has a significantly lower oxygen content at a relatively high carbon transfer (~ 45 wt%) into the organic product phase. In addition, hydrophobation takes place to an extent that allows miscibility of organic product and petroleum refining intermediates. At 250 °C, sufficient hydrophobation and thus sufficient miscibility are not achieved. Furthermore, the loss of carbon, especially in the aqueous phase, is a major problem. At 350 °C, there is a strong formation of carbon deposits in the catalyst bed. This causes plugging of the plug flow reactor, which allows a steady operation of maximum 32 h.

Inhalt

Symbole und Abkürzungen	3
1. Einleitung	5
1.1. Motivation	5
1.2. Zielsetzung	6
2. Grundlagen.....	7
2.1. Holz als Ausgangsstoff	7
2.2. Pyrolyse	7
2.3. Biomass-Pyrolysis-Refinery	8
2.4. Hydrodeoxygenierung	9
2.5. Katalysator und Sulfidisierung.....	10
3. Niederdruck-Hydrodeoxygenierung	13
3.1. Stand der Forschung.....	14
3.2. Rohrmaterialien und Dimensionierung der Rohrleitungen.....	17
3.3. Phasendiagramme – Wasser und Essigsäure	20
4. Analytik.....	23
4.1. Dichtemessung	23
4.2. Säurezahl	23
4.3. Wassergehalt nach Karl Fischer.....	24
4.4. Molekulare Zusammensetzung mit GC-MS.....	24
4.5. Molekulare Zusammensetzung des Abgasstromes mit Micro-GC	25
4.6. Elementaranalyse	25
4.7. Wassergehalt mit GC-TCD	26
5. Experimenteller Teil	27
5.1. Aufbau der Versuchsanlage.....	27
5.2. Vorbereitung der Versuche	30
5.2.1. Mahlen des Katalysators	30
5.2.2. Reaktor befüllen	30
5.2.3. Feedströme.....	32
5.2.4. Dichtheitsprobe	33
5.3. Versuchsablauf	34

5.4.	Versuchsnachbereitung.....	36
5.5.	Auswertung der gewonnenen Versuchsdaten	37
5.6.	Gesamtmassenbilanz.....	37
5.7.	Elementarbilanz.....	39
5.8.	Kennzahlen	40
5.8.1.	Kohlenstofftransfer	40
5.8.2.	Ausbeute der organischen Phase	41
5.8.3.	H/C-Verhältnis der organischen Phase.....	41
5.8.4.	Dichte	41
5.8.5.	Wassergehalt	42
5.8.6.	Sauerstoffgehalt	42
5.8.7.	Heizwert der organischen Phase	42
5.8.8.	Coking	43
5.8.9.	Decarboxylierungsrate	43
5.8.10.	Hydrierrate	44
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	45
6.1.	Druck- und Temperaturverläufe.....	45
6.2.	Eingangsströme	49
6.3.	Ausgangsströme	50
6.3.1.	Organische Phase	52
6.3.2.	Wässrige Phase.....	60
6.3.3.	Gasphase	63
6.3.4.	Coking.....	64
6.4.	Hydrierrate	66
7.	Zusammenfassung	67
8.	Verzeichnisse	69
8.1.	Tabellenverzeichnis	69
8.2.	Abbildungsverzeichnis.....	71
8.3.	Literaturverzeichnis.....	73
9.	Anhang.....	75

Symbole und Abkürzungen

°C	Grad Celsius
AC	aktivierter Kohlenstoff
BPR	Biomass Pyrolysis Refinery
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
C ₂ H ₆	Ethan
C ₂ H ₄	Ethen
C ₃ H ₈	Propan
C ₄ H ₁₀	Butan
CO	Kohlenmonoxid
Co	Cobalt
CoMo	Cobalt – Molybdän
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CoMo/Al ₂ O ₃	Cobalt-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DTBDS	Ditertiärbutyldisulfid
Fe	Eisen
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC – MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GC – TCD	Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (thermal conductivity detektor)
h	Stunde
H	Wasserstoff
H ₂	molekularer Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HDO	Hydrodeoxygenierung
HHV	Brennwert (higher heating value)
Hu	unterer Heizwert
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
K	Kelvin
kg	Kilogramm
KOH	Kaliumhydroxid

LHSV	liquid hourly space velocity
NL	Normliter
MFC	Mass Flow Controller
Micro- GC	Mikrogaschromatographie
m	Masse
min	Minute
Mo	Molybdän
MoO ₃	Molybdän(VI)-oxid
MoS ₂	Molybdän(IV)-sulfid
mol	Stoffmenge
Ni	Nickel
NiMo/Al ₂ O ₃	Nickel-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
O	Sauerstoff
p	Druck
PYO	(Flüssigphasen)Pyrolyseöl
R _{DC}	Decarboxylierungsrate
R _{Hyd}	Hydrierrate
S	Schwefel
S _{erf}	erforderliche Mindestwandstärke
SiO ₂	Siliziumdioxid
SZ	Säurezahl
T	Temperatur
V _{fm}	Vorratsfestmeter
VGO	Vakuumgasöl
X _{org}	Ausbeute der organischen Phase
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
wt%	Massenprozent
σ _{zul}	maximale zulässige Spannung
ρ	Dichte

1. Einleitung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des Projektes „bioBOOST^{plus}“ am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik mit Unterstützung des Kooperationspartners BDI – BioEnergy International GmbH verfasst. Finanzielle Förderungen gab es von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft GmbH.

1.1. Motivation

Die Abhängigkeit der modernen Gesellschaft von fossilen Brennstoffen lässt das Interesse an alternativen Technologien mit erneuerbaren, CO₂-neutralen Ressourcen für die Herstellung von flüssigen Treibstoff stetig ansteigen. Die Forschung in diesem Bereich hat ein großes Potential und könnte zur Erreichung der Klimaziele (Pariser Abkommen 2015) einen entscheidenden Beitrag leisten. Des Weiteren könnte die geopolitische Abhängigkeit von erdölexportierenden Staaten verringert werden.

Die thermochemische Umwandlung von Biomasse aus pflanzlichen Ölen und Stärke, beziehungsweise zuckerhaltigen Pflanzenteilen zu Flüssigtreibstoff (First-Generation-Biofuels) wurde bereits erforscht, entwickelt und in großtechnischen Anlagen umgesetzt. Diese stehen jedoch in unmittelbarer Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion und werden daher von vielen nicht als nachhaltig angesehen. Aufgrund dessen sind andere Rohstoffquellen für Biomasse gefragt [3].

Aufgrund der hohen Verfügbarkeit haben sich Holz und Stroh als eine potentielle Rohstoffquelle für die Produktion von Flüssigtreibstoffen aus zweiter Generation (Second-Generation-Biofuels) herauskristallisiert. Speziell in Österreich sind 4 Mio. Hektar (von 8,4 Mio. Gesamtfläche) mit Wald bedeckt. Es wird ein jährlicher Waldzuwachs von 4.000 Hektar verzeichnet. Der Holzvorrat von 1.135 Mio. Vfm (Vorratsfestmeter) vergrößert sich ständig [4].

Flüssigphasenpyrolyse (FPP) ist ein vielversprechendes Verfahren zur Herstellung von biogenen Treibstoffen aus zweiter Generation. Bei diesem Prozess entsteht neben dem Hauptprodukt „bioCRACK“-Öl, bestehend aus treibstoffähnlichen Komponenten, Pyrolyseöl, welches einen hohen Wassergehalt und saure Eigenschaften aufweist. Damit Pyrolyseöl als Treibstoff verwendet werden kann, ist ein weiterer Prozessschritt, Hydrodeoxygenierung (HDO), notwendig.

1.2. Zielsetzung

Die kontinuierliche Hydrodeoxygenierung (HDO) wurde in einem einstufigen Prozess bei hohem Druck und hoher Temperatur als Aufwerteschritt von Flüssigphasenpyrolyseöl bereits erfolgreich im Labormaßstab durchgeführt. Eine Deaktivierung und allmähliche Verkokung des Katalysators wurde dabei festgestellt. Ein direktes Co-Processing ist nicht möglich [5].

Um dem entgegenzuwirken und eine langfristige Betriebsdauer zu erreichen, soll das Konzept eines mehrstufigen Prozesses entwickelt werden. Das Pyrolyseöl soll dabei durch eine HDO bei milden Bedingungen im ersten Schritt vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung bei milden Temperaturen und 120 bar wurde bereits von Huber [6] untersucht. Zur Kostenreduktion soll der Druck nun auf 80 bar reduziert werden. In dieser Diplomarbeit sollen die Einflüsse auf die Produktqualität und den Katalysator bei Betriebsbedingungen von 80 bar und 250 bis 350 °C untersucht werden.

2. Grundlagen

Für ein besseres Verständnis über den Vorgang der Biotreibstoffherstellung werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen und die grundlegenden Verfahren näher beschrieben.

2.1. Holz als Ausgangsstoff

Holz gilt als CO₂ neutraler Rohstoff und findet seit jeher eine breite Anwendung. Speziell in Österreich nimmt der Waldbestand stetig zu [7]. Holz dient vor allem als Energieträger, Baustoff und zur Herstellung von Zellulosefasern. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Erzeugung von Biokraftstoffen zweiter Generation.

Das Holzgefüge besteht aus komplexen Molekülstrukturen. Die drei Hauptbestandteile dabei sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Weitere Bestandteile, welche in geringen Mengen vorkommen, sind Harze, Fette und anorganische Bestandteile (Asche) wie z.B. Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefel und Phosphor. Tabelle 1 zeigt die molekulare Zusammensetzung einiger Hölzer [8].

Tabelle 1) Molekulare Zusammensetzung ausgewählter Hölzer [8]

Zusammensetzung in wt%					
Holz	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Harze/Fette	Asche
Fichte	41,0	24,3	30,0	k.A.	k.A.
Tanne	42,3	22,5	28,6	2,3	1,2
Buche	45,4	22,2	22,7	0,7	1,6
Pappel	48,4	18,2	21,6	2,4	1,3

Elementar betrachtet besteht Holz hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Tabelle 2 zeigt die elementare Zusammensetzung ausgewählter Holzarten [8].

Tabelle 2) Elementare Zusammensetzung ausgewählter Hölzer [8]

Zusammensetzung in wt%										
Art der Biomasse	C	H	O	N	K	Ca	Mg	P	S	Cl
Fichte (inkl. Rinde)	49,8	6,3	43,2	0,13	0,13	0,7	0,08	0,03	0,015	0,005
Buche (inkl. Rinde)	47,9	6,2	45,2	0,22	0,15	0,29	0,04	0,04	0,015	0,006
Nadelholzrinde	54,4	5,7	38,7	0,48	0,24	1,27	0,14	0,05	0,085	0,019

2.2. Pyrolyse

Die thermische Zersetzung organischer Stoffe unter Luftabschluss in flüssige, feste oder gasförmige Produkte wird als Pyrolyse bezeichnet [9]. Für die Herstellung von Biotreibstoffen wird vorwiegend Holz oder Stroh verwendet.

Es gibt eine Vielzahl an Pyrolysemethoden, die sich grundsätzlich nach drei Gesichtspunkten unterteilen lassen [10]:

- Art des Betriebes (Temperatur, Druck, Verweilzeit, etc.)
- Apparativer Aufbau des Reaktors
- Wärmeträgermedium (feste-, flüssige-, oder gasförmige Medien)

Je nach Wahl der Parameter werden bei der Pyrolyse unterschiedliche Produkte und Produktverteilungen erzielt. Die üblichen Produkte der Pyrolyse sind Pyrolyseöle, Pyrolysegas sowie Biomassekoks bzw. Bio-Kohle [10].

Das Pyrolyseöl für diese Arbeit wurde über die Flüssigphasenpyrolyse hergestellt [11]. Dabei wird ein flüssiges Wärmeträgermedium (Wärmeträgeröl) zur Erhitzung des Pyrolysematerials verwendet. Das ermöglicht einen verbesserten Energie- und Wärmetransport in das zu pyrolysierende Material gegenüber Verfahren die Gase als Wärmeträger verwenden. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich keine Partikel im Pyrolyseöl befinden, da die Kohle- und Aschepartikel im Wärmeträgeröl zurückbleiben [10].

2.3. Biomass-Pyrolysis-Refinery

Im Biomass-Pyrolysis-Refinery-Prozess (BPR-Prozess) wird Biomasse in zwei Stufen zu biogenen Treibstoffen umgewandelt. Im ersten Schritt, dem „bioCRACK“-Prozess, erfolgt eine Flüssigphasenpyrolyse der Biomasse. Dabei wird bereits ein Teil der Biomasse im Wärmeträgeröl gelöst. Die daraus entstehenden Produkte werden dann im darauffolgenden „bioBOOST“-Prozess weiter aufgewertet [11]. In Abbildung 1 wird der BPR-Prozess schematisch dargestellt.

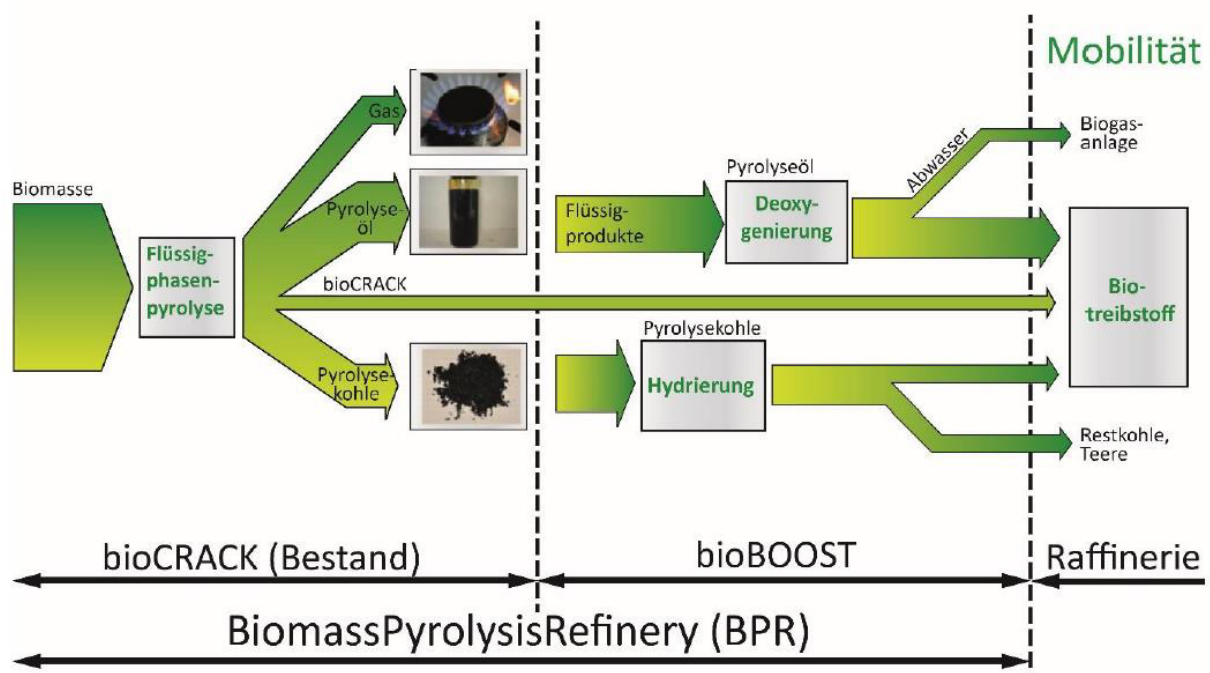


Abbildung 1) Schematische Darstellung des BPR-Prozesses [12]

bioCRACK

Der „bioCRACK“-Prozess wurde bereits in der Pilotanlage der Firma BDI in der OMV Raffinerie Schwechat realisiert. Als Ausgangsstoff wurde Biomasse aus Fichtenholzpellets verwendet, als Trägeröl für den Wärmeaustausch diente Vakuumbgasöl. Die dabei entstehenden Produktströme werden anhand der biogene Kohlenstoffbilanz in Abbildung 2 dargestellt [1].

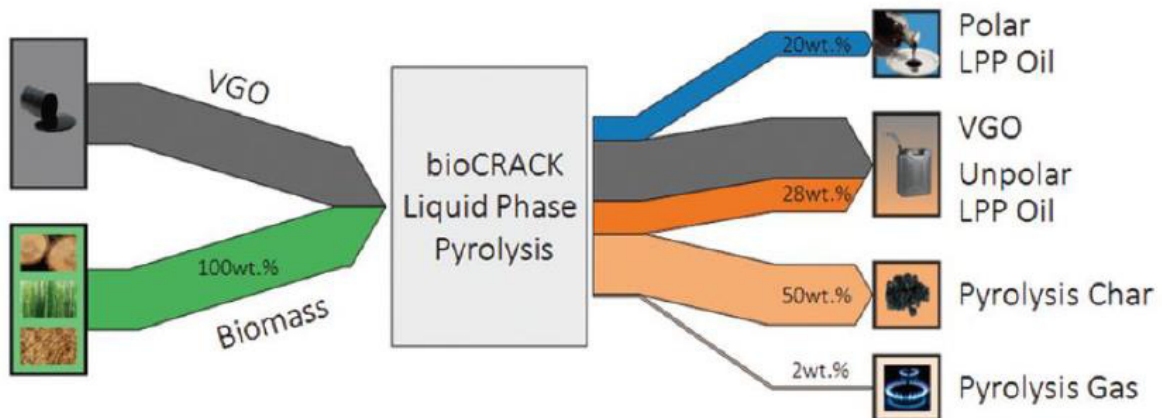


Abbildung 2) Biogene Kohlenstoffbilanz der Flüssigphasenpyrolyse [1]

Das daraus resultierende Ölgemisch aus Trägeröl (VGO) und gelöste Biomasse kann direkt in der Raffinerie zu Treibstoff weiterverarbeitet werden (Destillation). Das Pyrolysegas lässt sich thermisch verwerten [11].

bioBOOST

Aus verschiedenen Gründen lassen sich die Pyrolysekohle (Pyrolysis Char) und das polare Pyrolyseöl nicht ohne eine weitere Aufwertung in den Raffinerieprozess einleiten. Im „bioBOOST“-Prozess wird einerseits die Pyrolysekohle durch Hydrierung und andererseits Pyrolyseöl durch HDO zu Treibstoff weiterverarbeitet [11].

2.4. Hydrodeoxygenierung

Hydrodeoxygenierung ist eine Kombination aus Deoxygenieren und Hydrieren. Dabei wird der Sauerstoff aus Kohlenwasserstoffen durch die Bildung von Wasser entfernt und die frei werdenden Stellen in den Molekülverbänden durch Wasserstoffatome nachbesetzt [13].

Der HDO-Prozess erfolgt bei hohem Druck und hoher Temperatur mit Unterstützung eines Katalysators. Dabei laufen mehrere chemische Reaktionen ab. Die wichtigste dabei ist die namensgebende Hauptreaktion, die Hydrodeoxygenierung [13]. In Abbildung 3 sind alle relevanten Reaktionen dargestellt.

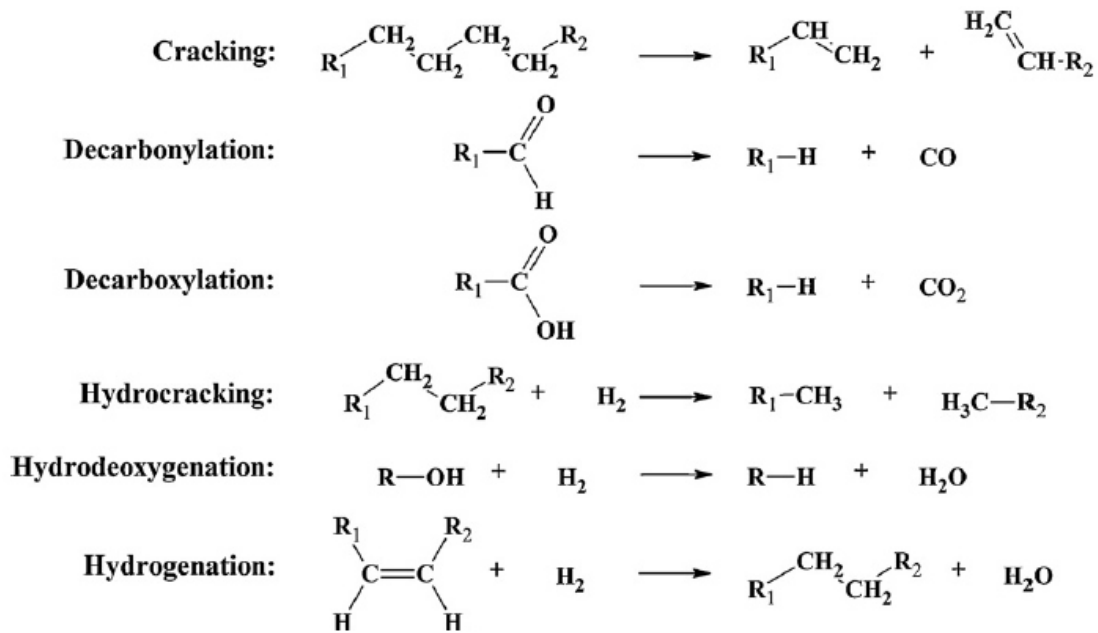


Abbildung 3) Chemischen Reaktionen beim HDO-Prozess [13]

Die in Abbildung 3 dargestellten Reaktionen des HDO-Prozesses lassen sich nach Mortensen [13] in einer Gesamtreaktion, normiert auf die Komponente Kohlenstoff, darstellen (Gleichung 2.1). „CH₂“ beschreibt dabei den unspezifizierten Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist exotherm mit einer freiwerdenden Energie von ca. 2,4 MJ/kg bei der Verwendung von Bio-Öl aus der Flash-Pyrolyse von Biomasse [13].

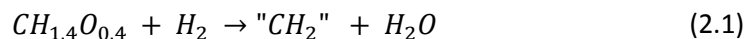


Abbildung 4 zeigt den Reaktionsmechanismus der HDO an der Katalysatoroberfläche anhand von einer HDO einer Karbonsäure zu einem Aldehyd.

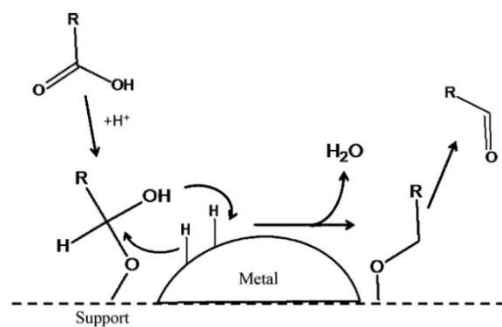


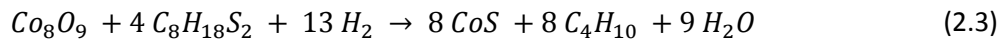
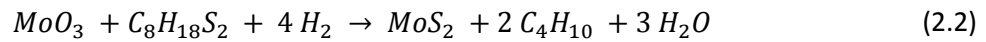
Abbildung 4) Reaktionsmechanismus der HDO

2.5. Katalysator und Sulfidierung

Cobalt-Molybdänoxid auf Aluminiumoxid als Trägermaterial (CoMo/Al₂O₃) ist ein gängiger Katalysator für industrielle Hydrotreating-Prozesse in Raffinerien und hat sich bereits als ein guter Katalysator für dieses Anwendungsgebiet erwiesen [14].

Durch Sulfidieren mit Wasserstoff und einer schwefelhaltigen Komponente kann der Katalysator in seine aktive Form überführt werden. Dieser Vorgang findet generell bei hohen Temperaturen (>300 °C) über einen längeren Zeitraum statt. Dabei reagieren die Metalloxide (MoO₃, Co₈O₉) zu Metallsulfiden (MoS₂, CoS), welche eine höhere katalytische Aktivität aufweisen [15].

Die Reaktionsgleichung des Sulfidisiervorgang mit den Reagenzien Wasserstoff und Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS, $C_8H_{18}S_2$) als Schwefelträger wird in den folgenden Gleichungen (2.2 und 2.3) dargestellt. Dabei bildet sich Wasser und Isobutan (C_4H_{10}).



Der Mechanismus des Sulfidierens

Die Sulfidisierung eines CoMo-Katalysators wird in Abbildung 5 bis Abbildung 7 gezeigt und wird nachfolgend für DTBDS adaptiert wiedergegeben. Durch die hohen Temperaturen wird das DTBDS gecrackt (Abbildung 5), wobei H_2S und Isobutan entsteht.

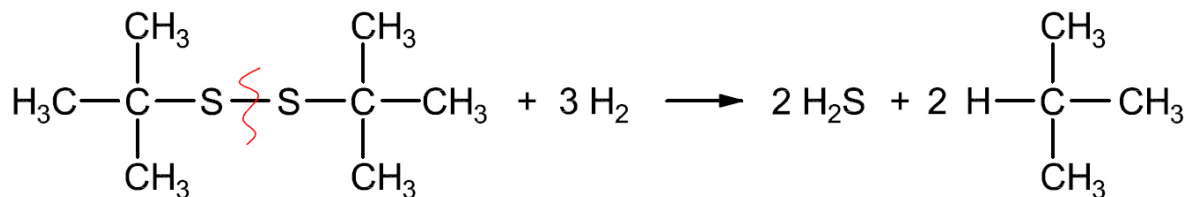


Abbildung 5) DTBDS-Cracken während des Sulfidisiervorganges

Abbildung 6 zeigt die Bildung von aktiven Stellen am Katalysator. Durch die Hydrierung spaltet sich ein Sauerstoffatom unter Bildung von Wasser ab. An den benachbarten Sauerstoffatomen adsorbiert Wasserstoff und es bilden sich OH-Gruppen. Eine Anionenlücke entsteht [16].

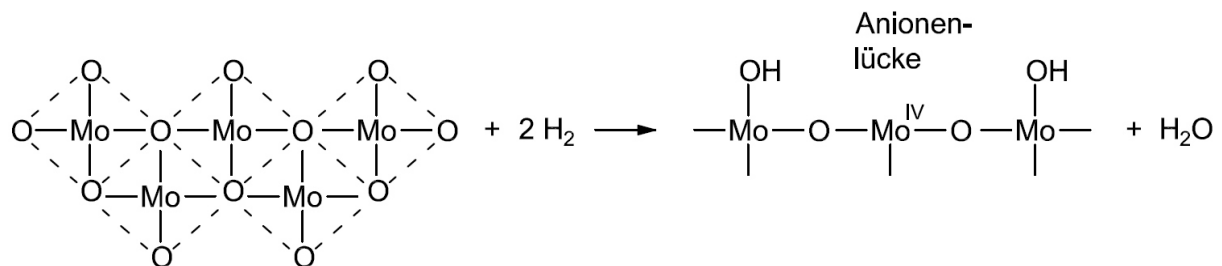


Abbildung 6) Bilden der aktiven Stellen durch Abspalten von Sauerstoff [16]

Der Schwefel bindet sich an das Molybdänatom und die restliche Kohlenstoffkette (Isobutan) wird zusammen mit dem Wasserstoffatom der benachbarten OH-Gruppe (oder SH-Gruppe bei bereits sulfidiertem Metall) abgetrennt (Abbildung 7).

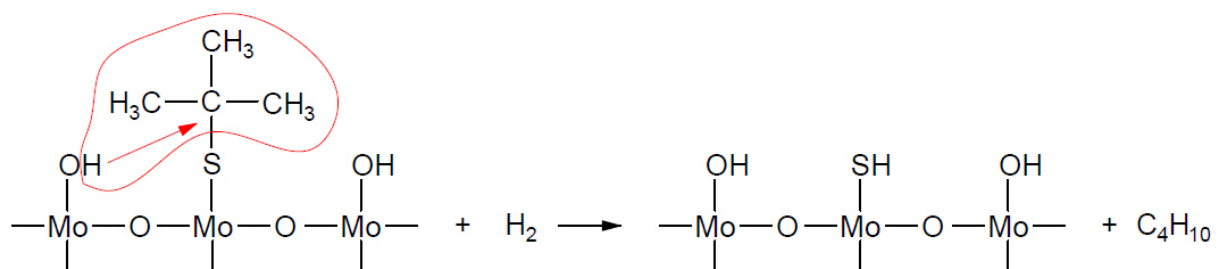


Abbildung 7) Bilden von SH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche

2. Grundlagen

Das Schwefelatom kann durch Hydrieren unter Bildung von Schwefelwasserstoff ebenso wieder abgetrennt werden. Dadurch bildet sich wieder eine aktive Anionenlücke in der Katalysatorstruktur (Abbildung 8). Der Schwefelwasserstoff kann erneut an der Katalysatoroberfläche reagieren und SH-Gruppen bilden.

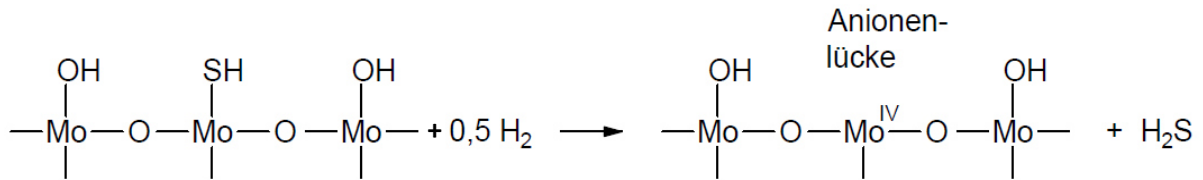


Abbildung 8) Bildung aktiver Stellen durch Abspalten von Schwefel

Um eine längere Reaktivität des Katalysators zu erhalten, wird das Pyrolyseöl mit 1000 ppm Schwefel versetzt (durch die Zugabe von DTBDS).

3. Niederdruck-Hydrodeoxygenierung

Das nicht direkt in der Raffinerie verwertbare Flüssigphasenpyrolyseöl (FPP-Öl), erhalten aus dem „bioCRACK“-Prozess (Kapitel 2.3), stellt mit ca. 19 bis 21 wt% einen beträchtlichen Produktanteil der FPP dar [1]. Durch das Hydrodeoxygenieren von FPP-Öl findet eine deutliche Produktaufwertung statt [17]. Der Prozess erfordert jedoch hohe Temperaturen und hohen Druck und ist nicht ideal für das thermisch instabile Pyrolyseöl. Olarte [3] hat gezeigt, dass es durch die hohe Temperatur zu einem Plugging in der Hochtemperatur-Zone des kontinuierlichen Reaktors kommt, was in weiterer Folge zu einer Prozessabschaltung nach einiger Zeit führt. Abbildung 9 zeigt die Ablagerungen aufgrund Polymerisation in der Hochtemperaturzone [3].

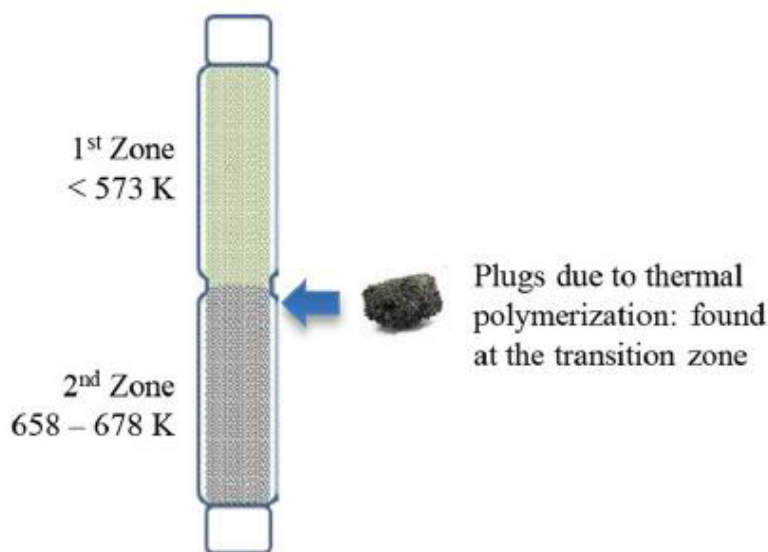


Abbildung 9) Plugging im Reaktor in der Hochtemperatur-Zone [3]

Abhilfe soll die HDO des FPP-Öls bei milden Betriebsbedingungen schaffen (Niedertemperatur-HDO). Dabei soll das Pyrolyseöl soweit aufgewertet werden, dass es wieder problemlos in den Raffineriekreislauf eingeleitet werden kann (Co-Processing). Die Auslastung der Raffinerieanlagen kann durch die Nutzung von freien Kapazitäten erhöht werden. Der Betrieb soll dabei stabiler und langlebiger ablaufen als bei der Hochtemperatur-HDO. Zur Kostenreduktion soll der Betriebsdruck von 120 bar auf 80 bar reduziert werden (Niederdruck-HDO).

Das direkte Co-Processing war aufgrund von Plugging nicht möglich. Hammerschlag [18] hat gezeigt, dass sich das Gemisch aus FPP-Öl und Heavy Gas Oil (HGO) hydrodeoxygenieren lässt und dabei gute Produkteigenschaften erzielt wurden. Die Bildung von Koks, was wiederum zu einem Plugging mit zunehmender Betriebsdauer führt, war dabei aber viel höher als bei einer HDO von reinem Pyrolyseöl [18].

3.1. Stand der Forschung

Die Hydrodeoxygenierung unter milden Bedingungen von Ölen aus Biomasse wurde bereits in Zuge einiger Forschungsarbeiten erfolgreich praktiziert.

Milde HDO von Guajakol

Zhou [19] hat beispielsweise eine milde HDO von Guajakol, einer Komponente des Lignins, unter Verwendung verschiedener NiCo Katalysatoren mit γ -Al₂O₃ sowie ZSM-5 als Trägermaterial durchgeführt. Der 8 stündige Prozess erfolgte in einem Autoclaven, ausgestattet mit einem Magnetrührer, bei Temperaturen unter 300 °C und Drücken kleiner 80 bar ($T > 300$ °C, $p > 80$ bar, $t = 8$ h). Der Einfluss von Wasser, Methanol und Ethanol als Lösungsmittel auf die HDO von Guajakol wurde in weiterer Folge untersucht [19].

Ein Umsatz von ca. 96% von Guajakol zu Cyclohexanol als Hauptprodukt konnte dabei erzielt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass sich NiCo/ γ -Al₂O₃ Katalysatoren für die milde HDO von Guajakol in wässriger Lösung gut eignen [19].

Milde HDO von Bio-Öl aus Schlickgras

Eine HDO von Bio-Öl, hergestellt aus Schlickgras (prairie cordgrass, PCG), wurde in der Arbeit von Cheng [20] behandelt. Das PCG-Öl weist eine sehr ähnliche elementare Zusammensetzung wie das Flüssigphasenpyrolyseöl (FPP-Öl) aus der „bioCRACK“-Anlage auf (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3) Elementare Zusammensetzung von FPP-Öl und PCG-Öl im Vergleich

Substanz	C	H	N	O	Wassergehalt
FPP-Öl	20,79 [wt%]	9,36 [wt%]	0,37 [wt%]	69,48 [wt%]	58,94 [wt%]
PCG-Öl [20]	20,01 [wt%]	10,31 [wt%]	0,87 [wt%]	68,81 [wt%]	48,91 [wt%]

Die HDO wurde in einem Autoclaven bei 500 psig ($\approx 34,5$ bar) und 350 °C über einen Zeitraum von 5 Stunden durchgeführt. Dabei kamen Katalysatoren auf Ni-Basis mit aktiviertem Kohlenstoff zum Einsatz (Ni/AC, NiFe/AC, NiMo/AC und NiCu/AC) [20].

Die Ergebnisse zeigten, dass alle Katalysatoren zu einer signifikanten Verbesserung der Produkteigenschaften hinsichtlich Wassergehalts, pH, Sauerstoffgehalt, Heizwert und chemische Zusammensetzung führten. Die HDO mit Ni/AC – Katalysator produzierte den höchsten Anteil an leichten Kohlenwasserstoffe. Durch die Zugabe von Fe, Cu und Mo zu den Katalysator erhöhte sich der Anteil an Alkylphenolen, wobei der NiMo/AC – Katalysator den höchsten Alkylphenol-Anteil verursachte [20].

Milde HDO von vorbehandeltem Bio-Öl als Zwischenschritt

Tanneru und Steele [21] stellten Treibstoff aus Pyrolyseöl in einem mehrstufigen Verfahren her. Dabei wurde das Rohöl durch Oxidation vorbehandelt. Danach erfolgte eine milde HDO und im nächsten Schritt eine HDO bei intensiveren Bedingungen [21].

1. Die Oxidation als Vorbehandlung erfolgte in einem Batchreaktor durch Zugabe eines Gemisches von Ozon und H_2O_2 als Oxidationsmittel. Die Eigenschaften des Rohöls veränderten sich dabei durch die Umwandlung von Aldehyden und Ketone zu Carbonsäuren. Die Säurezahl stieg dabei von 90,3 mg KOH/g zu 155,7 [21].
2. Die milde HDO des vorbehandelten Pyrolyseöls als Zwischenschritt erfolgte in einem Batchreaktor mit Rührer bei 800 psig ($\approx 55,2$ bar) und $340^\circ C$ über eine Dauer von 90 min. Als Katalysator wurde ein Gemisch von Ni auf SiO_2/Al_2O_3 und Kaliumcarbonat verwendet [21].
3. Die organische Produktphase der milden HDO wird im nächsten Schritt mit einer erneuten HDO weiter aufgewertet. Die HDO wird bei 1400 psig ($\approx 96,5$ bar) und $425^\circ C$ über 150 min im gleichen Batchreaktor durchgeführt. Als Katalysator kommt diesmal eine Mischung aus Ni auf SiO_2/Al_2O_3 und Kupfer(II)-oxid zum Einsatz [21].

Die Eigenschaften des Rohöls und die organischen Produkte der einzelnen Prozesse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4) Eigenschaften des Pyrolyseöls der einzelnen Prozessschritte [21]

Eigenschaften	1			2	3
	Bioöl unbehandelt	Oxidiertes Produkt	Oxidiertes Produkt - hydrodeoxygeniert		Kohlenwasser- stoffgemisch
HHV [MJ/kg]	16,0	15,4	34,5		45,1
Sauerstoffanteil [wt%]	53,9	56,7	15,1		0,1
Säurezahl [mg KOH/g]	90,3	155,7	48,6		0,05
pH	3,1	2,8	4,2		9,3
Wassergehalt [vol%]	30,4	33,7	2,7		0,1
Dichte [g/mL]	1,2	1,1	1,0		0,9
Kin. Geschw. [$40^\circ C$, cSt]	12,0	6,63	28,2		1,7

Die Ergebnisse zeigten, dass das mehrstufige Verfahren im Vergleich zu einer einfachen HDO von Bio-Rohöl einen deutlich geringeren Verbrauch an Wasserstoff für die HDO aufweist. Des Weiteren konnte ein um 30% höherer Umsatz erzielt werden. Die Koksbildung konnte um 90% reduziert werden [21].

Vorbehandlung von Pyrolyseöl durch milde HDO

Um die Betriebsdauer in einem kontinuierlichen Reaktor zur Herstellung von Treibstoffen aus Pyrolyseöl zu erhöhen, entwickelte Olarte [3] einen 2-stufigen Prozess der HDO. Dabei soll in einem ersten Schritt das Rohöl mit Hilfe einer milden HDO vorbehandelt werden und im darauffolgenden Schritt bei intensiveren Bedingungen hydrodeoxygeniert werden. Das Konzept ist in Abbildung 10 dargestellt [3].

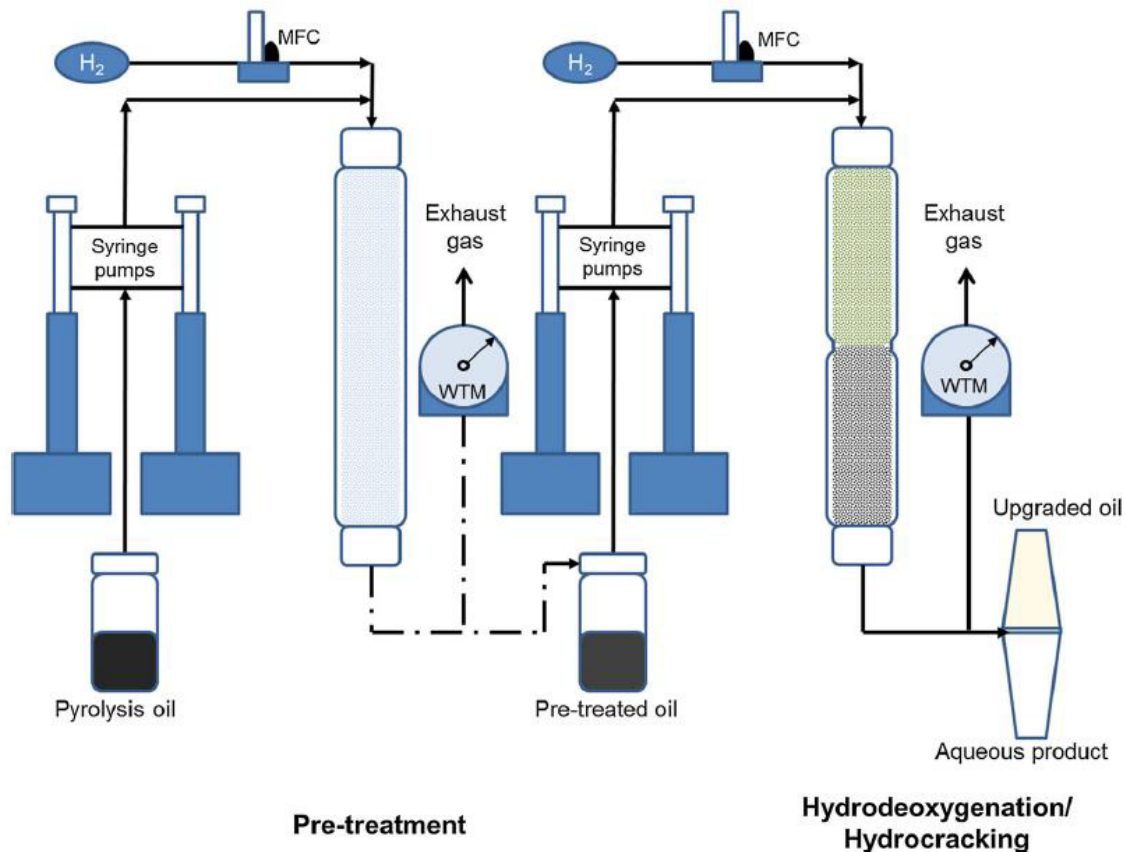


Abbildung 10) Fließschema einer 2-stufigen HDO [3]

1. Die Vorbehandlung des Pyrolyseöls, hergestellt aus Kieferholz, erfolgte in einem Rohrreaktor bei 84 bar und 80 °C bzw. 140 °C mit einer LHSV (siehe Kapitel 5.3, Gleichung 5.1) von 0,5 h⁻¹ (bezogen auf das Katalysatorvolumen). Als Katalysator wurde Ru mit Kohlenstoff als Trägermaterial (Ru/C) verwendet [3].
2. Die organische Phase des vorbehandelten Pyrolyseöl wurde abgetrennt und im nächsten Schritt in einem 2-Zonenreaktor unter hohem Druck weiter verarbeitet. Die HDO erfolgte in der oberen Zone bei Temperaturen von 140 bis 200 °C unter Verwendung eines Ru/C – Katalysator. In der unteren Zone wurde ein Oxid unterstützter Mo Katalysator bei 385 bis 415 °C verwendet [3].

Die Ergebnisse zeigten, dass sich die elementare Zusammensetzung des Pyrolyseöls durch die Vorbehandlung bei milder HDO kaum änderte. Reduktionsreaktionen von Zucker und Carbonylen

ließen auf eine bessere Stabilität des Pyrolyseöls hinweisen. Die Betriebsdauer der Hochdruck-HDO ließ sich durch die Vorbehandlung von 48 h (bei nicht vorbehandelten Pyrolyseöl) auf 141 h verbessern. Das Hauptproblem dabei war jedoch die Katalysatordeaktivierung der milden HDO. Dadurch wurden die Produkte des Pyrolyseöls nicht optimal stabilisiert, was durch die ansteigende Dichte über die Zeit erkennbar war [3].

3.2. Rohrmaterialien und Dimensionierung der Rohrleitungen

Die Auswahl des richtigen Rohrmaterials und Auslegung der Rohrleitungen ist wichtig um einen sicheren Betrieb von Industrieanlagen zu gewährleisten. Schon kleine Mängel können zu einer Prozessabschaltung führen und dadurch enorme Kosten durch Lieferausfälle verursachen. Verglichen werden 80 und 120 bar in Bezug auf die erforderliche Mindestrohrwandstärke.

Werkstoffe in der petrochemischen Industrie

Aufgrund der speziellen Anforderungen kommen in der petrochemischen Industrie grundsätzlich nahtlos geschweißte Stahlrohre zum Einsatz [22]. Einige gebräuchliche Werkstoffe sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5) Werkstoffe in der petrochemischen Industrie [22], [23]

Werkstoff-Nr.	Kurzname	Anwendung
1.0308 ⁽¹⁾	E235 (St 35)	einfache Rohrleitungen ohne besondere Beanspruchung
1.0345 ⁽¹⁾	P235GH (St 35.8)	für nicht korrodierende Gase und Dämpfe bis 450°C und 160 bar
1.4006 ⁽¹⁾	X10Cr13 / X12Cr13	verschiedene Prozessleitungen mit schwach oxidierenden Medien, verdünnte Laugen
1.4301 ⁽²⁾	X5CrNi18-9	verschiedene Prozessleitungen mit oxidierenden Medien
1.5415 ⁽¹⁾	16Mo3	für nicht korrodierende Gase und Dämpfe bis 500°C
1.7335 ⁽¹⁾	13CrMo4-5	höhere Beanspruchung durch Druck, Temp. und Wasserstoff
1.7362 ⁽¹⁾	X11CrMo5-1	höhere Beanspruchung durch Druck, Temp. und Wasserstoff
1.7380 ⁽¹⁾	10CrMo9-10	höhere Beanspruchung durch Druck, Temp. und Wasserstoff

⁽¹⁾ nicht austenitischer Stahl

⁽²⁾ austenitischer Stahl, Brucheinschnürung A > 35% [24]

Grundlagen - Berechnung Mindestrohrwandstärke

Für die Dimensionierung der Rohre wird die erforderliche Mindestwandstärke s_{erf} in mm bestimmt.

Diese berechnet sich für ein Durchmesser Verhältnis von $d_a/d_i \leq 1,7$ nach Gleichung (3.1), [25]:

$$s_{erf} = \frac{d_i * p}{\sigma_{zul} * v_N - p} \quad (3.1)$$

d_i	Innendurchmesser in mm
σ_{zul}	Zulässige Spannung in [N/mm ²]
v_N	Schweißnahtwertigkeit [-]
p	Innendruck in [N/mm ²]

3. Niederdruck-Hydrodeoxygenierung

Für nicht austenitische Stähle ergibt sich die zulässige Spannung nach Gleichung (3.2). Dabei werden mehrere Festigkeitskennwerte zur Berechnung für σ_{zul} herangezogen. Die minimale Spannung wird für die weitere Berechnung von s_{erf} ausgewählt [25].

$$\sigma_{zul} = \min \left\{ \frac{R_{eH,v}}{1,5} \text{ oder } \frac{R_{p0.2,v}}{1,5}; \frac{R_m}{2,4} \right\} \quad (3.2)$$

Für die Berechnung von σ_{zul} bei austenitischen Stählen ist die im Zugversuch gemessene Brucheinschnürung A maßgebend und wird nach Gleichung (3.3), (3.4) bzw. (3.2) berechnet [25].

$$A > 35 \% \quad \sigma_{zul} = \frac{R_{p0.1,v}}{1,5} \quad \text{oder} \quad \sigma_{zul} = \min \left\{ \frac{R_{p0.1,v}}{1,2}; \frac{R_{m,v}}{3} \right\} \quad (3.3)$$

$$30\% \leq A \leq 35\% \quad \sigma_{zul} = \min \left\{ \frac{R_{p0.1,v}}{1,5}; \frac{R_m}{2,4} \right\} \quad (3.4)$$

A < 30% Anwendung von Gleichung (3.2)

$R_{eH,v}$ Streckgrenze in [N/mm²]

$R_{p0.2,v}, R_{p0.1,v}$ Dehngrenze in [N/mm²]

$R_m, R_{m,v}$ Zugfestigkeit in [N/mm²]

Die Schweißnahtwertigkeit v_N ergibt sich je nach Umfang und Art der Prüfung (Tabelle 6) [25].

Tabelle 6) Schweißnahtwertigkeit nach Prüfverfahren [25]

Umfang und Art der Prüfung	v_N
vollständige Prüfung, Nachweis durch zerstörende oder zerstörungsfreie Verfahren, Gesamtheit der Nähte hat keine signifikanten Fehler	1
Stichprobe, zerstörungsfrei	0,85
lediglich Stichprobe	0,7

Vergleich Rohrwandstärke - milde HDO mit Hochdruck-HDO

Bei der milden Niederdruck-HDO sind Temperatur und Druck wesentlich niedriger (~ 300 °C, 80 bar) im Vergleich zur Hochdruck-HDO (~ 400 °C, 120 bar). Der Anspruch an die Rohrwandstärke ist daher verändert. Die für die Berechnung notwendigen Festigkeitskennwerte (in N/mm²) sind in Tabelle 7 bis Tabelle 9 für eine maximalen Rohrwandstärke von 60 mm ($s \leq 60$ mm) dargestellt.

Tabelle 7) Festigkeitskennwerte 1.0308 bei Raumtemperatur

Werkstoff-Nr.	Kurzname	R_{eH} [N/mm ²]	R_m [N/mm ²]	Quelle
1.0308	E235 (St 35)	235	340	[26]

Tabelle 8) Festigkeitskennwerte 1.4301 - austenitischer Stahl

Werkstoff-Nr.	Kurzname	$R_{p0.1,250}$	$R_{p0.1,300}$	$R_{p0.1,350}$	$R_{p0.1,400}$	$R_{m,v}$	Quelle
1.4301	X5CrNi18-9	145	135	129	125	-	[24]

Tabelle 9) Festigkeitskennwerte nicht austenitische Stähle

Werkstoff-Nr.	Kurzname	$R_{p0.2,250}$	$R_{p0.2,300}$	$R_{p0.2,350}$	$R_{p0.2,400}$	R_m	Quelle
1.0345	P235GH (St 35.8)	150	132	120	112	360	[24]
1.4006	X10Cr13 / X12Cr13	385	365	335	305	480	[27]
1.5415	16Mo3	205	173	159	156	450	[24]
1.7335	13CrMo4-5	236	192	182	174	440	[24]
1.7362	X11CrMo5+1	147	145	142	137	430	[28]
1.7380	10CrMo9-10	224	219	212	207	480	[24]

Die Ergebnisse der Berechnung der erforderlichen Mindestrohrwandstärke in Abhängigkeit des Innendurchmessers bei $v_N = 1$ werden in Abbildung 11 (bzw. Abbildung 54 bis Abbildung 60 im Anhang) veranschaulicht.

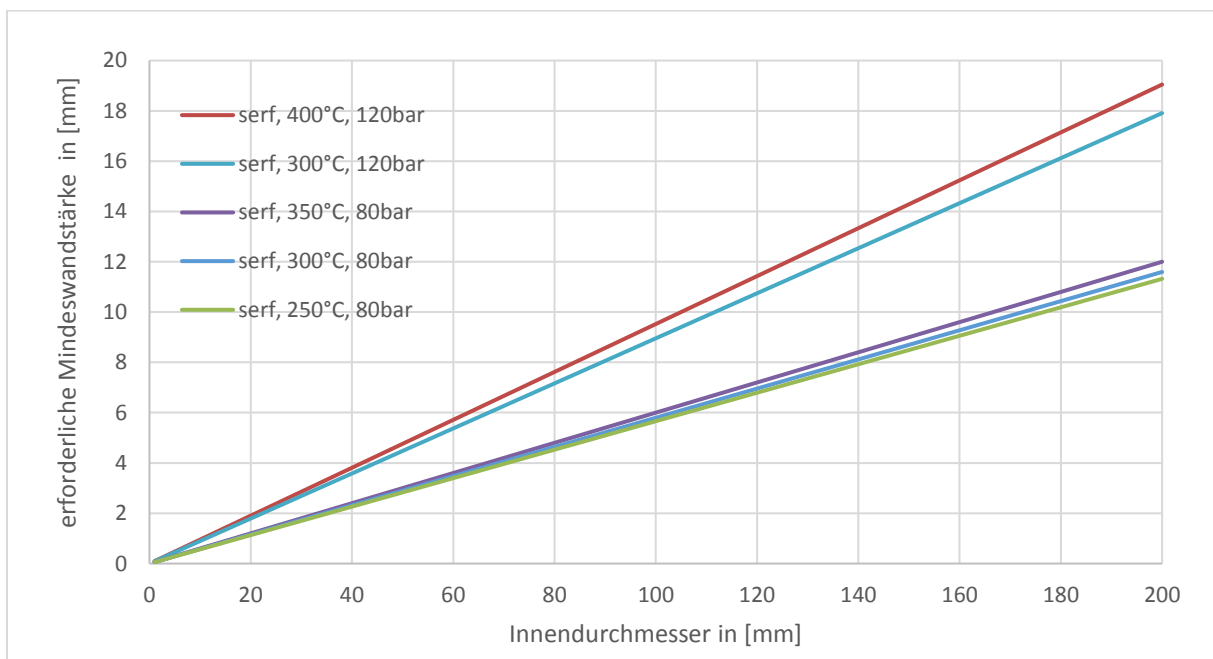


Abbildung 11) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7380

Wie in Abbildung 11 anhand des Stahls 1.7380 ersichtlich ist, hat der Druck einen viel größeren Einfluss auf die erforderliche Mindestwandstärke als die Temperatur. Vor allem bei größeren Rohrdimensionen kann durch einen niedrigeren Betriebsdruck viel Material eingespart werden.

Bei den Stählen 1.0308 und 1.4006 hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Rohrwandstärke. Der größte Temperatureinfluss ist bei den Stählen 1.0345, 1.5415 und 1.7335 erkennbar. Bei allen Stählen überwiegt der Druckeinfluss gegenüber den Temperatureinfluss auf die erforderliche Mindestrohrwandstärke deutlich.

3.3. Phasendiagramme – Wasser und Essigsäure

Bei dem Niederdruck-Betrieb der Versuchsanlage kann es sein, dass sich der Aggregatzustand einiger Medien aufgrund der niedrigeren Betriebsparameter ändert. Wasser ist die häufigste Komponente im Flüssigphasenpyrolyseöl. Um evtl. Hinweise auf die Deaktivierung des Katalysators zu erhalten, wurde das Phasendiagramm mit Hilfe der Wagner-Gleichung (3.5, [29]) konstruiert. Des Weiteren wurde das Phasendiagramm von Essigsäure, mit einem Anteil im Pyrolyseöl von ca. 8 wt% (aus Säurezahlmessung, Kapitel 4.2) erstellt.

$$\ln \frac{p_s}{p_c} = \frac{T_c}{T} \left[A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) + B \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1,5} + C \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2,5} + D \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^5 \right] \quad (3.5)$$

p_s	Sättigungsdampfdruck in [bar]
p_c	kritischer Dampfdruck in [bar]
T	Temperatur in [K]
T_c	kritische Temperatur [K]
A, B, C, D	Wagner Parameter

Abbildung 12 zeigt das Phasendiagramm von Wasser im Bereich von 0 bis 120 bar bzw. 0 bis 400 °C.

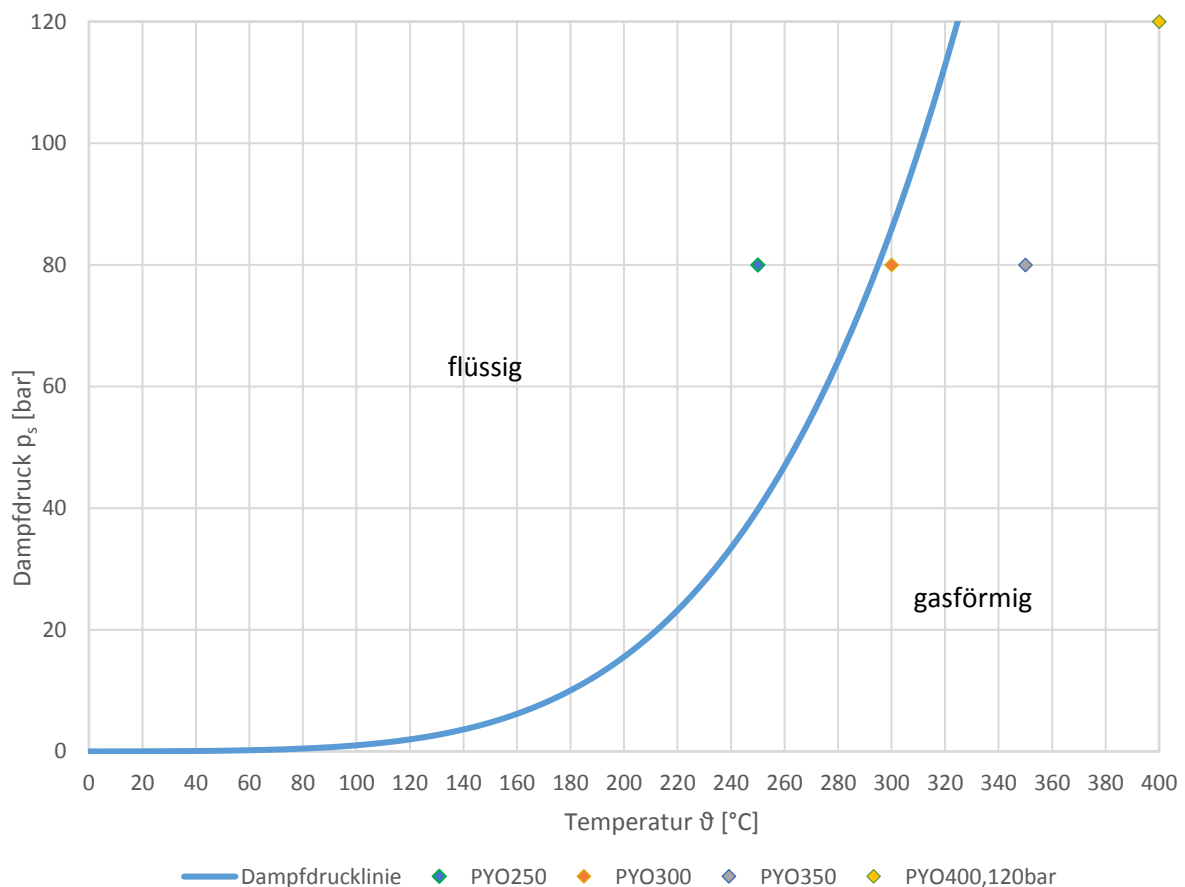


Abbildung 12) Phasendiagramm - Wasser

Das Phasendiagramm des Reinstoffes Essigsäure ist in Abbildung 13 dargestellt.

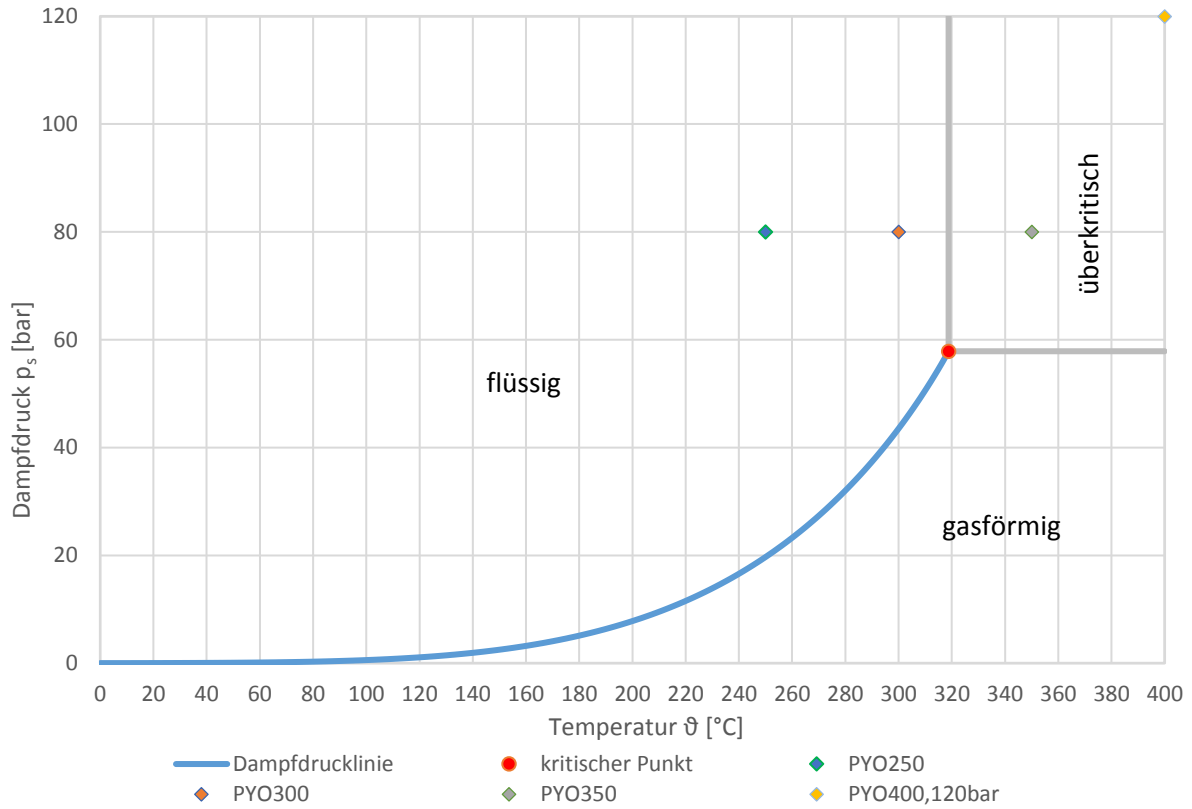


Abbildung 13) Phasendiagramm - Essigsäure

Das binäre Phasendiagramm von Essigsäure und Wasser wurde mit der Software „Aspen Plus V8.4“ mit der Methode NRTL-HOC bei 80 bar konstruiert (Abbildung 14). Es weicht vom idealen Rechenmodell (Abbildung 61, im Anhang) nur geringfügig ab.

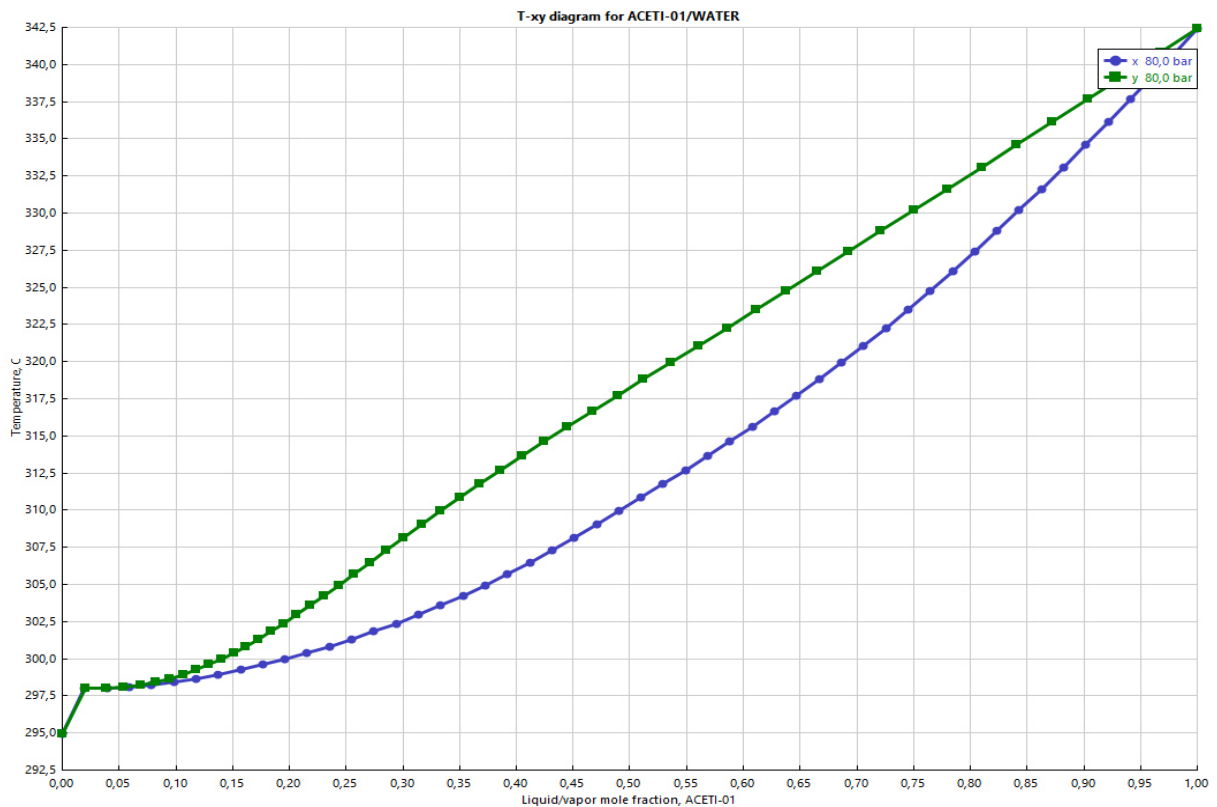


Abbildung 14) Gleichgewichtsberechnung Essigsäure/Wasser mit NRTL-HOC bei 80 bar

Aus den Berechnungen der Phasendiagramme von Wasser und Essigsäure ist ersichtlich, dass bei den Betriebsbedingungen von PYO_{250} (80 bar, 250 °C) beide Komponenten in flüssiger Form vorliegen. Die Phasengrenze von Wasser liegt bei ~ 295 °C (bei einem Druck von 80 bar) und somit noch weit entfernt von den Betriebsparametern.

Bei den Betriebsbedingungen von PYO_{300} (80 bar, 300 °C) liegt Wasser bereits im gasförmigen Bereich, Essigsäure befindet sich im flüssigen Zustand. Aufgrund des Temperaturprofils im Rohrreaktor (Abbildung 26, Kapitel 6.1) kann man davon ausgehen, dass Wasser sowohl im gasförmigen, als auch im flüssigen Zustand vorliegt.

Bei PYO_{350} (80 bar, 350°C) und $\text{PYO}_{\text{Standard}}$ (120 bar, 400 °C) liegt Wasser gasförmig vor, Essigsäure liegt im überkritischen Bereich.

Da das Pyrolyseöl ein komplexes Gemisch aus vielen Komponenten ist, darf man nicht von einer hundertprozentigen Richtigkeit der Phasenzustände ausgehen, da sich aufgrund von Matrixeffekten die Phasengrenzen verschieben können. Dennoch ist es eine rechnerische Näherung um die Vorgänge im Reaktor zu beschreiben.

4. Analytik

Für die Bewertung der entstehenden Produkte und der Abgasströme aus der HDO kommen mehrere Analyseverfahren zum Einsatz. Die Analysen finden zum Teil intern am ICVT statt und extern beim Projektpartner BDI. Ein Überblick der Analyseverfahren ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10) Analyseverfahren zur Bewertung der entstehenden Produkte aus der HDO

Kapitel	Analyse	analysierte Komponenten	Methode	Gerät	Standort
4.1	Dichte	organische Phase, wässrige Phase	Biegeschwinger	Anton Parr SVM 3000	ICVT
4.2	Säurezahl	organische Phase, wässrige Phase	pH-Titration	ABU93 Triburette	ICVT
4.3	Wassergehalt	organische Phase	Karl Fischer	TitroLine 7500 KF	ICVT
4.4	molekulare Zusammensetzung	organische Phase	GC-MS	Schimadzu GC 2010	ICVT
4.5	molekulare Zusammensetzung	Abgasstrom	Micro-GC	Agilent 3000 A	ICVT
4.6	elementare Zusammensetzung	Pyrolyseöl, organische Phase, wässrige Phase	Verbrennungsanalysator	Vario Macro CHN	BDI
4.7	Wassergehalt	Pyrolyseöl, wässrige Phase	GC-TCD	Agilent GC 7890 A	BDI

4.1. Dichtemessung

Die Bestimmung der Dichte von organischer und wässriger Produktphase wird mit dem Dichtemessgerät SVM 3000 von Anton Parr durchgeführt [30]. Dabei wird der Messschwinger (U-Rohr) mit Probe befüllt und mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Über die entstehende Kreisfrequenz kann dann die Dichte berechnet werden und wird in g/cm^3 ausgegeben. Durch den Vergleich der Resonanzschwingung mit einem Referenzschwinger werden Temperatureinflüsse und alterungsbedingte Einflüsse kompensiert [31].

4.2. Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) ist ein Maß für den Gehalt an freien Säuren in Fetten und Ölen. Die SZ definiert sich aus der Menge an Kaliumhydroxid (KOH) in mg, welche zur Neutralisierung von freien Säuren, enthalten in 1 g Fett bzw. Öl, erforderlich ist [32].

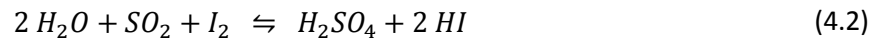
Durch pH-Titration unter Verwendung von 0,1 molaren KOH wird die Säurezahl mit der Einheit $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$ in der organischen und wässrigen Produktphase nach Gleichung (4.1) bestimmt. Die Titration wird mit dem Titrierapparat ABU93 Triburette von Radiometer Analytical durchgeführt.

$$SZ = \frac{V_{KOH} * c_{KOH} * M_{KOH} * 1000}{m_{Probe}} \quad (4.1)$$

V_{KOH}	Verbrauch KOH in [mL]
c_{KOH}	Konzentration KOH in [mL]
M_{KOH}	Molare Masse KOH in [g/mol]
m_{Probe}	Probenmenge in [g]

4.3. Wassergehalt nach Karl Fischer

Die Bestimmung des Wassergehaltes der organischen Produktphase erfolgt durch Titration nach Karl Fischer. In diesem Verfahren enthält die verwendete Maßlösung das Oxidationsmittel Iod (I_2) und das Reduktionsmittel Schwefeldioxid (SO_2). Erst in der Gegenwart von Wasser können beide miteinander, nach Gleichung (4.2), reagieren [33].



Ist das Wasser verbraucht, tritt I_2 neben I^- auf, und der Äquivalenzpunkt kann aufgrund der Anwesenheit eines reversiblen Redoxpaares nach der Dead-Stop-Methode indiziert werden.

4.4. Molekulare Zusammensetzung mit GC-MS

Gaschromatographie mit Massenspektrometer - Kopplung (GC-MS) ist eine analytische Methode, mit der komplexe chemische Gemische aufgetrennt, identifiziert und quantifiziert werden können. Der schematische Aufbau eines GC-MS ist in Abbildung 15 dargestellt [34].

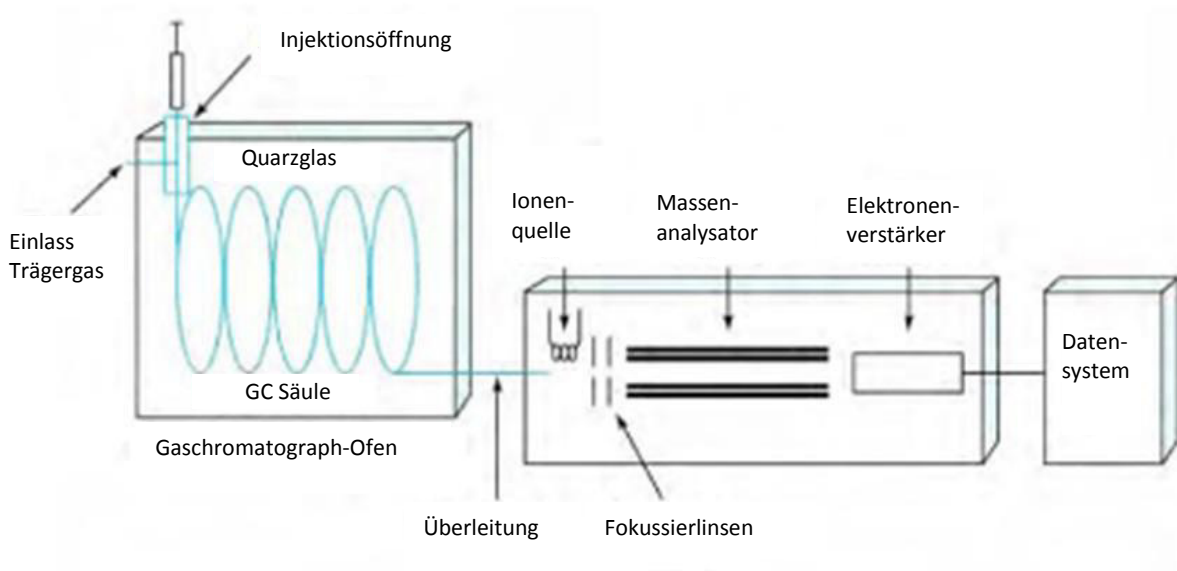


Abbildung 15) Aufbau einer Gaschromatographie mit Massenspektrometer - Kopplung (GC-MS) [19]

Im ersten Schritt werden die Komponenten im GC aufgetrennt. Dabei wird die GC-Säule (stationäre Phase) von einem Inertgas (mobile Phase) durchströmt. Im Inertgasstrom wird die Probe injiziert. Aufgrund der charakteristischen Wechselwirkungen mit der Säulenbeschichtung und dem Trägergas der einzelnen Komponenten werden diese dann getrennt.

Im nächsten Schritt werden die Komponenten ionisiert und die entstehenden Fragmente werden entsprechend ihrem Masse-Ladungsverhältnis detektiert und in Form eines Massenspektrums aufgezeichnet. In Tabelle 11 sind die verwendeten Geräte für die GC-MS-Analysen aufgeführt.

Tabelle 11) Equipment für die GC-MS-Analysen

Equipment	Hersteller	Type
Gaschromatograph	Shimadzu	GC 2010
Massenspektrometer	Shimadzu	Quadrupol
Massendetektor	Shimadzu	GCMS QP 2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC-5000
Säule	Agilent	VF-1701 MS 60 m; Ø 0.25 mm; Wandstärke 0.25µm
Trägergas (Inertgas)	Air Liquide	Helium

4.5. Molekulare Zusammensetzung des Abgasstromes mit Micro-GC

Während des Experimentes werden Gasproben des Abgasstromes in regelmäßigen Zeitabständen in einem Gassammelrohr aufgefangen und mit dem Micro-GC „Agilent 3000A“ analysiert.

Zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung werden die Gasmoleküle durch zwei Trennsäulen aufgetrennt und anschließend mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor identifiziert. Dabei werden kleinere Moleküle mit einer unpolaren Säule („Molsiebsäule“) aufgrund der Molekülgröße und größere Moleküle mit einer polaren Säule („Plot + U“ - Säule) aufgrund unterschiedlicher Polarität getrennt. Die zur Bestimmung kalibrierten Komponenten des Abgasstromes sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12) Kalibrierte Komponenten der Micro-GC-Analyse

Säulen	Polarität	kalibrierte Komponenten
Molsiebsäule	unpolare Säule	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄
Plot + U - Säule	polare Säule	CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀

4.6. Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung der flüssigen Produkte und des Pyrolyseöles wird mit dem Elementaranalysator „Vario Macro CHN“ bestimmt. Dabei wird der Massenanteil an Kohlenstoff (w_C), Wasserstoff (w_H) und Stickstoff (w_N) bestimmt. Der Sauerstoffanteil (w_O) ergibt sich aus dem nicht zuordenbaren Restanteil (Gleichung 4.3). Das schematische Prinzip des Analysegerätes ist in Abbildung 16 [35] dargestellt.

$$w_O = 1 - w_C - w_H - w_N \quad (4.3)$$

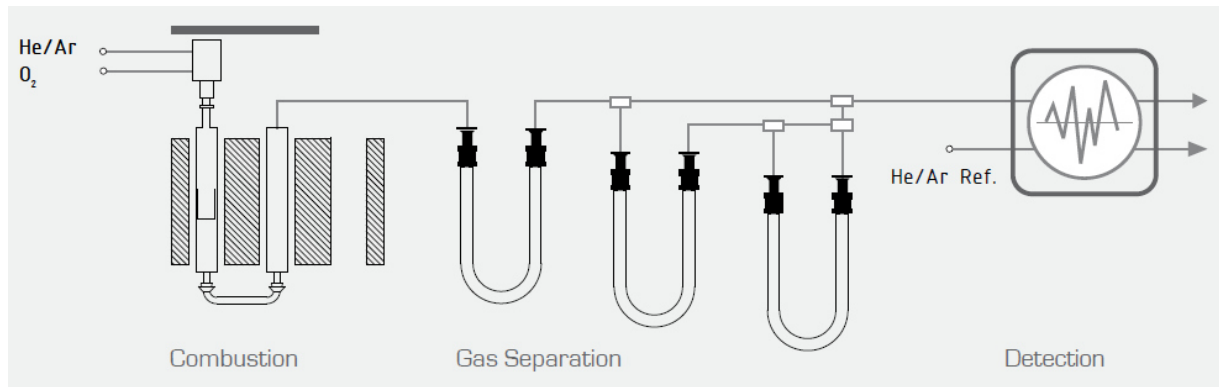


Abbildung 16) Schematischer Aufbau des Elementaranalysators "Vario Macro CHN" [35]

Für die Elementaranalyse werden die Proben in Zinnkapseln eingewogen und im Probengeber positioniert. Durch das spülen mit Inertgas (He) wird atmosphärisches N₂ entfernt. Anschließend erfolgt eine katalytische Verbrennung der Probe-Zinnkapsel bei Temperaturen bis zu 930°C und es bleiben N₂, CO₂ und H₂O im Trärgasstrom zurück.

Das Gasgemisch wird in ihren Einzelkomponenten getrennt durch Purge-&-Trap-Chromatographie und anschließend mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Die Daten werden in Peaks ausgegeben. Aus der Peakfläche ergibt sich dann die Elementarzusammensetzung.

4.7. Wassergehalt mit GC-TCD

Für die Bestimmung des Wassergehaltes in der wässrigen Produktphase wird ein Gaschromatograph gekoppelt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (gas chromatography - thermal conductivity detector, GC-TCD) verwendet.

Hierbei wird die Probe in einem Trärgasstrom injiziert und in der Trennsäule chromatographisch in die Einzelkomponenten aufgetrennt. Der gekoppelte Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst die Komponenten und wandelt diese in ein messbares Signal um. In Tabelle 13 sind die verwendeten Geräte der GC-TCD Analyse aufgelistet.

Tabelle 13) Equipment der GC-TCD Analyse

Equipment	Hersteller	Type
Gaschromatograph	Agilent	GC 7890 A
Autosampler	Agilent	7683 Series
Säule	Agilent	HP Innowax 30m x 0,530mm x 1µm
Detektor	Agilent	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)

5. Experimenteller Teil

In den nachfolgenden Punkten werden der Aufbau der Versuchsanlage, sowie die Vorbereitung und die Durchführung der Versuche beschrieben.

5.1. Aufbau der Versuchsanlage

Um die Experimente im Labormaßstab durchführen zu können, wurde die Versuchsanlage zur Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl infolge zweier Diplomarbeiten [36], [37] aufgebaut. Im Laufe des Betriebes wurde die Anlage bis zum jetzigen Stand ständig erweitert. Die schematische Darstellung wird in Abbildung 17 gezeigt.

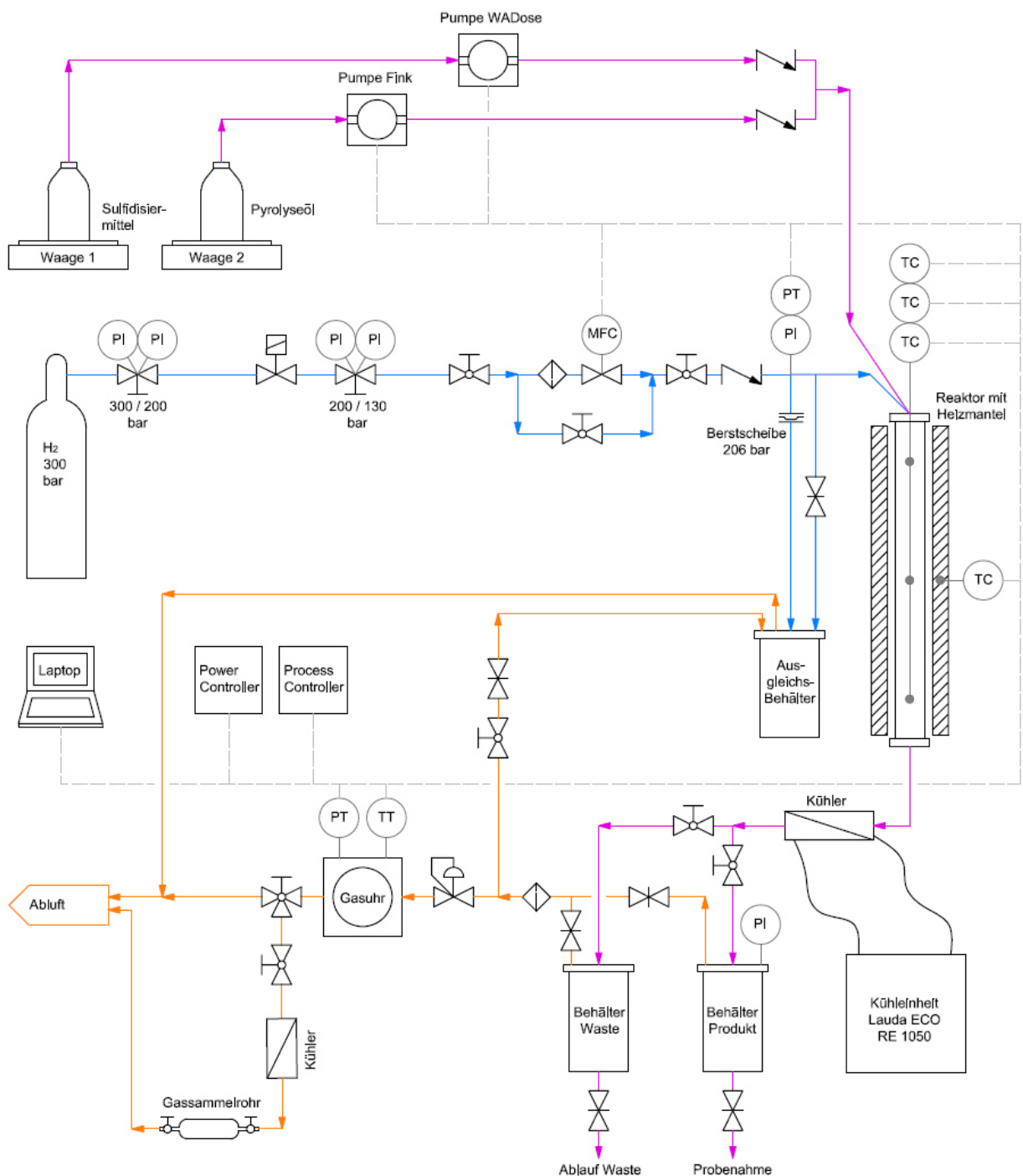


Abbildung 17) Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Hydrodeoxygenierung

Der Rohrreaktor

Das Herzstück der Versuchsanlage bildet der Rohrreaktor mit einem Gesamtvolumen von 40 ml bzw. 21 ml davon beheiztes Reaktionsvolumen. Der Reaktor ist für einen maximalen Druck von 220 bar und einer maximalen Temperatur von 550 °C ausgelegt [37].

Die Beheizung erfolgt über den Heizmantel mit einer maximalen Leistung von 1,2 kW [37]. Durch eine Temperatursonde mit drei Messstellen werden die Temperaturen im Inneren des Rohrreaktors aufgezeichnet. Eine weitere Messstelle befindet sich an der Reaktoraußenwand im Heizmantel.

Zulaufleitungen zum Reaktor

Für den jeweiligen Prozessschritt wird der Reaktor entweder mit Sulfidierungsmittel über die Pumpe WADose oder mit Pyrolyseöl über die Pumpe Fink versorgt. Dabei wird das jeweilige Fluid saugseitig aus einer Schottflasche entnommen und die Fördermenge durch eine Waage bestimmt. Druckseitig befinden sich zwei Rückschlagventile, um ein Rückfließen der Fluide aus dem Reaktor zu verhindern.

Die Wasserstoffzufuhr erfolgt lokal durch zwei Gasflaschen mit einem Druck von 300 bar in einem Sicherheitsschrank. Dabei wird der Druck über zwei Druckreduzierventile stufenweise bis 130 bar reduziert. In weiterer Folge wird die Gaszufuhr über den Mass Flow Controller (MFC) während des Betriebes geregelt, um einen kontinuierlichen Gasfluss zu gewährleisten. Der Bypass dient dabei zum manuellen Purgen beim Anfahren des Versuchs, bzw. für den Drucktest vor dem Versuchsstart.

Um die Anlage gegen zu hohen Überdruck abzusichern, ist in der Wasserstoffleitung vor dem Reaktor eine Berstscheibe eingebaut, welche bei einem Druck von 206 bar anspricht. Sollte die Berstscheibe brechen, kann sich das Gas in dem Druckausgleichsbehälter entspannen und über die Gebäudeabsaugung abströmen.

Ablaufleitungen vom Reaktor

Nach dem Reaktor wird das austretende Fluid gekühlt (Kühleinheit Lauda ECO RE 1050) und strömt entweder in den Produktbehälter im stationären Betrieb oder in den Waste-Behälter während des instationären Betriebes. Das flüssige Produkt (oder der Waste) sammelt sich am Behälterboden und das Abgas strömt über die Abgasleitung am Behälterdeckel ab. Die Probenahme erfolgt direkt am Produktbehälter über ein Nadelventil.

Das Druckregelventil (Swagelok) im Abgasstrom sorgt für einen konstanten Druck im System (120 bar im normalen Betrieb bzw. 80 bar im Niederdruckbetrieb). Volumen, Druck und Temperatur des Abgasstromes werden durch den Trommelgaszähler (Gasuhr) aufgezeichnet, bevor das Abgas über die Gebäudeabsaugung abströmt. Über den Bypass vor der Gebäudeabsaugung werden Proben des Abgasstromes im Gassammelrohr aufgefangen.

Vor dem Druckregelventil kann der Überdruck in der Abgasleitung durch eine Verbindungsleitung zum Ausgleichsbehälter manuell via Kugelhahn und Nadelventil abgelassen werden. Das dient vor allem zum Überführen der Anlage in einen drucklosen Zustand nach Versuchsende.

Regelung und Steuerung der Anlage

Auf einem Laptop, werden alle wichtigen Daten und Verläufe der Versuche aufgezeichnet und überwacht. Die Temperaturregelung des Heizmantels und die Durchflussregelung des MFC erfolgen durch den 4871 Process Controller. Gesichert wird das Heizsystem durch den 4875 Power Controller [36].

Angesteuert wird die Regelung mit der Software SpecView von der Firma Parr Instrument auf einem Laptop. Die Steuerung der Pumpen erfolgt ebenfalls mit dieser Software. Druck und Temperatur der Gasuhr werden auf einem zweiten Laptop mit der Software LabView aufgezeichnet.

Equipment- und Instrumentenliste

In Tabelle 14 sind alle relevanten Daten der wichtigsten Komponenten angegeben.

Tabelle 14) Equipment und Instrumentenliste der wichtigsten Komponenten

Bezeichnung	Hersteller	Type	Sonstige Daten
Pumpe WADose	Flusys	WADose-10-SS-U-TU	Kolbendosierpumpe, max. 400 bar
Pumpe Fink	Fink Chem + Tec	C09-10-400	Kolbendosierpumpe, max. 400 bar
Reaktor	Parr Instrument	-	380 x 9,4 mm; T316
Heizmantel	Vecstar	VST 1000 12	Leistung 1,2 kW
Kühler	Lauda	RE 1050 S	Leistung 2 kW
Behälter Produkt	Parr Instrument	2778HC4 915665	Volumen 0,6 Liter
Behälter Waste	Parr Instrument	452HC53 915974	Volumen 1,9 Liter
Ausgleichsbehälter	-	-	Volumen 3,1 Liter
Gasuhr	Ritter	TG3/7	Trommelgaszähler
Berstscheibe	Fike	P ST FS	206 bar, 22 °C
Thermoelement	Parr Instrument	TC 4	Fe-CuNi (J)
Druckregelventil	Swagelok	KPB1P0A415P60000	Handrad
MFC	Parr Instrument	F-231M-AAD-22-V	digitaler Massendurchflussregler
Process Controller	Parr Instrument	4871	230 V; 15 A
Power Controller	Parr Instrument	4875	115/230 V; 5 A

5.2. Vorbereitung der Versuche

Für die Durchführung der Experimente müssen zunächst einige Vorbereitungen getroffen werden, welche in den folgenden Punkten genau erläutert werden.

5.2.1. Mahlen des Katalysators

Der CoMo/Al₂O₃ Katalysator besteht in seiner ursprünglichen Form aus zylindrischen Partikeln mit einer Korngröße von 2 – 5 mm. Um die spezifische Oberfläche und somit auch die Porendiffusion zu erhöhen, wird der Katalysator gemahlen und durch Sieben in 3 Fraktionen unterteilt. Die gewünschte Partikelgröße des Katalysators in der Reaktionszone soll zwischen 200 – 600 µm liegen.

Für den Mahlvorgang kommt eine Zentrifugalmühle mit einer Trapezlochung von 1 mm bei einer Drehzahl von 6000 U/min zum Einsatz. Das anschließende Klassieren des Mahlgutes erfolgt in einem Retsch-Siebturm. In Abbildung 18 sind die verschiedenen Fraktionen des Katalysators dargestellt.

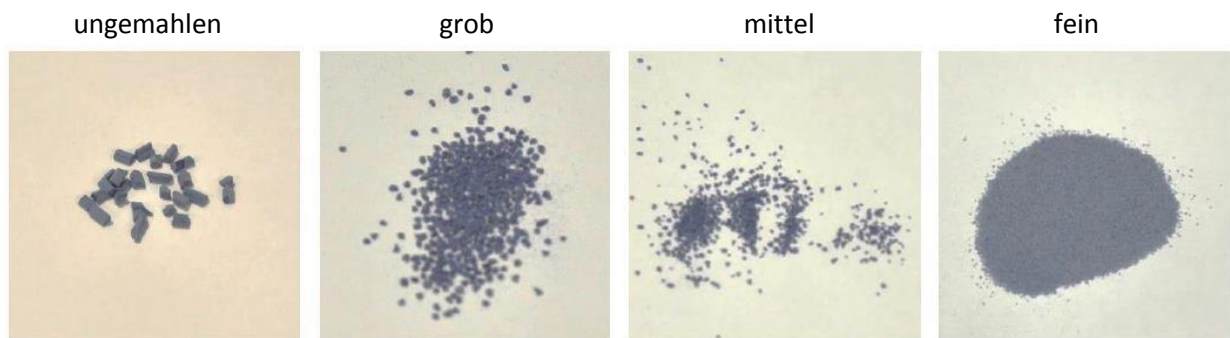


Abbildung 18) Fraktionen des CoMo/Al₂O₃ Katalysators nach Mahlen und Klassieren [37]

In Tabelle 15 sind die Korngrößen und die prozentuelle Massenanteile der jeweiligen Partikelfraktionen nach dem Mahlen und Klassieren des Katalysators aufgeführt.

Tabelle 15) Korngrößen und prozentuelle Massenanteile nach Mahlen und Klassieren des CoMo/Al₂O₃ Katalysators

Fraktion	Korngröße	Anteil
ungemahlen	2 - 5 mm	-
grob	> 600 µm	3,6 wt%
mittel	200 - 600 µm	63,1 wt%
fein	< 200 µm	33,3 wt%

5.2.2. Reaktor befüllen

Der Rohrreaktor wird bei eingebauter Thermosonde von unten nach oben mit Katalysator und Inertmaterial befüllt. Dazu wird das T-Stück an der Oberseite mit Glaswolle verschlossen und der Reaktor kopfüber in einem Stativ eingespannt. Nach Entfernen des Reduzierstückes und Metallsiebes an der Unterseite werden die verschiedenen Fraktionen unter Verwendung eines Trichters eingefüllt. Durch leichtes Klopfen während des Befüllens werden Hohlräume im Reaktor vermieden und das

Katalysatorbett zusätzlich verdichtet. Nachdem der Reaktor vollständig befüllt ist, werden das Metallsieb und das Reduzierstück wieder aufgesetzt und die Unterseite verschlossen. Durch das Bestimmen des Leergewichtes des Reaktors vor dem Befüllen bzw. des gefüllten Reaktors nach dem Füllvorgang kann über die Differenz die Gesamtmenge an Füllmaterial bestimmt werden. Abbildung 19 zeigt die Schichtung des befüllten Reaktors.

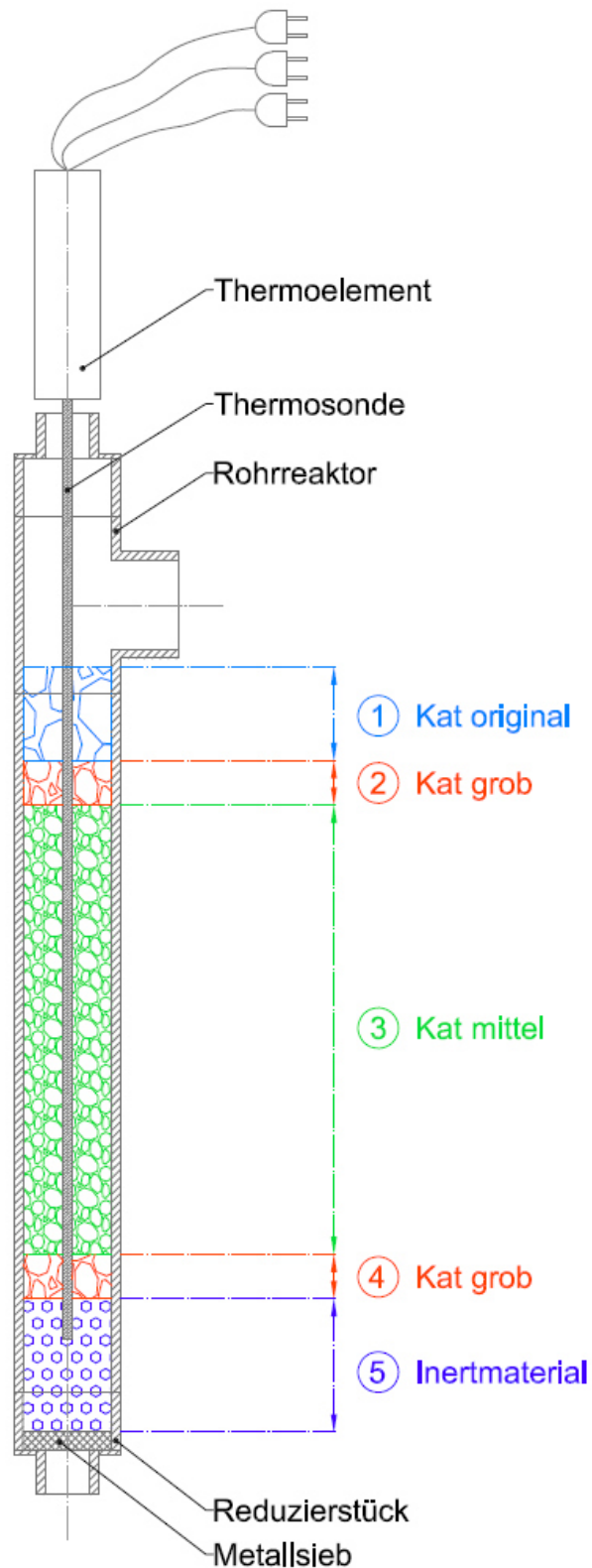


Abbildung 19) Schichtung der Reaktorfüllung mit Katalysator und Inertmaterial

In Tabelle 16 (zu Abbildung 19) sind die einzelnen Schichten der Reaktorfüllung mit den dazugehörigen Mengen dargestellt.

Tabelle 16) Schichtung der Reaktorfüllung mit Katalysator und Inertmaterial zu Abbildung 19

Nr.	Schichtung	Material	Korngröße	Menge in [g]
1	Katalysator ungemahlen	CoMo / Al ₂ O ₃	2 - 5 mm	4,5
2	Katalysator grob	CoMo / Al ₂ O ₃	> 600 µm	1,5
3	Katalysator mittel	CoMo / Al ₂ O ₃	200 - 600 µm	14
4	Katalysator grob	CoMo / Al ₂ O ₃	< 200 µm	0,5
5	Inertmaterial	Al ₂ O ₃	2 - 5 mm	5

Durch die ersten beiden Schichten an ungemahlenem Katalysator (1) und groben Katalysator (2) wird während des Betriebes der Feed verteilt. Die mittlere Schicht (3) erstreckt sich über die gesamte beheizte Reaktorzone und ist mit 200 – 600 µm großen Katalysatorpartikeln befüllt. Dort finden hauptsächlich die chemischen Reaktionen statt. An der unteren Randzone (4) befindet sich wieder grober Katalysator. Das Inertmaterial in der untersten Zone (5) hält das Katalysatorbett in Position. Da dort der Reaktor nicht mehr beheizt wird, sollte sich dort kein Katalysator befinden, da es sonst zu einem Verstopfen des Reaktors (Plugging) kommen kann.

5.2.3. Feedströme

Die beiden Vorlagebehälter versorgen den Feedstrom mit Sulfidierungsmittel bzw. Pyrolyseöl und müssen vor Experimentbeginn vorbereitet werden.

Sulfidierungsmittel

Für die Sulfidierung wird ein Gemisch aus Heavy Gas Oil (HGO) mit Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) im Verhältnis von 65 wt% zu 35 wt% verwendet. Alternativ kann auch Decan anstatt HGO verwendet werden. Die Sulfidierung ist ein notwendiger Schritt, um den Katalysator zu aktivieren (siehe Kapitel 2.5).

Pyrolyseöl

Das eingesetzte Pyrolyseöl stammt aus der OMV Raffinerie Schwechat und wurde in der „bioCRACK“-Pilotanlage der Firma BDI – BioEnergy International GmbH hergestellt. Es handelt sich dabei um ein Flüssigphasenpyrolyseöl, gewonnen aus Fichtenholzpellets [1]. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Wassergehaltsbestimmung sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17) Elementare Zusammensetzung und Wassergehalt des Pyrolyseöles

Substanz	C	H	N	O	Wassergehalt
Pyrolyseöl	20,79 [wt%]	9,36 [wt%]	0,37 [wt%]	69,48 [wt%]	58,94 [wt%]

Durch die Zugabe von DTBDS wird das Pyrolyseöl mit 1000 ppm Schwefel versetzt. Dadurch soll gewährleistet werden, dass sich die Sulfidschicht am Katalysator nicht zu schnell abbaut, um die Deaktivierung des Katalysators mit der Zeit möglichst gering zu halten.

Purgen

Bevor der Reaktor eingebaut werden kann, muss sichergestellt sein, dass die Feedleitungen bis zum Reaktoreintritt befüllt werden. Dabei wird zuerst mit Pyrolyseöl gepurgt und erst danach mit Sulfidierungsmittel, da dieses im Betrieb zuerst benötigt wird. Dieser Vorgang ist notwendig, damit keine unerwünschte Luft bzw. Aceton von der Reaktorreinigung in das System befördert wird.

Wasserstoff

Vor dem Betrieb muss eine ausreichende Menge an Wasserstoff bzw. ein ausreichender Druck der Gasflaschen sichergestellt sein. Der eingesetzte Wasserstoff stammt aus 300 bar Flaschen der Firma Air Liquide mit einem Reinheitsgrad von 99,999 %.

5.2.4. Dichtheitsprobe

Aus Sicherheitsgründen muss die Versuchsanlage unmittelbar vor Experimentbeginn auf ihre Dichtheit überprüft werden. Zuvor wird das System über die Wasserstoffzuleitung zwei Mal mit Stickstoff inertisiert, um die restliche Luft aus der Anlage zu entfernen. Danach wird durch die Zufuhr von Wasserstoff die Anlage langsam auf Betriebsdruck gebracht (120 bar bzw. 80 bar bei der Niederdruck-HDO). Nachdem sich das System mit der Umgebung in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, soll sich das Druckprofil langsam einer waagrechten nähern und der Druck konstant bleiben. Dieser Zustand tritt erfahrungsgemäß nach 30 bis 45 Minuten ein. Ist das nicht der Fall, müssen etwaige undichte Stellen lokalisiert und behoben werden und der Drucktest beginnt vom Neuen. Abbildung 20 zeigt den Druckverlauf der Dichtheitsprobe.

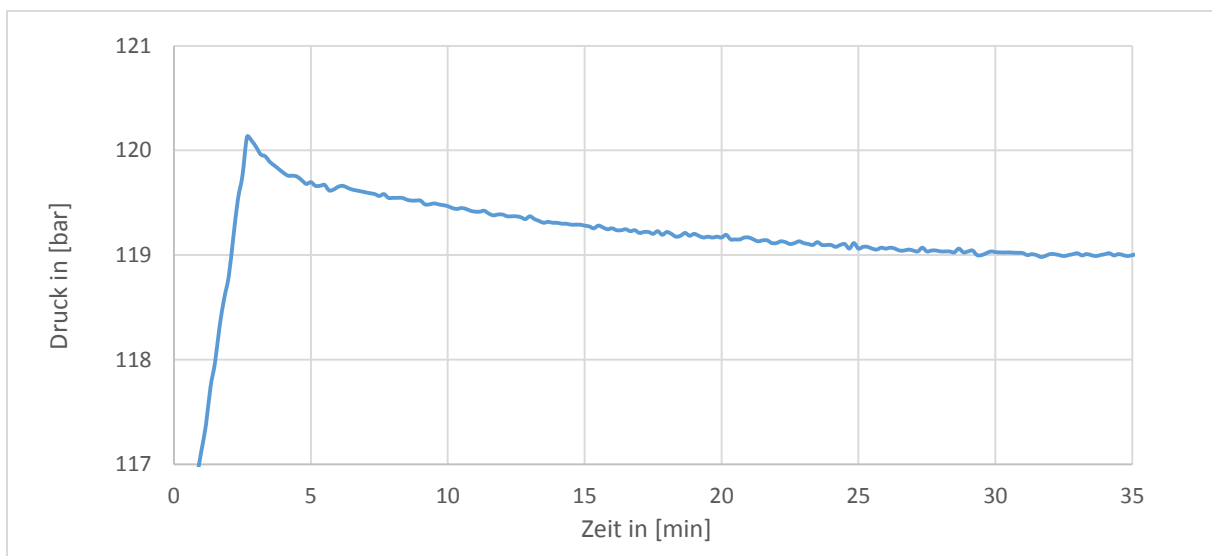


Abbildung 20) Druckverlauf der Dichtheitsprobe

5.3. Versuchsablauf

Der Ablauf der Experimente lässt sich in mehrere Abschnitte unterteilen. Anhand des Temperaturprofils im Reaktor können diese sehr gut visualisiert werden. Abbildung 21 zeigt die einzelnen Abschnitte bei einer Betriebstemperatur von 300 °C (Experiment PYO₃₀₀).

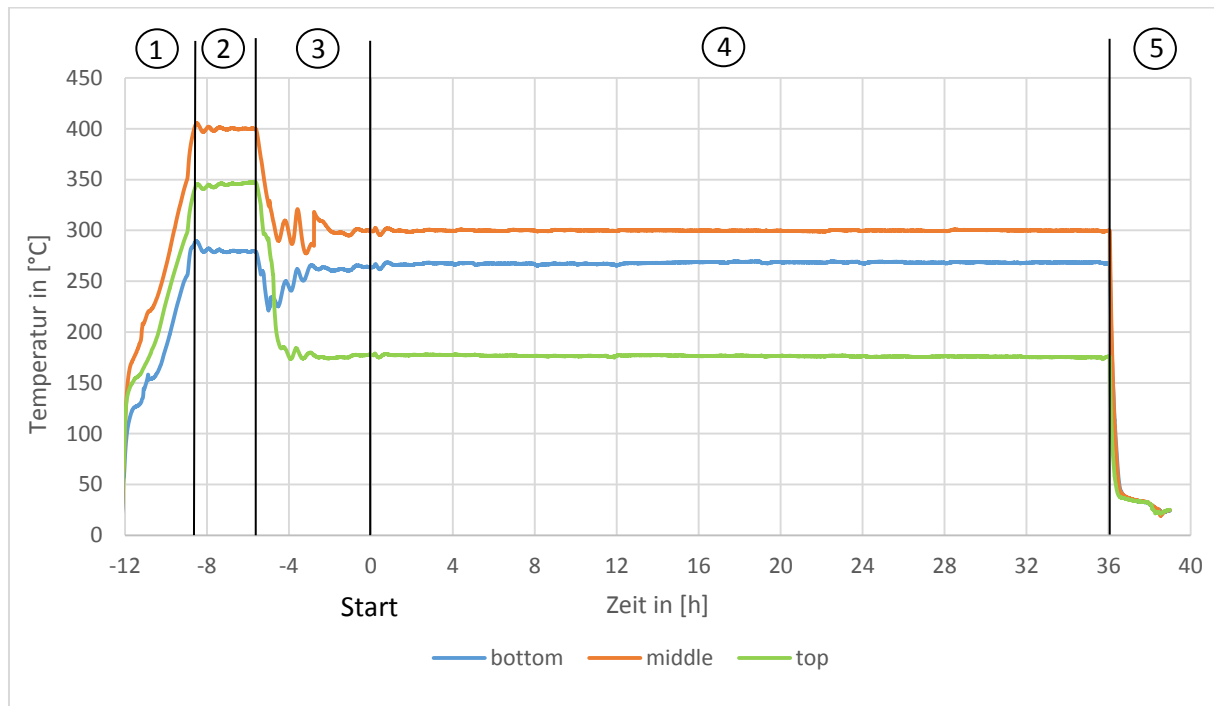


Abbildung 21) Versuchsabschnitte anhand des Temperaturprofils im Reaktor (Beispiel PYO₃₀₀)

In Tabelle 18 (zu Abbildung 21) sind die Bezeichnungen der einzelnen Abschnitte angeführt.

Tabelle 18) Bezeichnung der einzelnen Versuchsabschnitte zu Abbildung 21

Abschnitte	Bezeichnung	Zufluss	Betrieb / Behälter
1	Aufheizphase	H ₂ , Sulfidierungsmittel	instationär / Waste
2	Sulfidieren	H ₂ , Sulfidierungsmittel	instationär / Waste
3	Vorlaufzeit	H ₂ , Pyrolyseöl	instationär / Waste
4	Hydrodeoxygenierung	H ₂ , Pyrolyseöl	stationär / Produkt
5	Versuchsende	H ₂ , Aceton	instationär / Waste

Die Inbetriebnahme des Reaktors bis zum stationären Betrieb (Abschnitt 1 bis 3) erfolgt in Anlehnung an Schwaiger [38].

Aufheizphase (1)

In der Aufheizphase wird der Reaktor zunächst auf 150°C aufgeheizt. Folglich startet die Temperaturrampe, bei der der Reaktor von 150 °C auf 350 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden kontinuierlich aufgeheizt wird. Durch die langsame Temperaturerhöhung findet gleichzeitig eine Trocknung des Katalysatorbettes statt. Danach wird der Reaktor auf 400 °C weiter aufgeheizt.

Während der gesamten Aufheizphase werden bereits 0,5 NI/min Wasserstoff und 6 g/h Sulfidierungsmittel dem System zugeführt. Über die Ablaufleitung wird während des instationären Betriebes der Ausgangsstrom des Reaktors in den Waste-Behälter geleitet.

Sulfidieren (2)

Der eigentliche Sulfidisiervorgang beginnt nach der Aufheizphase. Sobald die gewünschte Temperatur von 400°C erreicht ist, wird diese über einen Zeitraum von 3 Stunden konstant gehalten. Zufluss von Wasserstoff und Sulfidierungsmittel werden dabei nicht verändert. Nach Schwaiger betrug die Sulfidierungsdauer 5 Stunden [38]. Ausserleitner hat jedoch gezeigt, dass sich bei einer Sulfidierung von nur 3 Stunden die Produkteigenschaften nicht signifikant ändern [39]. Die chemischen Abläufe des Sulfidierens werden in Kapitel 2.5 näher erläutert.

Vorlaufzeit (3)

Nach Beendigung des Sulfidisiervorganges wird der Reaktor auf die gewünschte Betriebstemperatur geregelt. Sobald diese erreicht ist, wird der Zufluss von Sulfidierungsmittel gestoppt und Pyrolyseöl in den Reaktor gepumpt. Der Wasserstofffluss wird dabei nie unterbrochen. Je nach Raumgeschwindigkeit (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) variiert die Menge an Pyrolyseöl bzw. an Wasserstoff, welche dem Reaktor zugeführt wird. Nach Erreichen der Betriebstemperatur und Einstellen der Zuflussströme wird dieser Zustand 5 Stunden gehalten bevor in den stationären Betrieb übergegangen werden kann.

Die LHSV mit der Einheit h^{-1} bildet den Kehrwert der Verweilzeit und beschreibt den Volumenstrom des Pyrolyseöles im Verhältnis zum Reaktorvolumen (Gleichung 5.1).

$$LHSV = \frac{1}{\tau} = \frac{\dot{V}_{PYO}}{V_{Reaktor}} \quad (5.1)$$

τ	Verweilzeit in [h]
\dot{V}_{PYO}	Volumenstrom des Pyrolyseöls in [mL/h]
$V_{Reaktor}$	Leervolumen des Rohrreaktors in [mL]

Schlackl hat gezeigt, dass der Betrieb der Anlage mit einer LHSV von 1 h^{-1} am günstigsten ist [40]. Das entspricht einem Pyrolyseölauffluss von 20 g/h und einem Wasserstofffluss von 1 L/min.

Hydrodeoxygenieren (4)

Bei Beginn des stationären Betriebes wird der Ablaufstrom des Reaktors nun in den Produktbehälter geleitet und die Proben werden dort gesammelt. Jedes Experiment dauert 36 Stunden im stationären Betrieb und ist in 3 Zeitabschnitten gegliedert. Die Probennahme erfolgt alle 12 Stunden nach Ende jedes Zeitabschnittes (d.h. nach 12, 24 und 36 Stunden). Um einen größeren Druckabfall zu verhindern, wird die Produktprobe in einem Zeitraum von 45 Minuten langsam über das Nadelventil entnommen. Über den Bypass im Abgasstrom werden alle 4 Stunden Gasproben im Gassammelrohr

aufgefangen und mit einem Micro-GC analysiert. Da es sich um leicht flüchtige Komponenten handelt, erfolgt die Analyse der Gasprobe direkt nach der Entnahme. Über den Gaszähler wird der Abgasstrom stündlich abgelesen und aufgezeichnet. Der Pyrolyseölzufluss wird mithilfe der Waage am Vorlagebehälter überwacht und ebenfalls stündlich notiert.

Versuchsende (5)

Nach Ende der stationären Phase wird der Zufluss an Pyrolyseöl gestoppt und der Ablaufstrom des Reaktors wieder in den Waste-Behälter geleitet. Die Heizung wird deaktiviert und der Heizmantel geöffnet um ein rasches Abkühlen des Reaktors zu gewährleisten.

Sobald die Temperatur auf 100 °C gesunken ist, wird das System 30 Minuten lang mit Aceton gespült, um die Reste an Pyrolyseöl bzw. Produkten vom System zu entfernen. Durch das Spülen mit Aceton lockert sich gleichzeitig das Katalysatorbett etwas, was das spätere Entfernen des Katalysators aus dem Reaktor erleichtert.

Nachdem das System ausreichend gespült wurde und sich der Reaktor auf 40 °C abgekühlt hat, wird die Anlage zwei Mal mit Stickstoff inertisiert, um eventuelle gefährliche Gase aus dem System zu entfernen und das Austreten von Wasserstoff zu verhindern. Erst danach kann der Reaktor sicher aus der Anlage ausgebaut werden.

5.4. Versuchsnachbereitung

Die drei gezogenen Produktproben während des stationären Betriebes unterteilen sich jeweils in eine wässrige Phase und eine organische Phase. Diese werden mit einem Scheidetrichter getrennt und analysiert. Abbildung 22 zeigt die Produktphasen nach ihrer Trennung (Experiment PYO₂₅₀).

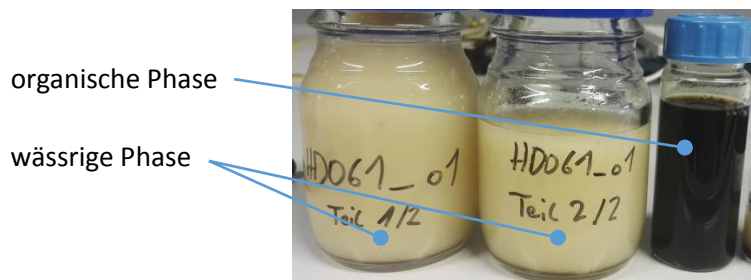


Abbildung 22) Produktphasen nach der Trennung mit Scheidetrichter (Beispiel PYO₂₅₀)

Nach Ausbau des Reaktors wird dieser abgewogen um die Massenzunahme des Katalysatorbettes zu bestimmen. Danach wird der Katalysator aus dem Reaktor entfernt und in 5 Fraktionen unterteilt. Die Einteilung erfolgt nach optischen Beurteilungskriterien. Die Katalysatorfraktionen werden dann mit dem Extraktionsgerät fexIKA „extrahiert“ bzw. gewaschen, in einem Wärmeschrank getrocknet und danach analysiert.

5.5. Auswertung der gewonnenen Versuchsdaten

Um die Experimente möglichst ausführlich und umfangreich beurteilen zu können, ist eine Vielzahl von Analysen und Berechnungen notwendig. Die wichtigste Grundlage dabei ist die Massenbilanz, sowie die elementare Zusammensetzung der einzelnen Ströme, aus denen sich dann die Elementbilanzen bezogen auf C, H, N und O erstellen lassen.

Um eine Aussage über die Eigenschaften und Qualität der Produktphasen treffen zu können, werden eine Reihe von Kennzahlen zur Beurteilung der einzelnen Experimente herangezogen. Unter Verwendung dieser Kennzahlen lassen sich die Produkte gut untereinander und auch mit gängigen Treibstoffen (z.B. Diesel, Benzin) vergleichen.

5.6. Gesamtmassenbilanz

Die Massenbilanz ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Summe der Eingangsströme mit der Summe der Ausgangsströme. Abbildung 23 zeigt eine grafische Darstellung der ein- und austretenden Massenströme der Experimente anhand des Beispiels PYO₃₀₀.



Abbildung 23) Massenbilanz, Gegenüberstellung Ein- und Ausgangsströme (Beispiel PYO₃₀₀)

Mathematisch lässt sich das in folgender Form anschreiben (Gleichung 6.1):

$$m_{PYO} + m_{H_2} = m_{org} + m_{wässr} + m_{Gas} + m_{Coking} + m_{Verl} \quad (6.1)$$

Die Eingangsströme setzen sich zusammen aus dem Pyrolyseöl (m_{PYO}) und dem zugeführten Wasserstoff (m_{H_2}). Die Ausgangsströme beinhalten die organische (m_{org}) und die wässrige Produktphase ($m_{wässr}$), das austretende Abgas (m_{Gas}), die Koksablagerungen im Katalysatorbett (m_{Coking}) und den Verlust (m_{Verl}).

Pyrolyseöl (m_{PYO})

Die Masse des Pyrolyseöls über die gesamte Versuchsdauer wird gravimetrisch durch die Massenabnahme im Pyrolyseöl-Vorlagebehälter bestimmt (siehe Kapitel 5.1).

Wasserstoff (m_{H2})

Der Volumenstrom des zugeführten Wasserstoffes wird mit dem MFC aufgezeichnet (Kapitel 5.1). Daraus lässt sich unter Anwendung der idealen Gasgleichung m_{H_2} in g berechnen.

$$m_{H_2} = \frac{V_{H_2} * p_{Atm} * M_{H_2}}{R * T_{Umgebung}} \quad (6.2)$$

V_{H_2}	Volumen Wasserstoff in [m ³]
p_{Atm}	Atmosphärischer Druck in [Pa] bzw. [kg/(s ² *m)]
M_{H_2}	Molare Masse von Wasserstoff in [g/mol]
R	Ideale Gaskonstante in [J/(K*mol)] bzw. [kg*m ² /(s ² *K*mol)]
$T_{Umgebung}$	Umgebungstemperatur in [K]

Organische (m_{org}) und wässrige Produktphase (m_{wässr})

Die Massen der flüssigen Phasen erhält man gravimetrisch aus den Produktproben der drei Versuchsabschnitte. Nach der Phasentrennung können organische und wässrige Phase separat bestimmt werden.

Gasphase (m_{Gas})

Der Abgasstrom wird mit einem Trommelgaszähler volumetrisch bestimmt (Kapitel 5.1) und setzt sich hauptsächlich aus Wasserstoff (ca. 95%) zusammen. Der restliche Anteil besteht aus nicht kondensierbaren Produktgasen. Über die molekulare Zusammensetzung des Gases und die Molmassen der einzelnen Komponenten können zunächst die Einzelmassen m_i in g ideal berechnet werden (Gleichung 6.3). Die Summe der Einzelmassen ergibt dann in weiterer Folge die Gesamtmasse der Gasphase m_{Gas} (Gleichung 6.4).

$$m_i = \frac{V_i * p_{Gasuhr} * M_i}{R * T_{Umgebung}} \quad (6.3)$$

$$m_{Gas} = \sum_i m_i \quad (6.4)$$

V_{H_2}	Volumen der Komponente i in [m ³]
p_{Gasuhr}	Betriebsdruck Gaszähler in [Pa] bzw. [kg/(s ² *m)]
M_i	Molare Masse der Komponente i in [g/mol]
R	Ideale Gaskonstante in [J/(K*mol)] bzw. [kg*m ² /(s ² *K*mol)]
$T_{Umgebung}$	Umgebungstemperatur in [K]

Coking (m_{Coking})

Das Ablagern von kohlenstoffreichen Molekülen im Katalysatorbett wird als Coking bezeichnet. Die Koksablagerungen nehmen mit der Betriebsdauer zu, was in weiterer Folge zu einer allmählichen Deaktivierung des Katalysators führt. Näherungsweise wird angenommen, dass sich reiner Kohlenstoff ablagert, da evtl. andere Verunreinigungen in nur sehr geringen Mengen auftreten. Die

Massenzunahme der Koksablagerungen m_{Coking} wird gravimetrisch über die Differenz des befüllten Reaktors vor und nach dem Experiment bestimmt.

Verlust (m_{Verl})

Der Verlust wird aus der Gesamtmassenbilanz berechnet und ergibt sich aus der Differenz der Eingangsströme und der Ausgangsströme (Gleichung 6.5).

$$m_{\text{Verl}} = m_{\text{PYO}} + m_{\text{H}_2} - (m_{\text{org}} + m_{\text{wässr}} + m_{\text{Gas}} + m_{\text{Coking}}) \quad (6.5)$$

5.7. Elementarbilanz

Analog zur Massenbilanz lässt sich die Elementarbilanz für C, H, N und O allgemein formulieren (Gleichung 6.6).

$$m_{i,\text{PYO}} + m_{i,\text{H}_2} = m_{i,\text{org}} + m_{i,\text{wässr}} + m_{i,\text{Gas}} + m_{i,\text{Coking}} + m_{i,\text{Verl}} \quad (6.6)$$

Index i Element (C, H, N, O)

Pyrolyseöl ($m_{i,\text{PYO}}$), organische ($m_{i,\text{org}}$) und wässrige Produktphase ($m_{i,\text{wässr}}$)

Durch die Elementaranalyse der flüssigen Produkte und des Pyrolyseöles sind deren Zusammensetzungen bekannt (siehe Kapitel 4.6). Daraus lassen sich mit den Massenanteilen ($w_{i,k}$) und den Gesamtmassen (m_k) die Elementarmassen an C, H, N und O des jeweiligen Stromes ($m_{i,k}$) berechnen (Gleichung 6.7).

$$m_{i,k} = m_k * w_{i,k} \quad (6.7)$$

Index i Element (C, H, N, O)

Index k Massenstrom (Pyrolyseöl, org. Phase, wässr. Phase)

Wasserstoff (m_{i,H_2})

Der Wasserstoffstrom besteht zur Gänze aus Wasserstoff ($w_{\text{H,H}_2}=1$), d.h. die Gesamtmasse des Stoffstroms (m_{H_2}) ergibt die Elementarmasse von H ($m_{\text{H,H}_2}$) im Stoffstrom (Gleichung 6.8).

$$m_{\text{H,H}_2} = m_{\text{H}_2} \quad (6.8)$$

Gasphase ($m_{i,\text{Gas}}$)

Die molekulare Zusammensetzung der Gasphase wurde analysiert (Kapitel 4.5). Die Moleküle sind aus den drei Elementen C, H und O aufgebaut und können allgemein mit der Summenformel $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ formuliert werden. Die Elementarmassen der einzelnen Komponenten (m_C , m_H , m_O) lassen sich dann mit den unten angeführten Gleichungen berechnen (Gleichung 6.9, 6.10, 6.11).

$$m_C = n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} * x * M_C \quad (6.9)$$

$$m_H = n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} * y * M_H \quad (6.10)$$

$$m_O = n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} * z * M_O \quad (6.11)$$

$n_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$ Stoffmenge des Moleküls $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ in [mol]

M_C, M_H, M_O Molare Masse der Elemente H, C, O in [g/mol]
 x, y, z Anzahl der jeweiligen Elemente im Molekül [-]

Coking ($m_{i,Coking}$)

Aufgrund der Annahme, dass sich reiner Kohlenstoff im Katalysatorbett ablagert ($w_{C,Coking}=1$), ergibt die Gesamtmasse (m_{Coking}) gleich die Kohlenstoffmasse ($m_{C,Coking}$) der Koksablagerung (Gleichung 6.12).

$$m_{C,Coking} = m_{Coking} \tag{6.12}$$

Verlust

Analog zur Massenbilanz lässt sich der Verlust von C, H, N und O über die Gesamtbilanzen berechnen (Gleichung 6.13).

$$m_{i,Verl} = m_{i,PYO} + m_{i,H_2} - (m_{i,org} + m_{i,wässr} + m_{i,Gas} + m_{i,Coking}) \tag{6.13}$$

Index i Element (C, H, N, O)

5.8. Kennzahlen

Kennzahlen sind wichtig, um Aussagen über die Charakteristik und den Grad der Hydrodeoxygenierung der Experimente treffen zu können. Das Zustandekommen der Kennzahlen wird in den folgenden Unterpunkten erläutert.

5.8.1. Kohlenstofftransfer

Der Kohlenstoff ist die wichtigste Ausgangskomponente im Pyrolyseöl. Dessen Verteilung auf die einzelnen Produktphasen ist in Abbildung 24 (anhand des Experimentes PYO₃₀₀) dargestellt.

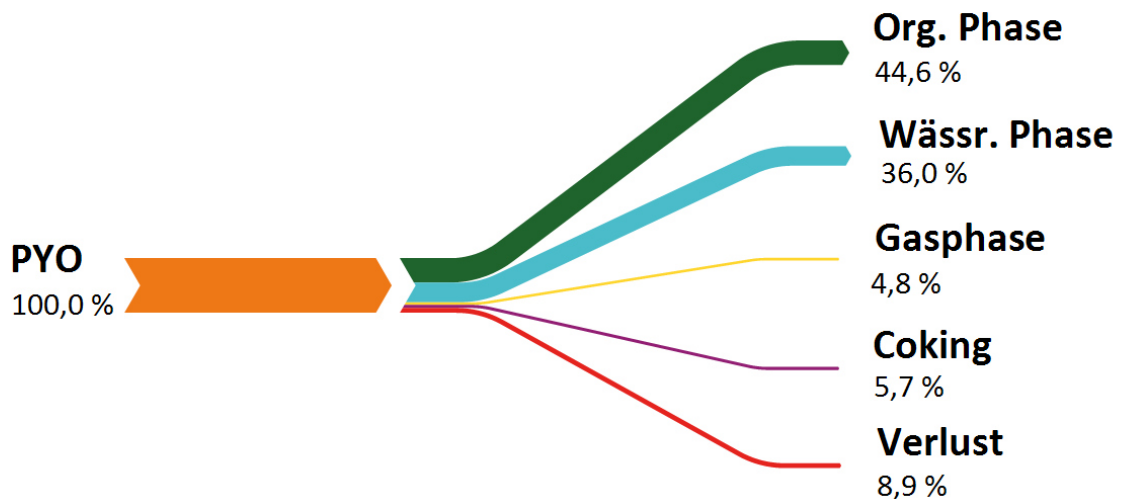


Abbildung 24) Kohlenstoffverteilung des Pyrolyseöls (Beispiel PYO₃₀₀)

Der Kohlenstofftransfer in wt% in die einzelnen Produktphasen ($C\text{-Transfer}_k$) lässt sich über die Kohlenstoffmasse im Pyrolyseöl-Eingangsstrom ($m_{C,PYO}$) und die Kohlenstoffmasse der jeweiligen Produktphase ($m_{C,k}$) bestimmen (Gleichung 6.14).

$$C - Transfer_k = \frac{m_{C,k}}{m_{C,PYO}} \quad (6.14)$$

Index k Produktphasen (org. Phase, wässr. Phase, Gasphase, Coking, Verlust)

5.8.2. Ausbeute der organischen Phase

Die organische Phase ist das eigentliche Hauptprodukt der HDO. Daher ist es wünschenswert, eine möglichst hohe Ausbeute dieser Phase zu erreichen. Berechnet wird die Ausbeute (X_{org}) in wt% über die Produktmasse der organischen Phase (m_{org}) bezogen auf die eingesetzte Pyrolyseölmenge (m_{PYO}), (Gleichung 6.15).

$$X_{org} = \frac{m_{org}}{m_{PYO}} \quad (6.15)$$

5.8.3. H/C-Verhältnis der organischen Phase

Das H/C-Verhältnis ist ein Qualitätskriterium von Treibstoffen und dient zur Bewertung der organischen Produktphase. Daraus lässt sich ableiten, wie gut ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie sauerstoffhaltende organische Verbindungen unter Abspaltung von Wasser hydriert werden. Ziel ist es, ein H/C - Verhältnis im Bereich von Diesel und Benzin zu erreichen, welches zwischen 1,7 und 2 liegt [41].

Berechnet wird das H/C-Verhältnis in mol/mol über die Elementarmassen der organischen Phase ($m_{H,org}$, $m_{C,org}$) und den Molmassen von Kohlenstoff und Wasserstoff (M_C , M_H), (Gleichung 6.16). Das H/C-Verhältnis ist jedoch nur bei Produkten mit niedrigem Sauerstoffgehalt aussagekräftig

$$H/C_{org} = \frac{m_{H,org} / M_H}{m_{C,org} / M_C} \quad (6.16)$$

5.8.4. Dichte

Die Dichte dient zur Beurteilung der organischen Produktphase und soll nach den jeweiligen Normen im Bereich von Diesel (0,820 – 0,845 g/cm³, [42]) bzw. Benzin (0,720 – 0,775 g/cm³, [43]) liegen. Steigende Dichte der organischen Phase über die Versuchsdauer ist ein Indiz für abnehmende Aktivität des Katalysators. Ebenso wird die Dichte der wässrigen Phase bestimmt und soll bei ca. 1 g/cm³ liegen.

5.8.5. Wassergehalt

Der Wassergehalt ist ein wichtiger Parameter zur Bewertung der Experimente und wird für die organische (Kapitel 4.3) und für die wässrige Phase (Kapitel 4.7) ermittelt. Daraus lassen sich Informationen zur Vollständigkeit der HDO ableiten.

Für ein Erreichen der Treibstoffnormen soll der Wassergehalt in der organischen Phase möglichst gering sein. Für die graphische Darstellung wird dabei der maximale Wassergehalt von Dieselkraftstoffen herangezogen, welcher auf 0,2 g Wasser pro 1 kg Diesel limitiert ist. Bei unvollständiger HDO werden sauerstoffhaltige, polare Moleküle des Pyrolyseöls nicht hydrodeoxygeniert und begünstigen die Wasseraufnahmefähigkeit der organischen Phase.

In der wässrigen Phase hingegen ist ein hoher Wasseranteil erwünscht. Bei sinkendem Wassergehalt der wässrigen Phase lösen sich mehr sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe in die Phase und Kohlenstoff geht verloren.

5.8.6. Sauerstoffgehalt

Ähnlich wie beim Wassergehalt lassen sich über den Sauerstoffgehalt Informationen zur Vollständigkeit der HDO ableiten. Bestimmt wird der Sauerstoffanteil der organischen und wässrigen Produktphase durch die Elementaranalyse (Kapitel 4.6).

Bei einer vollständigen HDO spaltet sich der Sauerstoff aus den Molekülstrukturen unter Bildung von Wasser ab und es entstehen gesättigte, unpolare Kohlenwasserstoffe, welche in die organische Phase übergehen. Für eine gute Produktqualität soll daher der Sauerstoffgehalt in der organischen Phase möglichst gering und in der wässrigen Phase möglichst hoch sein.

5.8.7. Heizwert der organischen Phase

Der Heizwert gibt an, wie viel Wärmeenergie pro kg Treib- oder Brennstoff bei einer Verbrennung gewonnen werden kann und soll für die organische Phase maximiert werden. Berechnet wird der Heizwert (H_u) in MJ/kg mit der empirischen Gleichung nach Boie (Gleichung 6.17) [17]. Als Anhaltspunkt dient der Heizwert von Diesel, welcher bei 42,7 MJ/kg liegt [44].

$$H_u = 94,3 * h + 35 * c + 10,8 * o + 6,3 * n - 2,44 * w \quad (6.17)$$

h, c, o, n Massenanteile von Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff bzw. Stickstoff in [wt%]
w Wassergehalt in [wt%]

5.8.8. Coking

Anhand der berechneten Gesamtmasse an Coking (Kapitel 5.6) lassen sich die Experimente nicht sinnvoll untereinander vergleichen, da sich bei einem höheren Durchsatz mehr Koksablagerungen bilden als bei einem niedrigen (durchsatzabhängig). Aus diesem Grund wird Coking prozentuell in wt% berechnet. Dabei wird die Masse an Coking (m_{Coking}) mit der Kohlenstoffmasse des Pyrolyseöls ($m_{\text{C,PYO}}$) ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 6.18).

$$\text{Coking} = \frac{m_{\text{Coking}}}{m_{\text{C,PYO}}} \quad (6.18)$$

5.8.9. Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate gibt Auskunft darüber, ob bevorzugt Decarboxylierungsreaktionen oder Hydrierreaktionen stattfinden und ist somit ein wichtiger Faktor zur Bewertung der Katalysatorstabilität. Als Berechnungsgrundlage dient dabei die Molekularanalyse der Produktgasphase (Kapitel 4.5). Das Verhältnis von Ethan zu CO_2 ergibt die Decarboxylierungsrate (R_{DC}) in $\text{mol}_{\text{Ethan}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ (Gleichung 6.19).

$$R_{\text{DC}} = \frac{n_{\text{Ethan}}}{n_{\text{CO}_2}} \quad (6.19)$$

Die Decarboxylierungsrate soll generell möglichst niedrig sein, da für eine gute Produktqualität Hydrierreaktionen zu favorisieren sind. In Abbildung 25 sind die beiden möglichen Reaktionen anhand von Essigsäure dargestellt. Bei der Decarboxylierung kommt es zur Bildung von Methan und CO_2 , beim Hydrieren bildet sich Ethan unter Abspaltung von Wasser.

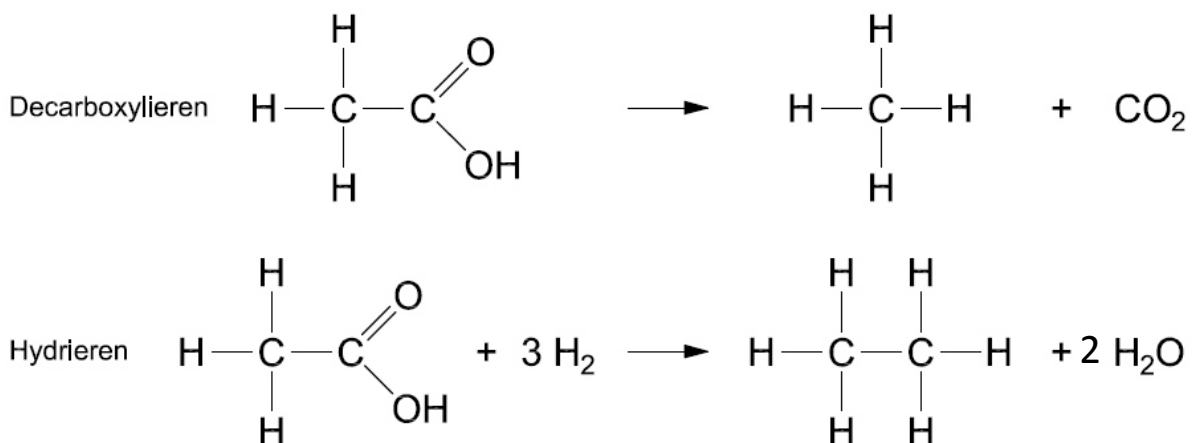


Abbildung 25) Decarboxylierung und Hydrierung von Essigsäure

5.8.10. Hydrierrate

Mit Hilfe der Hydrierrate kann die verbrauchte Menge an Wasserstoff durch Hydrierreaktionen abgeschätzt werden. Sie gibt an, wieviel Wasserstoff aus dem H₂-Strom in die Produktphasen (organisch, wässrig, Gasphase) übergeht. Für die Berechnung muss zunächst der Wasserstoffbedarf aus der Differenz der Wasserstoffmasse in den Produktphasen ($m_{H,Produkte}$) und der Wasserstoffmasse im Pyrolyseöl ($m_{H,PYO}$) ermittelt werden (Gleichung 6.20).

$$m_{H,Bedarf} = m_{H,Produkte} - m_{H,PYO} \quad (6.20)$$

Dabei setzt sich die Produktmasse ($m_{H,Produkte}$) aus der Wasserstoffmasse der organischen Phase ($m_{H,org}$), der wässrigen Phase ($m_{H,wässr}$) und der Gasphase ohne den H₂-Anteil ($m_{H,Gas,ohneH_2}$) zusammen (Gleichung 6.21 und 6.22).

$$m_{H,Produkte} = m_{H,org} + m_{H,wässr} + m_{H,Gas,ohneH_2} \quad (6.21)$$

$$m_{H,Gas,ohneH_2} = (n_{H,Gas} - n_{H_2,Gas} * 2) * M_H \quad (6.22)$$

$n_{H,Gas}$	Gesamtmenge an H in der Gasphase in [mol]
$n_{H_2,Gas}$	H ₂ -Menge der Gasphase in [mol]
M_H	Molare Masse Wasserstoff in [g/mol]

Nun kann die Hydrierrate ($R_{Hyd,PYO}$ bzw. $R_{Hyd,org}$) bezogen auf die trockene Pyrolyseölmasse in $g_{H_2}/kg_{PYO\text{trocken}}$ bzw. bezogen auf die organische Produktphase in $g_{H_2}/kg_{org,Phase}$ ermittelt werden (Gleichung 6.23 bzw. 6.24).

$$R_{Hyd,PYO} = \frac{m_{H,Bedarf}}{m_{PYO} * (1 - w_{H_2O,PYO})} \quad (6.23)$$

$$R_{Hyd,org} = \frac{m_{H,Bedarf}}{m_{org}} \quad (6.24)$$

$w_{H_2O,PYO}$	Wassergehalt Pyrolyseöl in [wt%]
----------------	-------	----------------------------------

6. Ergebnisse und Diskussion

Zur Niederdruck-HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl wurden insgesamt 3 Experimente (PYO₂₅₀, PYO₃₀₀ & PYO₃₅₀) bei 80 bar und jeweils 250, 300 und 350 °C durchgeführt. Als Vergleichswert diente ein Experiment bei Standardbedingungen (PYO_{Standard}, 120 bar, 400 °C), durchgeführt von Ausserleitner (SULF3, [39]). Eine Übersicht der Experimente mit allen wichtigen Parametern ist in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19) Versuchsübersicht

PYO	Sulfidieren					Edukt				H ₂	Betriebsparameter		
	Nr.	Komp. 1	Komp. 2	Verhältnis	Dauer	Durchfluss	Komp.	Anteil Schwefel	Durchfluss	LHSV	Durchfluss	Druck	Temp.
	[-]	[-]	[-]	[wt%]	[h]	[g/h]	[-]	[ppm]	[g/h]	[h ⁻¹]	[IN/h]	[bar]	[°C]
PYO ₂₅₀	HGO	DTBDS	65/35	2,5	6	PYO	1000	20	1	60	80	250	
PYO ₃₀₀	HGO	DTBDS	65/35	3	6	PYO	1000	20	1	60	80	300	
PYO ₃₅₀	Decan	DTBDS	65/35	3	6	PYO	1000	20	1	60	80	350	
PYO _{Standard}	HGO	DTBDS	65/35	3	6	PYO	1000	20	1	60	120	400	

6.1. Druck- und Temperaturverläufe

Mit Hilfe des 3-stelligen Thermoelementes kann das Temperaturprofil im Reaktor näherungsweise ermittelt werden (siehe Abbildung 26). Bei den Experimenten PYO₃₀₀ und PYO₃₅₀ liegt die Hauptreaktionszone in etwa in der Mitte des Reaktors, da dort die höchste Temperatur zu verzeichnen ist. Beim Experiment PYO₂₅₀ hingegen liegt die Hauptreaktionszone am Ende des Reaktors, was auf eine geringere Reaktivität schließen lässt.

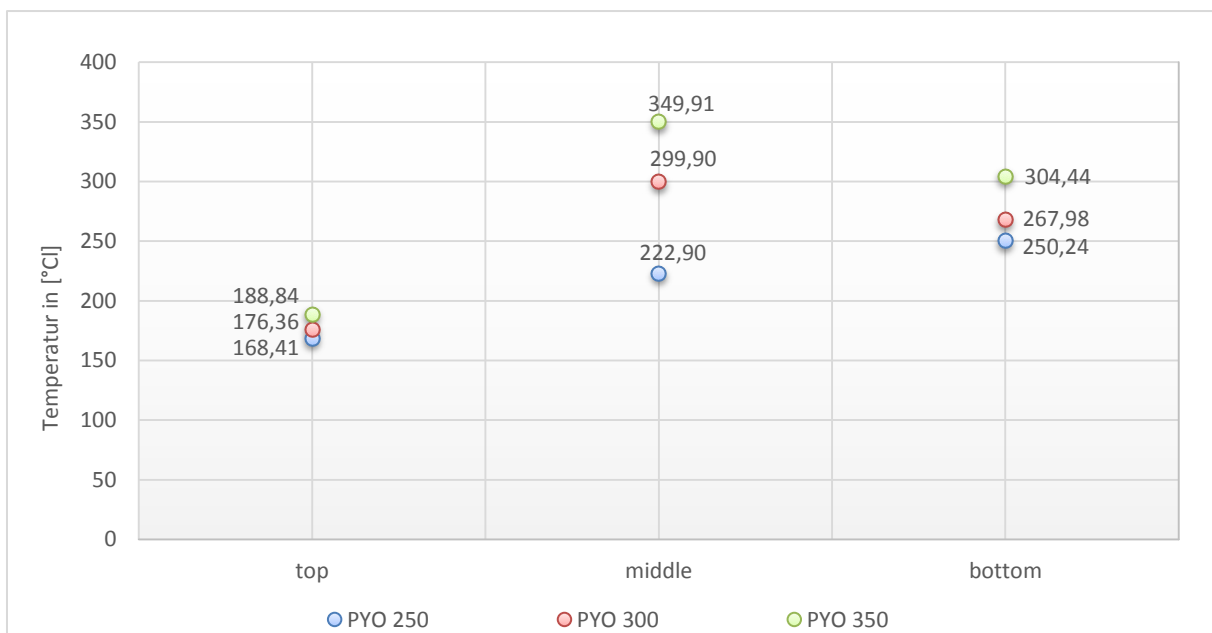


Abbildung 26) Temperaturprofile über die Reaktorlänge

PYO₂₅₀

Der Druckverlauf von PYO₂₅₀, Abbildung 27, ist annähernd konstant über die gesamte Vorlaufzeit (von -5 bis 0 h) und über die gesamte Versuchsdauer von 0 bis 36 h. Die Druckschwankungen bei 12 h und 24 h zeigen den Druckverlust durch die Produktentnahme.

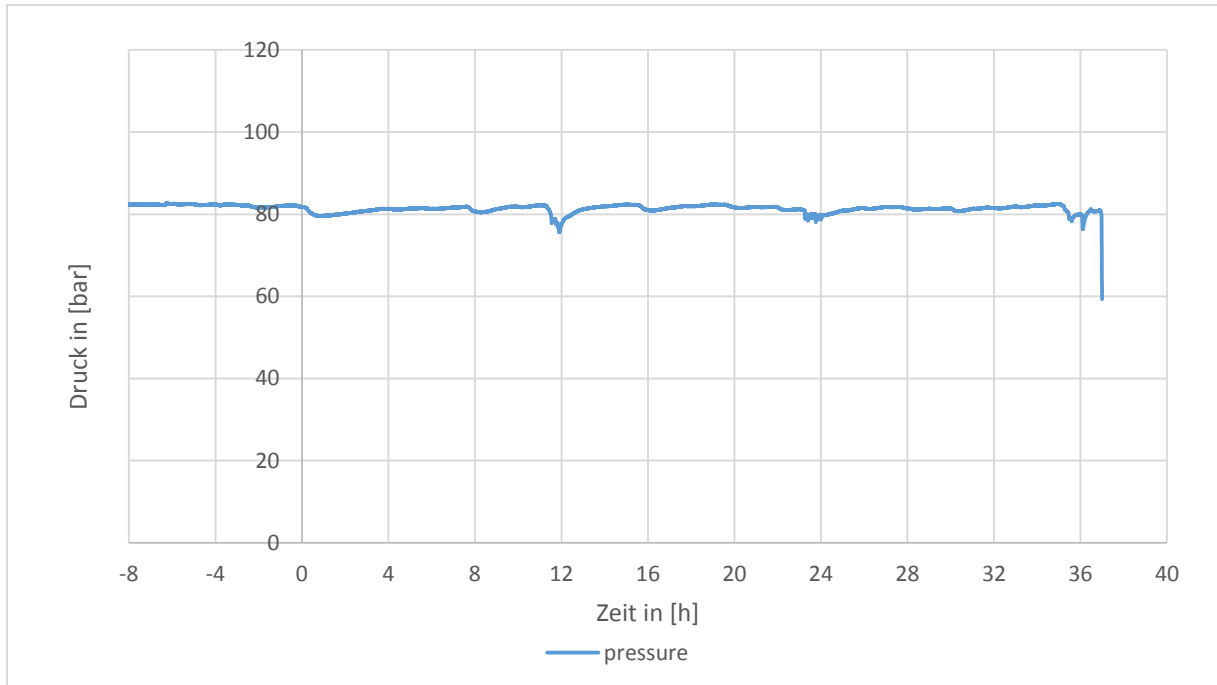


Abbildung 27) Druckverlauf über die Zeit von PYO₂₅₀

Die Temperaturverläufe von PYO₂₅₀ sind in Abbildung 28 dargestellt.

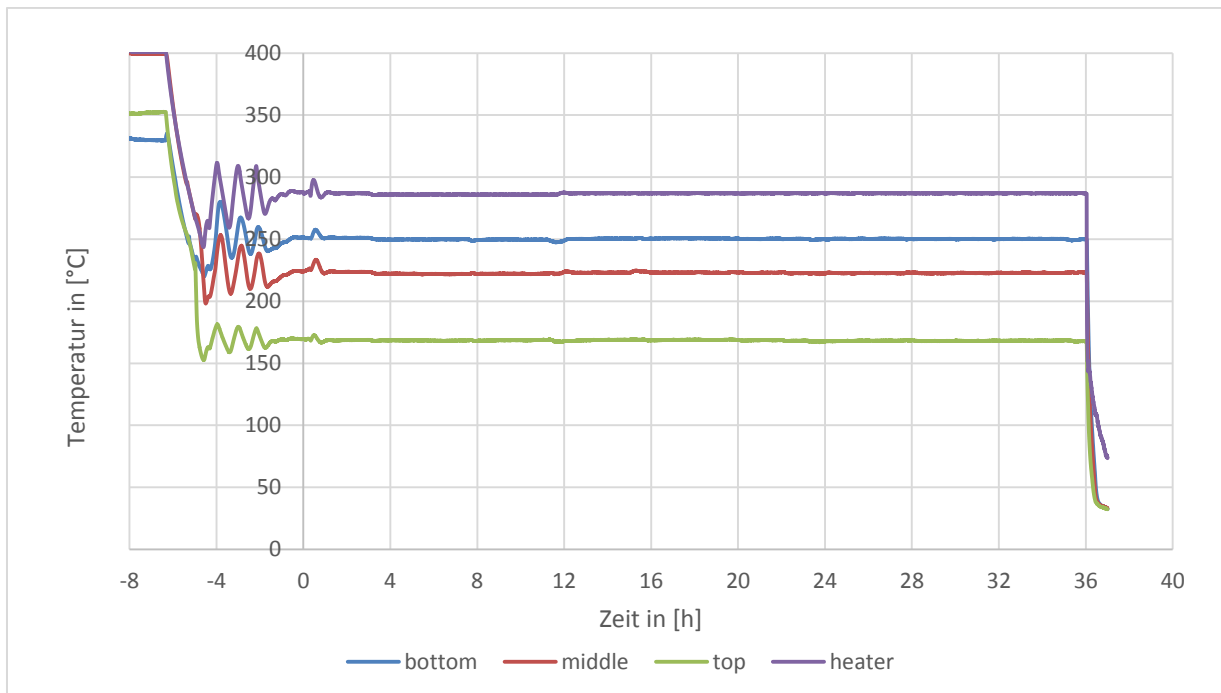


Abbildung 28) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO₂₅₀

Nach dem Sulfidisiervorgang bei 400 °C wird die Temperatur in der Vorlaufzeit (von -5 bis 0 h) auf den Sollwert geregelt, welche sich dann nach einiger Zeit einpendelt. Über die Versuchsdauer (von 0

bis 36 h) sind alle Temperaturverläufe konstant. Der kleine Ausreißer bei 0,5 h lässt sich aufgrund eines Regelfehlers erklären.

Die Heizertemperatur (T_{heater}) muss kaum nachgeregelt werden, was ein Indiz dafür ist, dass sich die Reaktivität über die gesamte Versuchsdauer kaum ändert. Die hohe Differenz ($\Delta T \approx 36$ bis 37 °C) der Regelgröße (T_{bottom}) und des Heizers (T_{heater}) und somit höheren Wärmeeintrags weisen auf eine geringere Reaktivität im Vergleich zu PYO_{300} und PYO_{350} hin. Es ist zu berücksichtigen, dass nur 3 Messpunkte erfasst werden und die Maximaltemperatur zwischen middle und bottom liegen kann. Das wiederum würde bedeuten, dass eine zu hohe Differenztemperatur zwischen T_{heater} und T_{bottom} gemessen wird.

PYO₃₀₀

Ähnlich wie bei PYO_{250} verhält sich der Druckverlauf von PYO_{300} konstant über die gesamte Versuchsdauer, mit Ausnahmen der kleinen Druckverluste der Probennahme (Abbildung 29).

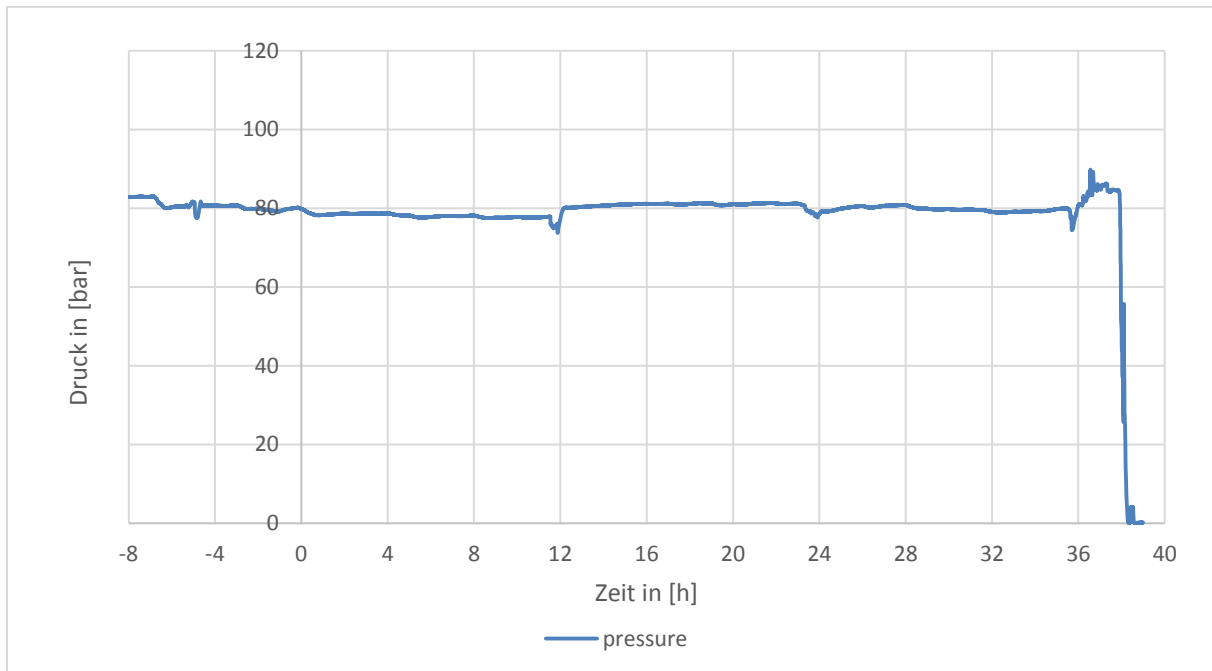


Abbildung 29) Druckverlauf über die Zeit von PYO_{300}

In Abbildung 30 werden die Temperaturverläufe von PYO_{300} dargestellt. Die Temperaturverläufe in den 3 Reaktorzonen (top, middle, bottom) verhalten sich nach der Einregelungsphase über die gesamte Versuchsdauer (von 0 bis 36 h) konstant.

Die Temperatur des Heizers (T_{heater}) muss nach zunehmender Versuchsdauer immer wieder in kleinen Schritten nach oben korrigiert werden. Da die Reaktion exotherm verläuft (siehe Kapitel 2.4) und immer mehr Wärme zugeführt werden muss, ist das ein Hinweis auf die Deaktivierung des Katalysators mit zunehmender Betriebsdauer.

6. Ergebnisse und Diskussion

Die Differenz der Regelgröße (T_{middle}) und des Heizers (T_{heater}) ist im Vergleich zum Versuch PYO₂₅₀ wesentlich geringer ($\Delta T \approx 17$ bis 24 °C).

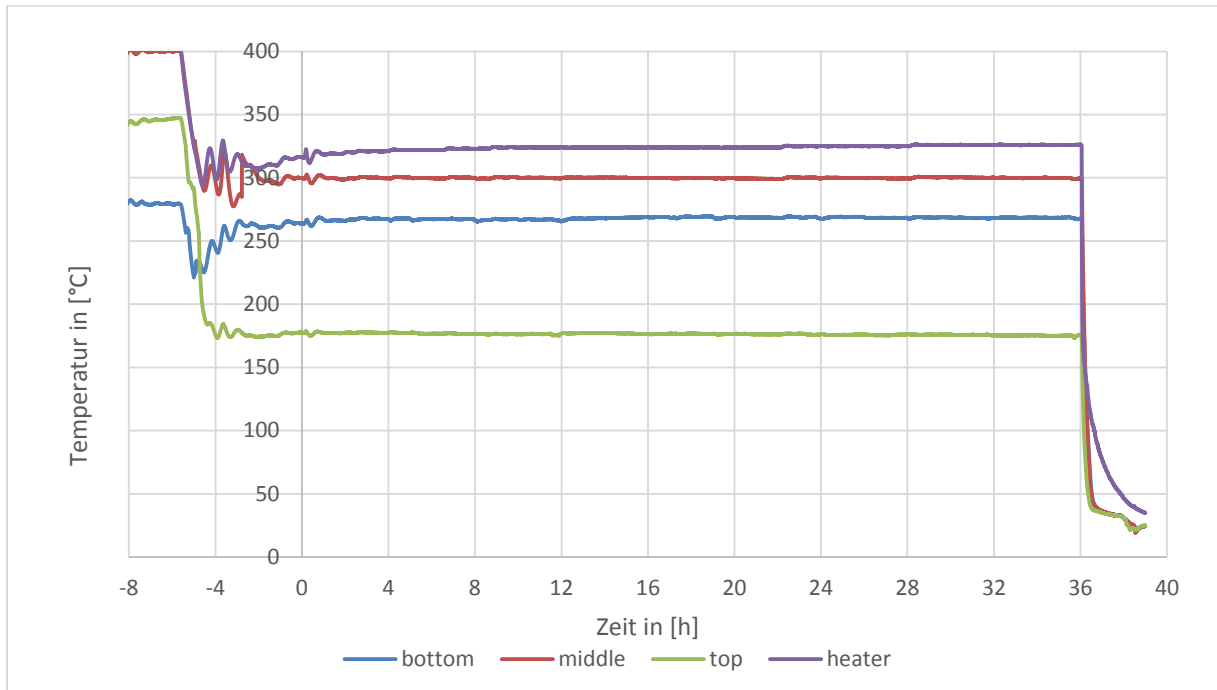


Abbildung 30) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO₃₀₀

PYO₃₅₀

Der in Abbildung 31 dargestellte Druckverlauf von PYO₃₅₀ verhält sich während der Versuchsdauer von 0 bis 25 h konstant, mit Ausnahme der Druckverluste der Probennahme bei 12 h und 24 h. Nach 25 h ist eine klare Drucksteigerung durch Plugging (verursacht durch Coking) zu erkennen. Nach 32 h wird der Versuch frühzeitig abgebrochen, da kein Durchsatz mehr möglich ist.

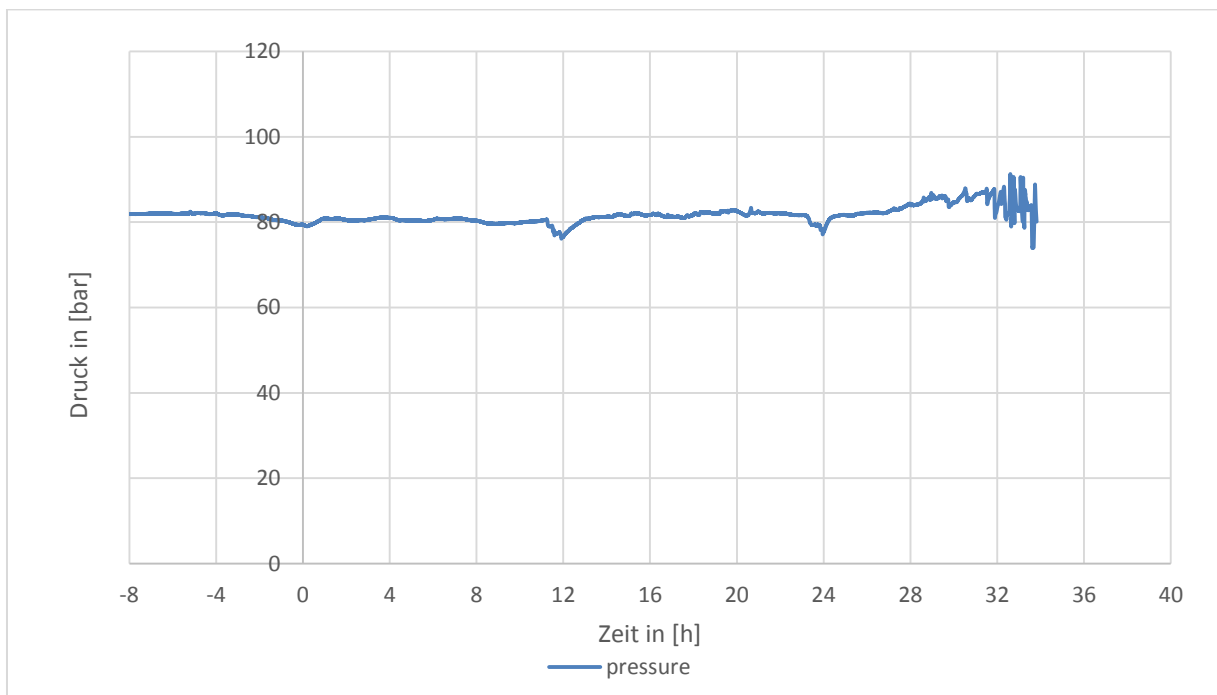


Abbildung 31) Druckverlauf über die Zeit von PYO₃₅₀

Der Temperaturverlauf von PYO₃₅₀, dargestellt in Abbildung 32, verhält sich annähernd konstant über die Versuchsdauer von 0 bis 36 h. Der Heiztemperatur muss, wie schon bei PYO₃₀₀, immer wieder in kleinen Schritten nach oben korrigiert werden, was auf eine Katalysatordeaktivierung mit zunehmender Versuchsdauer deuten lässt.

Die Temperaturdifferenz ($\Delta T \approx 6$ bis 15 °C) von Heizer (T_{heater}) und Regeltemperatur (T_{middle}) zeigt, dass viel weniger Wärme zugeführt werden muss als bei PYO₂₅₀ bzw. PYO₃₀₀ und die Reaktion somit wesentlich aktiver abläuft.

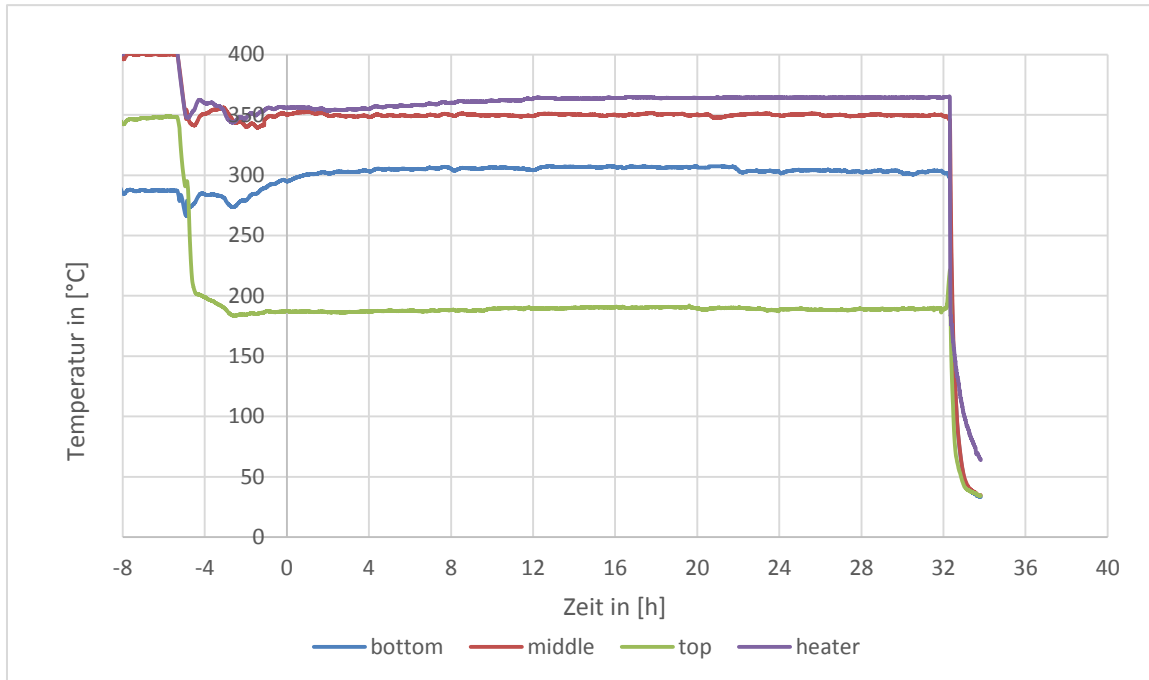


Abbildung 32) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO₃₅₀

6.2. Eingangsströme

Die Eingangsströme setzen sich aus dem Pyrolyseölstrom und dem Wasserstoffstrom zusammen. Die Gesamtmassen und die prozentuellen Anteile während der Versuchsdauer (von 0 bis 36 h) sind in Tabelle 20 dargestellt. Der Massenanteil von Pyrolyseöl und Wasserstoff liegt bei allen Experimenten zwischen 78,7 bis 78,9 wt% bzw. zwischen 21,1 bis 21,3 wt%. PYO₃₅₀ wurde vorzeitig abgebrochen (nach 32 h) und daher wurde auch weniger Gesamtmasse zugeführt.

Tabelle 20) Gesamtmassen und prozentueller Anteil der Eingangsströme

Versuch	Eingangsströme				Gesamt
	PYO		H2-Zulauf		
	[g]	[wt%]	[g]	[wt%]	
PYO ₂₅₀	721,19	78,78%	194,23	21,22%	915,42
PYO ₃₀₀	719,62	78,75%	194,23	21,25%	913,85
PYO ₃₅₀	639,33	78,74%	172,65	21,26%	811,98
PYO _{Standard}	712,29	78,88%	190,71	21,12%	903,00

6.3. Ausgangsströme

Produktverteilung

Die Ausgangsströme oder Produktströme setzen sich aus der organischen und wässrigen Phase, der Gasphase, Coking und Verlusten zusammen. Die Verteilung der Gesamtmasse in wt% auf die einzelnen Produktströme bezogen auf das eingesetzte Pyrolyseöl und den zugeführten Wasserstoff ist in Abbildung 33 dargestellt.

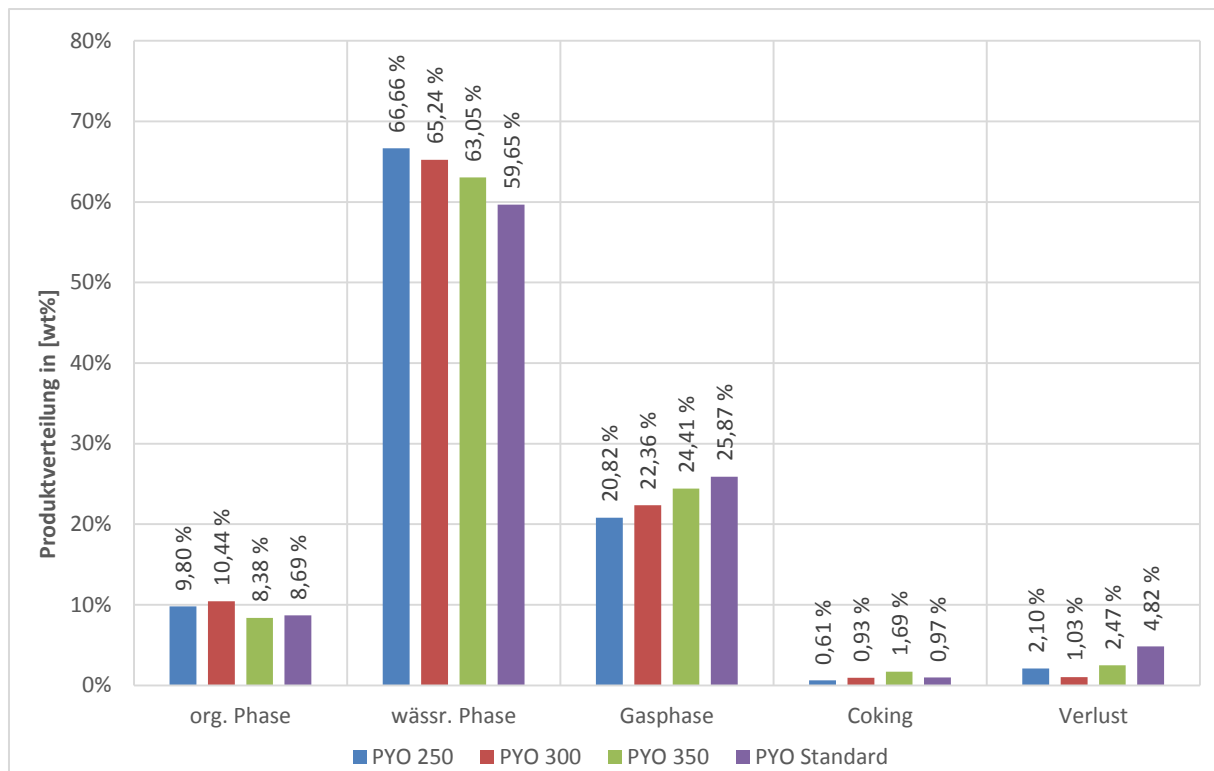


Abbildung 33) Prozentuelle Verteilung der Gesamtmasse auf die einzelnen Produktströme

Der Anteil an organischer Phase ist bei PYO₂₅₀ und PYO₃₀₀ etwas höher als bei PYO₃₅₀. Das liegt möglicherweise an einem höheren Sauerstoffanteil, da die HDO bei diesen Experimenten im Vergleich zu PYO₃₅₀ und PYO_{Standard} nicht so vollständig abläuft.

Mit zunehmender Betriebstemperatur nimmt der Anteil an wässriger Phase ab. Das kommt unter anderem daher, dass sich bei höheren Temperaturen generell mehr gasförmige Komponenten bilden, welche in die Gasphase übergehen.

Der steigende Anteil der Gasphase bei höheren Temperaturen lässt sich dadurch erklären, dass vermehrt Crack-Reaktionen stattfinden. Bei höheren Temperaturen bilden sich mehr gasförmige Produkte. Das sind Alkane (Methan, Ethan, Propan, Butan), sowie gasförmige Alkene (Ethen, Propen, Buten). Dadurch steigt der Kohlenstoffanteil in der Gasphase.

Die Ablagerungen an Kohlenstoff im Katalysatorbett durch Verkokung nehmen bei höheren Betriebstemperaturen ebenfalls zu. Bei höherem Druck hingegen (PYO_{Standard}, 120 bar) ist der Coking-

Anteil wieder geringer. Das lässt darauf schließen, dass hohe Temperaturen und niedrige Drücke Coking begünstigen.

Der Verlust, oder auch Massenbilanzfehler, kommt in erster Linie durch Verluste (z.B. Verflüchtigung Wasserstoff) und nicht detektierbare Komponenten (z.B. Stickoxide, Schwefelwasserstoff, Buten) in der Gasphase zustande. Generell ist der Verlust bei hohen Temperaturen größer, da gleichzeitig der Gasphasenanteil größer ist und vor allem bei der Analytik der Gasphase Ungenauigkeiten auftreten.

Kohlenstoffverteilung

Die Verteilung des Kohlenstoffes des eingesetzten Pyrolyseöls auf die einzelnen Phasen ist in Abbildung 34 dargestellt. Für eine ökonomische Betriebsweise soll möglichst viel Kohlenstoff in die organische Produktphase transferiert werden.

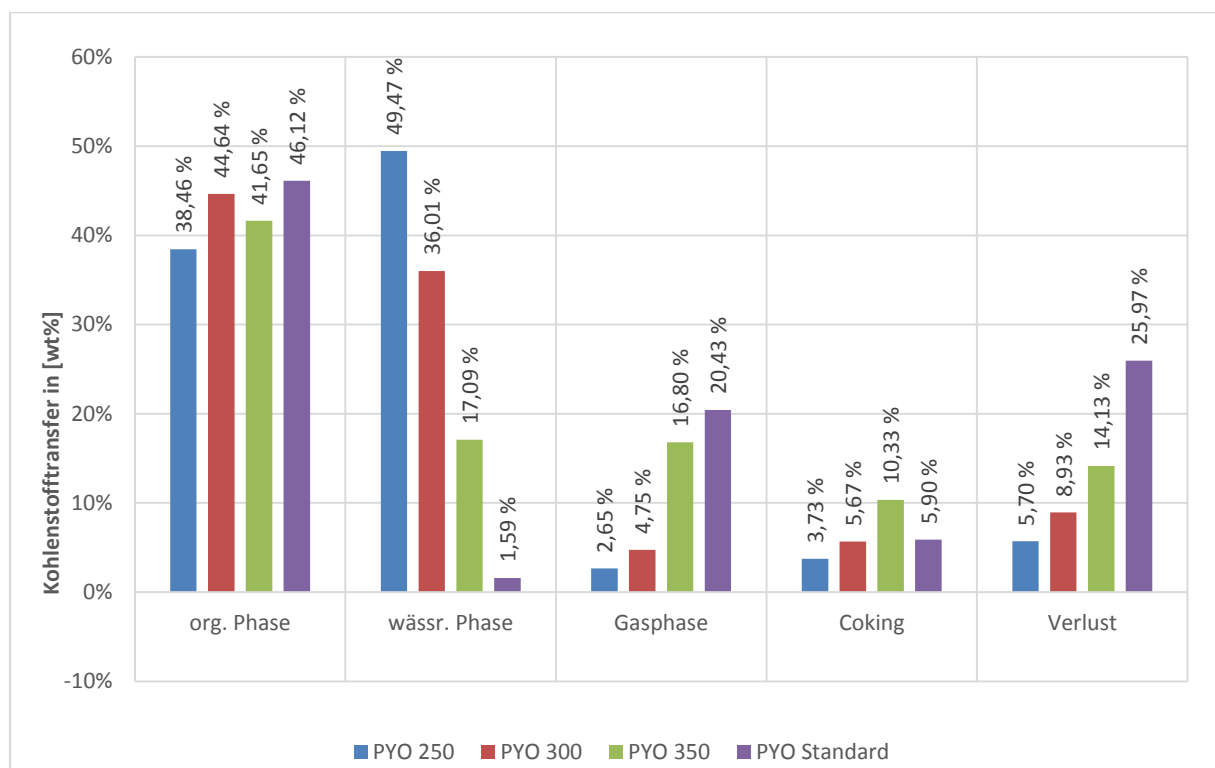


Abbildung 34) Kohlenstofftransfer in die einzelnen Phasen

Der Kohlenstofftransfer in die organische Phase ist bei PYO_{Standard} mit 46,1 wt% etwas höher als bei den anderen Experimenten, was sich durch den höheren Betriebsdruck erklären lässt. Bei den Niederdruck-Experimenten wurde der höchste Kohlenstofftransfer in die organische Phase bei 300 °C (PYO₃₀₀) erreicht. Die anderen beiden Prozesstemperaturen führen zu einer Abnahme des Transfers, wobei bei 250 °C (PYO₂₅₀) der niedrigste Kohlenstofftransfer in die organische Phase zu verzeichnen ist.

Huber [6] untersuchte ebenfalls den Temperatureinfluss der HDO, jedoch bei einem Betriebsdruck von 120 bar, und kam zu einem ähnlichen Ergebnis. Der höchste Kohlenstofftransfer in die organische Phase mit rund 51 wt% konnte genauso bei 300 °C erzielt werden. Der niedrigste Transfer

von rund 42 wt% wurde ebenso bei 250 °C festgestellt. Bei 350°C wurde ein Kohlenstofftransfer von rund 47 wt% erreicht [6].

Der Kohlenstofftransfer in die wässrige Phase nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Das kommt daher, dass die HDO bei höheren Temperaturen vollständiger abläuft. Bei unvollständiger HDO wird weniger Sauerstoff aus den Molekülen entfernt. Die dadurch entstehenden Kohlenwasserstoffe sind reicher an Sauerstoff und gehen aufgrund ihrer polaren Eigenschaft eher in die wässrige Phase über.

Der Kohlenstoffgehalt in der Gasphase steigt mit zunehmender Betriebstemperatur. Das lässt sich dadurch erklären, dass bei höheren Temperaturen mehr Crackreaktionen ablaufen und somit kleinere, kurzkettigere Kohlenwasserstoffe entstehen, welche sich vermehrt in der Gasphase wiederfinden. Ein großer Sprung des Kohlenstofftransfers von 4,8 auf 16,8 wt% lässt sich zwischen 300 und 350 °C feststellen.

Koksablagerungen am Katalysator (Coking) steigen ebenfalls mit zunehmender Betriebstemperatur. Bei PYO₃₅₀ ist der Anteil an Coking mit rund 10 wt% deutlich am höchsten, was sogar zu einem Versuchsabbruch nach 32 h führte. Ein Experiment bei 400 °C konnte nicht durchgeführt werden, da es durch die starke Koksbildung schon nach kurzer Zeit zu einem Verstopfen des Reaktors (Plugging) kommen würde. Bei einem höheren Betriebsdruck ist der Anteil an Coking wieder deutlich geringer.

Bei steigender Betriebstemperatur ist ein zunehmender Kohlenstoffverlust zu erkennen. Da der größte Verlust über die Gasphase zu erwarten ist, lässt sich dieses Verhalten dadurch erklären, dass der Gasphasenanteil ebenso mit zunehmender Betriebstemperatur steigt. Vor allem bei der Analytik der Gasphase ist mit Ungenauigkeiten zu rechnen, da nicht alle Komponenten bzw. nur kalibrierte Komponenten analytisch erfasst werden können.

6.3.1. Organische Phase

Die organische Phase ist die Zielfraktion der HDO. Die elementare Zusammensetzung ist in Tabelle 21 dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei zunehmender Temperatur der Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Phase steigt und der Sauerstoffanteil abnimmt. Dieses Verhalten deutet auf eine reaktivere HDO mit steigender Temperatur hin.

Tabelle 21) Elementare Zusammensetzung der organischen Produktphase über die gesamte Versuchsdauer

Versuch	organische Phase			
	C	H	N	O (Rest)
Nr.	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
PYO ₂₅₀	64,26%	8,82%	0,50%	26,42%
PYO ₃₀₀	69,98%	9,74%	0,42%	19,87%
PYO ₃₅₀	81,34%	11,48%	0,56%	6,62%
PYO _{Standard}	87,06%	12,77%	0,64%	0,12%

Produktausbeute der organischen Phase

Die Produktausbeute der einzelnen Experimente in den 3 Versuchsabschnitten (0 bis 12 h, 12 bis 24 h und 24 bis 36 h bzw. 24 bis 32 h bei PYO₃₅₀) sind in Abbildung 35 dargestellt.

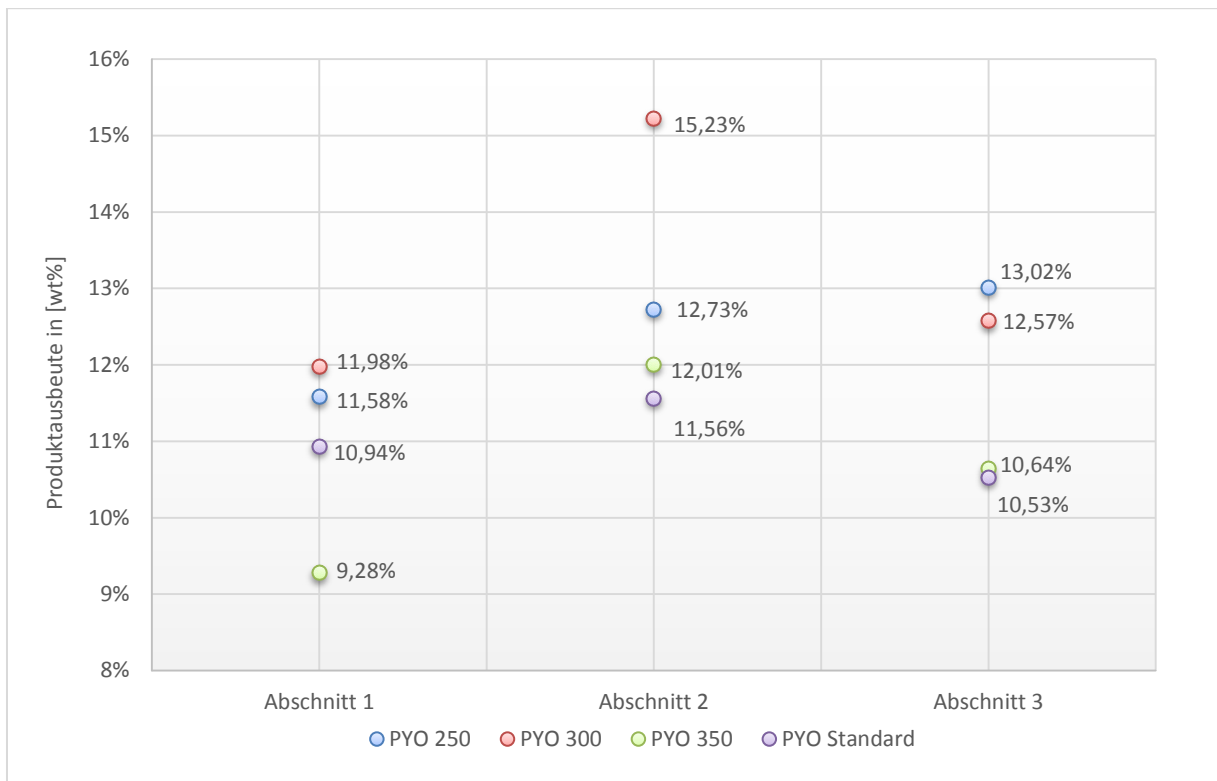


Abbildung 35) Produktausbeute der organischen Phase bezogen auf die Pyrolyseölmasse

Die Produktausbeute ist bei PYO₂₅₀ und PYO₃₀₀ etwas höher als bei PYO₃₅₀. Das lässt sich dadurch erklären, dass bei niedrigeren Temperaturen mehr Sauerstoff durch unvollständige Deoxygenierung in die organische Phase gelangt.

Die Produktausbeuten sind bei PYO₃₀₀, PYO₃₅₀ und PYO_{Standard} im Abschnitt 2 am höchsten. Bei PYO₂₅₀ hingegen steigt die Ausbeute über die gesamte Versuchsdauer vermutlich aufgrund einer geringeren Katalysatordeaktivierung durch Coking.

Obwohl die Katalysatordeaktivierung generell erst im späteren Verlauf Einfluss nimmt, ist die Ausbeute im ersten Abschnitt niedriger als im Abschnitt 2. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig die höchsten Verluste im ersten Abschnitt zu verzeichnen sind.

Kohlenstofftransfer in die organische Phase

Der Kohlenstofftransfer in die organische Phase der einzelnen Abschnitte ist in Abbildung 36 dargestellt. Analog zur Produktausbeute ist der Kohlenstofftransfer im ersten Abschnitt, aufgrund des höheren Verlustes, wesentlich niedriger. Ebenso ist der Kohlenstofftransfer bei PYO₃₀₀, PYO₃₅₀ und PYO_{Standard} im Versuchsabschnitt 2 am höchsten. Bei PYO₂₅₀ steigt der Kohlenstofftransfer über die gesamte Versuchsdauer.

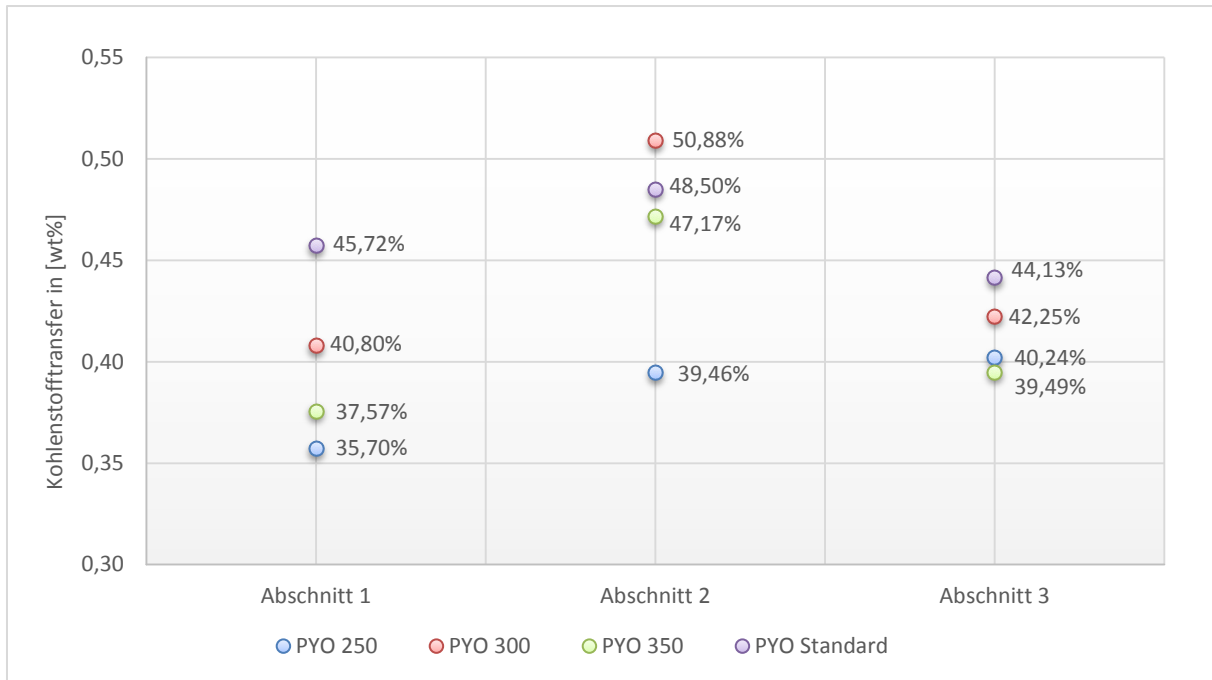


Abbildung 36) Kohlenstofftransfer in die organische Phase der einzelnen Versuchsabschnitte

H/C-Verhältnis

Das H/C-Verhältnis der organischen Phase ist in Abbildung 37 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen Versuchen das H/C-Verhältnis über die Versuchsdauer abnimmt. Das deutet auf eine inaktivere Hydrierung aufgrund der Katalysatordeaktivierung über die Zeit hin.

Die beste Hydrierung tritt bei der Hochdruck-HDO (PYO_{Standard}) auf. Im Niederdruckbetrieb ist die Hydrierrate bei PYO₃₀₀ im ersten Abschnitt am höchsten, gleichzeitig ist aber der größte Verlust über die Zeit zu erkennen. Das H/C-Verhältnis bei PYO₂₅₀ verhält sich genau umgekehrt. Dabei ist die Hydrierung im ersten Abschnitt am geringsten, die Abnahme über die Zeit ist aber auch geringer.

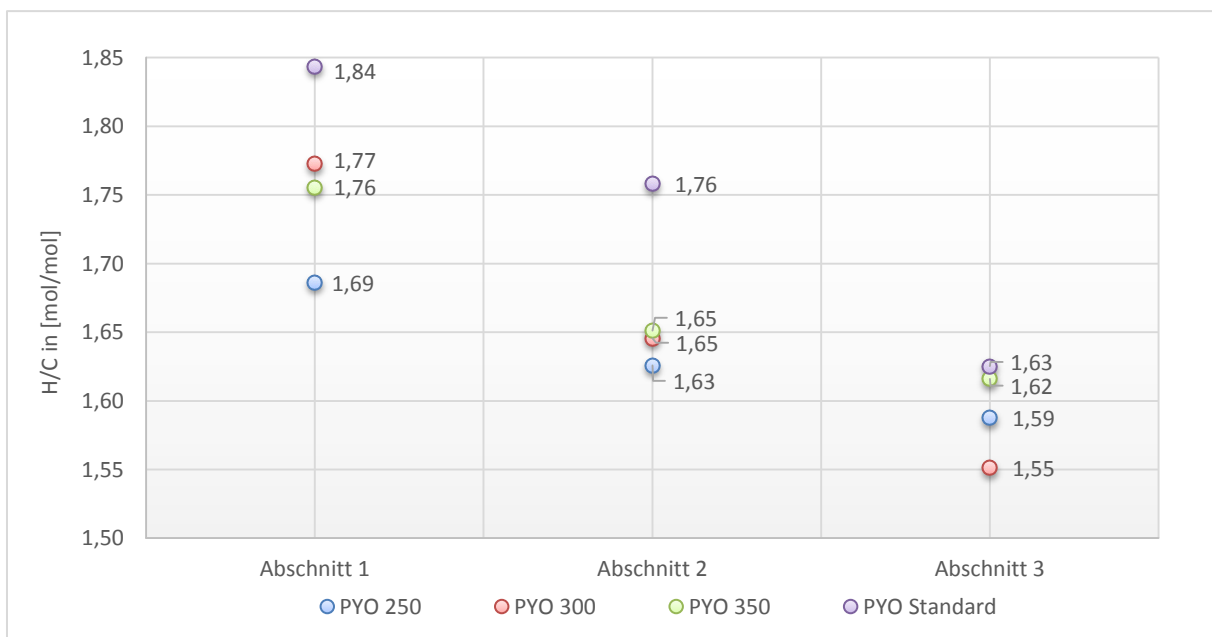


Abbildung 37) H/C-Verhältnis der organischen Produktphasen

Dichte

Abbildung 38 zeigt die Dichte der organischen Produktphasen der einzelnen Versuchsabschnitte. Es ist zu erkennen, dass die Dichte mit fortschreitender Versuchsdauer ansteigt, was auf die abnehmende Katalysatoraktivität über die Zeit zurückzuführen ist. Eine höhere Dichte ist ein Hinweis dafür, dass sich vermehrt sauerstoffhaltige Moleküle in der Produktphase befinden und somit eine unvollständigere Deoxygenierung abläuft.

Die Dichte ist bei PYO₂₅₀ am höchsten und sinkt mit höheren Betriebstemperaturen. Bei PYO_{Standard} wurden bereits Dichten im Bereich von Diesel erzielt. Im Niederdruckbetrieb ist das nur bei PYO₃₅₀ im ersten Abschnitt der Fall.

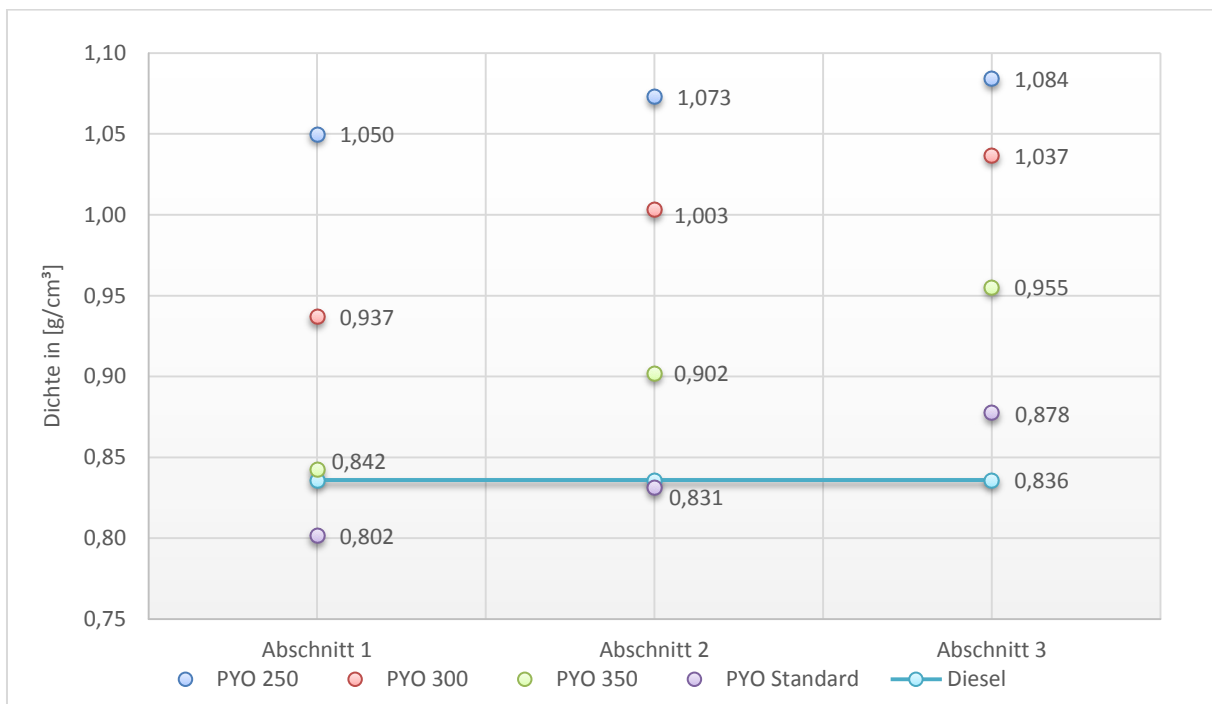


Abbildung 38) Dichte der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Wassergehalt

Der Wassergehalt der organischen Produktphase wird in Abbildung 39 veranschaulicht. Mit steigender Betriebstemperatur nimmt der Wassergehalt ab. Durch eine unvollständige Deoxygenierung, welche bei niedrigeren Temperaturen auftritt, befinden sich mehr sauerstoffhaltige Moleküle in der organischen Phase, welche durch deren Polarität eine Aufnahme von Wasser begünstigen.

Huber [6] untersuchte den Temperatureinfluss im Hochdruckbetrieb (120 bar) und kam zu ähnlichen Ergebnissen. Bei einer Betriebstemperatur von 250 °C wurde ein Wassergehalt von ~8 wt% festgestellt, bei 300 °C ~3 wt% und bei 350 °C ~0,3 wt% [6]. Im Vergleich dazu liegt der Wassergehalt bei der Niederdruck-HDO bei ~7 wt% (PYO₂₅₀), ~4,5 wt% (PYO₃₀₀) und ~1 wt% (PYO₃₅₀). Daraus lässt sich ableiten, dass der Druck eher einen kleineren Einfluss auf den Wassergehalt hat.

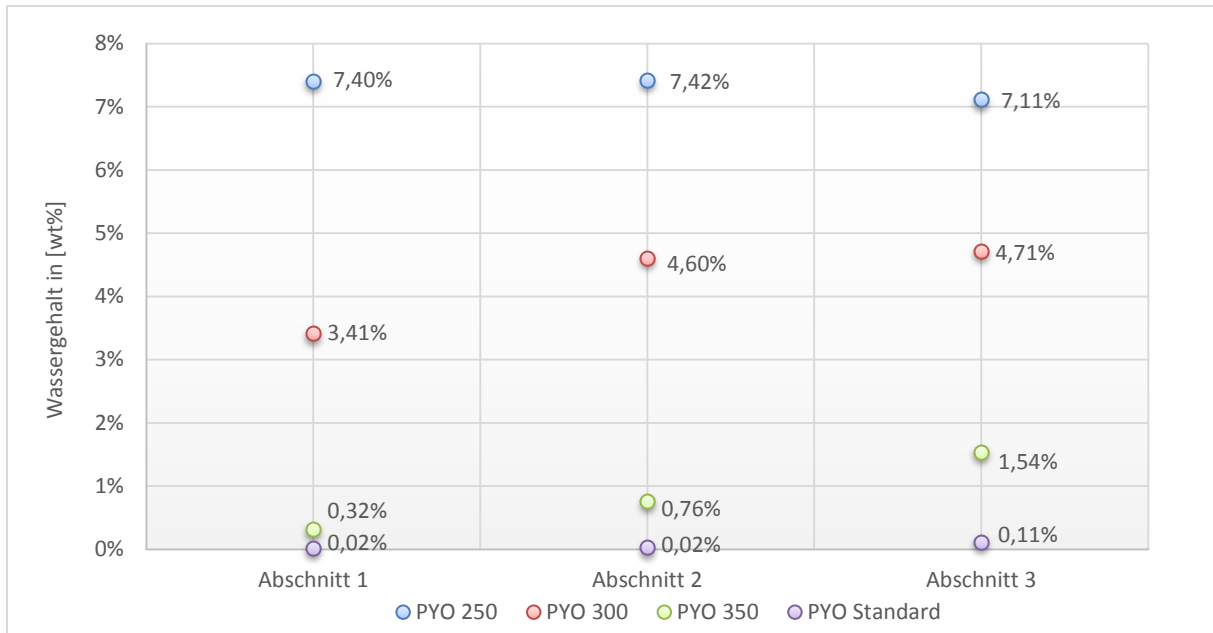


Abbildung 39) Wassergehalt der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Sauerstoffgehalt

Da Wassergehalt und Sauerstoffgehalt miteinander korrelieren, nimmt der Sauerstoffgehalt der organischen Produktphase ebenso mit höheren Betriebstemperaturen ab (Abbildung 40). Dieses Verhalten ist wieder auf eine unvollständige Deoxygenierung bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen.

Bei PYO₂₅₀ und PYO₃₀₀ ist der Sauerstoffgehalt über die Zeit annähernd konstant. Bei PYO₃₅₀ ist ein deutlicher Anstieg des Sauerstoffgehaltes mit zunehmender Betriebsdauer zu vermerken. Daraus lässt sich ableiten, dass die Katalysatoraktivität über die Zeit stärker abnimmt, vermutlich aufgrund der stärkeren Bildung von Coking.

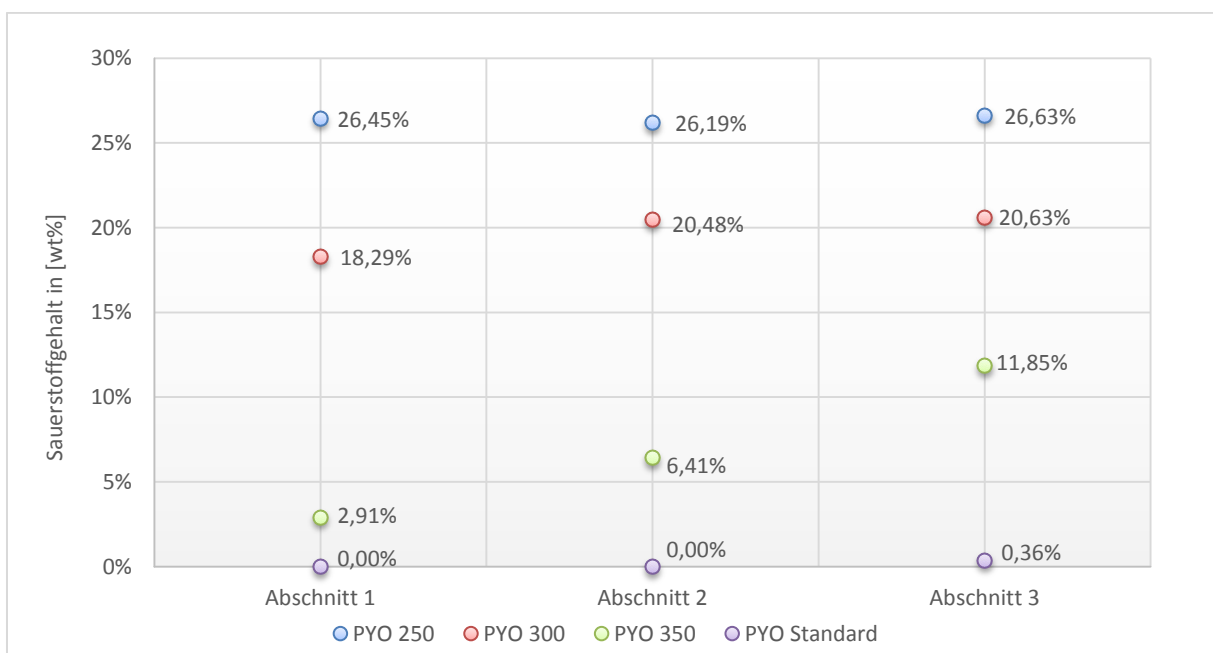


Abbildung 40) Sauerstoffgehalt der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Heizwert

Die in Abbildung 41 dargestellten Heizwerte der organischen Phasen lassen erkennen, dass mit zunehmender Betriebstemperatur die Energiedichte der Produktphase steigt. Das lässt sich durch eine aktivere Hydrierung und einen niedrigeren Wassergehalt bei höheren Temperaturen erklären.

Bei $\text{PYO}_{\text{Standard}}$ konnte ein Heizwert im Bereich von Diesel erreicht werden. Bei PYO_{350} wurde ebenfalls ein hoher Energieinhalt festgestellt werden, jedoch sinkt dieser deutlich mit zunehmender Betriebsdauer, was sich wieder durch die schnellere Katalysatordeaktivierung durch Coking im Vergleich zu PYO_{250} und PYO_{300} erklären lässt.

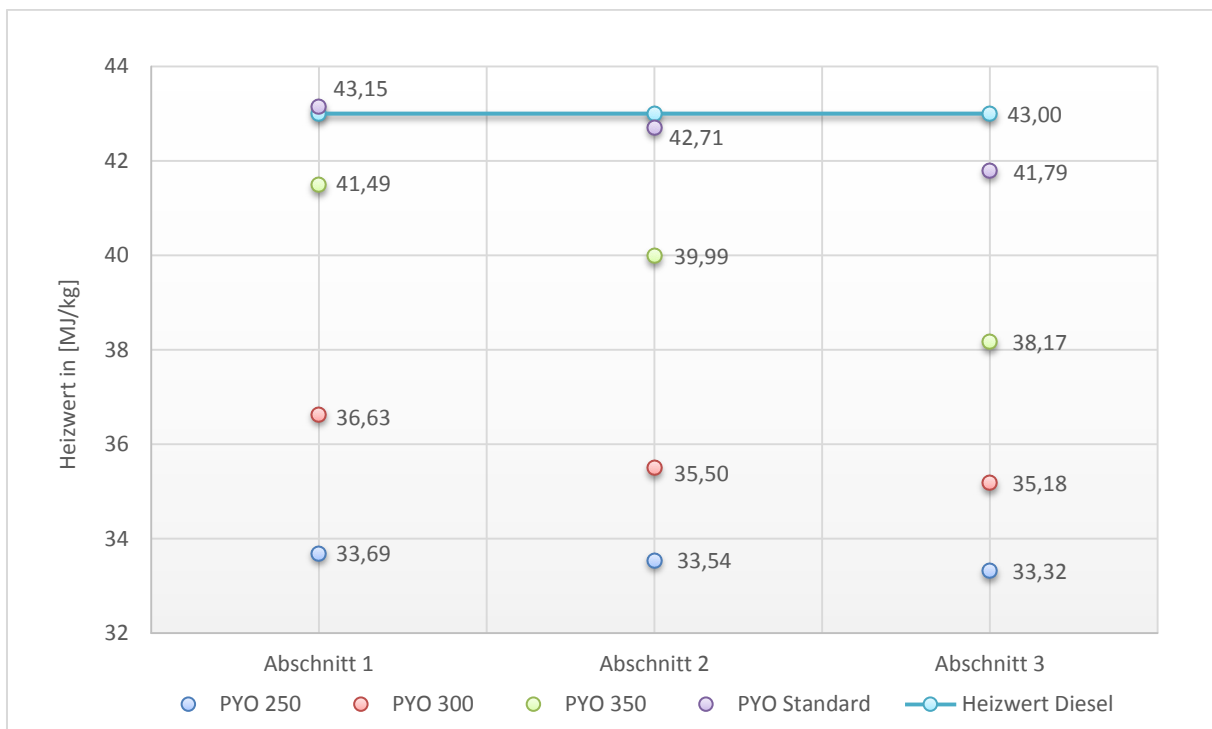


Abbildung 41) Heizwert der organischen Phasen der einzelnen Abschnitte

Säurezahl

Die Säurezahl der organischen Produktphasen der einzelnen Versuchsabschnitte wird in Abbildung 42 dargestellt. Bei $\text{PYO}_{\text{Standard}}$ und bei PYO_{350} konnte keine Säure über die gesamte Versuchsdauer festgestellt werden.

Bei PYO_{250} wurden Säurezahlen von 61 bis 63 mg/g ermittelt. Das Pyrolyseöl weist eine Säurezahl von ~80 mg/g auf. Das bedeutet, dass die Deoxygenierung bei PYO_{250} nur in geringen Ausmaß abläuft. Huber [6] hat bei einer HDO mit einer Temperatur von 250 °C und einem Druck von 120 bar eine Säurezahl von ~11 mg/g ermittelt. Daraus lässt sich schließen, dass der Druck einen hohen Einfluss auf die HDO hat.

Bei PYO_{300} wurde erst im Abschnitt 2 und 3 ein Säureanteil festgestellt. Das lässt sich wieder durch die Katalysatordeaktivierung über die Betriebsdauer erklären.

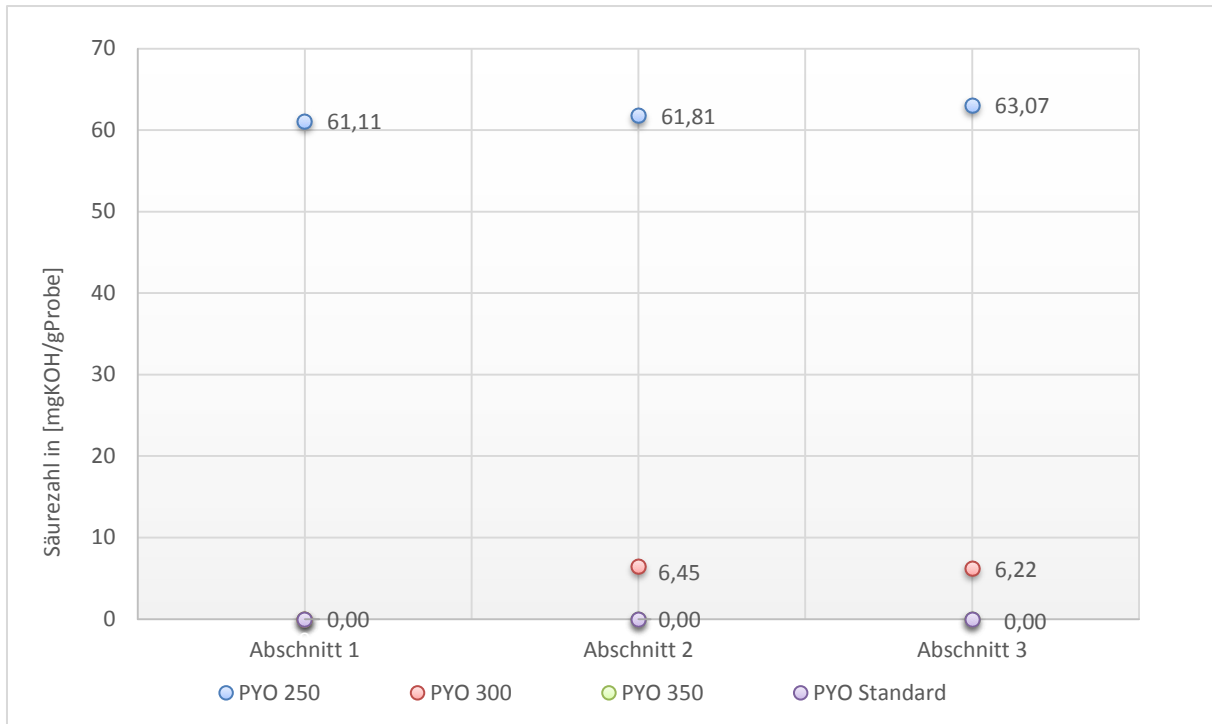


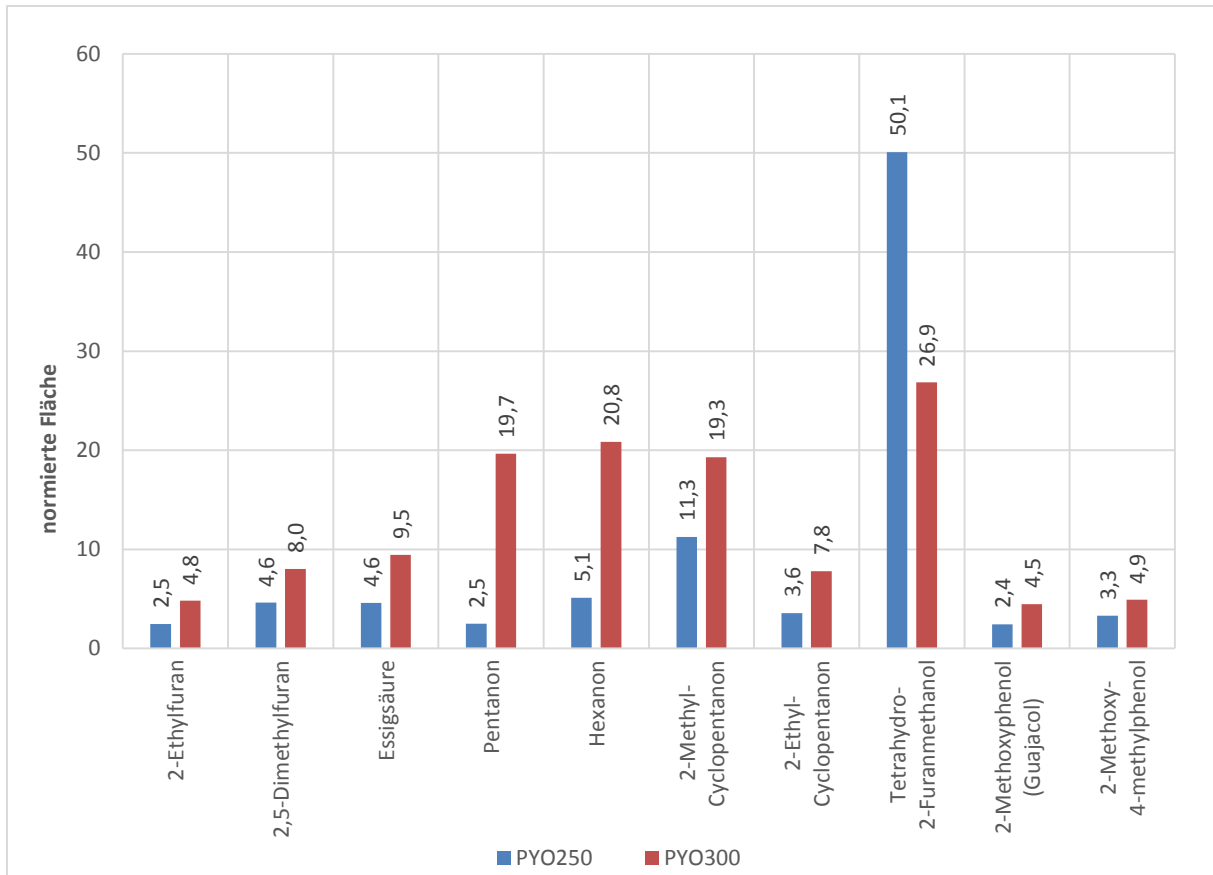
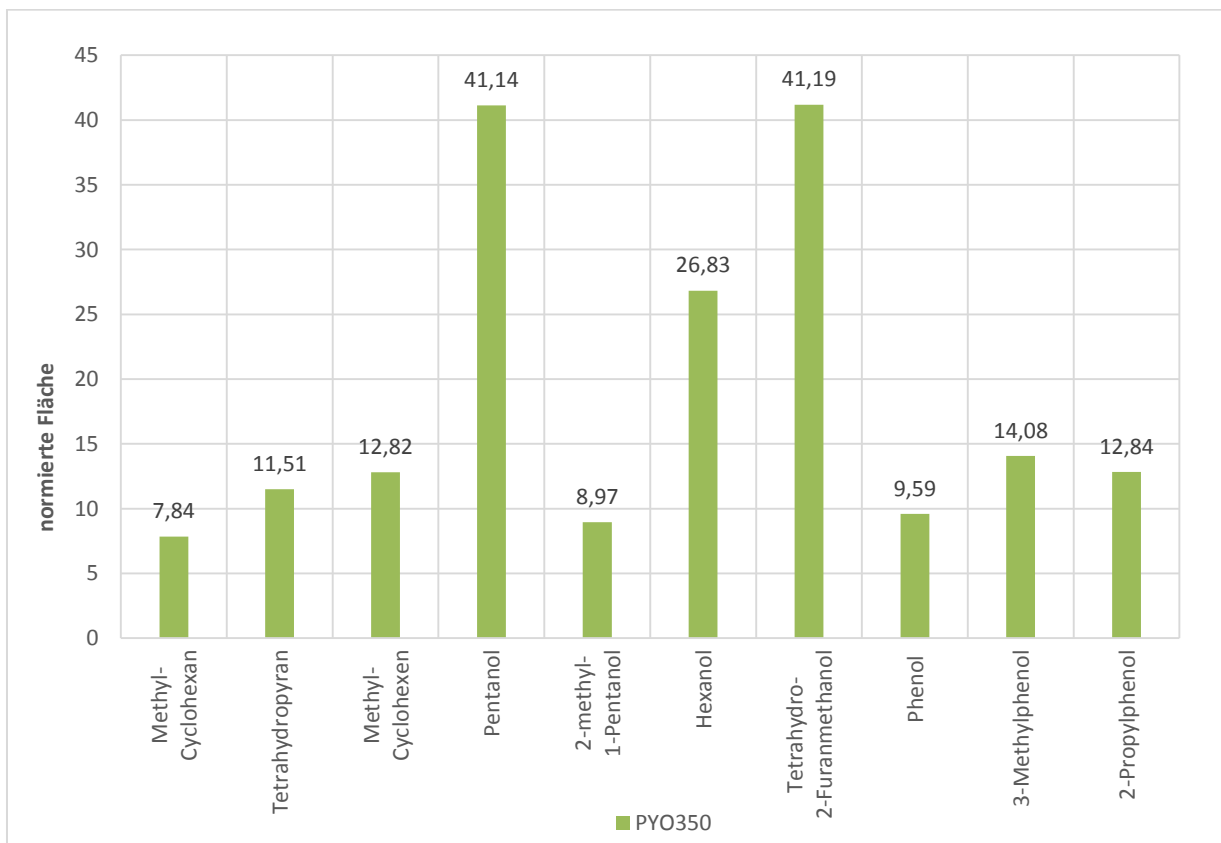
Abbildung 42) Säurezahl der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

GC-MS Analyse

Die organische Produktphase des zweiten Versuchsabschnittes wurde mit einem GC-MS (Gaschromatograph mit Massenspektrometer) analysiert. Häufig vorkommende Komponenten konnten so ermittelt werden. Die Reihenfolge der Komponenten entspricht ihrer Retentionszeit auf der GC-Säule. Da keine Kalibration der Komponenten stattgefunden hat, kann keine genaue Angabe der Konzentrationen erfolgen. Es können lediglich über einen internen Standard die Komponenten quantitativ untereinander verglichen werden.

In Abbildung 43 ist ersichtlich, dass bei den Experimenten mit niedrigerer Temperatur (PYO₂₅₀, PYO₃₀₀) Essigsäure in der Produktphase zu finden ist, welche vom Pyrolyseöl stammt und auf eine unvollständige HDO deutet. Häufig vorkommende Verbindungen sind Furane, Pentanone, Hexanone, cyclische Pentanone und Phenole. Bei PYO₂₅₀ ist ein großer Anteil an Tetrahydro-2-furanmethanol zu verzeichnen, welcher bei PYO₃₀₀ deutlich geringer ist.

Die in Abbildung 44 dargestellte Analyse von PYO₃₅₀ zeigt, dass sich bei einer höheren Betriebstemperatur anstatt der Ketogruppen Hydroxygruppen bilden, was durch den hohen Anteil an Pentanol und Hexanol erkennbar ist. Das heißt, dass die Ketogruppen zu Hydroxygruppen hydriert wurden. Das ist ein Hinweis dafür, dass eine unvollständige Hydrierung stattfindet. Dabei bricht die Doppelbindung des Ketons und verbindet sich mit einem Wasserstoffmolekül zu einer Hydroxygruppe. Wie schon bei PYO₂₅₀ und PYO₃₀₀ ist ebenfalls ein großer Anteil an Tetrahydro-2-Furanmethanol erkennbar. Weitere häufige Verbindungen sind Hexane, Hexene, Tetrahydropyran und Phenole. Essigsäure wurde bei PYO₃₅₀ nicht gefunden.

Abbildung 43) GC-MS Analyse (PYO₂₅₀, PYO₃₀₀) des zweiten AbschnittesAbbildung 44) GC-MS Analyse (PYO₃₅₀) des zweiten Versuchsabschnittes

6.3.2. Wässrige Phase

Neben der organischen Phase bildet sich eine wässrige, polare Produktphase. Anhand der Auswertung und Kennzahlen der wässrigen Phase können einige Vorgänge der HDO beschrieben werden. Tabelle 22 zeigt, dass der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase mit steigender Betriebstemperatur abnimmt und der Sauerstoffgehalt zunimmt. Das deutet auf eine aktivere HDO bei steigender Temperatur hin. Der Wassergehalt bleibt annähernd konstant.

Tabelle 22) Elementare Zusammensetzung der wässrigen Produktphase über die gesamte Versuchsdauer

Versuch	wässrige Phase			
Nr.	C	H	N	O (Rest)
[-]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
PYO ₂₅₀	12,15%	10,69%	0,41%	76,75%
PYO ₃₀₀	9,03%	10,83%	0,42%	79,72%
PYO ₃₅₀	4,44%	11,16%	0,40%	84,00%
PYO _{Standard}	0,44%	11,14%	0,71%	87,72%

Dichte

Die Dichte der wässrigen Phasen ist in Abbildung 45 dargestellt. Bei einer vollständigen HDO sollte sich hauptsächlich Wasser in der wässrigen Phase befinden und die Dichte sollte bei ca. 1 g/cm³ (Dichte von Wasser) liegen, wie es bei PYO_{Standard} der Fall ist.

Die höchste Dichte wurde bei PYO₂₅₀ festgestellt. Das kommt vermutlich daher, dass sich Komponenten mit einer hohen Dichte bilden bzw. noch vom Pyrolyseöl vorhanden sind (Oligomere der Kohlenhydrate und des Lignins aus dem Pyrolyseöl), welche sich zum Teil in der wässrigen Phase befinden. Bei PYO₃₅₀ ist die Dichte am geringsten, was sich durch Mischungen mit Komponenten geringerer Dichte (niedere Alkohole, Ketone und Aldehyde) erklären lässt.

Im Niederdruck-Betrieb ist die Dichte der wässrigen Phase bei höheren Temperaturen niedriger als bei tieferen Temperaturen. Geringe Unterschiede über die einzelnen Versuchsabschnitte sind erkennbar.

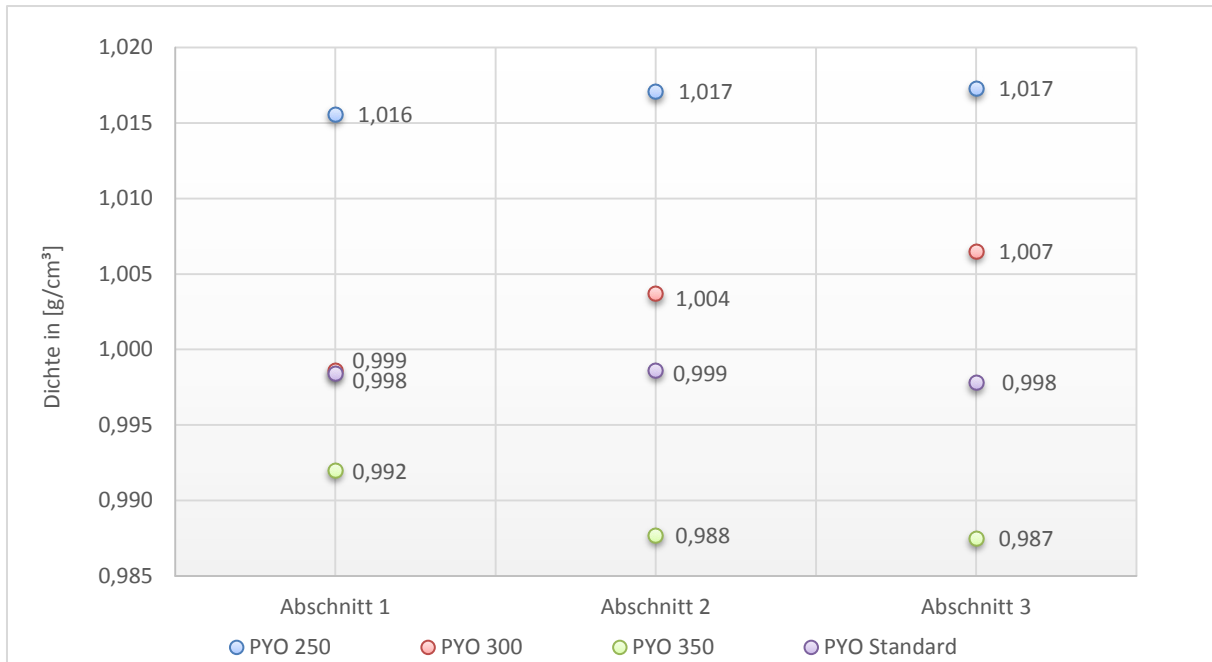


Abbildung 45) Dichte der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Wassergehalt

In Abbildung 46 ist ersichtlich, dass der Wassergehalt der wässrigen Phase mit zunehmender Betriebstemperatur steigt. Bei PYO₃₀₀ und PYO₃₅₀ sinkt der Wassergehalt über die Zeit, was auf eine Katalysatordeaktivierung hinweist. Bei PYO₂₅₀ hingegen ist der Wassergehalt annähernd konstant.

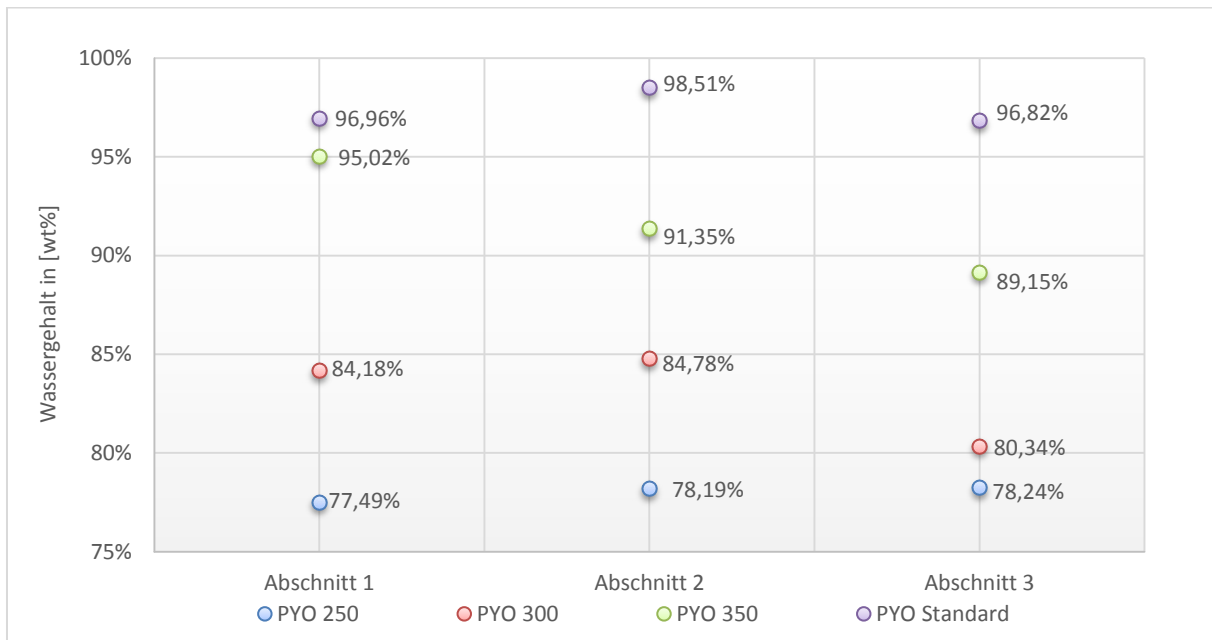


Abbildung 46) Wassergehalt der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Sauerstoffgehalt

Analog zum Wassergehalt verhält sich der Sauerstoffanteil, der wässrigen Phase (dargestellt in Abbildung 47), welcher bei steigenden Betriebstemperaturen zunimmt. Ein hoher Sauerstoffgehalt in der wässrigen Phase ist ein Merkmal für eine gute Deoxygenierung, weil sich dadurch gleichzeitig weniger sauerstoffhaltige Komponenten in der organischen Produktphase befinden.

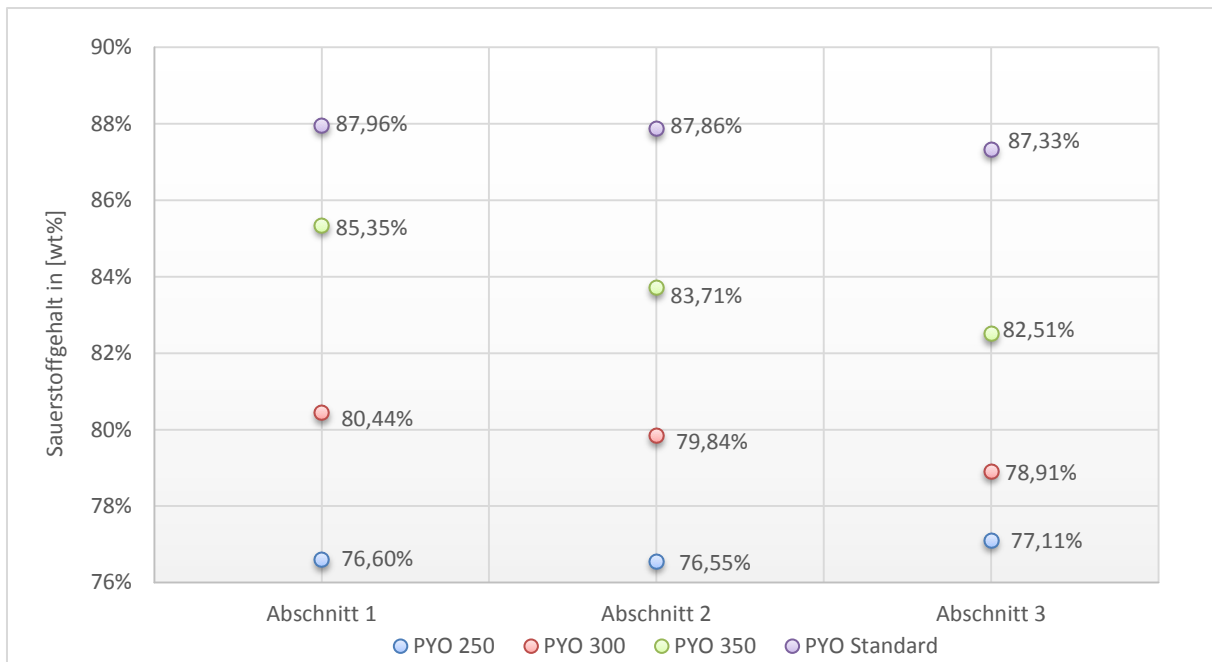


Abbildung 47) Sauerstoffgehalt der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

Säurezahl

Die in Abbildung 48 veranschaulichte Säurezahlen zeigen, dass sich bei PYO_{Standard} und PYO₃₅₀ keine Säure mehr in der wässrigen Phase befindet, was auf eine gute Deoxygenierung zurückzuführen ist. Bei PYO₃₀₀ konnte eine niedrigere Säurezahl von ca. 5 mg_{KOH}/g_{Probe} festgestellt werden. PYO₂₅₀ hingegen weist einen sehr hohen Säureanteil von ca. 60 mg_{KOH}/g_{Probe} auf.

Wässrige und organische Produktphasen weisen eine ähnliche Säurezahl auf. Einige Säuren (z.B. Buttersäure) gehen bevorzugt aufgrund ihrer Polarität in die organische Phase über.

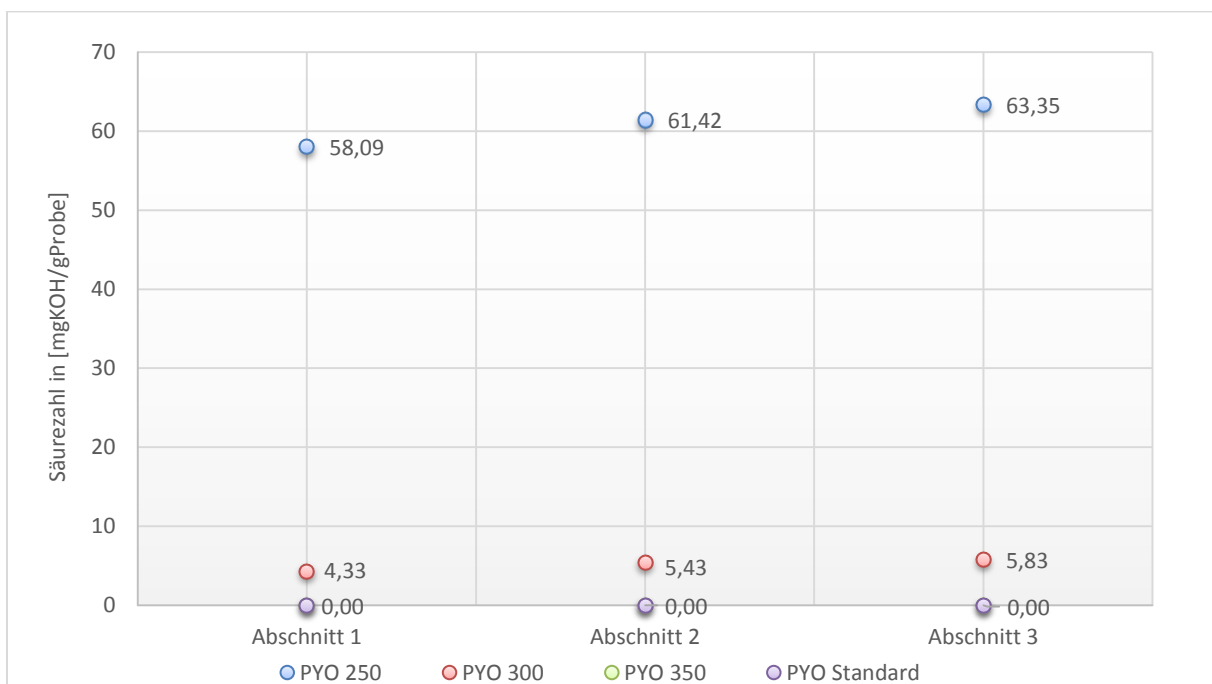


Abbildung 48) Säurezahl der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte

6.3.3. Gasphase

Die in Tabelle 23 dargestellte elementare Zusammensetzung der Gasphase besteht zum größten Teil aus Wasserstoff, einerseits aus überstöchiometrischen H_2 und andererseits aus den gebundenen Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen. Mit zunehmender Betriebstemperatur steigt der Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff. Der Anteil an Wasserstoff nimmt hingegen ab.

Tabelle 23) Elementare Zusammensetzung der Gasphase

Versuch	Gasphase			
Nr.	C	H	N	O (Rest)
[-]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
PYO ₂₅₀	2,08%	94,82%	0,00%	3,10%
PYO ₃₀₀	3,48%	92,71%	0,00%	3,81%
PYO ₃₅₀	11,26%	82,62%	0,00%	6,11%
PYO _{Standard}	12,95%	79,24%	0,00%	7,81%

Produktgaszusammensetzung

Die Produktgasverteilung zeigt die molekulare Zusammensetzung der analysierten Komponenten der Gasphase ohne den überschüssigen Wasserstoffanteil (H_2) und ist in Abbildung 49 dargestellt.

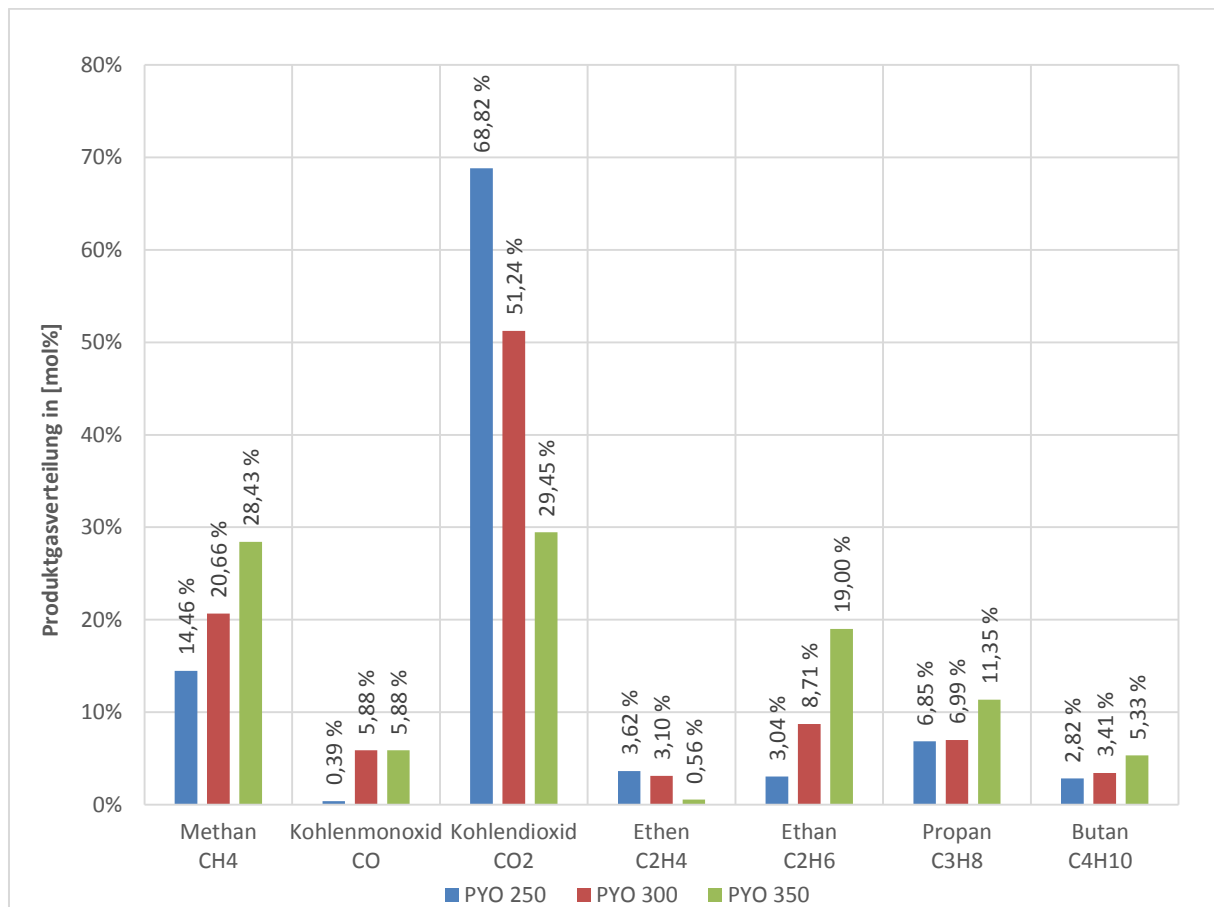


Abbildung 49) Produktgaszusammensetzung nach gesamter Versuchsdauer

Es ist ersichtlich, dass der Anteil an Alkanen (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) bei höheren Betriebstemperaturen zunimmt. Der Anteil an Kohlendioxid nimmt hingegen ab. Daraus lässt sich ableiten, dass bei hohen Temperaturen eine vollständigere Hydrierung erreicht wird und die Decarboxylierungsrate niedriger ist. Ebenso nimmt der Anteil an Ethen mit steigender Betriebstemperatur ab, was wiederum auf eine stärkere Hydrierungsreaktion deutet.

Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate der einzelnen Versuchsabschnitte ist in Abbildung 50 dargestellt. Bei $\text{PYO}_{\text{Standard}}$ steigt die Decarboxylierung nur sehr geringfügig über die Versuchsdauer. Mit abnehmender Betriebstemperatur ist ein immer größer werdender Anstieg zu vermerken. Das bedeutet, dass vor allem bei niedrigen Temperaturen mit fortschreitender Versuchsdauer immer weniger hydriert wird und der Katalysator an Reaktivität verliert. Bei PYO_{350} ist nur eine geringe Zunahme zu verzeichnen.

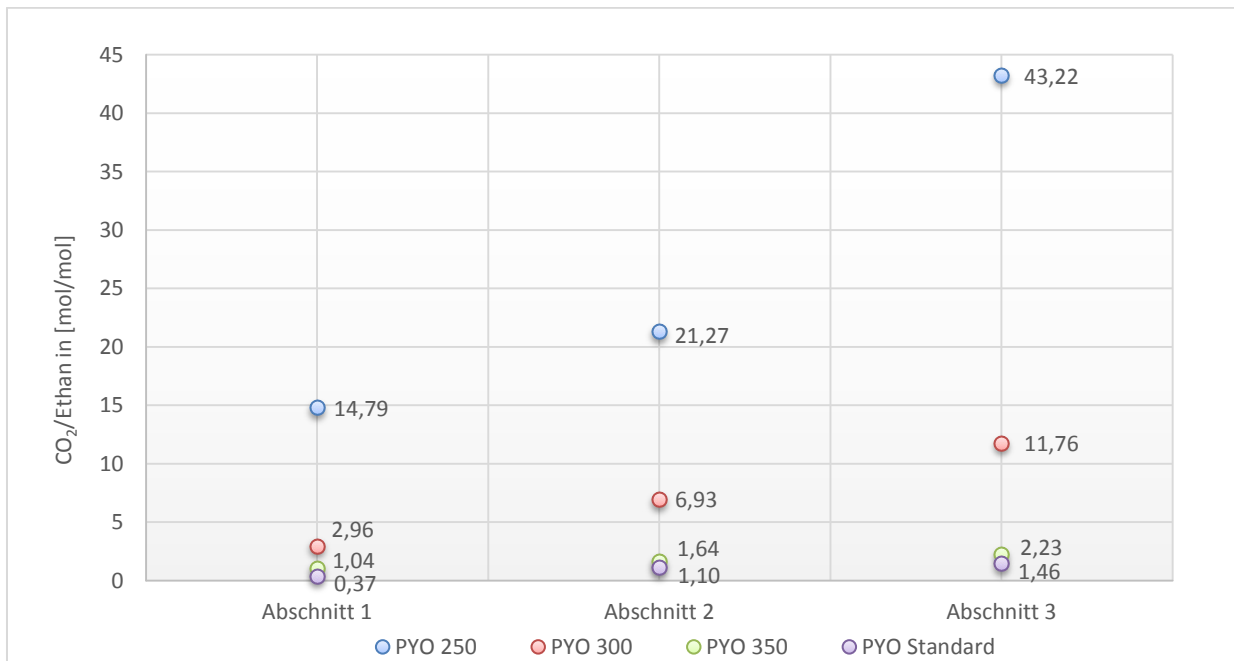


Abbildung 50) Decarboxylierungsrate der einzelnen Versuchsabschnitte

6.3.4. Coking

Der Massenanteil an Coking ist in Abbildung 51 dargestellt (siehe ebenfalls Abbildung 34 – Kohlenstofftransfer in die einzelnen Phasen).

Die zunehmende Verkokung mit ansteigender Betriebstemperatur lässt sich dadurch erklären, dass bei höheren Temperaturen mehr Polymerisations- und Kondensationsreaktionen stattfinden. Die dadurch entstehenden Makromoleküle bleiben aufgrund ihrer Größe an der Katalysatoroberfläche hängen und vermindern gleichzeitig die Reaktivität. Ein höherer Betriebsdruck führt zu einer Reduzierung von Coking, was anhand der Ergebnisse von $\text{PYO}_{\text{Standard}}$ ersichtlich ist.

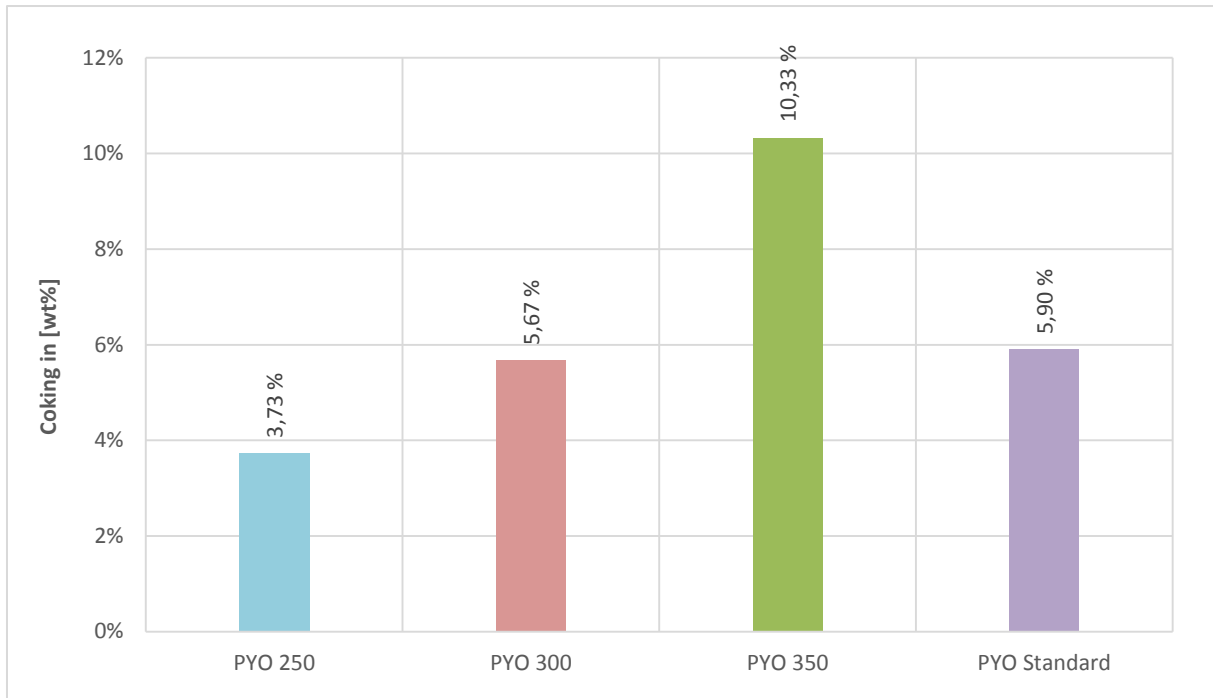


Abbildung 51) Coking bei 80 bar

Huber [5] hat den Temperatureinfluss von Coking bei 120 bar untersucht. Die Ergebnisse bei 250, 300 und 350 °C sind im Vergleich zu den Niederdruckergebnissen in Abbildung 52 dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass der Druck einen hohen Einfluss auf Coking hat. Bei einem Betriebsdruck von 120 bar bildet sich deutlich weniger Coking als bei 80 bar.

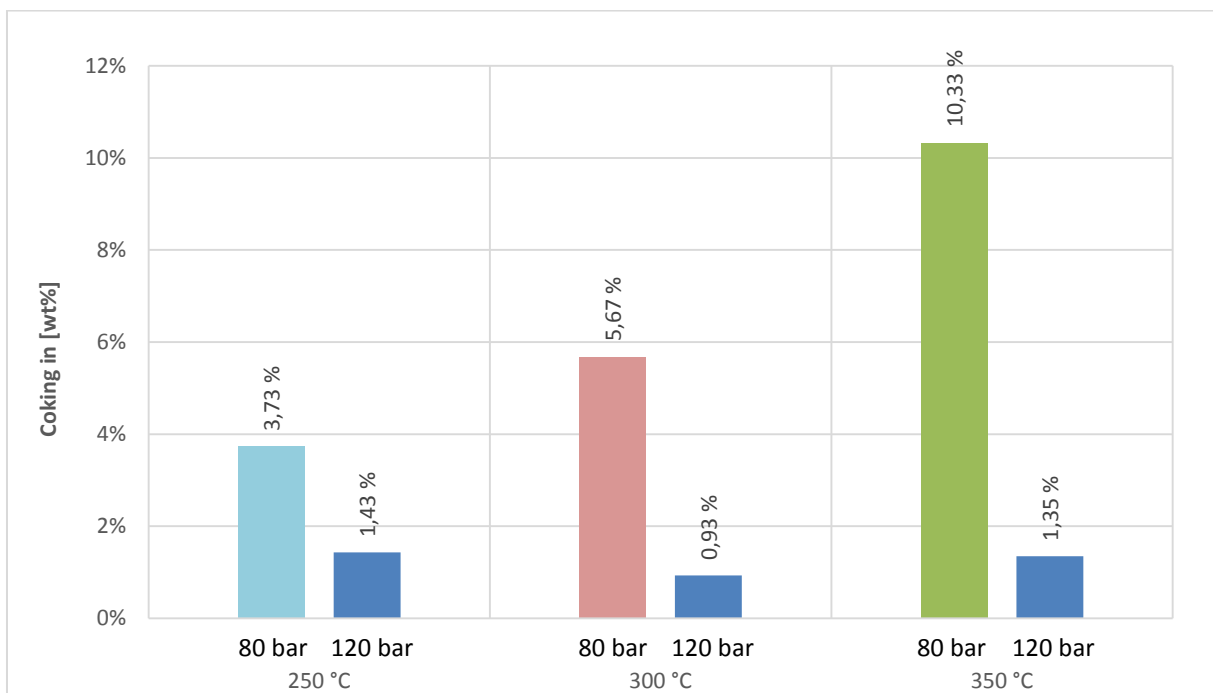


Abbildung 52) Einfluss des Druckes auf Coking [5]

6.4. Hydrierrate

Die Hydrierrate gibt Aufschluss über den Wasserstoffverbrauch und ist in Abbildung 53 bezogen auf die trockene Pyrolyseölmenge dargestellt. Bei den Experimenten im Niederdruckbereich (PYO₂₅₀, PYO₃₀₀, PYO₃₅₀) ist zu erkennen, dass die Hydrierung mit zunehmender Betriebstemperatur steigt. In Abschnitt 2 ist die Hydrierrate jeweils am höchsten, nimmt aber dann wieder ab. Die höchste Hydrierrate konnte bei PYO₃₅₀ in Abschnitt 2 und 3 erzielt werden. PYO_{Standard} weist ebenso eine hohe Hydrierung auf, wobei die Hydrierrate im ersten Abschnitt am höchsten ist.

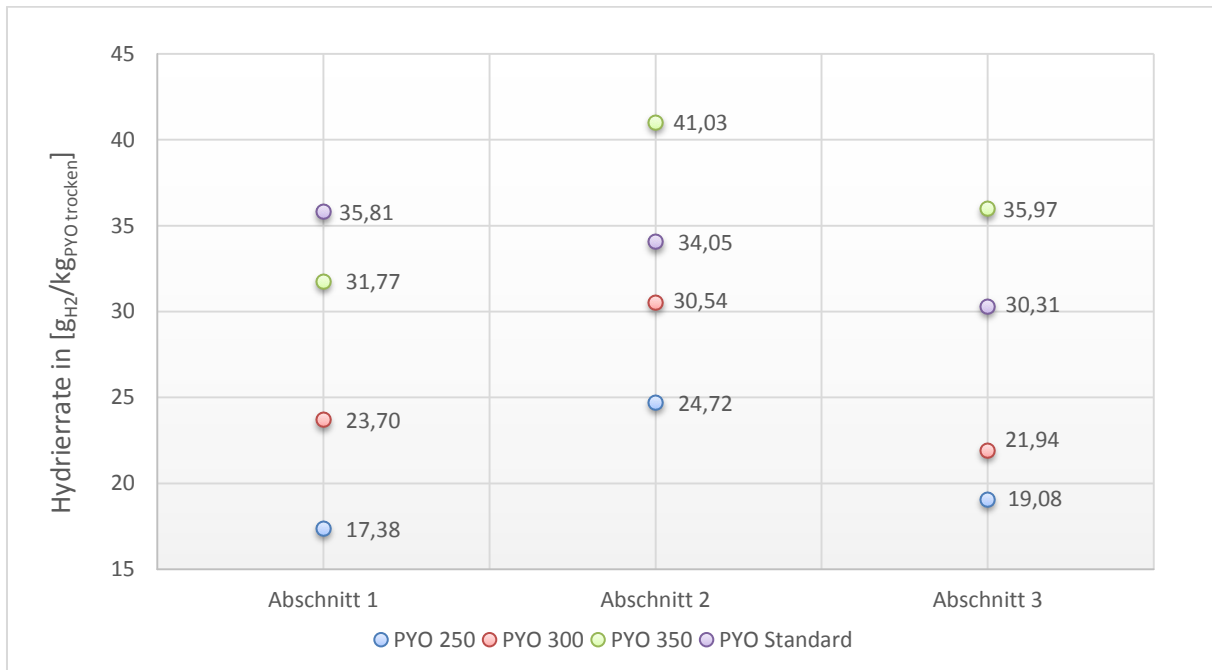


Abbildung 53) Hydrierrate bezogen auf PYO_{trocken}

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl bei milden Betriebsbedingungen, d.h. bei 250 bis 350 °C und einem Druck von 80 bar untersucht. Es wurden Wandstärken berechnet die mit häufig in der petrochemischen Industrie verwendeten Materialien notwendig wären, um diese in industriellen Anlagen zu verwenden. Ein Experiment bei 120 bar und 400 °C wurde als Vergleich zur besseren Bewertung der Ergebnisse der Niederdruck-HDO herangezogen.

Die Ergebnisse der Rohrwandstärkenberechnung zeigten, dass vor allem bei großen Nennweiten durch die Reduzierung des Druckes weniger Material notwendig ist. Der Einfluss der Temperatur auf die Rohrwandstärke ist hingegen gering. Bei manchen Rohrmaterialien hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Wandstärke.

Aus den Phasendiagrammen von Wasser und Essigsäure geht hervor, dass bei den Betriebsbedingungen von PYO₂₅₀ beide Komponenten in flüssiger Form vorliegen. Dadurch kann der Katalysator stärker durch Säuren angegriffen werden, was sich negativ auf dessen Aktivität auswirkt. Bei PYO₃₀₀ liegt Wasser knapp im gasförmigen Bereich, Essigsäure befindet sich im flüssigen Zustand. Bei PYO₃₅₀ und PYO_{Standard} liegt Wasser gasförmig vor, Essigsäure liegt im überkritischen Bereich.

Die Ergebnisse aus den Experimenten der HDO mit 80 bar zeigten, dass die HDO bei steigender Betriebstemperatur weiter fortschreitet, jedoch steigt auch das Coking.. Unter Berücksichtigung dieser Punkte ist eine HDO bei 300 °C am aussichtsreichsten. Folgende positive Aspekte wurden bei PYO₃₀₀ (im Vergleich zu PYO₂₅₀ und PYO₃₅₀) beobachtet:

- Höchste Ausbeute an organischer Produktphase
- Höchste Kohlenstofftransfer in die organische Phase (44,6 wt%)
- Geringer Verlust an Kohlenstoff in die Gasphase (4,8 wt%)
- Mittleres Ausmaß an Coking (5,7 wt%) und Verlust an Kohlenstoff (8,9 wt%)
- Niedriger Wassergehalt der organischen Produktphase (zwischen 3 und 5 wt%)
- H/C-Verhältnis liegt im Bereich von PYO₃₅₀
- Mittlerer Anteil an gesättigte Kohlenwasserstoffe in der Gasphase

Der geringste Verlust an Kohlenstoff sowie das geringste Ausmaß an Coking konnte bei PYO₂₅₀ erzielt werden. Der Kohlenstofftransfer in die organische Produktphase war jedoch mit 38,5 wt% am niedrigsten. Der Sauerstoffgehalt in der organischen Phase mit 26 wt% und der Kohlenstoffverlust in die wässrige Phase mit 49,5 wt% sind deutlich höher als bei PYO₃₀₀.

Die Produkteigenschaften mit wenig sauerstoffhaltigen Komponenten konnten bei PYO₃₅₀ festgestellt werden. Das Hauptproblem ist jedoch das Coking mit 10,3 wt%. Der Kohlenstoffverlust in die

wässrige Phase ist mit (17,1 wt%) zwar viel geringer als bei PYO₂₅₀ und PYO₃₀₀, jedoch sind die Verluste über die Gasphase (16,8 wt%) und der Verlust über den Massenbilanzfehler (14,1%) deutlich höher.

Ausblick

Die HDO bei Betriebsbedingungen von 300 °C und 80 bar hat durchaus das Potential für eine Vorbehandlung des Flüssigphasenpyrolyseöls in einem mehrstufigen HDO-Prozess.

Die beiden wichtigsten Aspekte bei der milden HDO für eine Vorbehandlung sind einerseits der Kohlenstofftransfer in die organische Phase für eine hohe Produktausbeute und andererseits ein minimales Ausmaß an Coking für einen stabilen und langlebigen Betrieb. Dieser kann durch den Einsatz geeigneterer, wasserbeständige Katalysatoren erreicht werden. Eine geringfügige Anpassung der Betriebsparameter könnte zu einem stabileren Betrieb führen, da sich die Betriebsparameter sehr nah an der Phasengrenze von Wasser (295 °C, 80 bar) befinden.

8. Verzeichnisse

8.1. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1) Molekulare Zusammensetzung ausgewählter Hölzer [8]	7
Tabelle 2) Elementare Zusammensetzung ausgewählter Hölzer [8]	7
Tabelle 3) Elementare Zusammensetzung von FPP-Öl und PCG-Öl im Vergleich	14
Tabelle 4) Eigenschaften des Pyrolyseöls der einzelnen Prozessschritte [21]	15
Tabelle 5) Werkstoffe in der petrochemischen Industrie [22], [23]	17
Tabelle 6) Schweißnahtwertigkeit nach Prüfverfahren [25]	18
Tabelle 7) Festigkeitskennwerte 1.0308 bei Raumtemperatur	18
Tabelle 8) Festigkeitskennwerte 1.4301 - austenitischer Stahl	18
Tabelle 9) Festigkeitskennwerte nicht austenitische Stähle	19
Tabelle 10) Analyseverfahren zur Bewertung der entstehenden Produkte aus der HDO	23
Tabelle 11) Equipment für die GC-MS-Analysen	25
Tabelle 12) Kalibrierte Komponenten der Micro-GC-Analyse	25
Tabelle 13) Equipment der GC-TCD Analyse	26
Tabelle 14) Equipment und Instrumentenliste der wichtigsten Komponenten	29
Tabelle 15) Körngrößen und prozentuelle Massenanteile nach Mahlen und Klassieren des CoMo/Al ₂ O ₃ Katalysators	30
Tabelle 16) Schichtung der Reaktorfüllung mit Katalysator und Inertmaterial zu Abbildung 19	32
Tabelle 17) Elementare Zusammensetzung und Wassergehalt des Pyrolyseöles	32
Tabelle 18) Bezeichnung der einzelnen Versuchsabschnitte zu Abbildung 21	34
Tabelle 19) Versuchsübersicht	45
Tabelle 20) Gesamtmassen und prozentueller Anteil der Eingangsströme	49
Tabelle 21) Elementare Zusammensetzung der organischen Produktphase über die gesamte Versuchsdauer	52
Tabelle 22) Elementare Zusammensetzung der wässrigen Produktphase über die gesamte Versuchsdauer	60
Tabelle 23) Elementare Zusammensetzung der Gasphase	63

8.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1) Schematische Dartstellung des BPR-Prozesses [12]	8
Abbildung 2) Biogene Kohlenstoffbilanz der Flüssigphasenpyrolyse [1]	9
Abbildung 3) Chemischen Reaktionen beim HDO-Prozess [13]	10
Abbildung 4) Reaktionsmechanismus der HDO	10
Abbildung 5) DTBDS-Cracken während des Sulfidisiervorganges	11
Abbildung 6) Bilden der aktiven Stellen durch Abspalten von Sauerstoff [16]	11
Abbildung 7) Bilden von SH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche	11
Abbildung 8) Bildung aktiver Stellen durch Abspalten von Schwefel	12
Abbildung 9) Plugging im Reaktor in der Hochtemperatur-Zone [3]	13
Abbildung 10) Fließschema einer 2-stufigen HDO [3]	16
Abbildung 11) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7380	19
Abbildung 12) Phasendiagramm - Wasser	20
Abbildung 13) Phasendiagramm - Essigsäure	21
Abbildung 14) Gleichgewichtsberechnung Essigsäure/Wasser mit NRTL-HOC bei 80 bar	21
Abbildung 15) Aufbau einer Gaschromatographie mit Massenspektrometer - Kopplung (GC-MS) [19]	24
Abbildung 16) Schematischer Aufbau des Elementaranalysators "Vario Macro CHN" [35]	26
Abbildung 17) Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur Hydrodeoxygenierung	27
Abbildung 18) Fraktionen des CoMo/Al ₂ O ₃ Katalysators nach Mahlen und Klassieren [37]	30
Abbildung 19) Schichtung der Reaktorfüllung mit Katalysator und Inertmaterial	31
Abbildung 20) Druckverlauf der Dichtheitsprobe	33
Abbildung 21) Versuchsabschnitte anhand des Temperaturprofiles im Reaktor (Beispiel PYO ₃₀₀)	34
Abbildung 22) Produktphasen nach der Trennung mit Scheidetrichter (Beispiel PYO ₂₅₀)	36
Abbildung 23) Massenbilanz, Gegenüberstellung Ein- und Ausgangsströme (Beispiel PYO ₃₀₀)	37
Abbildung 24) Kohlenstoffverteilung des Pyrolyseöls (Beispiel PYO ₃₀₀)	40
Abbildung 25) Decarboxylierung und Hydrierung von Essigsäure	43
Abbildung 26) Temperaturprofile über die Reaktorlänge	45
Abbildung 27) Druckverlauf über die Zeit von PYO ₂₅₀	46
Abbildung 28) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO ₂₅₀	46
Abbildung 29) Druckverlauf über die Zeit von PYO ₃₀₀	47
Abbildung 30) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO ₃₀₀	48
Abbildung 31) Druckverlauf über die Zeit von PYO ₃₅₀	48
Abbildung 32) Temperaturverläufe über die Zeit von PYO ₃₅₀	49
Abbildung 33) Prozentuelle Verteilung der Gesamtmasse auf die einzelnen Produktströme	50
Abbildung 34) Kohlenstofftransfer in die einzelnen Phasen	51

Abbildung 35) Produktausbeute der organischen Phase bezogen auf die Pyrolyseölmasse.....	53
Abbildung 36) Kohlenstofftransfer in die organische Phase der einzelnen Versuchsabschnitte	54
Abbildung 37) H/C-Verhältnis der organischen Produktphasen	54
Abbildung 38) Dichte der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte	55
Abbildung 39) Wassergehalt der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte	56
Abbildung 40) Sauerstoffgehalt der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte.....	56
Abbildung 41) Heizwert der organischen Phasen der einzelnen Abschnitte	57
Abbildung 42) Säurezahl der organischen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte.....	58
Abbildung 43) GC-MS Analyse (PYO ₂₅₀ , PYO ₃₀₀) des zweiten Abschnittes.....	59
Abbildung 44) GC-MS Analyse (PYO ₃₅₀) des zweiten Versuchsabschnittes.....	59
Abbildung 45) Dichte der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte	61
Abbildung 46) Wassergehalt der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte.....	61
Abbildung 47) Sauerstoffgehalt der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte	62
Abbildung 48) Säurezahl der wässrigen Phasen der einzelnen Versuchsabschnitte	62
Abbildung 49) Produktgaszusammensetzung nach gesamter Versuchsdauer	63
Abbildung 50) Decarboxylierungsrate der einzelnen Versuchsabschnitte	64
Abbildung 51) Coking bei 80 bar	65
Abbildung 52) Einfluss des Druckes auf Coking [5]	65
Abbildung 53) Hydrierrate bezogen auf PYO _{trocken}	66
Abbildung 54) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.0308	75
Abbildung 55) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.0345	75
Abbildung 56) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.4006	76
Abbildung 57) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.5415	76
Abbildung 58) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7335	77
Abbildung 59) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7362	77
Abbildung 60) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.4301	78
Abbildung 61) Gleichgewichtsberechnung Essigsäure/Wasser, Ideal bei 80 bar	78

8.3. Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] K. Treusch, J. Ritzberger, N. Schwaiger, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Diesel production from lignocellulosic feed: The biocrack process," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 11, 2017.
- [3] M. V. Olarte *et al.*, "Stabilization of Softwood-Derived Pyrolysis Oils for Continuous Bio-oil Hydroprocessing," *Top. Catal.*, vol. 59, no. 1, pp. 55–64, 2016.
- [4] ProHolz, "Der österreichische Wald," *Zuschnitt 51 Der Wald - Zeitschrift über Holz als Werkst. und Werke Holz*, no. 2010, pp. 5–6, 2013.
- [5] D. C. Elliott, "<Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils.pdf>," no. 7, pp. 1792–1815, 2007.
- [6] A. Huber, "Hydrophobierung von Flüssigphasenpyrolyseöl durch partielle kontinuierliche Hydrodeoxygenierung," Technische Universität Graz, 2017.
- [7] M. Kaltschmitt and W. Streicher, *Regenerative Energien in Österreich*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [8] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energien aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2. Auflage. Springer, 2009.
- [9] N. Schwaiger, "REAKTIONSTECHNISCHE ANALYSE FÜR DIE OPTIMIERUNG DER FLÜSSIGPHASENPYROLYSE," 2011.
- [10] V. Mertlitz, "Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte," 2010.
- [11] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 803–809, 2015.
- [12] R. Feiner, N. Schwaiger, H. Pucher, and M. Siebenhofer, "A two step approach for producing liquid energy carriers based on lignocellulosic feed," 2012.
- [13] 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.
- [14] H. Wang, J. Male, and Y. Wang, "Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 5, pp. 1047–1070, 2013.
- [15] B. Markus, "Verfahren zur Entschwefelung von flüssigen handelsüblichen Brennstoffen," Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [16] J. M. J. G. Lipsch, "The CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst," Technische Universiteit Eindhoven, 1968.
- [17] K. Treusch *et al.*, "Reaction Chemistry & Engineering of liquid phase pyrolysis oil," *React. Chem. Eng.*, 2018.
- [18] B. Hammerschlag, "Simultane Hydrierung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Schwerölkompontener zur Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation," Technische Universität Graz, 2017.
- [19] M. Zhou, J. Ye, P. Liu, J. Xu, and J. Jiang, "Water-Assisted Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol to Cyclohexanol over Supported Ni and Co Bimetallic Catalysts," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 10, pp. 8824–8835, 2017.
- [20] S. Cheng *et al.*, "Hydrodeoxygenation of prairie cordgrass bio-oil over Ni based activated carbon synergistic catalysts combined with different metals," *N. Biotechnol.*, vol. 33, no. 4, pp. 440–448, 2016.

- [21] S. K. Tanneru and P. H. Steele, "Pretreating bio-oil to increase yield and reduce char during hydrodeoxygenation to produce hydrocarbons," *Fuel*, vol. 133, pp. 326–331, 2014.
- [22] S. Schwaigerer, *Rohrleitungen - Theorie und Praxis*. Springer, 1967.
- [23] G. Wossog, *Handbuch Rohrleitungsbau*, 3. Auflage. Vulkan-Verlag, 2008.
- [24] MCE Energietechnik GmbH, *Tabellen für den Rohrleitungsbau*, 15. Auflag. Vulkan Verlag, 2006.
- [25] W. Franke and B. Platzer, *Rohrleitungen - Grundlagen - Montage - Planung*. Carl Hanser Verlag, 2014.
- [26] ThyssenKrupp Materials, "Werkstoffdatenblatt - 1.0308," pp. 3–5, 2012.
- [27] Deutsche Edelstahlwerke GmbH, "Werkstoffdatenblatt X12Cr13," 2015.
- [28] ThyssenKrupp Materials, "Werkstoffdatenblatt 1.7362," pp. 1–3, 2011.
- [29] M. Kleiber and R. Joh, *VDI-Wärmeatlas, D3.1 Flüssigkeiten und Gase*. 2013.
- [30] Anton Paar, "SVM 3000 SVM 3000 Stabinger Viscometer," p. 6, 2002.
- [31] H. Leopold and H. Stabinger, "Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen aus der Periodendauer eines mit einem Präparat gefüllten Messschwingers," 1992.
- [32] R. Matissek, G. Steiner, and M. Fischer, *Lebensmittelanalytik*, 5. Auflage. Springer, 2014.
- [33] G. Jander and K.-F. Jahr, *Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrations mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 17. Auflag. de Gruyter, 2009.
- [34] U. K. M. Yusof *et al.*, "Selection of feature analysis electronic nose signals based on the correlation between gas sensor and herbal phytochemical," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 334–341, 2015.
- [35] Elementar Analysesysteme, "Elementar, vario macro cube - Manual," pp. 1–16.
- [36] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2016.
- [37] A. Rollet, "Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2016.
- [38] 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.
- [39] J. Ausserleitner, "Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2017.
- [40] K. Schlackl, "Temperatureinfluss und Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," Technische Universität Graz, 2016.
- [41] T. V. Choudhary and C. B. Phillips, "Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 1–12, 2011.
- [42] European Standard EN 590:2013, "Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods," pp. 1–12, 2013.
- [43] European Standard EN 228:2008, "Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods Carburants," 2008.
- [44] J. Feßmann and H. Orth, *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. ecomed Sicherheit, 2002.

9. Anhang

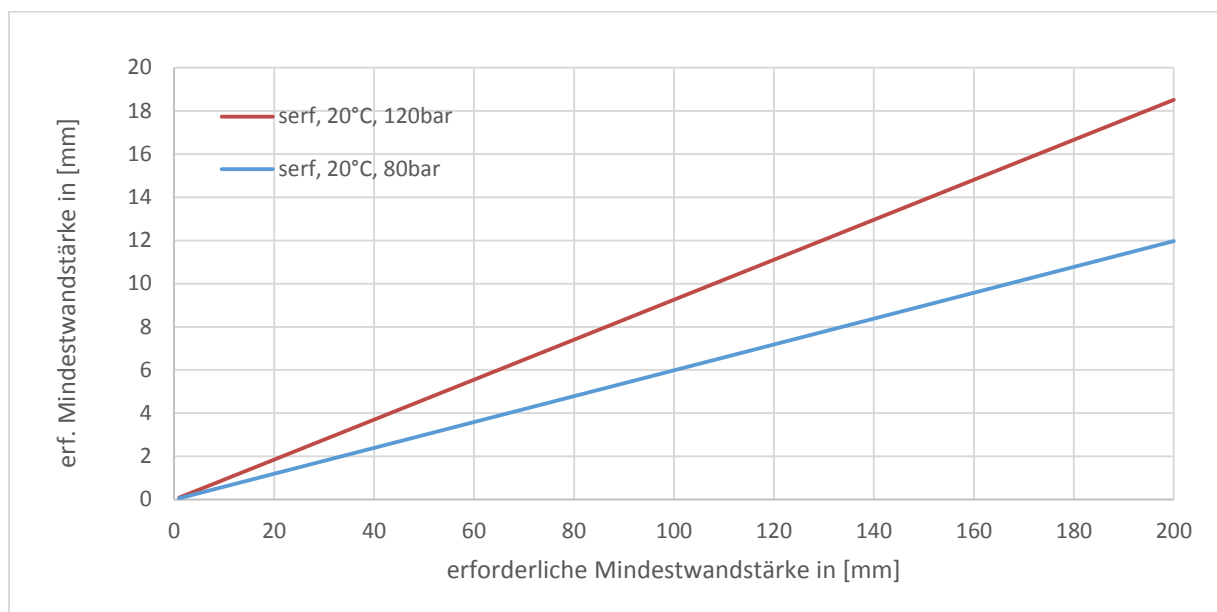


Abbildung 54) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.0308

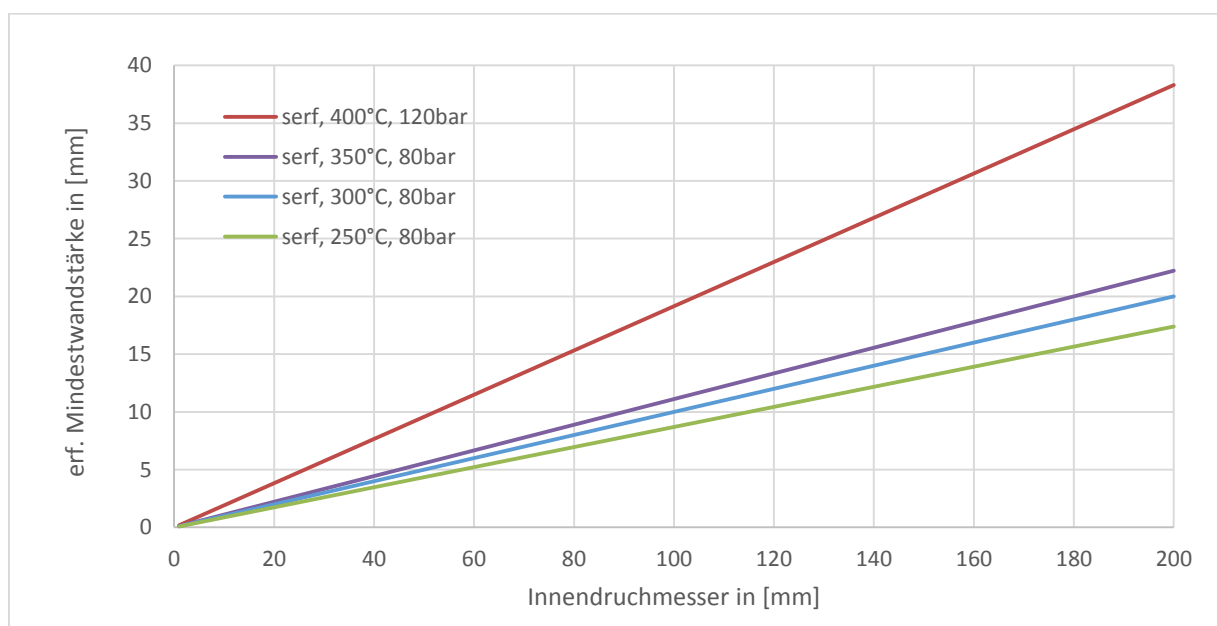


Abbildung 55) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.0345

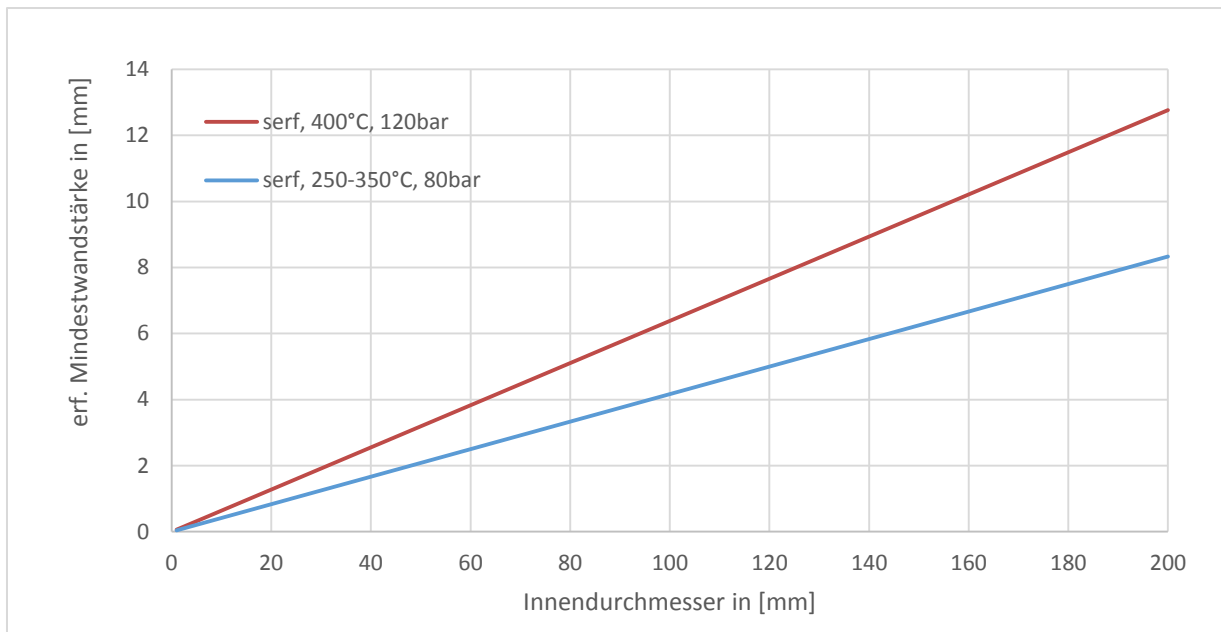


Abbildung 56) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.4006

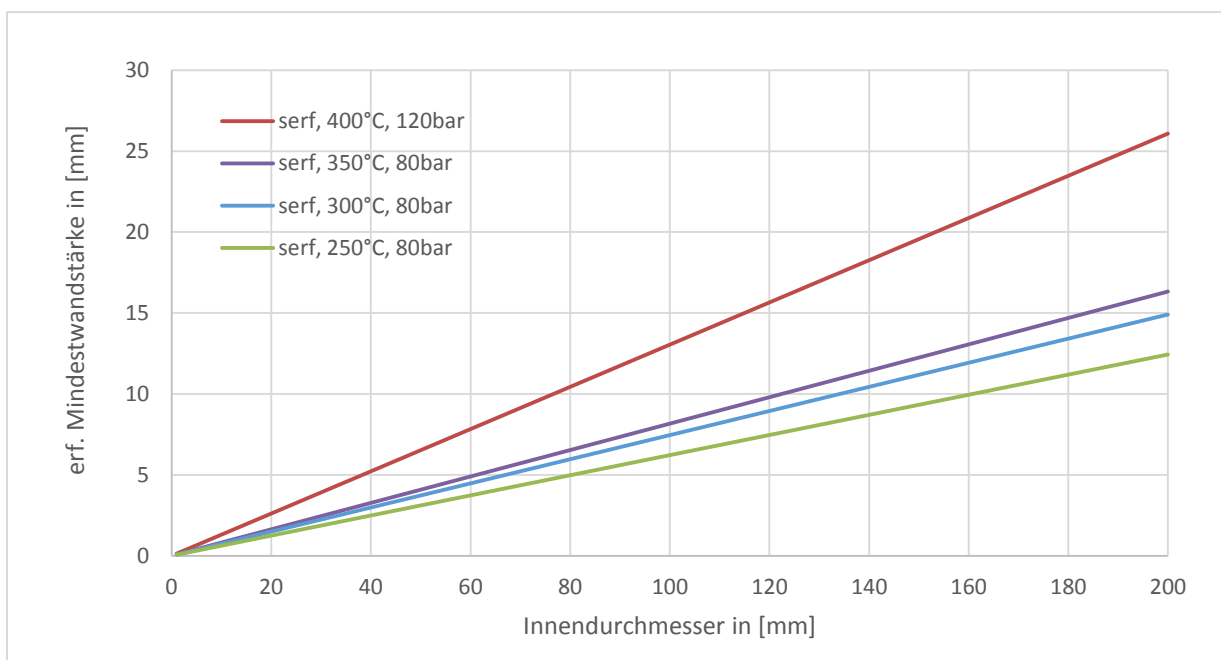


Abbildung 57) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.5415

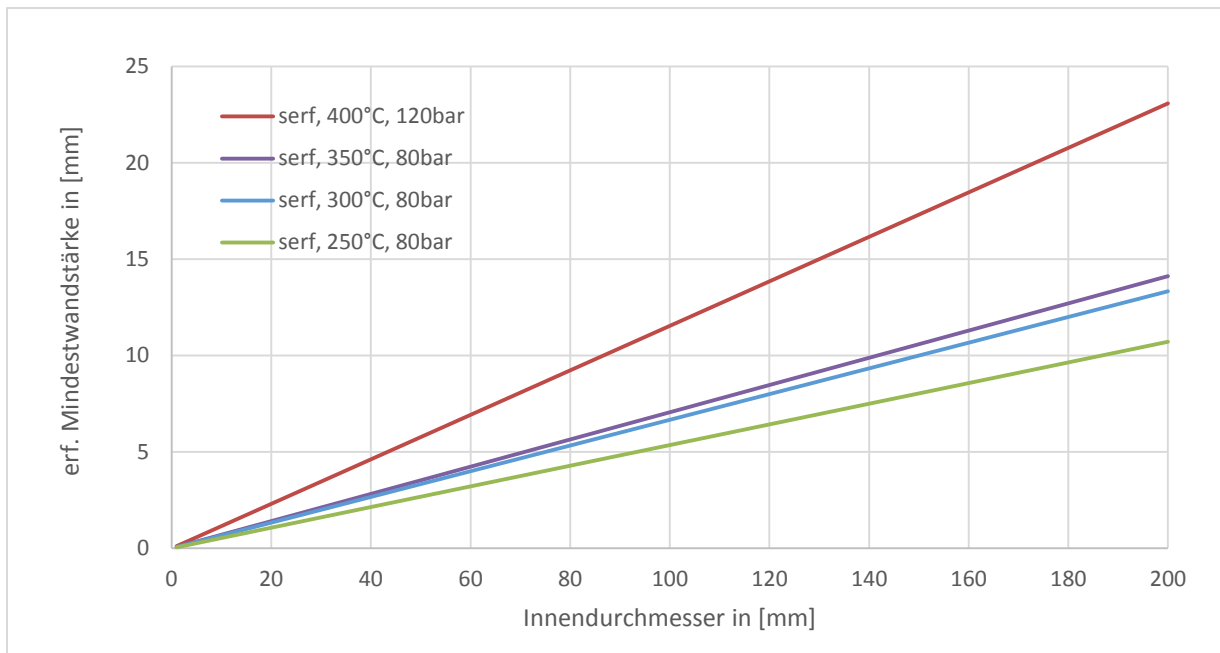


Abbildung 58) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7335

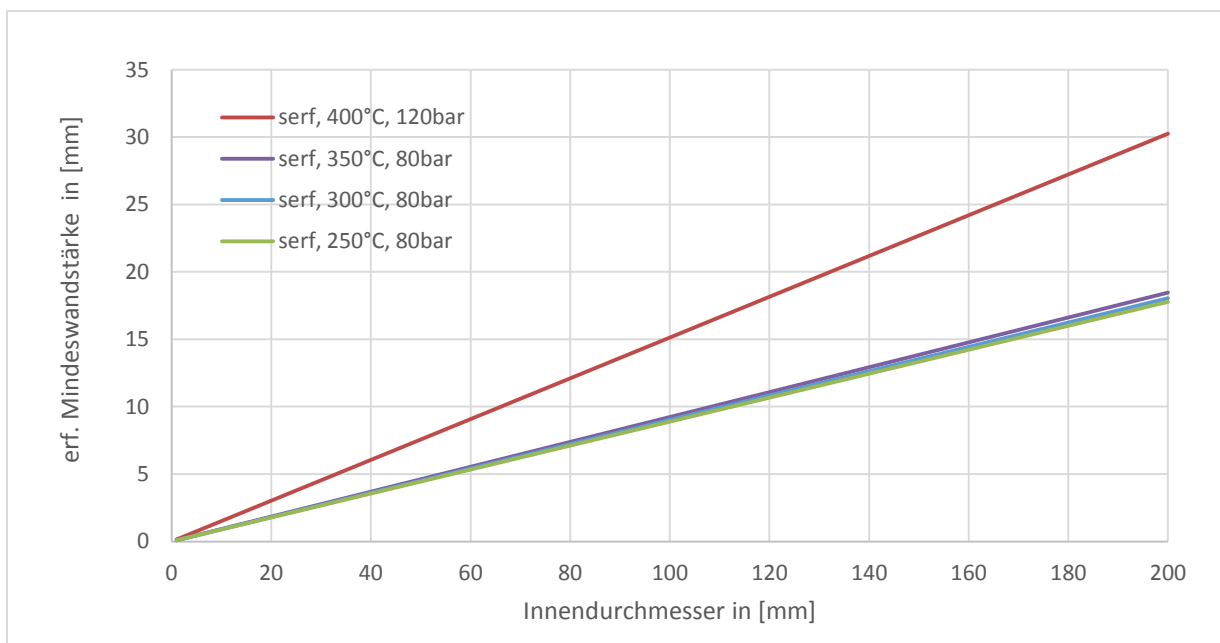


Abbildung 59) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.7362

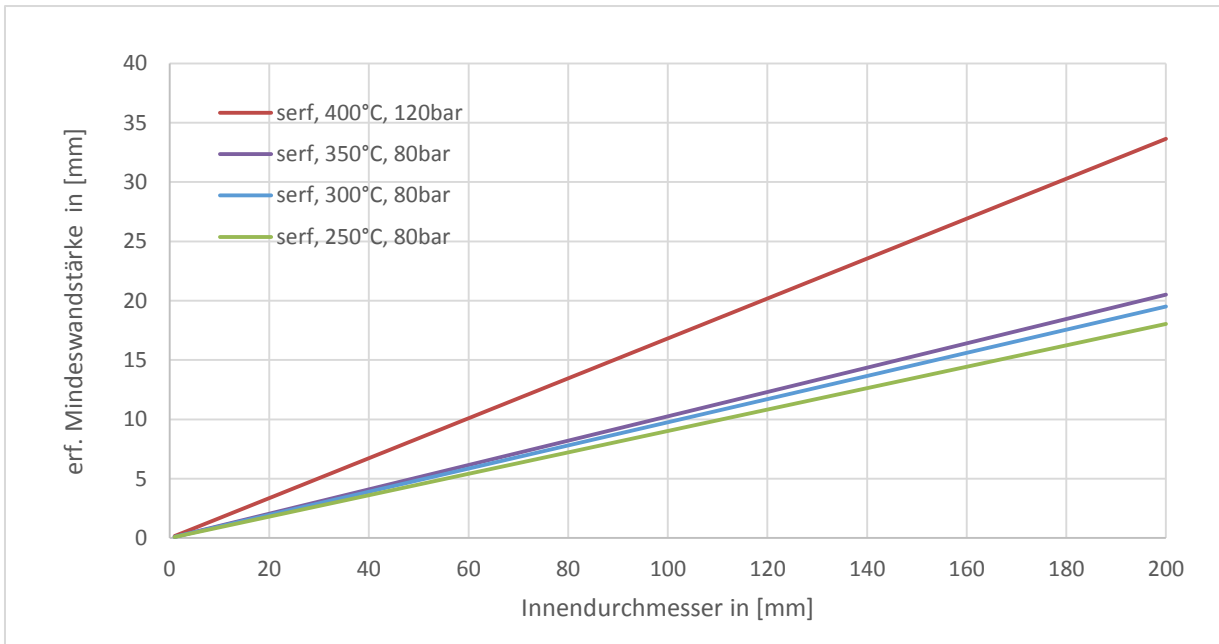


Abbildung 60) Erforderliche Mindestwandstärke nach Innendurchmesser - 1.4301

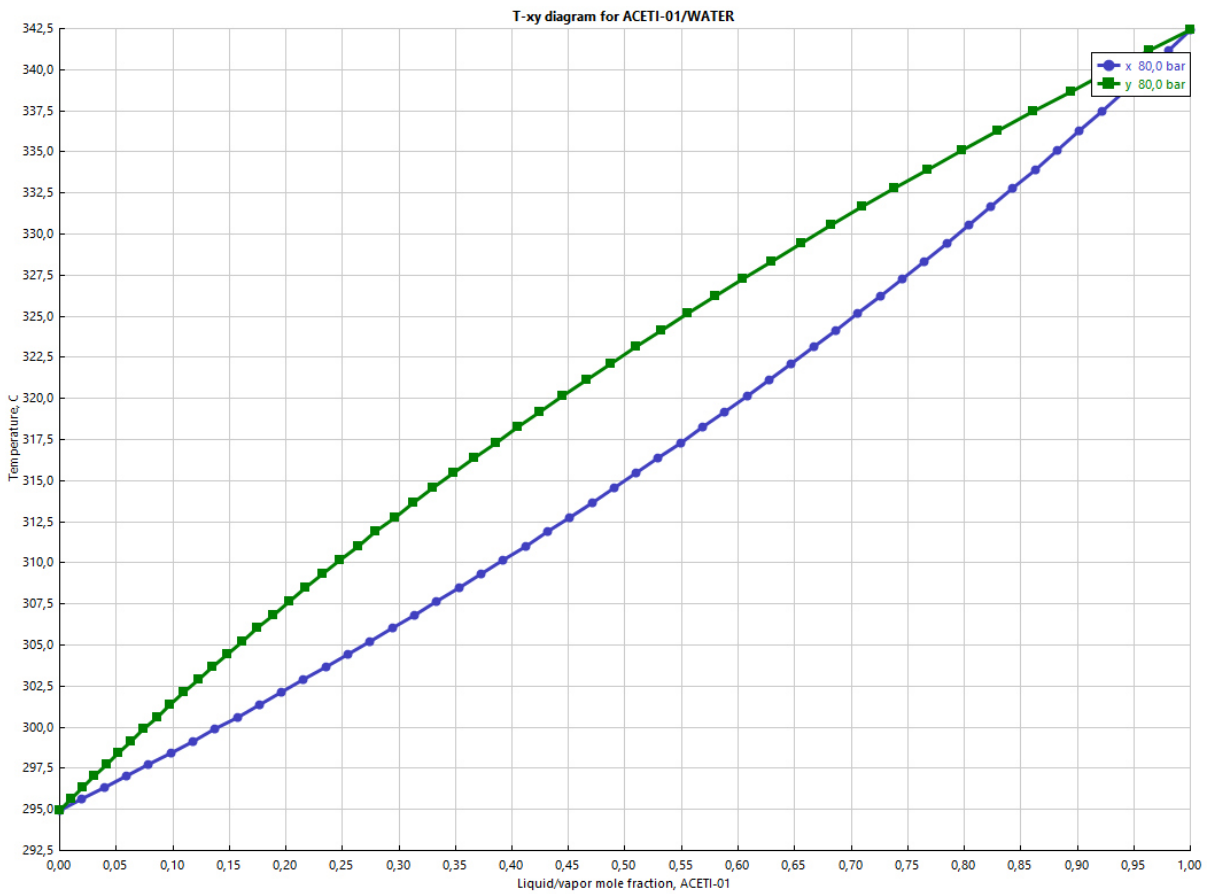


Abbildung 61) Gleichgewichtsberechnung Essigsäure/Wasser, Ideal bei 80 bar