



Samir Reiter, BSc

Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung von Erdölraffinationsintermediaten und Flüssigphasenpyrolyseöl

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

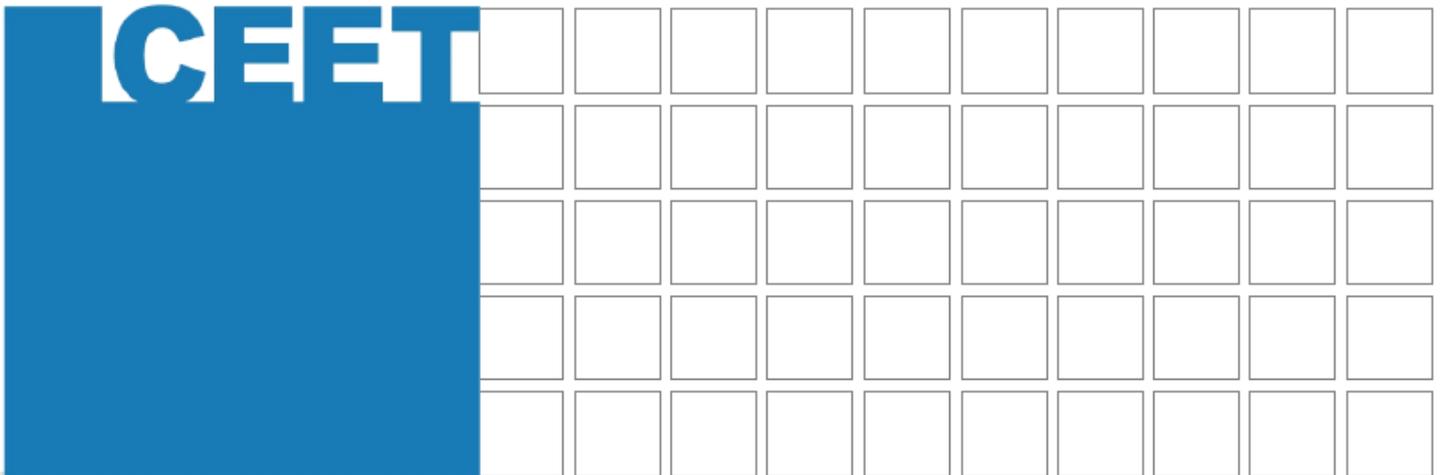
Technischen Universität Graz

Betreuer:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, September 2018



Niederdruck-Co-Hydro- deoxygenierung von Erdöl- raffinationsintermediaten und Flüssigphasenpyroly- seöl

Samir Reiter, BSc

Graz, September 2018

www.icvt.tugraz.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Bei der Herstellung von Treibstoff durch direkte Biomasseverflüssigung entsteht, neben höherwertigen Produkten, eine wässrige Pyrolyseölphase. Dieses Pyrolyseöl ist aufgrund seiner Eigenschaften bezüglich Korrosivität, Stabilität, Sauerstoff- und Wassergehalt weder als Treibstoff, noch für die direkte Verarbeitung in einer derzeit bestehenden Raffinerie geeignet. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Co-Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl und Erdölraffinationsintermediaten zu Treibstoffen. Für eine industrielle Umsetzung in bestehenden Raffinerien ist eine Herabsetzung des Wasserstoffdruckes von großer Wichtigkeit. Diese Arbeit zeigt, dass das Co-Processing bei Anlagenbedingungen von 80 bar funktioniert.

Beim Niederdruck-Co-Processing wird das Pyrolyseöl bei 300 °C mit Wasserstoff stabilisiert und als Mischung mit „Heavy Gas Oil“ bei 400 °C co-hydrodeoxygeniert. Die Experimente erfolgen jeweils bei einem Druck von 80 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 0,5 h⁻¹. Die stationäre Versuchszeit beträgt 36 Stunden. Die Ergebnisse dieses Niederdruck-Co-Processing im Vergleich zum Co-Processing bei 120 bar zeigen eine annähernd gleichwertige Qualität der organischen Produkte. Es konnte bei keiner der untersuchten Proben organische Säuren nachgewiesen werden. Der Wassergehalt war wie beim Hochdruck-Co-Processing sehr gering. Sauerstoff wurde vollkommen entfernt. Die gebildeten Produkte wiesen ein hohes H/C-Verhältnis auf. Ein verstärkt auftretendes Coking des Katalysators aufgrund niedrigeren Druckes konnte bei diesem Experiment nicht nachgewiesen werden.

Abstract

During the production of fuel through direct biomass liquefaction, a liquid pyrolysis oil phase, among other higher quality products, is produced. This pyrolysis oil is neither suitable as fuel nor for direct processing in a currently existing refinery, because of the low properties, concerning corrosivity, stability, oxygen and water content. This work deals with the continuous co-hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and crude oil refinery intermediates. For an industrial implementation in existing refineries, a reduction of the hydrogen pressure is of high importance. This work shows, that co-processing is feasible under reaction conditions of 80 bar.

During the low-pressure-co-processing, pyrolysis oil is stabilized with hydrogen at 300 °C and co-hydrodeoxygenated as a mixture with "Heavy Gas Oil" at 400 °C. All experiments are operated at a pressure of 80 bar and a space velocity of 0.5 h⁻¹. The stationary process time is 36 hours. The results of the low-pressure co-processing, compared to the co-processing at 120 bar, show an approximately equivalent quality of the organic products. All samples were free of organic acids. The water content was very low, as in co-processing at high pressure. Oxygen was removed completely. The formed products had a high H/C ratio. Increased coking of the catalyst due to low pressure could not be detected during low pressure co-processing.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2	Grundlagen	5
2.1	Biomasse	5
2.2	Direkte Biomasseverflüssigung	6
2.2.1	Die Flash-Pyrolyse	7
2.2.2	Hydrothermale Verflüssigung	8
2.2.3	Flüssigphasenpyrolyse FPP	8
2.3	Hydrodeoxygenierung von PYO	9
2.4	Co-Processing	12
2.4.1	Co-Processing von Palmfettsäuredestillat und LGO	13
2.4.2	Co-Processing von pflanzlichen Abfallöl und Gasöl	15
2.4.3	Co-Processing von mild behandeltem ablativen Pyrolyseöl mit verschiedenen fossilen Raffinerieintermediaten	16
2.4.4	Co-Hydrodeoxygenierung des Projektes „bioBOOST ^{Plus} “	18
3	Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung von Erdölraffinationsintermediaten und Flüssigphasenpyrolyseöl	21
3.1	Versuchsaufbau	21
3.2	Vorbereitungen zum Versuch	25
3.2.1	Eingangsströme	25
3.2.2	Katalysatoren	28
3.3	Versuchsdurchführung	30
3.3.1	Überprüfen des Versuchsaufbaus auf Dichtheit	30
3.3.2	Sulfidisierung des Katalysators	30
3.3.3	Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl	31
3.4	Nachbereitung	34
4	Analysen	35
4.1	Dichtemessung	36
4.2	Titration	37
4.2.1	Säurezahlbestimmung	37
4.2.2	Wasserwert nach Karl-Fischer	39
4.3	Chromatographische Auswertungen	40
4.3.1	Micro-Gaschromatographie (Micro-GC)	40
4.3.2	GC-MS	42
4.3.3	GC-WLD	43
4.3.4	Elementaranalyse	44

4.3.5	Simulierte Destillation (SimDis)	44
4.3.6	^{14}C -Analyse	44
4.4	Katalysator und Coking	45
5	Auswertung und Vergleich der Hoch- und Niederdruck-HDO	46
5.1	Bilanzierung	47
5.1.1	Gesamtmassenbilanz	47
5.1.2	Elementbilanz	49
5.2	Kennzahlen und Diskussion	50
5.2.1	Produktausbeuten	50
5.2.2	Kohlenstofftransfer	53
5.2.3	Säurezahl der flüssigen Produktphasen	55
5.2.4	Dichte der flüssigen Produktphasen	56
5.2.5	Wassergehalt der organischen Phase	58
5.2.6	Kohlenstoffgehalt der organischen Phase	59
5.2.7	Sauerstoffgehalt der organischen Phase	61
5.2.8	H/C– Verhältnis der organischen Phase	62
5.2.9	Heizwert der organischen Phase	64
5.2.10	GC-MS	65
5.2.11	Siedeverlauf der organischen Produktphase	66
5.2.12	Bestimmung des biobasierten Anteils	67
5.2.13	Wassergehalt der wässrigen Phase	68
5.2.14	Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase	69
5.2.15	Produktgaszusammensetzung	70
5.2.16	Decarboxylierungsrate	72
6	Zusammenfassung	74
7	Anhang	75
7.1	Literaturverzeichnis	75
7.2	Abbildungsverzeichnis	78
7.3	Tabellenverzeichnis	80

Symbole und Abkürzungen

%	Prozent
° C	Grad Celsius
μ	Mikro
BDI	BioEnergy International GmbH
BPR	BiomassPyrolysisRefinery
BtL	Biomass to liquid
c	Zenti, Massenanteil Kohlenstoff
C	Kohlenstoff
C ₂₀	Kohlenstoffkette mit 20 Kohlenstoffatomen
CH ₄	Methan
CH ₃ COOH	Essigsäure
C ₂ H ₄	Ethen
C ₂ H ₆	Ethan
C ₃ H ₈	Propan
C ₄ H ₁₀	Butan
Co	Kobalt
CoMo	Kobalt-Molybdän
Co-HDO	Co-Hydrodeoxygenierung von mild hydrierten PYO und HGO
CoMo/Al ₂ O ₃	Kobalt-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
DTBDS	Di-tertiär-butyl-disulfid
E	Aktivierungsenergie
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
g	Gramm
gew%	Massenprozent
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GC-WLD	Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
h	Stunde, Massenanteil Wasserstoff

H	elementarer Wasserstoff
H ₂	molekularer Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H _u	unterer Heizwert
HDM	Hydrodemetallisierung
HDN	Hydrodenitrifizierung
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurierung
HDT	Hydrotreating
HGO	Heavy Gas Oil
HGO-HDO	Hydrodeoxygenierung von HGO
HI	Iodwasserstoff
HYD	Hydrierung
I ₂	Iod
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
J	Joule
k	Kilo
k ₁₋₄	Geschwindigkeitskonstante
K	Kelvin
KOH	Kaliumhydroxid
IN	Normliter
L	Liter
LGO	Light Gas Oil
LHSV	liquid hourly space velocity
m	Milli
min	Minute
mol	Stoffmenge
MFC	MassFlowController
Micro-GC	Mikrogaschromatographie
Mo	Molybdän
n	Massenanteil Stickstoff
N	elementarer Stickstoff

N ₂	molekularer Stickstoff
Ni	Nickel
o	Massenanteil Sauerstoff
O	elementarer Sauerstoff
O ₂	molekularer Sauerstoff
p	Druck
ppm	Parts per million
P	Peta
PFAD	Palm Fatty Acid Distillate
PLS	Prozessleitsystem
PYO	Flüssigphasen-Pyrolyseöl
R	organischer Rest
s	Massenanteil Schwefel
SO ₂	Schwefeldioxid
SiO ₂	Siliciumoxid
SimDis	Simulierte Destillation
SZ	Säurezahl
THF	Tetrahydrofuran
TU Graz	Technische Universität Graz
vol%	Volumsprozent
VGO	Vakuumgasöl
Vor-HDO	milde Hydrodeoxygenierung von PYO
w	Massenanteil Wasser
wt%	Massenprozent
W	Watt, Wolfram

1 Einleitung

Diese Masterarbeit wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik im Rahmen des Projektes „bioBOOST^{Plus}“ in Zusammenarbeit mit BDI-BioEnergy International GmbH durchgeführt. Finanziell unterstützt wurde dieses Vorhaben von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH.

1.1 Motivation

Wir Menschen, besonders jene in Industrieländern lebenden, verbrauchen viel Energie. Durch stetiges Populationswachstum und hohes pro-Kopf-Energieverbrauch benötigen wir immer mehr davon. Ein Trendwort unserer Zeit ist BIO. Sogenanntes Wort ist in vielen Branchen wie Lebensmittel, Kleidung, Reinigungsmittel, Verpackungsmaterial, etc. zurzeit anzufinden, und hat auch vor den Branchen Energie und Treibstoff nicht Halt gemacht. Weitere derzeitige Trendwörter sind Nachhaltigkeit und Klimawandel. Durch globale und regionale Klimaziele wird der Umstieg von fossilen auf erneuerbare Energien forciert. Abbildung 1-1 zeigt den österreichischen Bruttoinlandsverbrauch 2015 und 2016 mit einem noch erheblichen Anteil an den fossilen Energieträgern Erdöl, Erdgas und Kohle [1].



Abb. 1-1: Energiebilanz Österreich 2015 [1]

In Österreich ist die Primärproduktion an Energie im Jahr 2016 gegenüber 2015 um 3 % auf 526 PJ ($526 \cdot 10^{15} \text{J}$) gestiegen [1]. Erneuerbare Energien mit einem Anstieg

von 5 % bei einem Gesamtanteil von 79 % haben einen wesentlichen Anteil. Von diesen erneuerbaren Energien fielen 9 % auf Energie aus Wind, Photovoltaik und Umgebungswärme, 34 % auf Wasserkraftenergie und mit 56 % den größten Anteil, auf Energie aus Biomasse. Bei der Biomasse stellen die holzbasierten Energieträger mit etwa 66 % den Hauptanteil. Die daraus erzeugte Energie dient weniger zur Stromerzeugung sondern mehr zur Wärmenutzung. Der Sektor Verkehr mit Verwendung von Biotreibstoff kann in Zukunft eine noch wesentlich größere Rolle spielen als bisher. Der Anteil an Biomasse zur Treibstoffgewinnung ist sehr stark vom Bestand und der weiteren Entwicklung der verwendeten KFZ-Motoren abhängig. Da die Anzahl an KFZ weltweit stetig steigt [2] ist diese Entwicklung von sehr großer Bedeutung. Die österreichischen Treibhausgasemissionen zwischen 1990 und 2016 zeigen in Abbildung 1-2 einen deutlichen Anstieg im Sektor Verkehr, der aber unter anderem auch auf den sogenannten Tanktourismus zurückzuführen ist [1]. Ebenso in dieser Abbildung sind die Anteile der verschiedenen Sektoren an den gesamten Treibhausgasemissionen 2016 inklusive Emissionshandel ersichtlich.

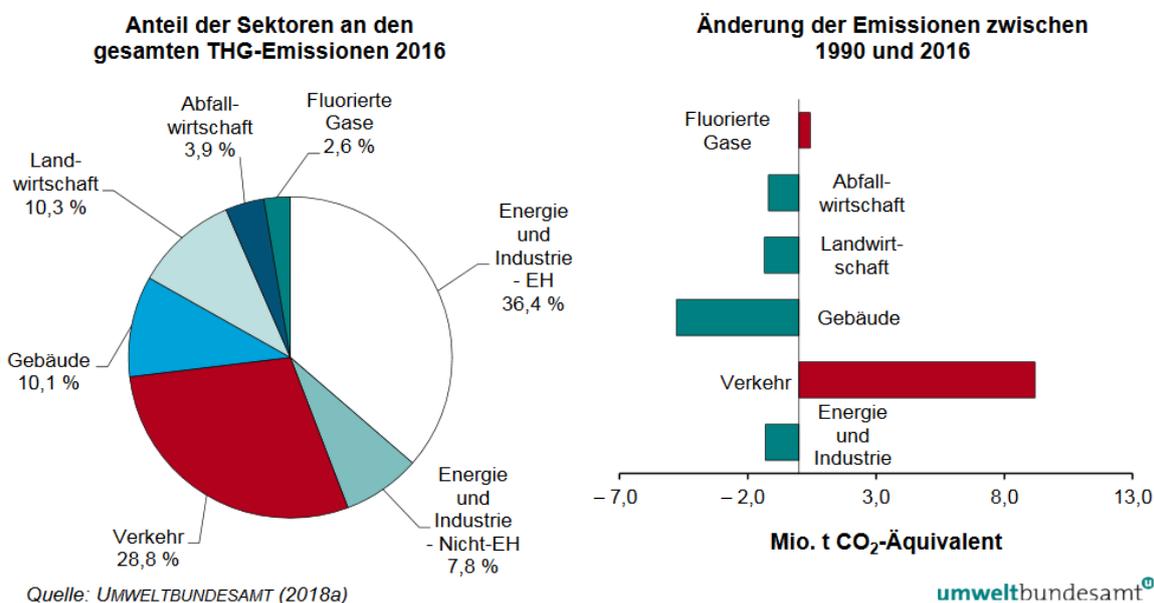


Abb. 1-2: Anteil der Sektoren an den österreichischen Treibhausgas-Emissionen 2016 inklusive Emissionshandel und die Änderung der Emissionen zwischen 1990 und 2016 [3]

Beim österreichischen Treibstoffverbrauch stellen Erdölprodukte mit 88 % den wichtigsten Energieträger im Verkehrssektor dar, dargestellt in Abbildung 1-3 [1].

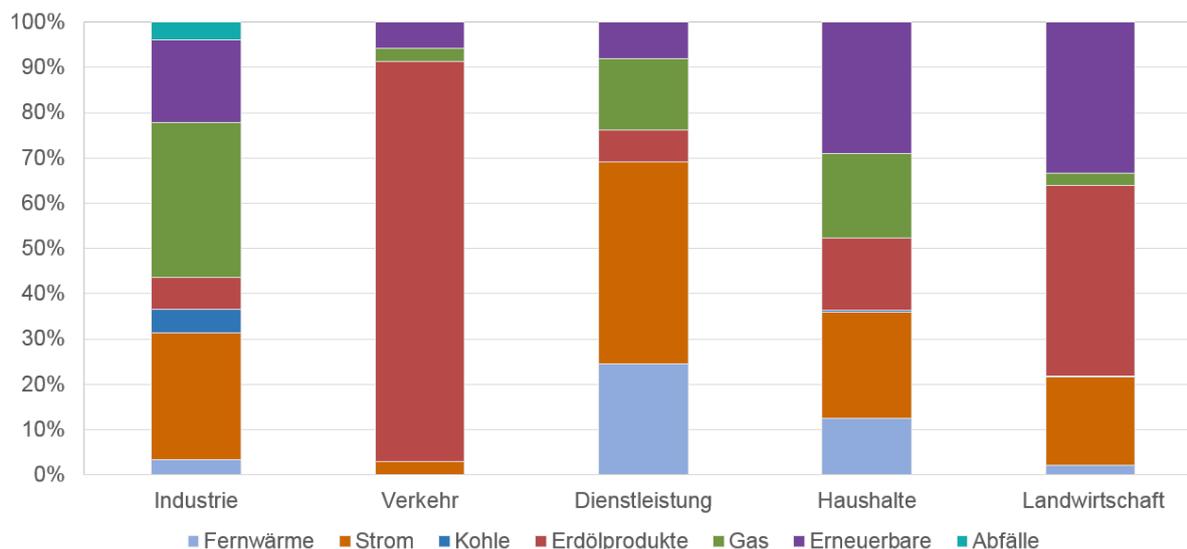


Abb. 1-3: Energetischer Endverbrauch in Österreich nach Sektoren und Energieträgern [1]

Die Motivation dieser Arbeit ist die Herstellung von marktfähigen Biotreibstoffe zu erforschen und somit den Anteil an benötigter fossiler Energieträger zu reduzieren.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Biotreibstoff der zweiten Generation wird aus Biomasse hergestellt und steht somit nicht in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelherstellung. Bei diesem Projekt wird der Biotreibstoff ausschließlich aus Abfallholz hergestellt. Lignozellulose Biomasse ist in unserer Gegend häufig vorhanden und günstig in der Anschaffung, da sie bei der Holzverarbeitung als Nebenprodukt anfällt. Dieses Vorhaben beschäftigt sich mit der Umwandlung von Fichtenholzpellets zu flüssigem Treibstoff, der in seinen Eigenschaften zu Benzin und Diesel aufgewertet werden soll.

Bei der Flüssigphasenpyrolyse der BiomassPyrolysisRefinery (BPR) entsteht neben anderen Produkten auch eine niederwertige wässrige Phase, das sogenannte Pyrolyseöl [4]. Um dieses ohne große Zusatzinvestitionen in einer bereits bestehenden Raffinerie aufzuwerten, werden verschiedene Experimente zur Hydrodeoxygenierung durchgeführt.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung von vorhydriertem PYO und reinem HGO bei milden Bedingungen. „Niederdruck“ bezeichnet in dieser Ausarbeitung einen Druck von 80 bar. Zum Thema Co-Hydrodeoxygenierung wurde im Vorfeld dieses Projekts, bereits eine erfolgreiche Versuchsreihe der

Hochdruck-Co-Hydrodeoxygenierung bei 120 bar durchgeführt [5]. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen werden in dieser Arbeit miteinander verglichen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird kurz auf die Grundlagen der Biomasse und ihrer direkten Verflüssigung zur Treibstoffherstellung eingegangen. Diese und auch andere Grundlagen werden in bereits vorhergehenden Masterarbeiten dieses Projekts [5]–[12] genauer erklärt. Detaillierter werden die Theorie und der aktuelle Stand zur Co-Hydrodeoxygenierung erläutert.

2.1 Biomasse

Biomasse bezeichnet im Allgemeinen die Gesamtheit aller Lebewesen wie Pflanzen und Tiere und mikrobielle Lebewesen. Von denen sind aber nicht alle zur Energieerzeugung geeignet. Dabei wird vor allem die primäre Biomasse genutzt, welche durch direkte fotosynthetische Umwandlung der Sonnenenergie entsteht. Diese primäre Biomasse wird auch Phytomasse genannt und ist immer pflanzlichen Ursprungs. Im Gegensatz dazu steht die Zoomasse mit tierischem Ursprung, welche für ihr Wachstum organische Masse benötigt [13].

Neben Holz und Pflanzen eignen sich aber auch Abfälle, Klärschlamm, Gülle, etc. zur energetischen Biomasseverwertung. Das in Österreich heimische Fichtenholz eignet sich aufgrund schnellen Wachstums hervorragend als ständig erneuerbare Energiequelle. Außerdem fallen bei der verarbeitenden Holzindustrie automatisch größere Mengen an Nebenprodukt in Form von Spänen an. Die Hauptbestandteile von Holz sind Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Diese sogenannte Lignozellulose setzt sich zum größten Teil aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammen.

Die Umwandlung von Biomasse zu Energie kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden, Abbildung 2-1 zeigt verschiedene Umwandlungsmöglichkeiten von Biomasse zur Energiegewinnung [13].

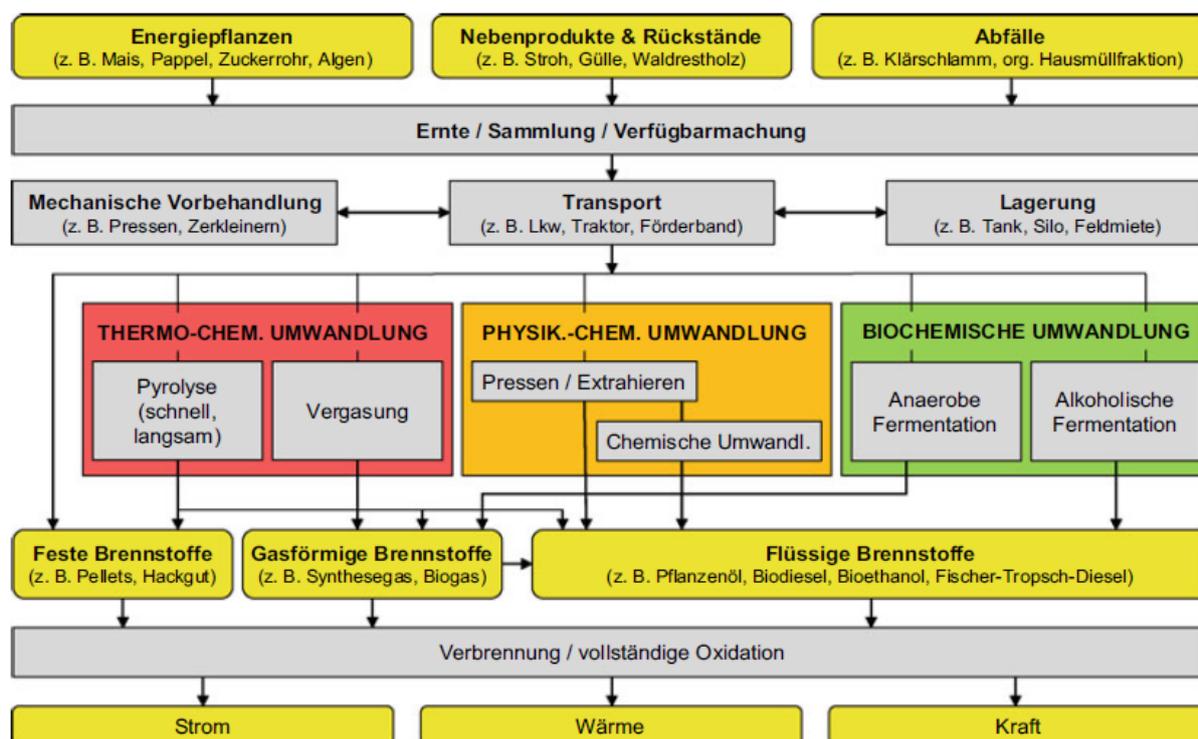


Abb. 2-1: Umwandlungswege der Biomasse in Energie [13]

Diese lignozellulose Biomasse kann in ihrem festen Zustand z. B. in Form von Hackgut, Pellets, Stückholz oder in Biomasseöfen thermisch verwertet werden [13]. Eine weitere Ver- und zugleich Aufwertung ist die Herstellung von flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen. Dafür gibt es verschiedene Technologien wie Pyrolyse- und Hydrothermale Verflüssigung und Vergasung.

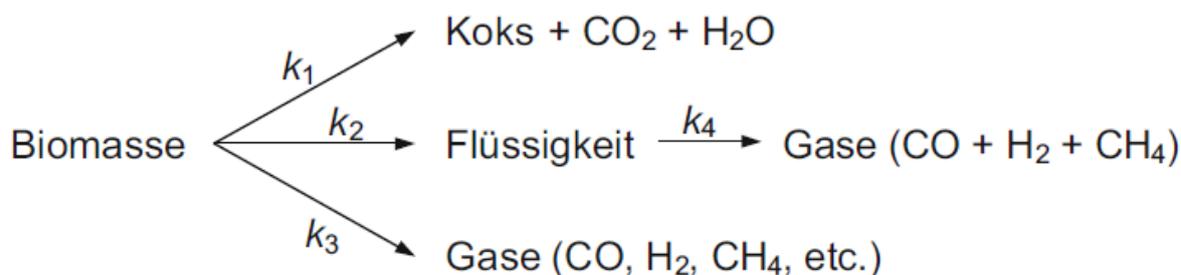
Bei der indirekten Verflüssigung wird die Biomasse zuerst vergast und anschließend wieder in eine Mischung aus gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt. Als bekanntes Beispiel dient die Fischer-Tropsch-Synthese zur Kohleverflüssigung. Dieses Verfahren hat im Allgemeinen einen niedrigeren energetischen Wirkungsgrad als bei der direkten Biomasseverflüssigung erreicht wird [13].

2.2 Direkte Biomasseverflüssigung

Die direkte Biomasseverflüssigung wird generell in drei verschiedenen Grundverfahren bewerkstelligt, in der thermo-chemischen, der physikalisch-chemischen und der biochemischen Umwandlung [13].

Die direkte Verflüssigung von lignozelluloser Biomasse zu Biotreibstoff basiert heutzutage vor allem auf der Pyrolyse durch thermo-chemische Umwandlung. Dabei entste-

hen neben flüssigen Produkten auch nicht kondensierbares Pyrolysegas und Pyrolysekohle. Die Pyrolyse kann bei verschiedenen Bedingungen wie z.B. Druck, Temperatur, Verwendung eines Katalysators oder Art des Wärmeträgers durchgeführt werden. Abbildung 2-2 zeigt ein vereinfachtes kinetisches Schema der Pyrolyse von Biomasse [13].



Aktivierungsenergien: $E_1 < E_2 < E_3$ (k_1 sehr niedrig bei Temperaturen < 650 °C)

Abb. 2-2 Vereinfachtes kinetisches Schema der Zersetzung von Biomasse bei der Pyrolyse [13]

Die Zersetzung von Biomasse zu Kohle überwiegt vor allem bei niederen Temperaturen, während es bei sehr hohen Temperaturen vorwiegend zur Bildung von Gasen kommt. Um eine möglichst hohe Ausbeute an flüssigen Energieträgern zu erzielen, wird bei hohen Temperaturen und schnellen Aufheizraten pyrolysiert. Ausgewählte Arten der Pyrolyse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

2.2.1 Die Flash-Pyrolyse

Die Flash-Pyrolyse oder auch Schnelle-Pyrolyse genannt ist ein sehr häufig angewendetes Verfahren mit hohem Anteil an flüssigen Produkten [13]. Dabei kommen verschiedenste Ausführungen, abhängig von der verwendeten Biomasse, zum Einsatz. Diese Biomasse wird vor der Pyrolyse je nach Art getrocknet und zerkleinert. Als Wärmeträger kommt sehr oft Sand in einem Wirbelschicht-Pyrolyseverfahren zum Einsatz. Bei hohen Temperaturen (~ 500 °C), hohen Aufheizraten (1000-10000 °C/s) und kurzen Verweilzeiten (Millisekunden bis Sekunden) werden die Biomassepartikel im Pyrolysereaktor bei sauerstofffreier Gasatmosphäre zersetzt. Um einen möglichst hohen Flüssigphasenanteil zu erhalten, müssen die Zersetzungsprodukte schnell abgeschieden werden. Es können bei der Flash-Pyrolyse sehr hohe Pyrolyseöl-Ausbeuten von

bis zu 75 gew% erreicht werden. Große Nachteile dieses Verfahrens zur direkten Verwendung als Biotreibstoff sind der niedere pH-Wert und der hohe Wassergehalt.

2.2.2 Hydrothermale Verflüssigung

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens der hydrothermalen Verflüssigung ist, dass der Ausgangsstoff in einem Vorschritt nicht extra getrocknet werden muss. Biomasse mit Feuchtegehalt wird unter Druck im unterkritischen, aber nahe dem kritischen Bereich der Wasseratmosphäre verflüssigt [13]. Dabei kommt es bei der Biomasse zur hydrolytischen und pyrolytischen Zersetzung. Die Hydrolysereaktionen benötigen im Vergleich zur Pyrolyse geringere Aktivierungsenergie und werden zusätzlich mit steigendem Druck begünstigt. Im Vergleich zur Flash-Pyrolyse benötigt dieses Verfahren geringere Temperaturen (280 bis 380 °C), höheren Druck (40 bis 200 bar) und längere Reaktionszeit (Minuten bis Stunden).

2.2.3 Flüssigphasenpyrolyse FPP

Die Flüssigphasenpyrolyse (FPP) verwendet im Gegensatz zur Flash-Pyrolyse ein flüssiges Wärmeträgermedium. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Flüssigphasenpyrolyseöl wurde mit dem sogenannten bioCRACK-Prozess hergestellt.

bioCRACK

Der bioCRACK-Prozess ist der erste Teilschritt des Konzeptes der BiomassPyrolysis-Refinery (BPR), welches in Abbildung 2-3 dargestellt ist [14]. Dieser Prozess ist für die Verwendung von verschiedenartiger lignozellulöser Biomasse geeignet [15]. So wurden verschiedene Naturprodukte wie Weizenstroh, Fichten- oder Buchenholz und Miscanthus verwendet. In vorliegender Arbeit dient Fichtenholz als Ausgangsmaterial. Beim bioCRACK-Prozess werden Fichtenholzpellets in einem kontinuierlichen Reaktor bei Temperaturen von 350 °C bis 400 °C in einer Flüssigphase pyrolysiert. Kohle- und Aschepartikel werden bei der FPP im Wärmeträgeröl gebunden. Die maximalen Pyrolysetemperaturen sind auf die Zersetzungs- und Siedetemperaturen des Trägeröls begrenzt. Dies hat zur Folge, dass sich im Vergleich zur Flash-Pyrolyse mehr Pyrolysekohle und weniger FPP-öl bilden. Als flüssiges Wärmeträgermedium wird Vakuumgasöl (VGO), ein Intermediat der Erdölindustrie verwendet. Es wurden Fallstudien mit verschieden behandelten VGO durchgeführt [16]. Es entstehen vier verschiedene Produktströme, die in ihren Anteilen je nach Pyrolysetemperatur variieren können [15].

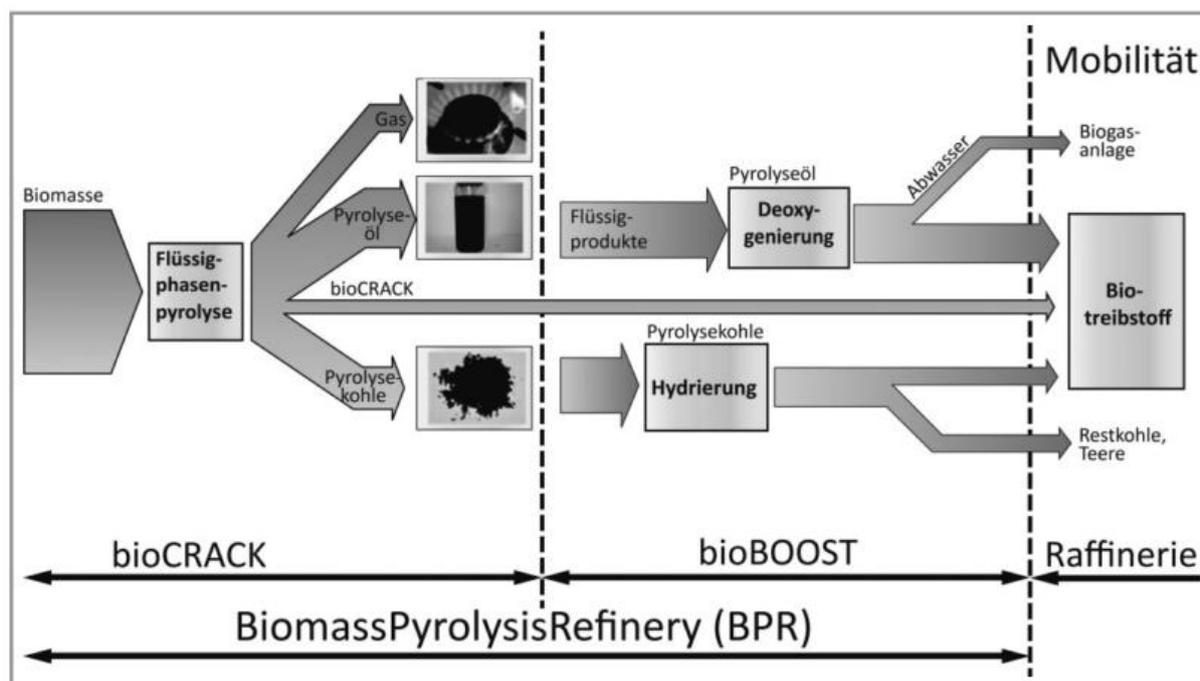


Abb. 2-3: Biomasseumwandlung mit dem Konzept der BiomassPyrolysisRefinery [14]

Der Großteil des biogenen Kohlenstoffes fällt dabei als Pyrolysekohle an [15], die durch Hydrierung noch teilweise in Biotreibstoff umgewandelt werden kann.

Das entstehende Pyrolysegas kann direkt thermisch verwertet werden. Es besteht neben Stickstoff aus Methan, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid.

Das flüssige Produkt besteht aus zwei verschiedenen Phasen.

Das entstehende apolare Öl besteht zum einen Teil aus dem Wärmeträger Vakuumgasöl, zum anderen aus unpolaren bioCRACK-Öl. Dieses bioCRACK-Öl kann durch Destillation abgetrennt werden und als Treibstoff mit 10 gew% biogenen Anteil verwendet werden. Die andere Phase besteht aus polarem Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO). Dieses PYO kann aufgrund seiner Ölzusammensetzung und Eigenschaften nicht direkt als Biotreibstoff eingesetzt werden und kann auch nicht in eine bestehende Raffinerie unbehandelt eingeleitet werden. Um PYO in einen biogenen Treibstoff umzuwandeln, benötigt es den Schritt der Hydrodeoxygenierung (HDO), der im anschließenden Kapitel näher erläutert wird.

2.3 Hydrodeoxygenierung von PYO

Das im bioCRACK-Prozess anfallende PYO, als auch andere Pyrolyseöle, können nicht direkt als Treibstoff verwendet werden. Störend dabei sind vor allem der hohe Wasser-, Säure- und Sauerstoffgehalt, der niedere Heizwert, die hohe Viskosität und

die hohe Korrosivität. Um dieses Nebenprodukt aufzuwerten wurde im Verfahren der BPR das Projekt bioBOOST ins Leben gerufen. Im Rahmen des fortführenden Projektes bioBOOST^{Plus} wird das PYO durch zeitnah ablaufendes hydrieren und deoxygenieren in einem Rohrreaktor katalytisch behandelt. Bei der Hydrodeoxygenierung (HDO) reagiert der im Überschuss vorhandene Wasserstoff mit dem Sauerstoff in den enthaltenen Kohlenwasserstoffen zu Wasser, welches in weiterer Folge entfernt wird. Die dabei frei gewordenen Molekülstellen der Kohlenwasserstoffe werden mit Wasserstoffatomen nachbesetzt [17].

PYO besteht aus einer großen Anzahl an verschiedensten Molekülen, wodurch es zu sehr vielen unterschiedlichen Reaktionen bei der HDO kommt. Abbildung 2-4 zeigt einige ablaufende Hauptreaktionen beim Hydroprocessing [17].

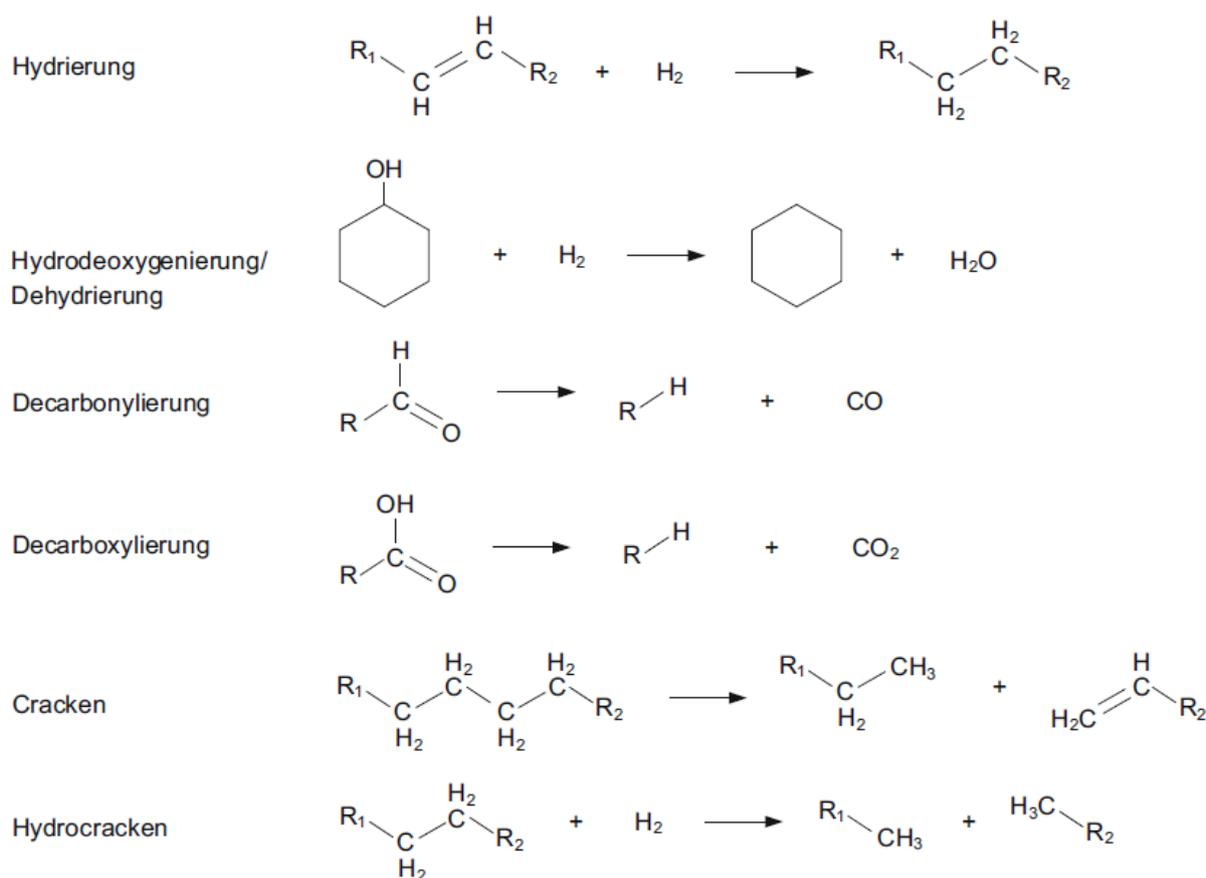


Abb. 2-4: Hauptreaktionen von PYO beim Hydroprocessing [13]

Hydrodeoxygenierung ist die Hauptreaktion beim Hydroprocessing von flüssiger Biomasse [18].

Um die Aktivierungsenergie der Reaktionen herabzusetzen wird ein Katalysator ver-

wendet. Verschiedene Katalysatorarten wurden von Nagl [9] untersucht. Ein Katalysator aus Kobaltmonoxid (CoO) und Molybdän(VI)-oxid (MoO₃) auf Aluminiumoxid (Al₂O₃) wurde empfohlen und weiter verwendet. Ausserleitner [6] hat Versuchsabläufe der HDO mit sulfidierten und unsulfidierten CoMo/Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführt. Die Erkenntnis jener Arbeit war eine unabhömmliche Sulfidierung bei verwendeter Katalysatorart. Die Aktivität des Katalysators nahm bei allen, in diesem Projekt durchgeführten Experimenten ab. Als eine mögliche Ursache dafür wurde die Anwesenheit von Säuren, vor allem der Essigsäure, angenommen. Abbildung 2-5 beschreibt mögliche Reaktionswege von Essigsäure beim Hydrocracking bzw. bei der Hydrogenierung [19].

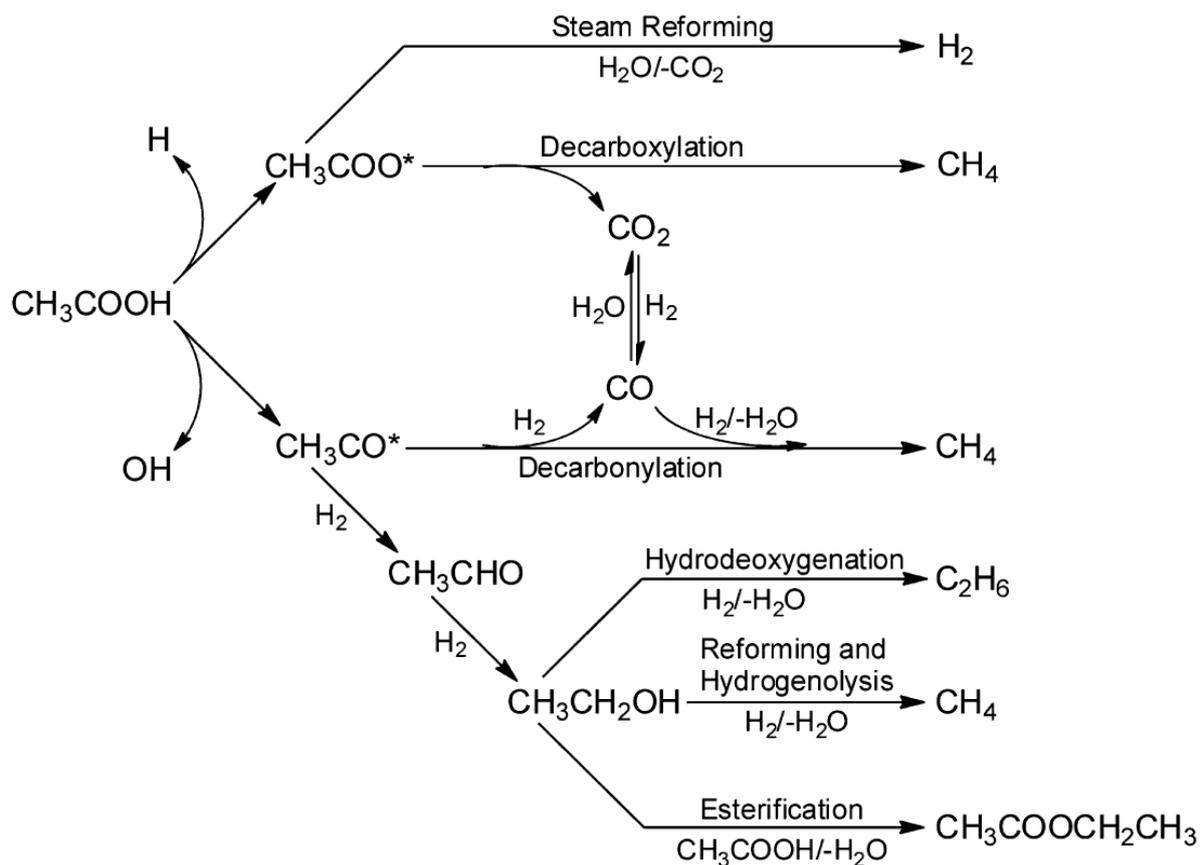


Abb. 2-5: Reaktionswege der Essigsäure beim Hydrocracking [19]

Auch die Durchlaufzeit, ausgedrückt durch den Kennwert LHSV (liquid hourly space velocity), hat Einfluss auf den Reaktionsablauf. Treusch et al. [20] untersuchten in Studien die Produktzusammensetzung bei Anwendung der HDO bei verschiedenen LHSV. Abbildung 2-6 [20] vergleicht die 10 am häufigsten vorkommenden Hauptkomponenten bei den verschiedenen Durchflussraten von 0,5, 1, 2 und 3 [h⁻¹].

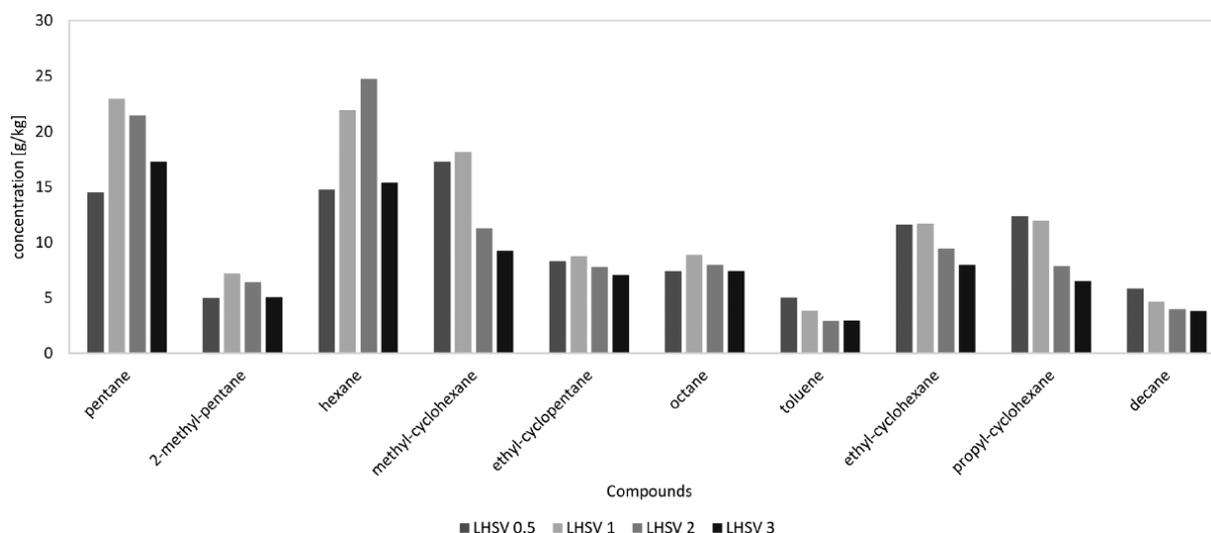


Abb. 2-6: Häufig auftretende Komponenten der Ölphase in Abhängigkeit der LHSV [20]

Um die flüssigen Zwischenprodukte der direkten Biomasseverflüssigung zu Treibstoffen umzuwandeln, sind eigens dafür verwendete Anlagen mit hohen Investitionskosten notwendig. Die Aufwertung dieser biogenen Zwischenprodukte kann in bestehenden Raffinerien als Teilstrom mit fossilen Zwischenprodukten erfolgen. Vor der Zusammenführung muss das verwendete PYO in einem vorhergehenden Schritt teilweise noch behandelt werden. Dieses Co-Processing ermöglicht somit ein wirtschaftlich umsetzbares Konzept [21].

2.4 Co-Processing

Um die flüssigen Produkte der Biomassepyrolyse möglichst flexibel und kostengünstig aufzuwerten, dient die Idee des Co-Processing. Dabei wird die flüssige Biomasse in einer bereits bestehenden Erdölraffinerie gemeinsam mit dem fossilem Treibstoff aufgewertet. Um keinen negativen Einfluss auf die Produktqualität und Anlage zu haben, muss das Pyrolyseöl zumeist in einem Vorschnitt vorbehandelt werden.

In Abbildung 2-7 ist der Unterschied der eigenständigen Umwandlung von Biomasse zu Treibstoff und der Umwandlung über Co-Processing dargestellt [21].

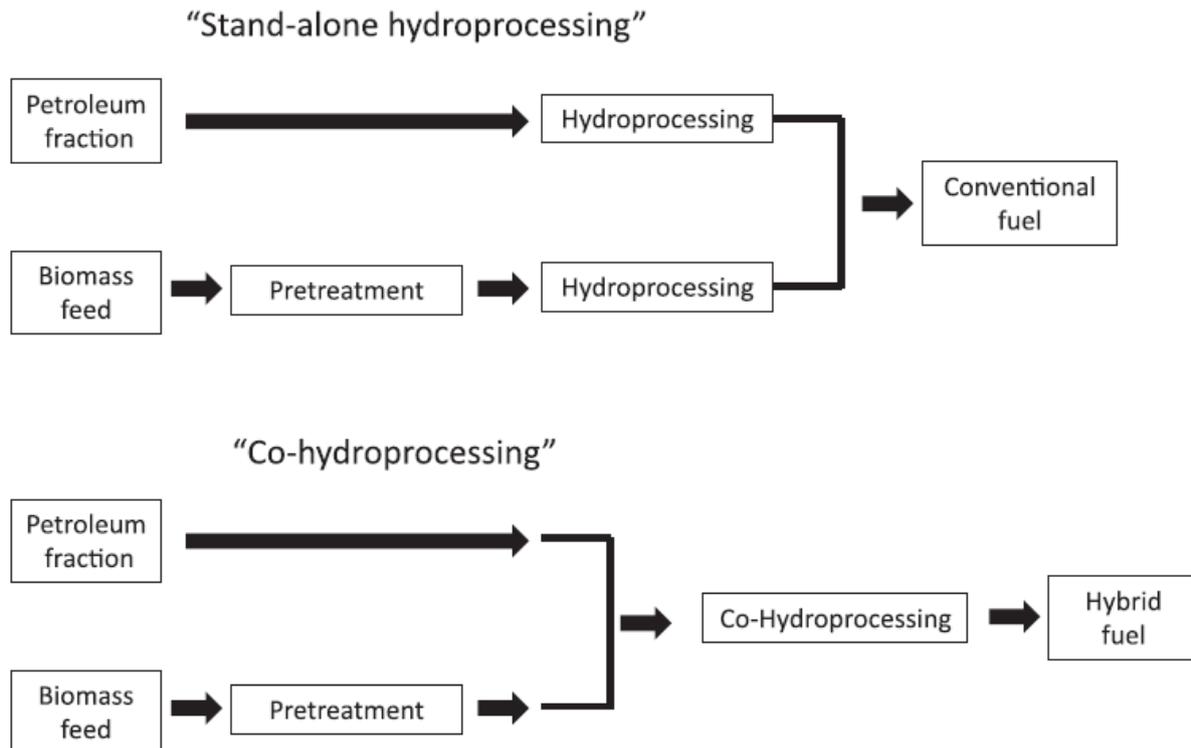


Abb. 2-7: Zumischwege von flüssiger Biomasse zur Kraftstoffherstellung [21]

Die meisten aktuellen Veröffentlichungen zu Co-Processing befassen sich mit der Aufwertung vom Flüssigprodukt der Flash-Pyrolyse. Das Verfahren der Flash-Pyrolyse befindet sich bereits in der frühen Anwendungsphase, während sich andere Verfahren zur flüssigen Treibstoffherstellung noch in unterschiedlichen Entwicklungsstadien, viele davon in der Pilotphase, befinden [13]. Zumeist wird das Pyrolyseöl in Anlagen zum Fluid Catalytic Cracking oder Hydroprocessing aufgewertet. Zum Hydroprocessing gehören verschiedene Arten der Behandlung des flüssigen Treibstoffzwischenproduktes wie z.B. Hydrodesulfidierung HDS, Hydrodenitrifizierung HDN, Hydrodemetallisierung HDM, Hydrierung HYD und Hydrodeoxygenierung HDO [21].

Einige aktuelle Forschungen zum Thema des Co-Processing, wobei sich der biogene Anteil vom weitverbreiteten eingesetzten Wirbelschicht-Flash-Pyrolyseöl unterscheidet, werden in diesem Kapitel vorgestellt.

2.4.1 Co-Processing von Palmfettsäuredestillat und LGO

Palmfettsäuredestillat (PFAD) ist ein Nebenprodukt der Palmölraffinerie und fällt dort in großen Mengen an. Boonyasuwat et al. [22] untersuchten das Co-Processing von PFAD mit Light Gas Oil (LGO). Die erreichte Effizienz der Hydrodesulfidierung und

Hydrodeoxygenierung wurde dabei mit verschiedenen Anteilen von PFAD im Feed ausgewertet. Verwendet wurde ein Festbettreaktor im Gleichstromverfahren mit sulfidiertem CoMo/Al₂O₃-Katalysator. Die Experimente wurden bei etwa 25 bar Systemdruck und einer Reaktoreinlasstemperatur von 285 °C durchgeführt. Die Anteile von PFAD im Feed betragen bei den durchgeführten Versuchen 5, 8, 12 bzw. 25 gew%. Die unterschiedliche Zusammensetzung hatte Auswirkung auf die Reaktionstemperatur, HDO, HDS, Produktverteilung und Qualität. Der erhöhte Anteil von PFAD führte zu mehr exothermen Reaktionen im annähernd adiabaten Reaktor.

In Abbildung 2-8 [22] ist ersichtlich, wie sich der steigende Anteil von PFAD im Feed auf den Unterschied zwischen der stabilen Eintrittstemperatur und der, durch die exotherme Reaktion erhöhte Ausgangstemperatur, auswirkt. Der Anteil der Fettsäure (FA) im Produkt ist in diesem Diagramm ebenfalls abzulesen.

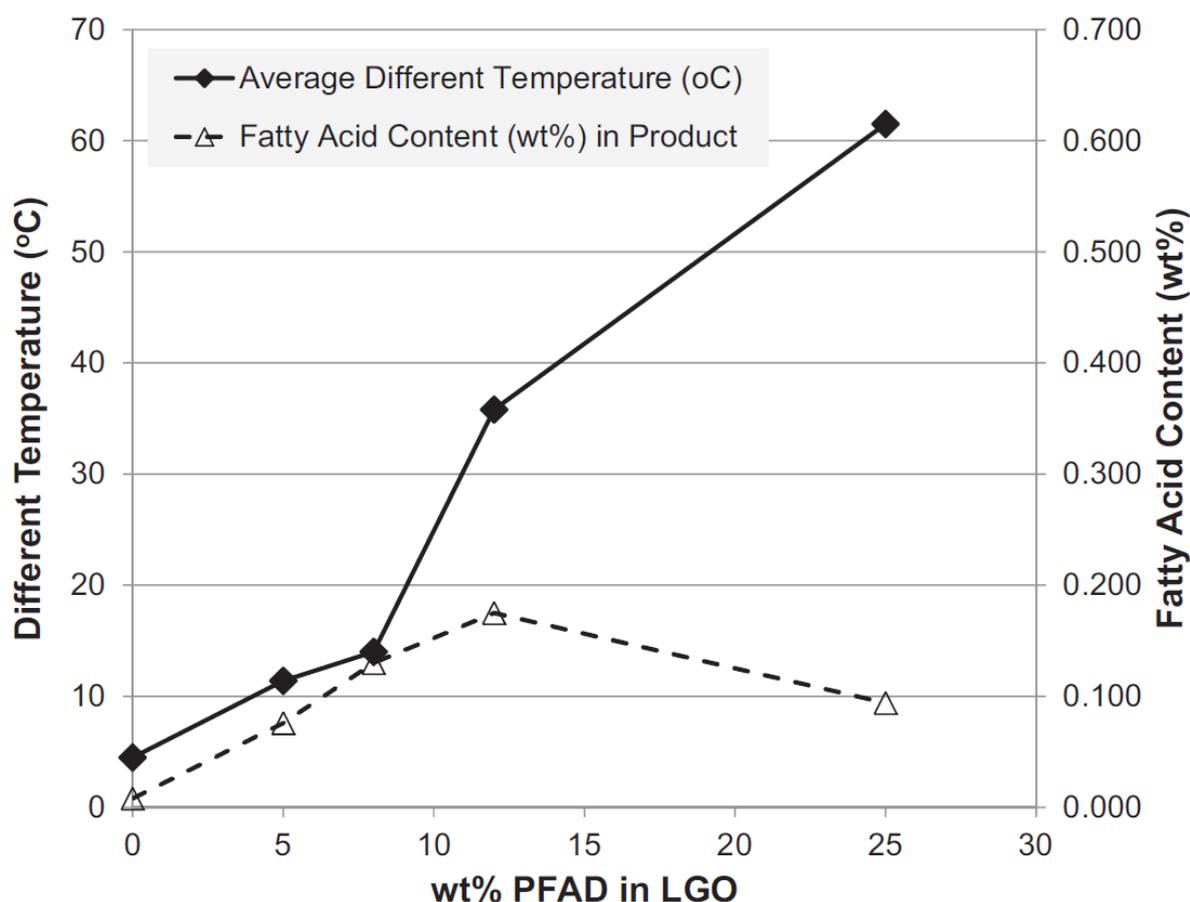


Abb. 2-8: Durchschnittlicher Temperaturanstieg im Reaktor und Anteil der FA in Abhängigkeit der Feeds [22]

Die erreichte HDO war bei den durchgeführten Experimenten immer größer 98 gew% und somit effizient. Die HDS sinkt mit steigendem Anteil an PFAD von 92,9 gew% bis

91,9 gew%. Der Wasserstoffverbrauch der untersuchten Versuchsreihen zeigt einen annähernd linearen Anstieg bei Zunahme des PFAD-Anteils bis 25 gew%. Diese Ergebnisse führten zur Erkenntnis, dass der Wasserstoffverbrauch von PFAD 24mal höher ist als der von LGO. Je höher der PFAD-Anteil betrug, desto höher wurde auch die Cetanzahl im Produkt, während die Dichte niedriger wurde.

2.4.2 Co-Processing von pflanzlichen Abfallöl und Gasöl

Verschiedene Arten an Pflanzenöl fallen beispielsweise in industriellen Fritteusen, Fabriken, Restaurants und Hotels in größeren Mengen als Abfall an. Durch einfache Filtrierung wird dieses, nicht mehr essbare Öl, für die Wasserstoffbehandlung bereitgestellt. In den Untersuchungen von Rana et al. [23] wurden verschiedene Mischungen aus Abfall-Sojaöl und Gasöl für die Experimente des Co-Processing verwendet. Bei in bestehenden Raffinerien herrschenden Bedingungen des Hydroprocessing werden diese Mischungen in sauerstoffarme Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Verschiedene Anteile von Sojaöl (10, 25 und 40 vol%) wurden bei Verwendung von zwei verschiedenen Katalysatoren in einem Festbettreaktor verarbeitet. Für eine Versuchsreihe wurde als Katalysator sulfidiertes Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ verwendet, für eine weitere sulfidiertes Ni-Mo/Al₂O₃.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen eine bessere Hydrodeoxygenierung von Triglyceriden beim verwendeten Ni-Mo-Katalysator, während die Decarboxylierung und Decarbonylierung bevorzugt beim verwendeten Ni-W-Katalysator abläuft.

In Abbildung 2-9 [23] ist der temperaturabhängige Umsatz der Hydrodeoxygenierung (HDO %) und der Hydrodesulfidierung (HDS %) zu sehen. Es wurde dabei eine Mischung aus 25 vol% Sojaöl und 75 vol% Gasöl bei den zwei verschiedenen Katalysatoren verwendet.

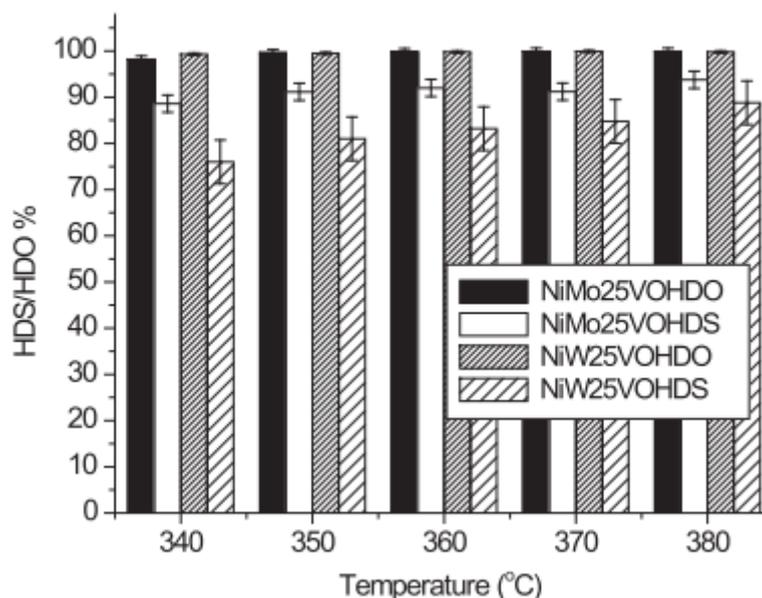


Abb. 2-9: Ergebnisse von HDO und HDS bei zwei verschiedenen Katalysatoren [23]

Bei beiden Katalysatoren wurde eine annähernd vollständige Hydrodeoxygenierung erreicht, wohingegen sich bei der nicht ganz so effizienten ablaufenden Hydrodesulfidierung ein schlechteres Ergebnis beim Ni-W-Katalysator zeigt.

2.4.3 Co-Processing von mild behandeltem ablativen Pyrolyseöl mit verschiedenen fossilen Raffinerieintermediaten

Zu direkten Kontakt der Biomassepartikel mit einer heißen Reaktoroberfläche kommt es bei der ablativen Pyrolyse der Biomasse [13]. Dabei können auch größere Partikel wie beispielsweise Hackschnitzel unter Aufbringung eines Anpressdruckes pyrolysiert werden. Dieses Verfahren gehört zwar ebenfalls zur schnellen Pyrolyse, unterscheidet sich aber in der Reaktorausführung sehr zu dem weitverbreiteten Wirbelschichtreaktor und wird in vorliegender Arbeit aufgrund seiner Besonderheit erwähnt. Im Gegenteil zu Wirbelschichtreaktoren, benötigt die ablativ Pyrolyse kein Transportgas da die entstehenden Produktgase diese Aufgabe selbst erledigen.

Die Studie von Manara [24] beschäftigt sich mit einem möglichen Co-Processing von biogenen Pyrolyseöl mit verschiedenen fossilen Zwischenprodukten einer Raffinerie. Das untersuchte Pyrolyseöl wurde durch mildes katalytisches Hydrotreating (HDT) aufgewertet. Die Eigenschaften des HDT-Öls wurden untersucht, um eine mögliche Mitverarbeitung mit Co-Processing in einem bestehenden Raffineriestrom durchführen zu

können. Potentielle Eintrittspunkte des HDT-Öls sind in Abbildung 2-10 mit rotem Hintergrund nummeriert [24].

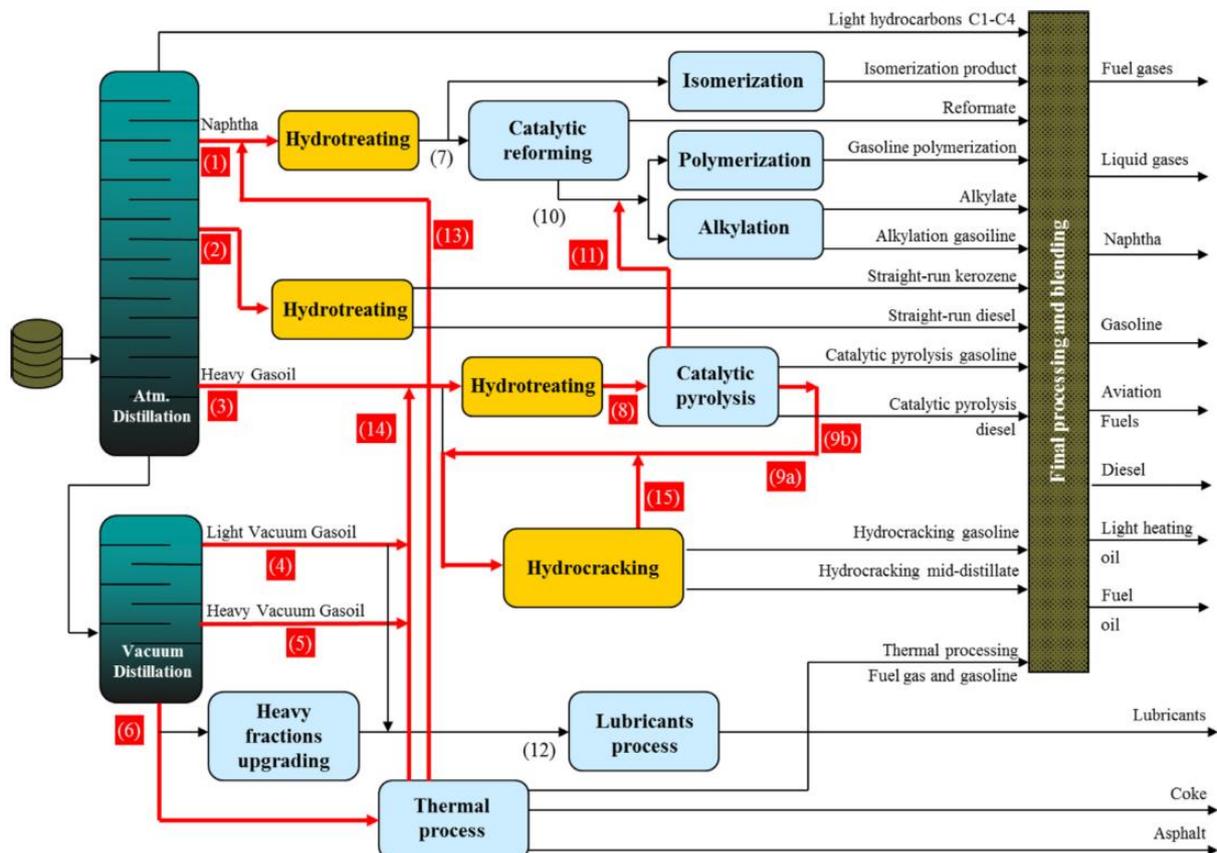


Abb. 2-10: Potentielle Eintrittspunkte von HDT-Öl ein einer Raffinerie [24]

Das HDT-Öl mit einem Anteil von etwa 30 vol% wurde mit fünf verschiedenen Erdölraffinerieintermediaten gemischt. Die ausgewählten Erdölraffinerieintermediate, mit denen in Abbildung 2-10 anzufindenden Nummern, waren:

- Straight Run Distillate Diesel (SRGO), Nr.2
- Atmospheric Gasoil (GASOIL), Nr.3
- Light cycle oil (FCC LCO), Nr.9a
- Heavy cycle oil (FCC HCO), Nr.9b
- Light vacuum gas oil (LVGO), Nr.4

Abbildung 2-11 zeigt die vermischten Proben unter einem Mikroskop [24].

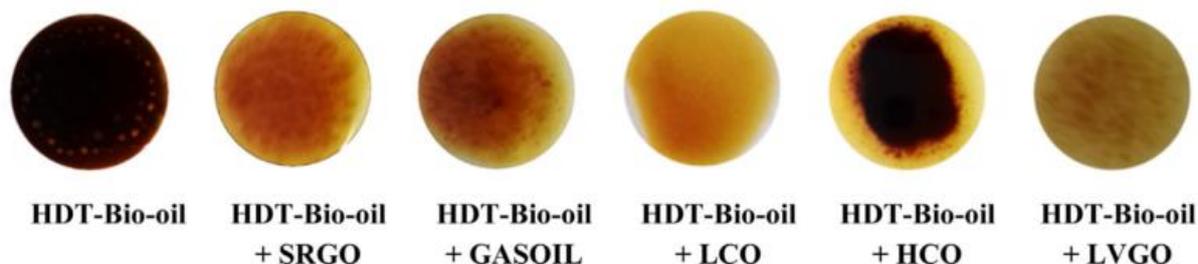


Abb. 2-11: Mikroskopische Ansicht der Proben von HDT-Bioöl in Mischung mit verschiedenen Erdörraffinerieintermediaten [24]

Das binäre Gemisch von HDT-Bioöl und LCO zeigte die beste Mischbarkeit bei einer erhöhten Homogenität auf. Auch die Analyse der beiden Zwischenprodukte ergab gute Übereinstimmungen wie z.B. von Dichte, Viskosität, Elementarzusammensetzung und Siedepunktverteilung.

Bei der Zusammenfügung mit LVGO kam es zu einer guten Mischbarkeit mit unterschiedlichen Phasen, die vor allem auf hydrophobe Verbindungen und gelöstes Wasser zurückzuführen sind.

Auch die Vermengung mit HCO wies gute Mischbarkeit auf. Jedoch kam es dabei zur Bildung von Agglomeraten, die ein Plugging des Katalysators verursachen könnten. Eine schlechte Mischbarkeit wies die Zugabe von SRGO auf. Verschiedene Phasen wurden gebildet und auch bei den analytischen Ergebnissen kam es zu größeren Unterschieden.

Zur Bildung von unterschiedlichen Phasen und Agglomeraten kam es bei der Mischung mit GASOIL. Auch bei diesen beiden Zwischenprodukten wiesen die Analysewerte hohe Unterschiede auf.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Studie wurden FCC LCO und LVGO als vielversprechendste Kandidaten für das Co-Processing mit HDT-Öl ermittelt.

2.4.4 Co-Hydrodeoxygenierung des Projektes „bioBOOST^{Plus}“

Bei den Experimenten des Projektes „bioBOOST^{Plus}“ wird als Ausgangsstoff das Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) des bioCRACK-Prozesses verwendet, welches in Abbildung 2-12 zu sehen ist. Dieses wird unter verschiedenen Aufbereitungen mit dem Erdörraffinerieintermediat HGO (Heavy Gas Oil) als Feedstrom für die Co-Hydrodeoxygenierung (Co-HDO) verwendet. Reines PYO wurde im Vorfeld bereits erfolgreich bei hohem Druck und hoher Temperatur hydrodeoxygeniert.

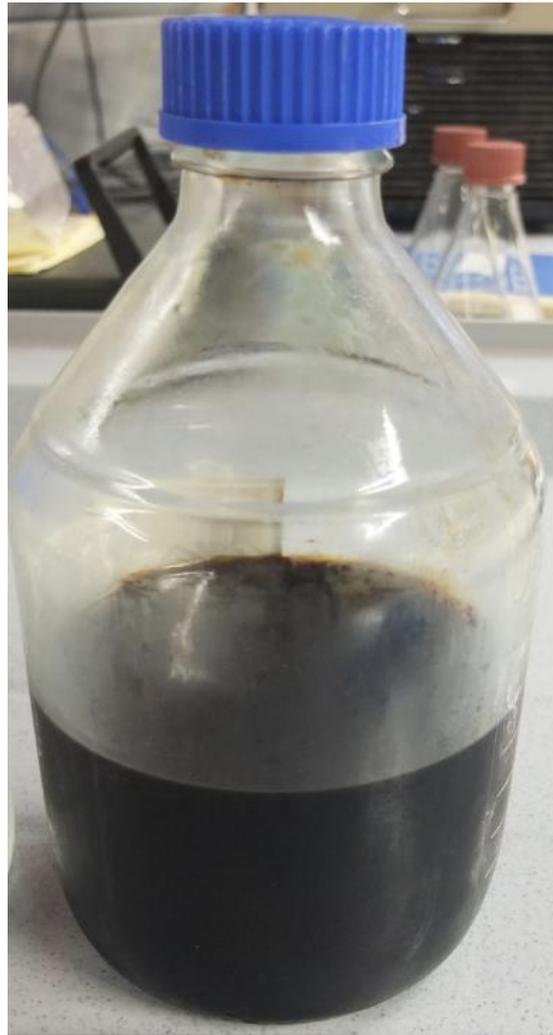


Abb. 2-12: Flüssigphasenpyrolyseöl des bioCRACK-Prozesses

Direkte Mischung von PYO und HGO

Die ersten Experimente der Co-HDO von Hammerschlag [7] wurden bei 120 bar und mit direkter Zugabe von PYO zu HGO mit verschiedenen Massenanteilen durchgeführt. Eine Versuchsdauer von etwa 12 Stunden wurde erreicht, bevor es jeweils zu einem Plugging (Verstopfung) kam. Dieses Plugging wurde auf zwei Erscheinungen zurückgeführt: das Coking durch elementaren Kohlenstoff einerseits und die Bildung von Molybdänsulfid andererseits. Beim sogenannten Coking verkoken verschiedene Komponenten im PYO aufgrund des schnellen Temperaturanstiegs am Reaktoreintritt. Das bedeutet, dass sich der im PYO enthaltene Kohlenstoff in elementarer fester Form am Katalysator ablagert. Die Bildung von Molybdänsulfid tritt bei niedrigeren Temperaturen und Schwefelüberschuss auf, weshalb diese Form der Ablagerung erst nach der beheizten Zone des Reaktors auftritt. Anhand dieser Ergebnisse entstand die Idee einer vorhergehenden Behandlung von PYO.

Hochdruck-Co-Hydrodeoxygenierung

Bei der Hochdruck-Co-Hydrodeoxygenierung wird PYO in einem Vorschnitt bei niedrigeren Temperaturen hydrodeoxygeniert. Dies geschieht um die reaktivsten Verbindungen abzubauen [25], ohne ein Plugging zu verursachen. Für diese milde Hydrodeoxygenierung wurden Versuche bei 120 bar und verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Huber [5] hat in ihrem Vergleich aufgezeigt, dass die milde HDO bei 300°C am aussichtsreichsten ist. Folgende zusammengefassten Vorteile, gegenüber Experimenten bei anderen Temperaturen, wurden festgestellt:

- geringes Coking
- geringer Kohlenstoffverlust in die Gasphase
- hohes H/C-Verhältnis der organischen Phase
- niedriger Wassergehalt der organischen Phase
- hohe Ausbeute der organischen Phase

Anhand dieser Ergebnisse wurde PYO bei 120 bar und 300°C für das Co-Processing erfolgreich vor-hydrodeoxygeniert.

Die entstandene organische Phase wurde mit einem Anteil von 10 gew% zu HGO zugegeben. Die Hochdruck-Co-Hydrodeoxygenierung wurde mit diesem Gemisch erstmals erfolgreich durchgeführt, kein Coking trat auf.

Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung

Ausgehend vom Erfolg der Hochdruck-Co-Hydrodeoxygenierung wollte man nun eine Durchführung bei Niederdruck von 80 bar bewerkstelligen. Diese Reduzierung des Druckes hat eine positive Auswirkung auf eine mögliche industrielle Umsetzung, da die benötigten Anlagenteile in bestehende Raffinerien einen Druck von 80 bar ohne Umbau oft standhalten [26]. Auch würden die zusätzlich notwendigen Materialkosten, wie beispielsweise Rohrleitungskosten aufgrund geringerer erforderlicher Wandstärke, durch die Druckreduktion sinken [8].

Die Durchführung der Experimente der Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung, sowie die zugehörigen Analysen und Ergebnisse werden nun in weiteren Kapiteln beschrieben.

3 Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung von Erdölraffinationsintermediaten und Flüssigphasenpyrolyseöl

In diesem Kapitel wird die Niederdruck-Co-Hydrodeoxygenierung beschrieben. Die Versuchsreihe setzt sich aus zwei Experimenten der milden Vor-Hydrodeoxygenierung und einem Experiment der Co-Hydrodeoxygenierung, jeweils bei einem Druck von 80 bar, zusammen. Alle in dieser Arbeit vorkommenden Experimente folgen dem gleichen prinzipiellen Ablauf. Eingangsströme, Druck und Temperatur werden jeweils an die gewünschten Versuchsparameter angepasst.

In den folgenden Unterkapiteln wird der Aufbau der Versuchsanlage, die für die Experimente notwendigen Vorbereitungen, die Durchführung und die Nachbereitung der Experimente erklärt.

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsstand wurde im Rahmen vorhergehender Diplomarbeiten geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen [10], [11]. Weitere Optimierungen der Anlage und Prozessparameter wurden im Laufe des Projekts stetig vorgenommen. Die Versuchsanlage für die in vorliegender Arbeit durchgeführten Experimente wird in Abbildung 3-1 dargestellt [6].



Abb. 3-1: Aufbau der Anlage [6]: (1) Massendurchflussregler, (2) Druckregelventil, (3) Thermoelement, (4) Rohrreaktor, (5) Heizmantel, (6) Produktbehälter, (7) Kühler, (8) Hochdruckpumpen, (9) Expansionsbehälter

Das Kernstück des Experimentes bildet der Rohrreaktor. Um einen stabilen Prozess zu gewährleisten sind jedoch noch diverse zusätzliche Anlagenkomponenten notwendig. Tabelle 3-1 zeigt die steuerbaren und sicherheitstechnischen Hauptkomponenten der Anlage.

Tab. 3-1: Auflistung der Anlagenhauptkomponenten

Bezeichnung	Hersteller	Type	Steuerung / Auswertung
Massendurchflussregler	Bronkhorst	F-231M-AAD-22-V	PLS
Druckregelventil	Swagelok	KPB1P0A415P60000	Manuell
Thermoelement	Parr Instrument	TC 4 Fe-CuNi (J)	PLS
Heizmantel 1,2 kW	Vecstar	VST 1000 12	PLS
Kühler 2 kW	Lauda	RE 1050 S	Manuell
Pumpe WADose	Flusys	WADose-10-SS-U-TU	PLS
Pumpe Fink	Fink Chem + Tec	C09-10-400	PLS
Trommelgaszähler	Ritter	TG3/7	Manuell
Laborwaage	Kern	KB 3600-2N	Manuell
Berstscheibe	Fike	P ST FS	-
Process / Power Controller	Parr Instrument	4871/4875	PLS

Aus sicherheitstechnischen Gründen und um Geruchsbelästigungen zu minimieren ist die Anlage in einer Einhausung aufgestellt. Diese steht in einem Labor am Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Graz, kurz ICVT. Das Experiment wird größtenteils über ein Prozessleitsystem (PLS) außerhalb der Einhausung gesteuert, welche nur für wenige manuelle Arbeiten geöffnet werden muss. Das verwendete Prozessleitsystem SpecView der Firma Honeywell steuert und überwacht die Heizleistung und die Zuflüsse. Abbildung 3-2 zeigt das PLS-Schema der Anlage mit allen mitprotokollierten Parametern.

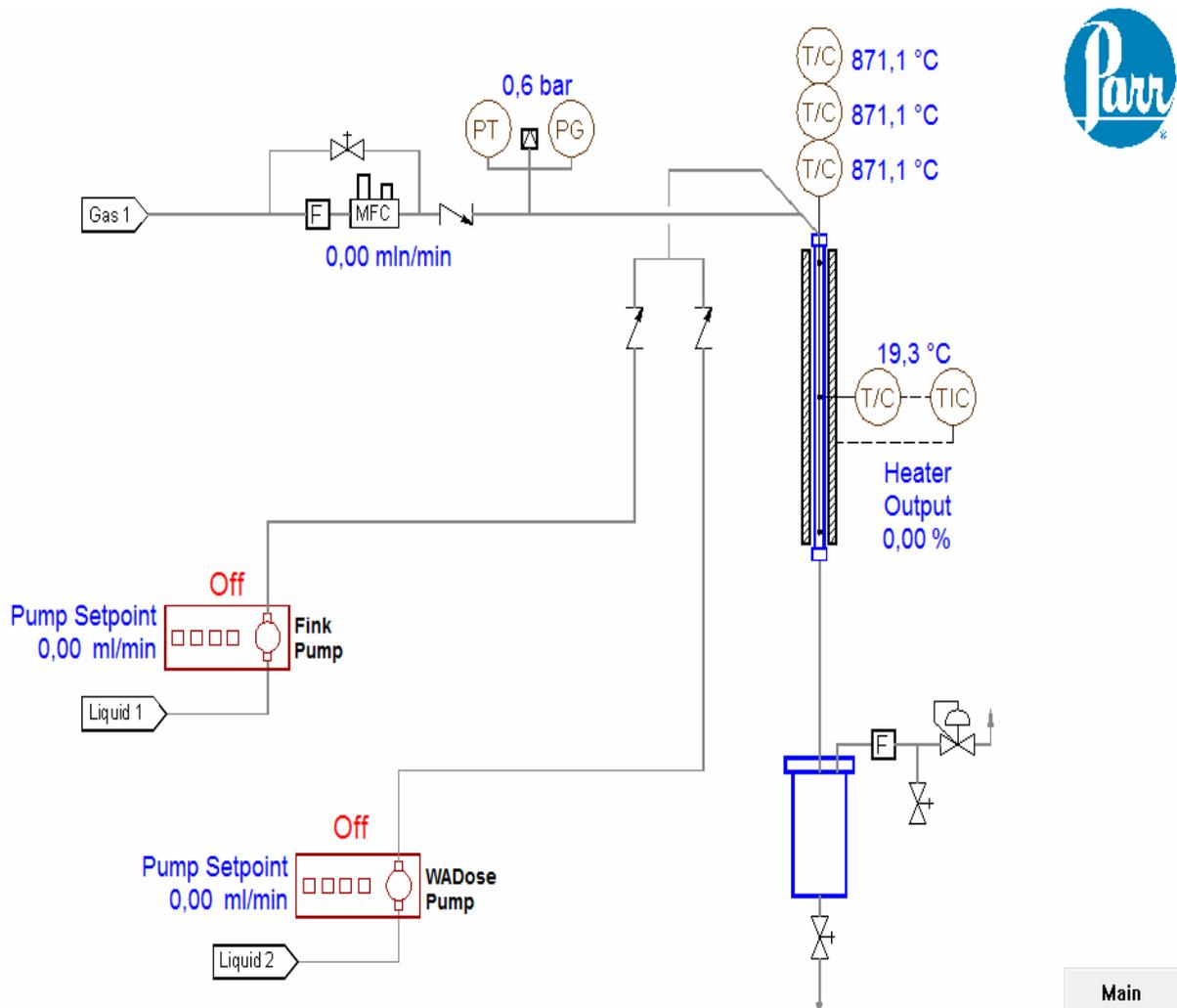


Abb. 3-2: Anlagenschema des Prozessleitsystems SpecView

Der benötigte Wasserstoff wird über Gasflaschen, die in einem Gasschrank stehen, bereitgestellt. Über zwei Druckminderer wird der Gaszuleitungsdruck zuerst auf etwa 180 bar und danach auf etwa 130 bar gedrosselt. Anschließend wird das Gas über einen Massendurchflussregler in den bereits mit Katalysator befüllten Reaktor eingeleitet. Der benötigte Systemdruck im Rohrreaktor wird über ein regelbares nach der Produktkühlung eingebautes Gas-Überdruckventil eingestellt und bei 80 bar gehalten. Eine eingebaute Berstscheibe, ausgelegt auf 206,86 bar bei 22°C, soll die Umgebung durch Bersten in einen Expansionsbehälter vor größeren Schäden schützen.

Das Sulfidierungsmittel wird über die Pumpe WADose in den Reaktor eingebracht, der flüssige Feed für die Co-HDO über die Pumpe Fink.

Der Reaktor ist als Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 3/8 Zoll bei einem beheizten Leerrohrvolumen von etwa 20 ml ausgeführt. Eingangsströme werden von oben eingeleitet und die entstehenden Produkte nach unten hin ausgeleitet. Beheizt wird der Reaktor über eine aktive Länge von 30 cm von einem schließbaren Heizmantel mit einer maximalen Heizleistung von 1,2 kW.

Das PLS steuert die Heizleistung über einen von vier aktiven Temperaturmessstellen. Eine Messstelle ist am Heizmantel montiert und drei befinden sich an einem im Reaktor eingebauten Thermoelement.

Nach dem Reaktor wird das entstandene Produkt gekühlt um möglichst viel an Flüssigphase zu gewinnen. Dies geschieht mit einem Gegenstrom-Wasserkühler mit einer Wassertemperatur von 3°C. Während der Sulfidisierung und einer Vorlaufzeit wird die Flüssigphase in einen instationären Behälter eingeleitet, bei stationärem Betrieb erfolgt über Handventile eine Umschaltung auf den Produktbehälter.

Nicht kondensierte Produktgase und der Überschuss an Wasserstoff verlassen über das Überdruckventil das System. Eine nachgeschaltete Gasuhr misst bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur den Volumenstrom des Abgasstromes. Von diesem Abgasstrom wird zeitversetzt ebenfalls alle vier Stunden eine Probe mithilfe einem Gassammelrohr entnommen.

3.2 Vorbereitungen zum Versuch

Vor dem Starten des Versuchs müssen noch einige Vorbereitungen der Eingangsströme und des Katalysators durchgeführt werden.

3.2.1 Eingangsströme

Wasserstoff

300 bar Gasflaschen der Firma Air Liquide mit einem Reinheitsgrad von 5.0 (Reinheit von 99,999 vol%) werden für diesen Versuch verwendet.

Sulfidisierungsmittel

Um den Katalysator für die HDO zu aktivieren benötigt man eine Sulfidisierung zur Aktivierung des eingefüllten Katalysators. Ein Gemisch aus HGO und Di-tertiär-butyl-

disulfid (DTBDS) im Massenverhältnis von 65/35 wird als Sulfidierungsmittel verwendet. Dieses ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Die Durchführung der Sulfidierung wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

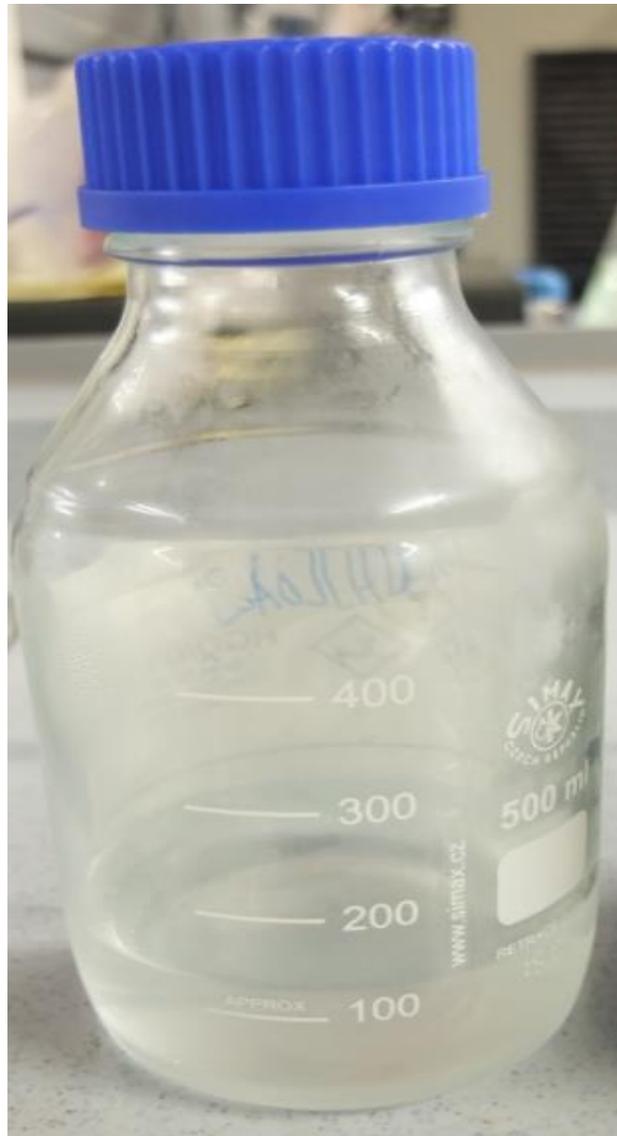


Abb. 3-3: Sulfidierungsmittel

PYO-Feed

Für die beiden Experimente PYO80e1 und PYO80e2 wird PYO mit 1000 ppm Schwefel in Form von DTBDS versetzt, um einen Abbau der Sulfidschicht des Katalysators zu vermeiden. Das PYO wurde in der OMV-Raffinerie in Schwechat im Rahmen des bioCRACK Prozesses hergestellt.

Co-HDO-Feed

Für das Experiment CoHDO80 wurde eine Mischung aus dem bereits vorhydriertem Pyrolyseöl aus den Experimenten PYO80e1 und PYO80e1 und Heavy Gas Oil (HGO) im Massenverhältnis von 10/90 verwendet. Um einen Abbau der Sulfidschicht des Katalysators zu vermeiden, wird diesem Gemisch 325 ppm Schwefel zugesetzt. Das HGO ist ein Intermediat der Erdölindustrie und wird von der Firma ASG Analytik-Service-Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Abbildung 3-4 zeigt den angeschlossenen Flüssigfeed auf der Waage stehend.

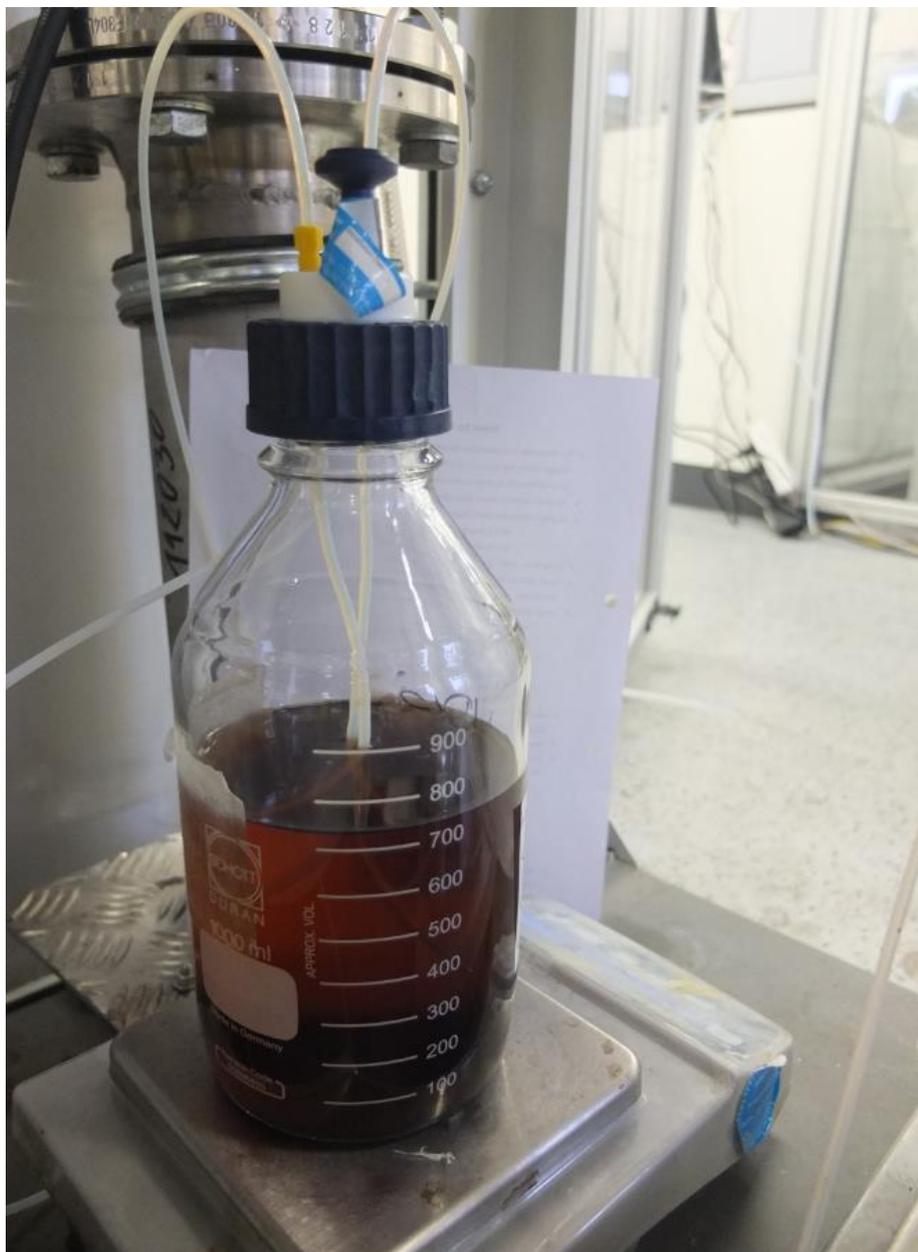


Abb. 3-4: Flüssiger Feed für den Versuch CoHDO80

3.2.2 Katalysatoren

Die vielzähligen chemischen Reaktionen der HDO benötigen zum Herabsetzen der Aktivierungsenergie einen Katalysator. Aufgrund der Ergebnisse zur Katalysatoruntersuchung von Nagl [9] wird ein heterogener Feststoff-Katalysator, CoMo/Al₂O₃ verwendet.

Der Katalysator der Firma AlfaAesar besteht zu 3,4-4,5 gew% aus Cobaltoxid und zu 11,5-14,5 gew% aus Molybdänoxid auf Aluminiumoxid. Bei einer Extrudatlänge von etwa 2-5 mm ist er in dieser Form für die gewünschten Reaktionen aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche im Rohrreaktor ungeeignet.

In einer Rotor-Schnellmühle Pulverisette 14 der Firma Fritsch mit einer Trapezlochung von 1 mm wird der Katalysator zerkleinert. Drei Fraktionen, zu sehen in Abbildung 3-5, werden über einen Retsch-Siebturm ausgesiebt: das Grobgut (>600 µm), die Mittelfraktion (200 bis 600 µm) und das nicht verwendete Feingut (<200 µm).



Abb. 3-5: Einzelsiebe des Retsch-Siebturms

Der Rohrreaktor wird nun mit fünf verschiedenen Schichten, wie in Abbildung 3-6 dargestellt, befüllt.

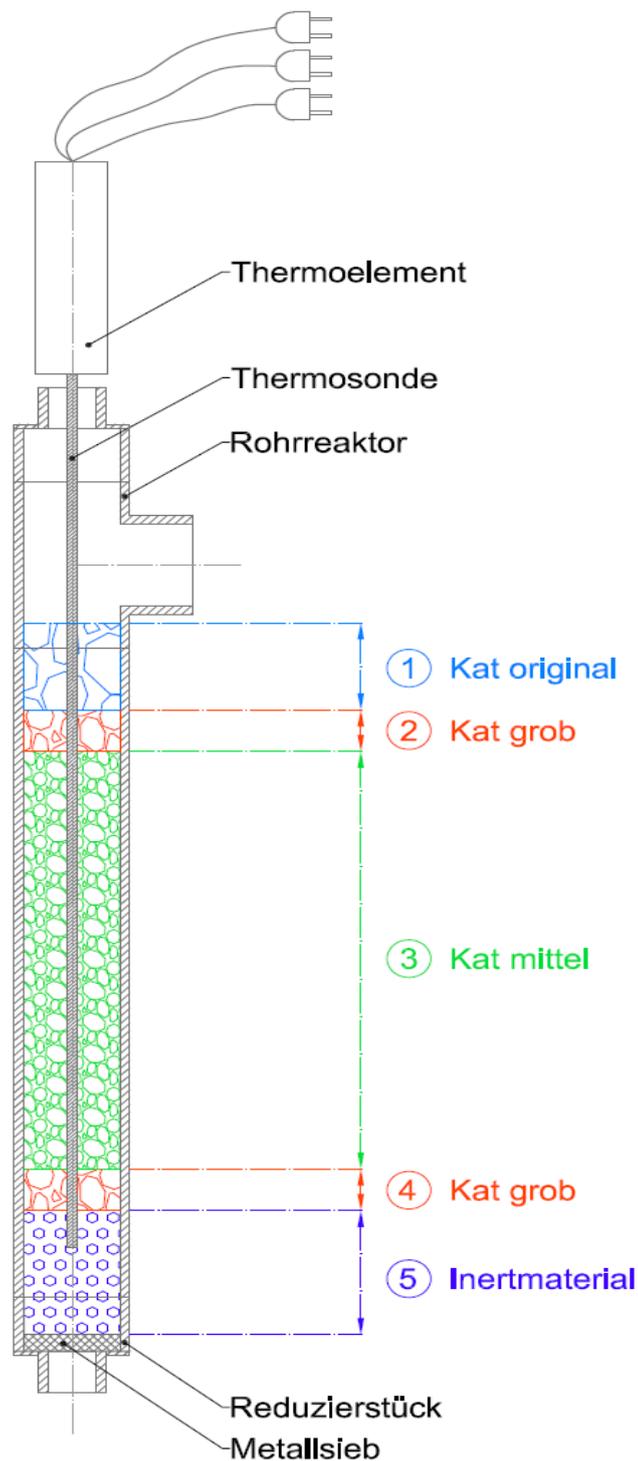


Abb. 3-6: Befüllen des Reaktors mit Katalysator [8]

Die erste oberste Schicht besteht zu etwa 4,2 g aus originalem Katalysator und soll die Eingangsströme über den Querschnitt gleichmäßig verteilen. Die zweite Schicht, bestehend aus etwa 1,5 g Grobgut-Katalysator, soll diese Querschnittsverteilung noch verbessern. Etwa 12 g der Mittelfraktion bilden die mittlere Kernschicht, sie füllt die gesamte beheizte Zone aus. Darunter folgt wieder eine Schicht aus etwa 0,5 g Grobgut

um ein Austreten der feineren Partikel zu verhindern. Diese oberen vier Zonen werden direkt vor der HDO durch ein in Anlehnung an Schwaiger [4] entwickeltes Verfahren durch Sulfidisierung von ihrer Oxidform in ihre Sulfidform gebracht. Als unterste Schicht dienen etwa 5 g Inertmaterial aus reinem Aluminiumoxid. Diese soll Reaktionen außerhalb der Heizzone verhindern, welche zum Ausfallen von Mo(IV)-Sulfid und somit zu Verstopfungen führen kann [6].

Durch leichtes Klopfen während des Befüllens wird der Katalysator immer wieder gleichmäßig über den Querschnitt verteilt und verdichtet. Zum Verschließen des Reaktors dient ein feinmaschiges Metallsieb, das durch ein abschließendes Reduzierstück gegen das Inertmaterial gepresst wird. Der Reaktor wird nun an die Systemleitungen angeschlossen.

3.3 Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird der Ablauf der Experimente beschrieben. Um eine explosionsfähige Atmosphäre zu vermeiden wird das System zu Beginn mit Stickstoff inertisiert.

3.3.1 Überprüfen des Versuchsaufbaus auf Dichtheit

Das geschlossene System wird zur Gewährleistung der Sicherheit auf seine Dichtheit überprüft. Dazu wird zuerst der Teil des Reaktors vom Gaseintritt bis nach dem Reaktor mit Wasserstoff auf 90 bar befüllt. Die Dichtheit der Schraubverbindungen wird zuerst mit einem Lecksuchspray überprüft. Werden keine undichten Stellen entdeckt und stellt sich nach etwa 15 Minuten ein konstanter Druck ein, wird das System bis zum Überdruckventil mit dem Systemdruck von 80 bar beaufschlagt. Wird ein Absinken des Druckes festgestellt, müssen undichte Stellen bei drucklosem Zustand verschlossen werden. Verändert sich der eingestellte Druck nach 30 Minuten nicht mehr, kann das System als dicht angesehen werden und mit der Sulfidisierung des Katalysators fortgeföhren werden.

3.3.2 Sulfidisierung des Katalysators

Im System herrscht nach der erfolgreichen Dichtheitsüberprüfung ein Wasserstoffdruck von 80 bar bei Umgebungstemperatur. Das manuelle Ventil in den instationären Behälter ist geöffnet, jenes für den stationären Produktbehälter ist geschlossen. Die

beiden Behälter sind über eine Gasausgleichsleitung miteinander verbunden. Am Massenstromregler wird ein konstanter Wasserstoffstrom von 0,5 lN/min eingestellt, der Druck wird mit dem Überdruckventil auf 80 bar gehalten. Eine Fördermenge von 6 g/h des Sulfidierungsmittels wird nun bei der WADose-Pumpe eingestellt und der Kühler wird eingeschaltet. Der Heizmantel wird geschlossen und der Reaktor auf 150°C Maximaltemperatur aufgewärmt. Innerhalb von drei Stunden wird über eine kontinuierliche Temperaturrampe auf 350°C aufgeheizt. Nach weiterer Erhitzung auf 400°C wird der Katalysator nun für 2,5 Stunden bei konstanten Bedingungen sulfidiert. Nach dieser Zeit wird die Pumpe WADose abgeschaltet. Die Temperaturverläufe der Messstellen und der Druckverlauf über die gesamte Versuchszeit werden in Abbildung 3-7 dargestellt. Die Versuchsdauer zwischen -12 und -7,5 Stunden stellt dabei das Aufheizen dar, der nächste Abschnitt bis -5 Stunden das Sulfidieren und der letzte Abschnitt bis 0 Stunden die im folgenden Kapitel erklärte Vorlaufzeit.

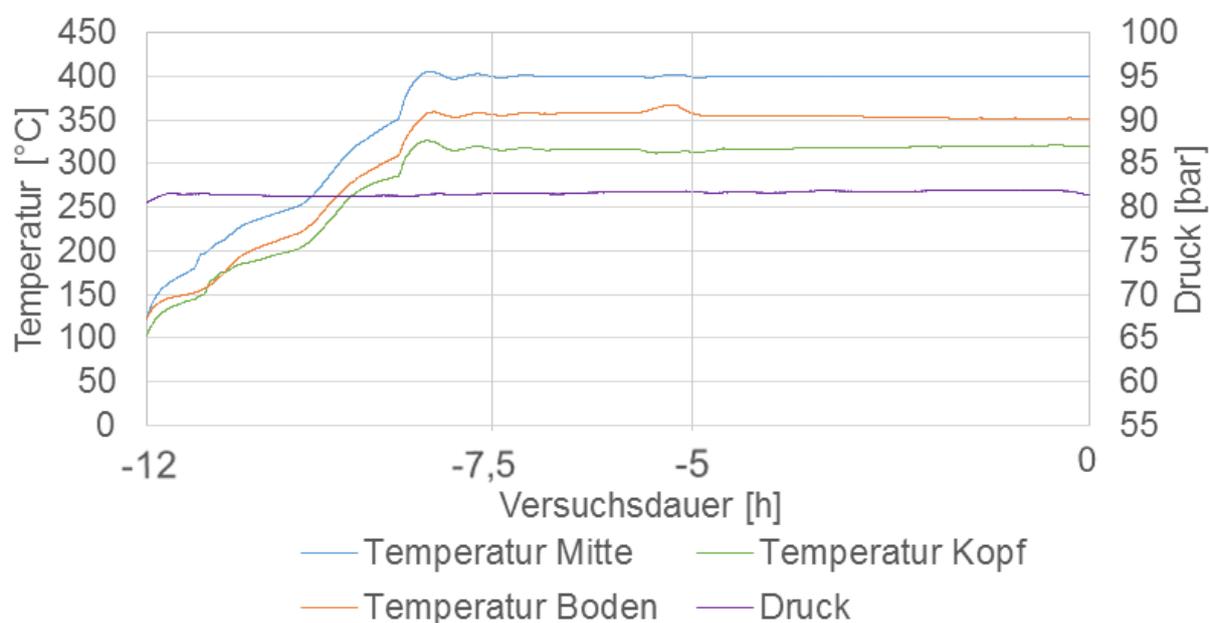


Abb. 3-7: Druck- und Temperaturverlauf beim Sulfidieren

3.3.3 Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Nach Beendigung des Sulfidierens wird unmittelbar mit dem Einbringen des flüssigen Feeds begonnen. Die Pumpe von Fink mit dem flüssigen Feed wird langsam auf die gewünschte Fördermenge eingestellt. Die Fördermenge bei den Niederdruckexperimenten entspricht einer LHSV von 0,5 h⁻¹. Diese Kennzahl stellt ein relatives Maß der

Durchflussgeschwindigkeit eines Rohrreaktors dar und wird aus dem Volumenstrom des flüssigen Feed und dem Leerrohrvolumen gebildet, siehe Gleichung 3-1.

$$LHSV = \frac{\dot{V}_{\text{Flüssig}}}{V_{\text{Leer}}} \quad (3-1)$$

$LHSV$... Raumgeschwindigkeit (liquid hourly space velocity) [h^{-1}]

$\dot{V}_{\text{Flüssig}}$... Volumenstrom des Flüssigfeed [m^3/h]

V_{Leer} ... Leerrohrvolumen des Reaktors [m^3]

Der Gasstrom und der Druck werden nun auf die Vorgaben eingestellt. In den durchgeführten Experimenten wird der Gasstrom wie bei der Sulfidisierung mit 0,5 IN/min beibehalten. Ebenso wird der Druck von 80 bar für die Experimente belassen. Die maximale Temperatur wird mit 300 °C für die milde Vor-HDO und 400°C für die Co-HDO eingestellt. Je nach Schwankung des Temperaturverlaufs wird auf eine bestimmte Messstelle geregelt um eine möglichst stabile Temperatur im Reaktor zu gewährleisten. Diese Maximaltemperatur tritt bei allen durchgeführten Experimenten etwa in der Mitte des Reaktors auf. Abbildung 3-8 zeigt die drei gemittelten Temperaturmessstellen im Reaktor während der 36stündigen stationären Versuchsdauer der CoHDO80, die strichlierte Linie den angenäherten Temperaturverlauf.

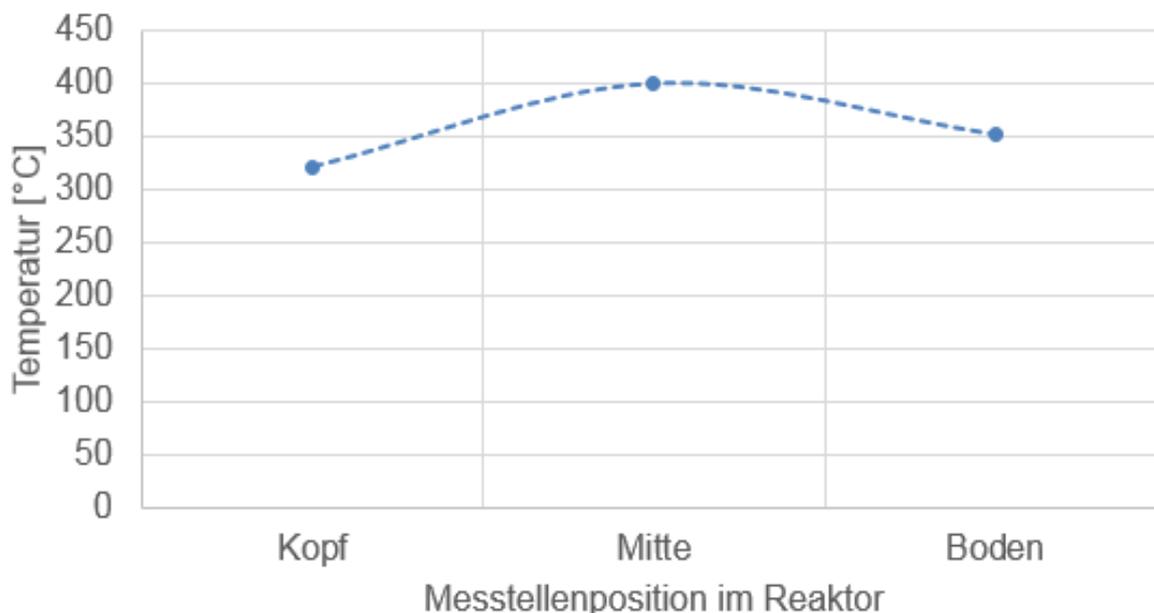


Abb. 3-8: Mittlere Temperatur im Reaktor beim Experiment CoHDO80

Nach 5 Stunden Vorlaufzeit, in der das System auf kontinuierliche Betriebsbedingungen gebracht wird, folgt die Umschaltung vom instationären auf den stationären Sammelbehälter. Ab diesem Zeitpunkt wird mit der Bilanzierung und den Auswertungen über eine Zeitspanne von 36 Stunden begonnen. Innerhalb dieses Zeitraumes werden alle 12 Stunden das flüssige Produkt und alle 4 Stunden eine Gasprobe entnommen. Die Gasproben werden unmittelbar nach der Probeentnahme mit einem GC ausgewertet während die Flüssigproben erst nach Beendigung des Versuches analysiert werden.

Die Temperaturverläufe der Messstellen und der Druckverlauf über die stationäre Versuchszeit beim Experiment CoHDO80 werden in Abbildung 3-9 dargestellt. Die Versuchsdauer von 0 bis 36 Stunden zeigt den stationären Betrieb mit einem leichten Druckabfall bei der Entnahme der Flüssigprobe. Nach Ablauf dieser 36 Stunden wird das Experiment beendet und wieder auf den instationären Sammelbehälter umgeschaltet. Die Wärmezufuhr wird gestoppt und das System wird mit Zufuhr von Aceton über die Fink-Pumpe gereinigt. Zuletzt wird der Druck abgelassen und das System mit Stickstoff inertisiert.

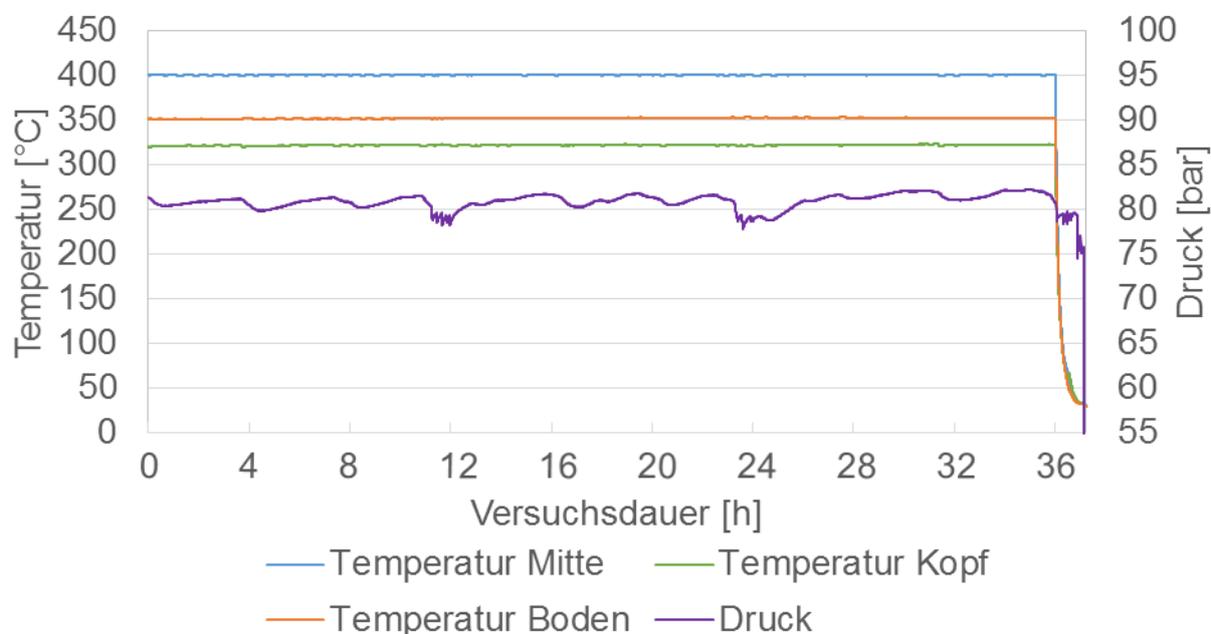


Abb. 3-9: Druck- und Temperaturverlauf über die stationäre Versuchszeit beim Experiment CoHDO80

3.4 Nachbereitung

Nach dem Experiment wird der Reaktor demontiert und abgewogen um die Gewichtszunahme durch Coking am Katalysator zu bestimmen. Der Katalysator wird in sechs Probefläschchen gleichmäßig abgefüllt, gewogen und zur weiteren Analyse in der Firma BDI mit Aceton extrahiert.

Der Reaktor, die Pumpen und die Sammelbehälter werden gereinigt, um für den nächsten Versuch wieder einsatzbereit zu sein.

Bei den Experimenten PYO80e1 und PYO80e2 entsteht sowohl eine organische als auch eine wässrige Flüssigphase die mit einem Scheidetrichter aufgetrennt werden.

Eine wässrige Phase wird bei Experiment CoHDO80 nicht produziert, daher erfolgt auch keine Phasentrennung.

Nach dem Abwiegen der Flüssigphasen kann direkt mit den Analysen begonnen werden. Die über die drei Abschnitte gewonnenen, klaren Flüssigprodukte der CoHDO80 sind in Abbildung 3-10 ersichtlich.

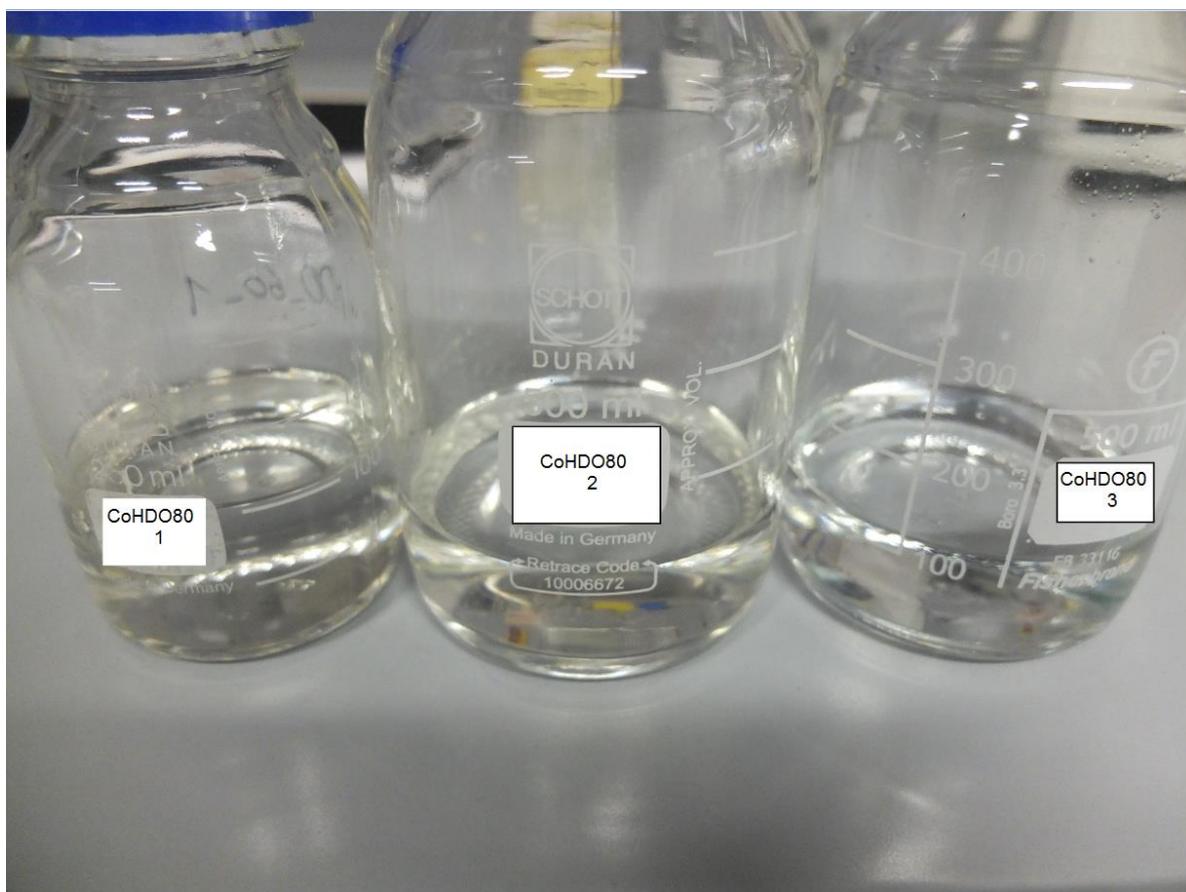


Abb. 3-10: Flüssigprodukte des Experimentes CoHDO80 über alle drei Abschnitte

4 Analysen

Um eine qualitative Aussage des Experimentes machen zu können, müssen die Proben der Gas- und Flüssigphasenprodukte mit den in diesem Kapitel vorgestellten Analysemethoden ausgewertet werden. Die Proben wurden dafür an der Technischen Universität Graz am Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT), in der Firma BDI-BioEnergy International GmbH und durch die Firma Beta Analytic Inc analysiert. Tabelle 4-1 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Analysen:

Tab. 4-1: Übersicht der durchgeführten Analysen

Analysenmethoden	untersuchte Eigenschaft	Phase	Standort
Dichtemessung	Dichte	flüssig	ICVT
Säurezahlbestimmung	Säurezahl	flüssig	ICVT
Karl-Fischer	Wassergehalt	organisch	ICVT
Micro-GC	Molekulare Zusammensetzung	Gas	ICVT
GC-MS	Molekulare Zusammensetzung	flüssig	ICVT
GC-WLD	Wassergehalt	wässrig	BDI
Elementaranalyse	Elementare Zusammensetzung	flüssig	BDI
SimDis	Siedebereich	organisch	BDI
^{14}C	Biogener Kohlenstoffgehalt	organisch	Beta Analytic Inc
Coking	Masse	Katalysator	BDI

Mit den Ergebnissen der Analysen werden die im nächsten Kapitel vorgestellten Bilanzen und Kennwerte gebildet.

4.1 Dichtemessung

Es wird die Dichte der flüssigen Phasen mit dem Anton Parr Gerät SVM 3000 bei einer eingestellten Temperatur von 20°C bestimmt. Die Messung basiert auf dem Biegeschwingerprinzip [27]. Dabei wird ein mit Probe gefüllter Messschwinger in seine mechanische Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt und über die Periodendauer die Dichte der Flüssigkeit bestimmt. Abbildung 4-1 zeigt den groben Aufbau dieses Prinzips, Abbildung 4-2 zeigt das Gerät.

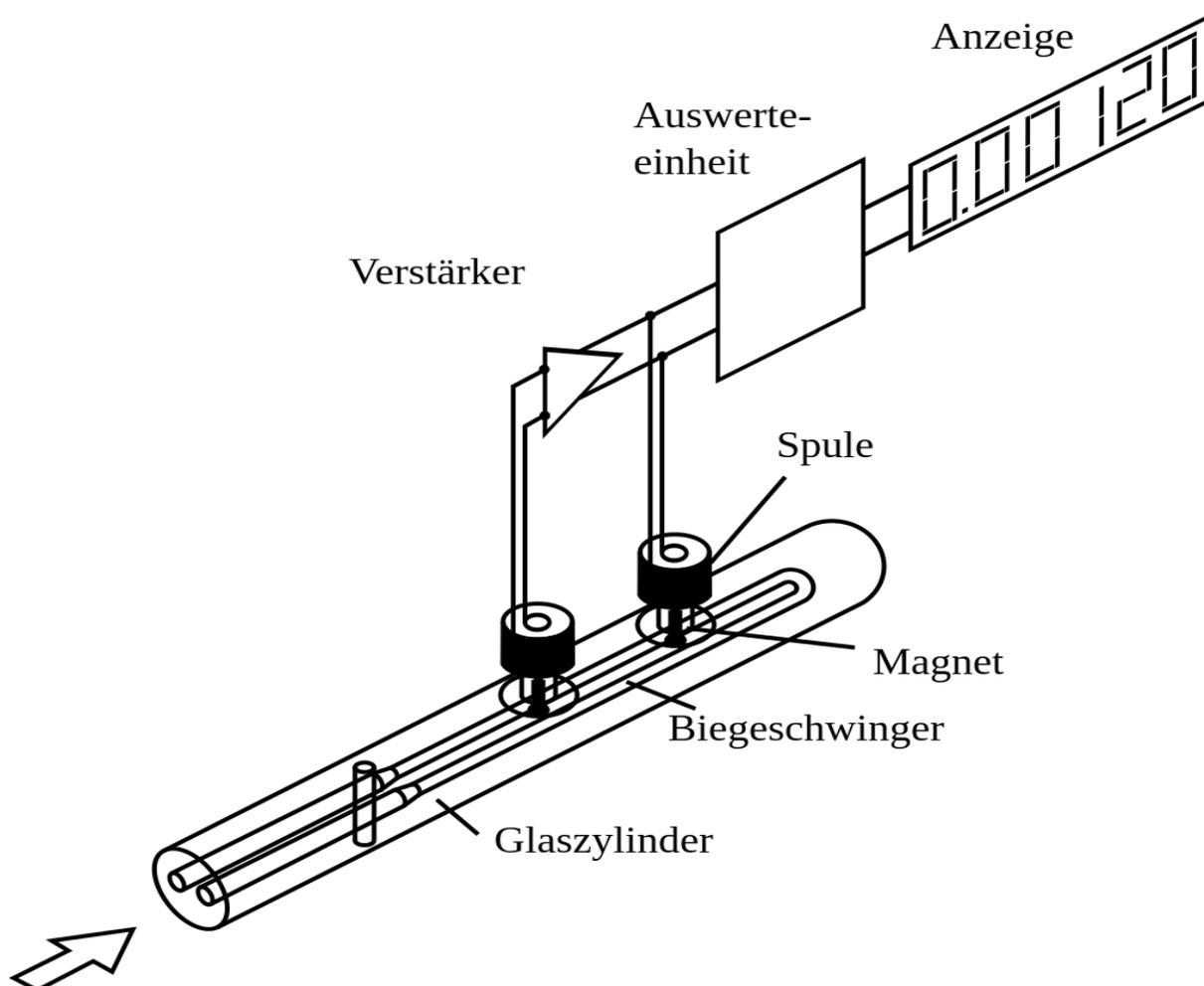


Abb. 4-1: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes mit schwingendem U-Rohr [28]



Abb. 4-2: Dichtemessgerät

4.2 Titration

Ein bekannter Stoff mit unbekannter Konzentration wird beim Analysieren mit Titration in einer gezielten chemischen Reaktion stöchiometrisch umgesetzt. Mithilfe eines Indikators wird der Endpunkt der Reaktion erkannt und die unbekannte Konzentration der Probe kann über das verbrauchte Volumen der eingesetzten Maßlösung berechnet werden. Es werden bei den in vorliegender Arbeit durchgeführten Analysen nur automatisierte Titrations durchgeföhrt.

4.2.1 Säurezahlbestimmung

Die Säurezahl (SZ) ist ein Maß für den Anteil an freien Säuren in Fetten und Ölen und wird über eine potentiometrische Säure-Base-Titration bestimmt. Dafür wird die Flüssigprobe mit einem Gemisch aus Isopropanol und destilliertem Wasser verdünnt und unter ständiger Vermischung mit einer 0,1 M KOH-Lösung titriert. Der Messaufbau wird in Tabelle 4-2 aufgelistet und in Abbildung 4-3 gezeigt.

Tab. 4-2: Gerät und Reagenzien zur Säurezahlbestimmung

Titратор	Radiometer Analytical SAS, ABU93 Triburette
Titrationmittel	0,1 M KOH
Lösungsmittel	Isopropanol / destilliertes Wasser



Abb. 4-3: Säurezahlbestimmung

Die Titrationskurve wird über eine PC-Software aufgezeichnet und die Säurezahl beim Auffinden des Äquivalenzpunktes mit dem Volumen der KOH-Lösung nach Gleichung 4-1 berechnet.

$$SZ = \frac{M_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{KOH}}{m_{Probe}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \quad (4-1)$$

SZ ... Säurezahl [mg/g]

M_{KOH} ... Molekulargewicht KOH [g/mol]

V_{KOH} ... Volumen an verbrauchter KOH-Lösung im Äquivalenzpunkt [L]

c_{KOH} ... Konzentration der KOH-Lösung [mol/L]

m_{Probe} ... Masse der zugegebenen Probe [g]

4.2.2 Wasserwert nach Karl-Fischer

Da mit dem verwendeten Karl-Fischer-Analysegerät nur niedrige Wassergehalte vermessen werden können, ist dieses volumetrische Verfahren nur für die organische Phase zulässig. Eine geringe Menge an Probe wird dem vorgelegten, pyridinfreien Lösungsmittel zugefügt und dient unter ständigem Rühren als Probelösung. Als Titrationsmittel dient ein Zwei-Komponentenreagenz aus elementarem Iod und Schwefeldioxid in einer Mischung aus Pyridin und Methanol. In Anwesenheit von Wasser reagieren das in der Maßlösung enthaltene Reduktionsmittel (SO_2) und das Oxidationsmittel (I_2) entsprechend folgender Gleichung 4-2:



Ist das über die Probe eingebrachte Wasser durch die Reaktion verbraucht, existiert Iod neben dem elementaren Iod I_2 auch als Iodid I^- . Der Äquivalenzpunkt wird amperometrisch durch die Anwesenheit dieses Redoxpaares bestimmt. Der Messaufbau wird in Tabelle 4-3 aufgelistet und in Abbildung 4-4 gezeigt.

Tab. 4-3: Gerät und Reagenzien der Karl-Fischer-Titration

Titrator	SI Analytics, Titroline 7500 KF
Titrationmittel	J.T.Baker, Hydra-Point Titrant 5
Lösungsmittel	J.T.Baker, Hydra-Point Solvent G

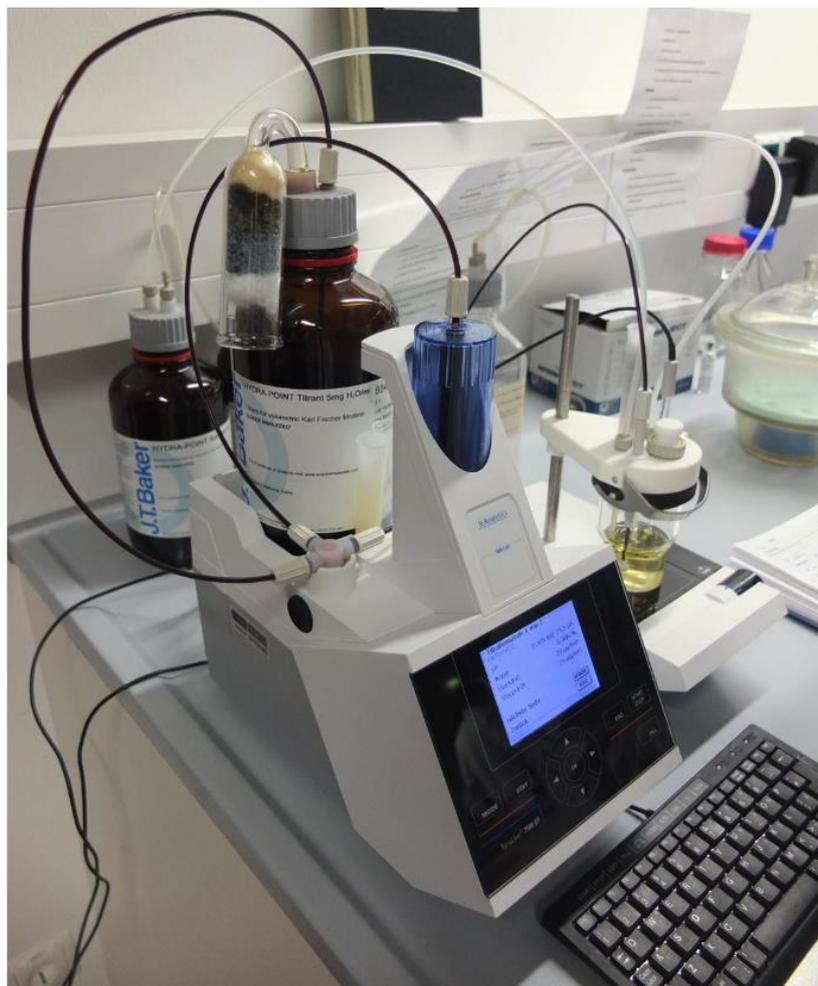


Abb. 4-4: Karl-Fischer-Titration

4.3 Chromatographische Auswertungen

Die Chromatographie bedient sich des Effektes der unterschiedlichen Verteilung von Einzelbestandteilen eines Stoffgemisches zwischen einer stationären und einer mobilen Phase.

4.3.1 Micro-Gaschromatographie (Micro-GC)

Die während des Experimentes alle vier Stunden entnommenen Gasproben werden auf ihre Zusammensetzung in einem Gaschromatographen untersucht. Das verwendete Gerät Micro-GC „Agilent 3000A“ der Firma Inficon saugt dafür das in der Gasmaus befindliche Produktgas über eine injizierte Nadel an. Über zwei verschiedene Säulen und zwei verschiedenen Säulentemperaturen werden die verschiedenen Molekülarten aufgetrennt. Als Trägergas kommt dabei Helium bzw. Argon zur Anwendung. Tabelle 4-4 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Temperaturen und kalibrierten Gasen.

Tab. 4-4: Säulenprogramm Micro-GC

Säulentemperatur [°C]	Kalibriertes Gas
60	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
80	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀

Bei der unpolaren Molsiebsäule kommt es zur Trennung aufgrund der Molekülgröße. Eingesetzt wird sie vor allem zur Analyse von kleineren Molekülen. Bei der polaren Säule kommt es zur Auftrennung der Moleküle durch ihre unterschiedliche Polarität. Um eine bessere Auftrennung der längeren Kohlenwasserstoffketten zu erreichen werden sie bei einer höheren Temperatur in der Säule aufgetrennt. Durch die Auftrennung der einzelnen Moleküle werden diese nun über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor zu verschiedenen Zeiten erfasst. Die molare Zusammensetzung der gesamten Probe wird über das Softwareprogramm EZ IQ der Firma Inficon ausgewertet.

Abbildung 4-5 zeigt einen Ausschnitt einer solchen Messung. Dabei werden aufgrund von Undichtheit auch Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft mitvermessen. Diese beiden Messwerte werden in der Bilanzierung nicht berücksichtigt und die restlichen Gase auf 100 mol% aufgerechnet.

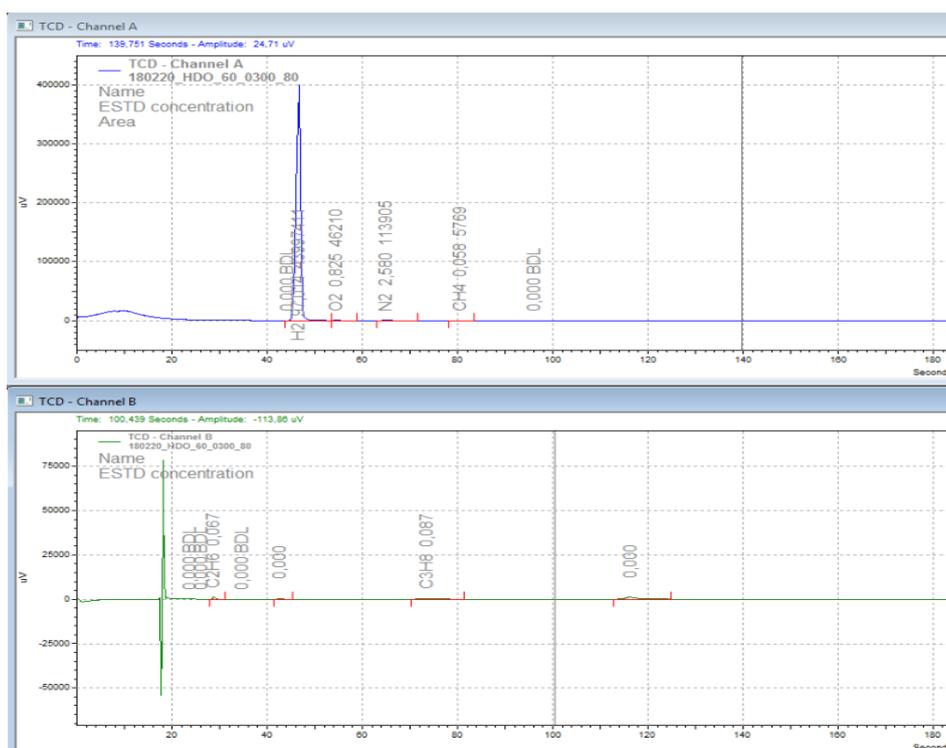


Abb. 4-5: Screenshot der Micro-GC-Analyse

4.3.2 GC-MS

Mit dem Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) 5890 Series Gaschromatograph der Firma HP werden sowohl die organischen als auch die wässrigen Proben analysiert. Dazu werden kleine Mengen der zu analysierenden Flüssigkeiten mit Tetrahydrofuran (THF) verdünnt. Über einen Autoinjektor wird die verdünnte Probe in den Gaschromatograph des Analysegerätes überführt. Nach der Auftrennung in die Einzelkomponenten werden diese nach ihrer jeweiligen Retentionszeit ionisiert. Aufgrund ihres unterschiedlichen Masse/Ladung-Verhältnis werden diese im Massenanalysator aufgetrennt und am Detektor identifiziert. In Tabelle 4-5 ist der Aufbau des Analyse-systems zusammengefasst.

Tab. 4-5: Aufbau GC-MS

Autosampler	Shimadzu AOC-5000
Gaschromatograph	Shimadzu GC 2010
Säule	Agilent VF-1701 MS 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Ionisator / Massendetektor	Shimadzu
Software Datenauswertung	GCMS Postrun Analysis

Abbildung 4-6 zeigt einen Ausschnitt der Chromatogramme der verwendeten Software zur gemessenen Datenauswertung der GC-MS-Analyse.

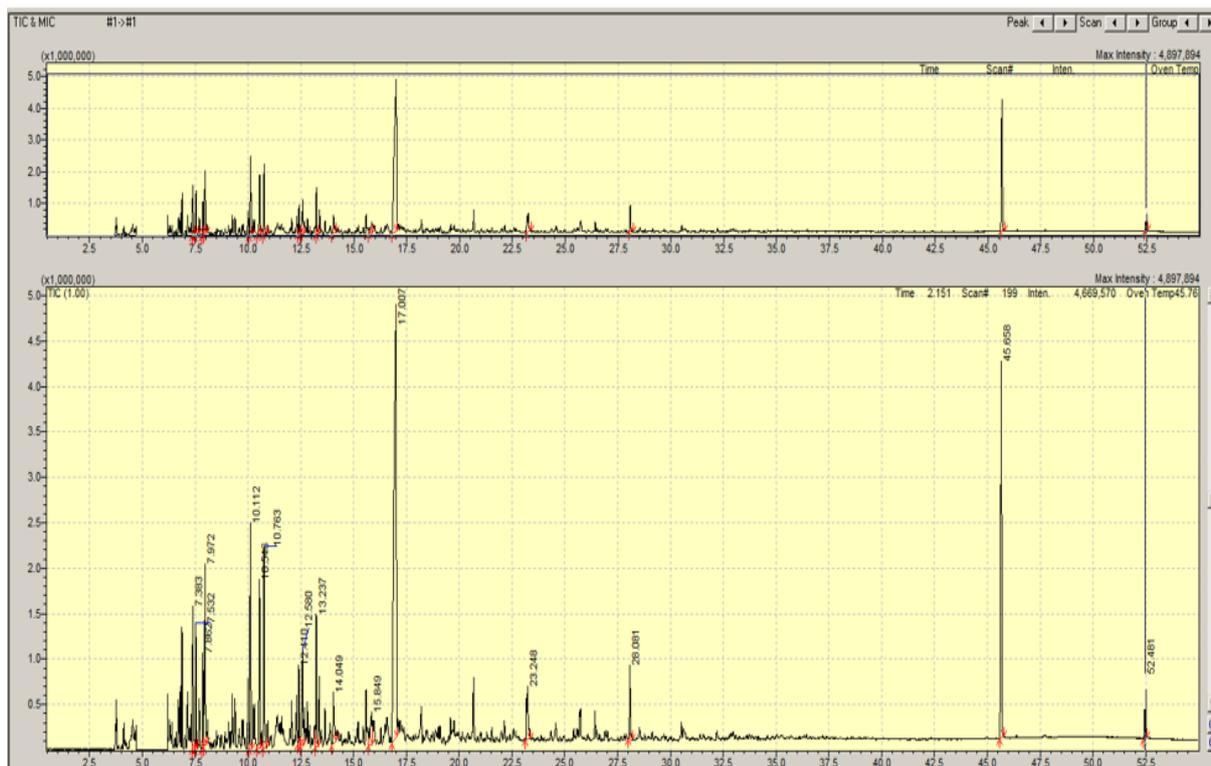


Abb. 4-6: Screenshot des GC-MS-Chromatogramm von mild vorbehandelten PYO

4.3.3 GC-WLD

Die Wasserbestimmung der wässrigen Phasen kann durch Karl-Fischer-Titration aufgrund des zu hohen Wassergehaltes nicht mehr durchgeführt werden und wird deshalb in der Firma BDI durch Gaschromatographie und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) durchgeführt. Der Aufbau ist in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

Tab. 4-6: Aufbau GC-WLD

Gaschromatograph	Agilent GC 7890 A
Injektor	Agilent 7683B Series
Säule	HP innowax 30 m x 0,530 mm x 1 µm
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Autosampller	Agilent 7683 Series
Lösungsmittel	THF

4.3.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wird in der Firma BDI durchgeführt. Die Flüssigproben werden dabei in Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff in den Säulen aufgetrennt und von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Daraus erhält man die prozentuellen Massenanteile der Komponenten. Der Restanteil wird als Sauerstoff angenommen, da nur mehr dieses Element als Hauptkomponente im eingesetzten Pyrolyseöl vorkommt.

4.3.5 Simulierte Destillation (SimDis)

Die simulierte Destillation der Flüssigphase wird in der Firma BDI durchgeführt. Sie erstellt den Siedeverlauf eines Kohlenwasserstoffgemisches. Ein kleines Probenvolumina wird dabei neben einer Referenzprobe, abhängig von den Dampfdruckunterschieden der Einzelkomponenten, auf einer unpolaren Säule mit einem Temperaturprogramm aufgetrennt. Über die Retentionszeiten kann durch die Annahme eines Alkangemisches der Siedebereich bestimmt werden. Die verwendeten Geräte sind in Tabelle 4-7 aufgelistet.

Tab. 4-7: Geräteliste SimDis

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

4.3.6 ¹⁴C-Analyse

Die ¹⁴C Analyse wird von der Firma Beta Analytic Inc durchgeführt. Die organische Probe wird dabei auf den biobasierten Kohlenstoffanteil des gesamten organischen Kohlenstoffs untersucht. Dieser biobasierte Kohlenstoffanteil stammt aus pflanzlichen oder tierischen Nebenprodukten. Der Restanteil des organischen Kohlenstoffs stammt aus Petrochemikalien, Kohle und anderen fossilen Quellen. Die Ergebnisse sind nach

ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation PJLA # 59423 Standards akkreditiert und mit einer Präzision von +/- 3 % absolut angegeben [29] [30].

4.4 Katalysator und Coking

Eine der häufigsten Ursachen der Katalysatordeaktivierung in petrochemischen Prozessen ist das sogenannte Coking. Darunter versteht man die Ablagerung von kohlenstoffreichen, durch thermisches Cracken entstandene Verbindungen am Katalysator. Der abgewogene, benetzte Katalysator aus dem Reaktor wird in sechs verschiedenen Probefläschchen abgefüllt und in der Firma BDI ausgewertet. Dafür wird der Katalysator mit dem Extraktionsgerät fexika gewaschen und dann über einen festgelegten Zeitraum getrocknet. Dabei bleibt neben dem Katalysator der ausgefallene Kohlenstoff übrig. Diese Ablagerung bezeichnet das sogenannte Coking. Über die Gewichtsveränderung nach dem Trocknen kann die Masse an abgelagertem Kohlenstoff mit Gleichung 4-3 bestimmt werden.

$$m_{Coking} = (m_{Reaktor,nach} - m_{Reaktor,vor}) - m_{Kat,trocken} \quad (4-3)$$

m_{Coking} ... Masse Kohlenstoff [g]

$m_{Reaktor\ nach}$... Masse des gefüllten Reaktors nach dem Experiment [g]

$m_{Reaktor\ vor}$... Masse des gefüllten Reaktors vor dem Experiment [g]

Das prozentuelle Coking wird nach Gleichung 4-4 berechnet:

$$Coking\ [gew\%] = \frac{m_{Coking}}{m_{C,Feed}} \quad (4-4)$$

$m_{C,Feed}$... Masse des elementaren Kohlenstoffs im Feed [g]

5 Auswertung und Vergleich der Hoch- und Niederdruck-HDO

In diesem Kapitel werden Hoch- und Niederdruckexperimente miteinander verglichen. Die Hochdruckexperimente wurden im Vorfeld bereits durchgeführt und ausgewertet [5], [7]. Hochdruck bezeichnet in vorliegender Arbeit jene Experimente bei 120 bar, Niederdruck jene bei 80 bar. Jede Versuchsreihe setzt sich aus einer reinen HGO-HDO (HGO120 bzw. HGO80), einer bzw. zwei milden Vor-HDO (PYO120 bzw. PYO80e1 und PYO80e2) und einer CO-HDO (CoHDO120 bzw. CoHDO80) zusammen.

In Tabelle 5-1 sind die Einzelversuche mit den zugehörigen Hauptparametern zusammengefasst:

Tab. 5-1: Hauptparameter der Vergleichsexperimente

Benennung	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Feed	LHSV	Schwefel im Feed [ppm]	Zufluss H ₂ [lN/min]
PYO80e1	300	80	PYOFeed	0,5	1000	0,5
PYO80e2	300	80	PYOFeed	0,5	1000	0,5
CoHDO80	400	80	CoHDO80Feed	0,5	325	0,5
PYO120	300	120	PYOFeed	1	1000	1
CoHDO120	400	120	CoHDO120Feed	1	200	0,5
HGO80	400	80	HGOFeed	1	250	0,5
HGO120	400	120	HGOFeed	1	1000	0,5

Die Experimente der milden Vor-HDO wurden jeweils bei einer Temperatur von 300°C durchgeführt, die Experimente der Co-HDO und HGO-HDO bei 400°C. Auf den Einfluss des unterschiedlichen Schwefelzusatzes und unterschiedlicher Wasserstoffzufuhr wird in der Auswertung keine Rücksicht genommen, vor allem deshalb, da erst zwei Versuchsdurchläufe der Co-HDO während dieses Projekts erfolgreich durchgeführt wurden. Das Experiment der Co-HDO bei 80 bar ist der einzige Durchlauf über

die komplette stationäre Versuchsdauer von 36 Stunden. Das Co-Processing-Experiment bei 120 bar, kurz CoHDO120, konnte nicht bis zum Ende durchgeführt werden und wurde zwischen dem zweiten und dritten Abschnitt abgebrochen. Darum sind die in diesem Kapitel beschriebenen Kennwerte, die auf der Bilanzierung des Experimentes beruhen, zum Teil nicht über die vollständige Versuchsdauer ausgewertet.

5.1 Bilanzierung

Mit den Auswertungen der Gesamtmassenbilanz und Elementbilanz werden in weiterer Folge die Kennzahlen gebildet.

5.1.1 Gesamtmassenbilanz

Die Gesamtmassenbilanz setzt sich aus allen eintretenden Massenströme (m_{Ein}), allen austretenden Massenströme (m_{Aus}), dem Coking (m_{Coking}) und einem Verlustterm ($m_{Verlust}$) zusammen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 5-1 dargestellt:

$$m_{Verlust} = m_{Ein} - m_{Aus} - m_{Coking} \quad (5-1)$$

Eingangstrom

Der Eingangstrom setzt sich aus dem Flüssigfeed und dem Wasserstofffeed zusammen. Die Masse des Flüssigfeeds wird stündlich manuell über eine Präzisionsmesswaage bestimmt, der Wasserstofffeed wird über das PLS ausgewertet.

Ausgangstrom

Der Ausgangstrom setzt sich aus dem organischen Flüssigprodukt, der wässrigen Phase und dem austretenden Gasstrom zusammen. Die Massen der Flüssigphasen werden nach jedem Abschnitt von 12 Stunden manuell über eine Waage ausgewertet. Die Gasphase wird über das stündlich gemessene Volumen (V_{gem}) bei vorherrschendem Druck (p_{gem}) und Temperatur (T_{gem}) des Gastrommelzählers und den Analysen des Micro-GCs berechnet. Das gemessene Gasvolumen wird mit Gleichung 5-2 auf Normliter V_0 bei Normtemperatur T_0 und Normdruck p_0 umgerechnet:

$$\dot{V}_0 = \frac{\dot{V}_{gem} * T_0 * p_{gem}}{1h * T_{gem} * p_0} \quad (5-2)$$

\dot{V}_0	...	Normvolumenstrom in Normliter pro Stunde [IN/h]
V_{gem}	...	gemessene Volumendifferenz der Gasuhr pro Stunde [l/h]
T_{gem}	...	abgelesene Umgebungstemperatur in der Gasuhr [K]

T_0	...	Normtemperatur [273,15 K]
p_{gem}	...	abgelesene Umgebungsdruck in der Gasuhr [bar]
p_0	...	Normdruck [1,01325 bar]

Mit dem Volumen des idealen Gases von 22,414 l/mol ergibt sich der Stoffmengen-
durchfluss n_{ges} . Der Massendurchfluss wird über die Stoffmengenanteile der Micro-
GC-Analyse mit den Gleichungen 5-3, 5-4 und 5-5 berechnet:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{ges} * x_i \quad (5-3)$$

$$\dot{m}_i = \dot{n}_i * M_i \quad (5-4)$$

$$\dot{m}_{gas} = \sum \dot{m}_i \quad (5-5)$$

\dot{n}_i	...	Stoffmengenstrom der Komponente i [mol/h]
n_{ges}	...	gesamter Stoffmengenstrom [mol/h]
\dot{x}_i	...	Stoffmengenanteil im Abgas
\dot{m}_i	...	Massenstrom der Komponente i [g/h]
M_i	...	Molekulargewicht der Komponente i [g/mol]
\dot{m}_{gas}	...	Gesamtmassenstrom des Gasstromes [g/h]

Coking

Während der HDO kommt es zu Ablagerungen von Reaktionsprodukten am Katalysator. Um die Gewichtszunahme, näherungsweise angenommen als reine Kohlenstoffablagerung, zu erfassen, wird der Reaktor mit dem Katalysator vor und nach dem Experiment abgewogen. Über das nach der Trocknung gravimetrisch bestimmte Gewicht des Katalysators wird das Coking nach Gleichung 5-6 bestimmt:

$$m_{Coking} = m_{Reaktor, leer} - m_{Reaktor, Einbau} + m_{Kat, nach Trocknung} \quad (5-6)$$

Verlust

Da es sich bei dieser Anlage um ein reales System handelt tritt immer ein Verlustterm auf. Dieser setzt sich unter anderem aus folgenden Punkten zusammen:

- Undichtheit des Systems
- Gasentweichung bei der Flüssigprobenahme
- Messabweichungen
- Ungenauigkeiten bei der Bilanzierung

5.1.2 Elementbilanz

Die Elementbilanz der flüssigen Proben wird aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erstellt. Die analysierten Anteile an Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff werden in Massenprozent dargestellt. Der Sauerstoffanteil wird auf 100 gew% aufgerechnet. Um das jeweilige Experiment nach der HDO aussagekräftig auswerten zu können, müssen auch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe bekannt sein. Die elementare Zusammensetzung der Feedströme wird in Tabelle 5-2 aufgelistet. Als Rest neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wird elementarer Sauerstoff angenommen.

Tab. 5-2: Elementare Zusammensetzung der Feedströme

Feed	C _{MW} [gew%]	H _{MW} [gew%]	N _{MW} [gew%]	Rest [gew%]
PYOFeed	20,79	9,36	0,37	69,48
HGOFeed	84,79	14,57	0,64	0,00
CoHDO80Feed	84,86	13,90	0,40	0,84
CoHDO120Feed	83,89	14,07	0,45	1,59

Zu jedem Versuchsabschnitt wird für jedes dieser Elemente eine Gesamtbilanz nach Gleichung 5-7 erstellt.

$$m_i = \sum_k m_k * w_i \quad (5-7)$$

i ... Komponente

m_i ... Masse der einzelnen Elemente C, H, N, O eines Zeitabschnittes [g]

k ... Phase wässrig/organisch

m_k ... Masse der Flüssigphase eines Zeitabschnittes [g]

w_i ... Gewichtsanteil des Elements

Die Elementbilanz der gasförmigen Proben wird über die erhaltenen Molanteile der Micro-GC Analyse erstellt. Alle detektierten Gase können mit der allgemeinen Summenformel $C_zH_yO_x$ beschrieben werden. Die einzelnen Massen der Elemente werden über die Gleichungen 5-8, 5-9 und 5-10 berechnet:

$$m_C = n_{C_zH_yO_x} * z * M_C \quad (5-8)$$

$$m_H = n_{C_zH_yO_x} * y * M_H \quad (5-9)$$

$$m_O = n_{C_zH_yO_x} * x * M_O \quad (5-10)$$

x, y, z	...	Anzahl der Atome (C, H, O) im Molekül $C_zH_yO_x$
$n_{C_zH_yO_x}$...	Stoffmenge des Moleküls $C_zH_yO_x$ [mol]
$M_{C, H, O}$...	Molmasse des Elements (C, H, N) [g/mol]

Für jedes Element wird nun eine Bilanz nach Gleichung 5-11 analog zur Gesamtmassebilanz erstellt:

$$m_{i,Verlust} = m_{i,Ein} - m_{i,Aus} - m_{i,Coking} \quad (5-11)$$

i ... Element C, H, N

5.2 Kennzahlen und Diskussion

Um die Experimente untereinander zu vergleichen, wurden für die Auswertung bestimmte Kennzahlen festgelegt. Diese Kennzahlen werden mit den Ergebnissen der Bilanzierung und Analytik beschrieben.

5.2.1 Produktausbeuten

Die Produktausbeuten werden anteilig am eingesetzten Flüssigfeed inklusive umgesetzten Wasserstoff ermittelt. Der eintretende, nicht reagierende Überschuss an Wasserstoff wird in der Bilanz nicht berücksichtigt. Tabelle 5-3 gibt eine Übersicht des Einsatzgewichtes und Produktausbeuten der verglichenen Experimente.

Auffällig ist, dass bei CoHDO120 mehr Wasserstoff das System verlässt als darin eingebracht wird und auf einen Bilanzfehler zurückzuführen ist. Diese Berechnung basiert auf den protokollierten Wasserstoffstromdaten des MFC und auf den über die Gasuhr austretenden Gasstrom mit den Daten der Micro-GC-Analyse. Der bei allen aufgelisteten Experimenten niedrige umgesetzte Wasserstoff ist aufgrund dieser aufwendigen

und somit mit mehreren Fehlerquellen verbundenen Auswertung schwer miteinander vergleichbar.

Des Weiteren ist der höhere Verlustterm der Niederdruckexperimente auffällig. Bei den verglichenen Hochdruckexperimenten wurde der Produktbehälter vor dem Experiment nicht mit Aceton gereinigt. Darum könnte der höhere Verlustterm der Niederdruckexperimente auf die Benetzung des Behälters mit dem Produkt zurückzuführen sein. Die entstehende wässrige Produktphase ist bei den Experimenten der milden Vor-HDO hoch, da auch der bei ihnen eingesetzte Feed PYO einen hohen Wassergehalt und Sauerstoffgehalt aufweist. Auch weist die Gasphase bei den Experimenten der milden Vor-HDO einen höheren Anteil auf als bei den Experimenten der Co-HDO und HGO-HDO. Dies ist vor allem auf die Reaktion von im PYO anwesenden Sauerstoff zu CO₂ zurückzuführen.

Tab. 5-3: Einsatzgewicht und Produktausbeuten

	Einsatzgewicht [g]	Einsatz [gew%]		Produkte [gew%]				Verlust [gew%]
		Flüssigfeed	umgesetzter Wasserstoff	organische Phase	wässrige Phase	Gasphase	Coking	
PYO80e1	367,45	99,00	1,00	11,36	77,05	3,17	1,18	7,24
PYO80e2	362,89	97,52	2,48	11,44	78,04	3,72	1,93	4,86
PYO120	749,88	96,18	3,82	14,11	78,71	2,24	0,89	4,04
CoHDO80	297,57	97,83	2,17	87,90	0,00	1,25	0,04	10,80
HGO80	565,33	99,69	0,31	92,39	0,00	0,82	0,34	6,46
CoHDO120	377,27	103,33	-3,33	98,45	1,01	1,00	0,45	-0,91
HGO120	566,29	99,12	0,88	96,35	0,00	0,10	1,14	2,41

Abbildung 5-1 zeigt die Produktausbeuten der milden Vor-HDO. Da der Feed Pyrolyseöl viel Wasser und Sauerstoff enthält, entsteht somit auch ein großer wässriger Phasenanteil. Die Niederdruckexperimente weisen im Vergleich zum Hochdruckexperiment einen niedrigeren Anteil an organischer Produktphase und einen höheren Teil an Gasphase auf. Auch das Coking und der Verlustterm sind bei den Experimenten mit niedrigem Druck höher.

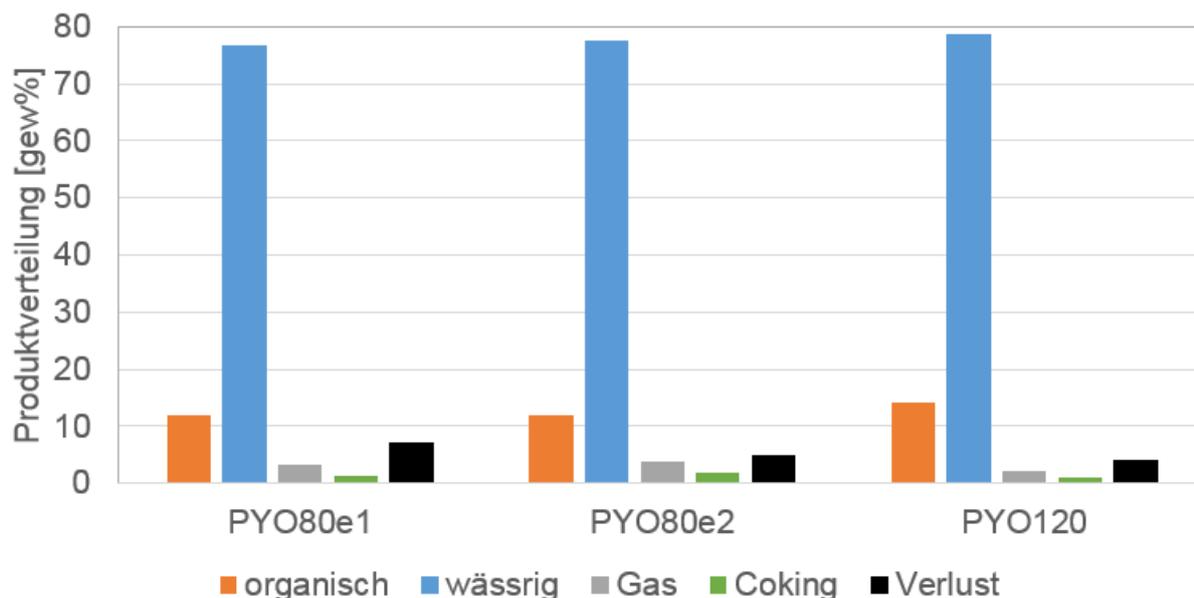


Abb. 5-1: Produktausbeuten der milden Vor-HDO

Abbildung 5-2 zeigt die Produktausbeuten der Co-HDO und HGO-HDO. Ein großer Anteil des Eingangsstroms fällt als organisches Produkt an. Bei den Hochdruckexperimenten fällt eine höhere organische Produktausbeute an, die aber vor allem auf einen kleineren Verlustanteil zurückzuführen ist. Die Anteile an wässriger Phase, Gasphase und Coking sind bei diesen Experimenten aufgrund des jeweils bereits aufgewerteten Feeds sehr niedrig.

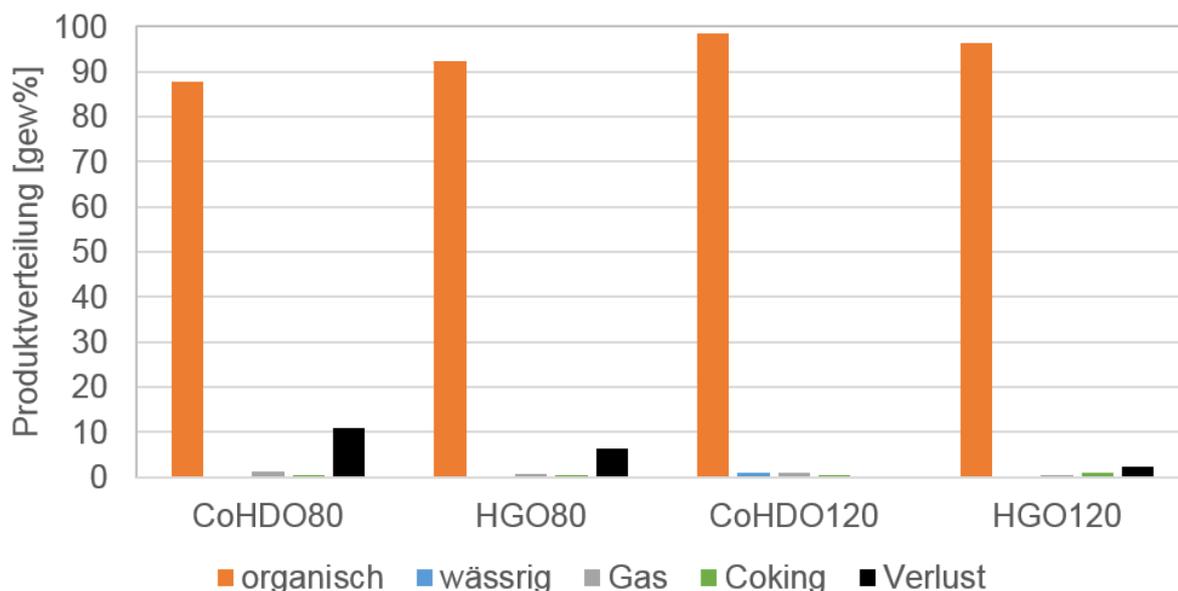


Abb. 5-2: Produktausbeuten von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.2 Kohlenstofftransfer

Der Kohlenstoffanteil im Feed teilt sich zu verschiedenen Anteilen in organische, wässrige und gasförmige Produktphase auf. Außerdem legt sich während des Experimentes elementarer Kohlenstoff am Katalysator an. Ziel der HDO ist es, möglichst viel Kohlenstoff an die organische Phase abzugeben.

Abbildung 5-3 zeigt den Kohlenstofftransfer der milden Vor-HDO. Der hohe Verlustterm bei den durchgeführten Experimenten bei 80 bar ist wie bei der Produktverteilung auf die Benetzung des mit Aceton gewaschenen Produktbehälters zurückzuführen. Beim Experiment PYO120 weist die Gasphase, auch unter Berücksichtigung der Verluste, einen kleineren Kohlenstofftransfer auf als bei den Experimenten bei 80 bar.

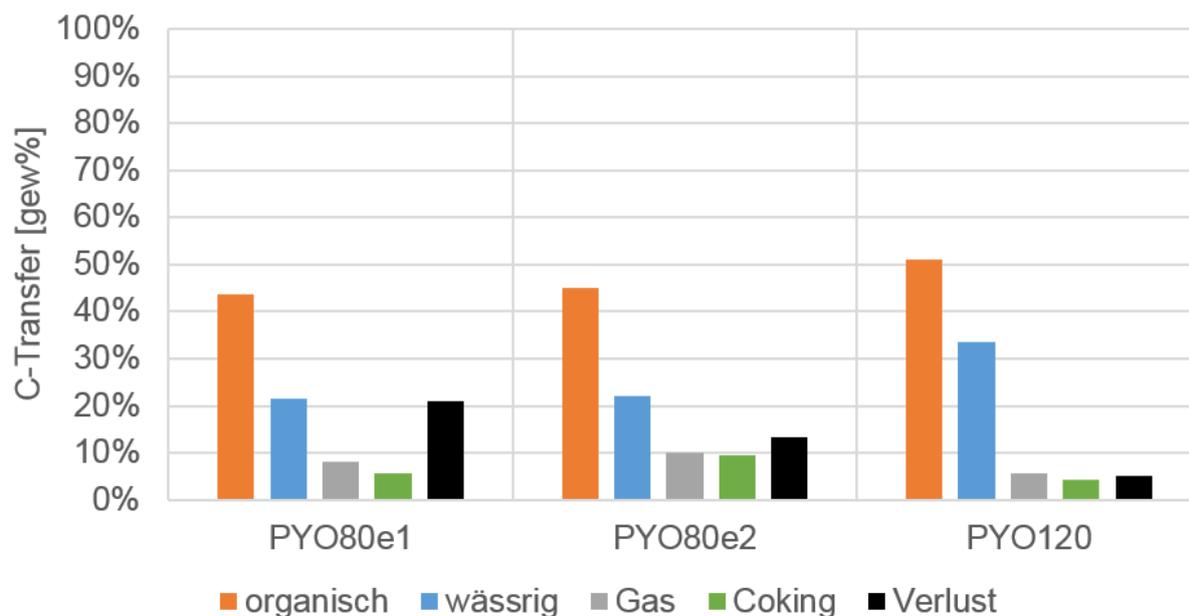


Abb. 5-3: Kohlenstofftransfer in die Produkte der milden Vor-HDO

Abbildung 5-4 stellt den Kohlenstofftransfer der Experimente der Co-HDO und HGO-HDO dar. Alle verglichenen Experimente weisen einen hohen Kohlenstofftransfer in die organische Phase von etwa 90 gew% bis 97 gew% auf. Wie bei der milden Vor-HDO weisen die Niederdruckexperimente einen höheren Verlustterm auf. Der Kohlenstofftransfer in die wässrige Phase, die Gasphase und das Coking sind bei diesen Experimenten sehr niedrig.

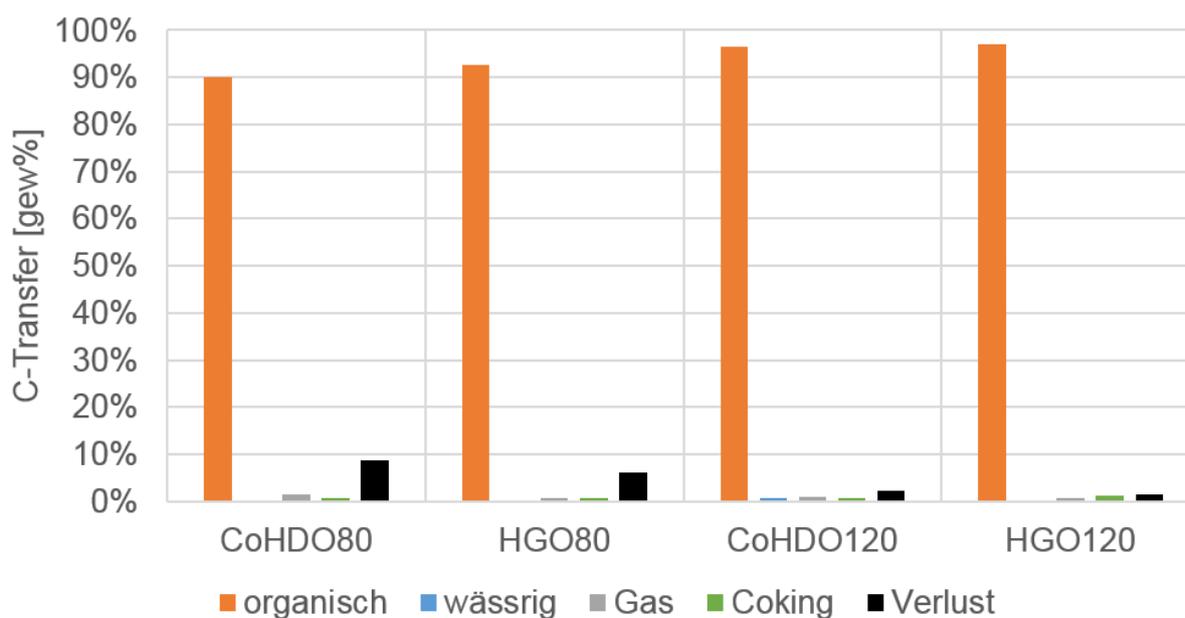


Abb. 5-4: Kohlenstofftransfer von Co-HDO und HGO-HDO

Abbildung 5-5 stellt den zeitlichen Verlauf des Kohlenstofftransfers in die organische Phase über die Versuchsdauer dar. Dieser ist bei den Experimenten der milden Vor-HDO niedriger, da sich der Kohlenstoff bei diesen Experimenten auch in den anderen Phasen zu höheren Anteilen verteilt. Bei den Niederdruckexperimenten ist der C-Transfer vor allem im ersten Abschnitt auffallend niedriger. Mit Berücksichtigung des Verlustes, der auf die Benetzung des Produktbehälters im ersten Abschnitt zurückzuführen ist, würden sich abgebildete Unterschiede nicht so gravierend auswirken. Sowohl die milden Vor-HDOs- als auch die restlichen Experimente, nähern sich aufgrund vom Erreichen eines annähernd stabilen Betriebes über die Zeit immer mehr untereinander an.

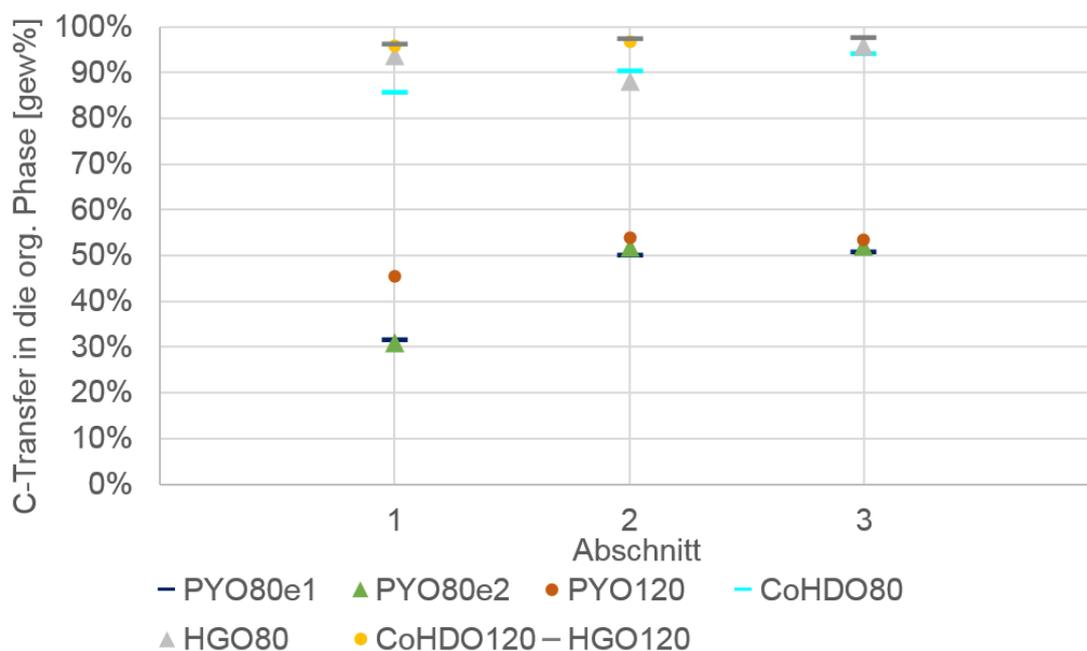


Abb. 5-5: Verlauf des Kohlenstofftransfers der organischen Phase

5.2.3 Säurezahl der flüssigen Produktphasen

Sowohl die organischen als auch die wässrigen Phasen werden jeweils auf ihre Säurezahl untersucht. Ziel der HDO ist es, alle vorhandenen organischen Säuren abzubauen oder in die wässrige Phase zu transferieren, da diese eine hohe Korrosivität und Instabilität des Öls bei der Lagerung bewirken. PYO weist eine Säurezahl von etwa 80 mg/g auf.

Abbildung 5-6 zeigt die organische und wässrige Säurezahl der milden Vor-HDO bei 80 bar in den Abschnitten 2 und 3, welche auf nur teilweise ablaufenden Säureabbau

hinweisen. Die Messungen zeigen gute Übereinstimmungen. In allen anderen Produkten sowie im ersten Abschnitt wurde keine Säurezahl mehr nachgewiesen. Dass im ersten Abschnitt dieser beiden Experimente keine Säure mehr vorhanden ist, ist auf eine noch hohe Katalysatoraktivität zurückzuführen. Das Experiment PYO120 weist ebenfalls keine Säure mehr auf und zeigt damit, dass der Abbau von Säuren durch höheren Druck begünstigt wird. Die restlichen durchgeführten Experimente weisen bereits im Feed einen sehr niedrigen Säureanteil auf welcher in der weiteren HDO vollkommen eliminiert wird.

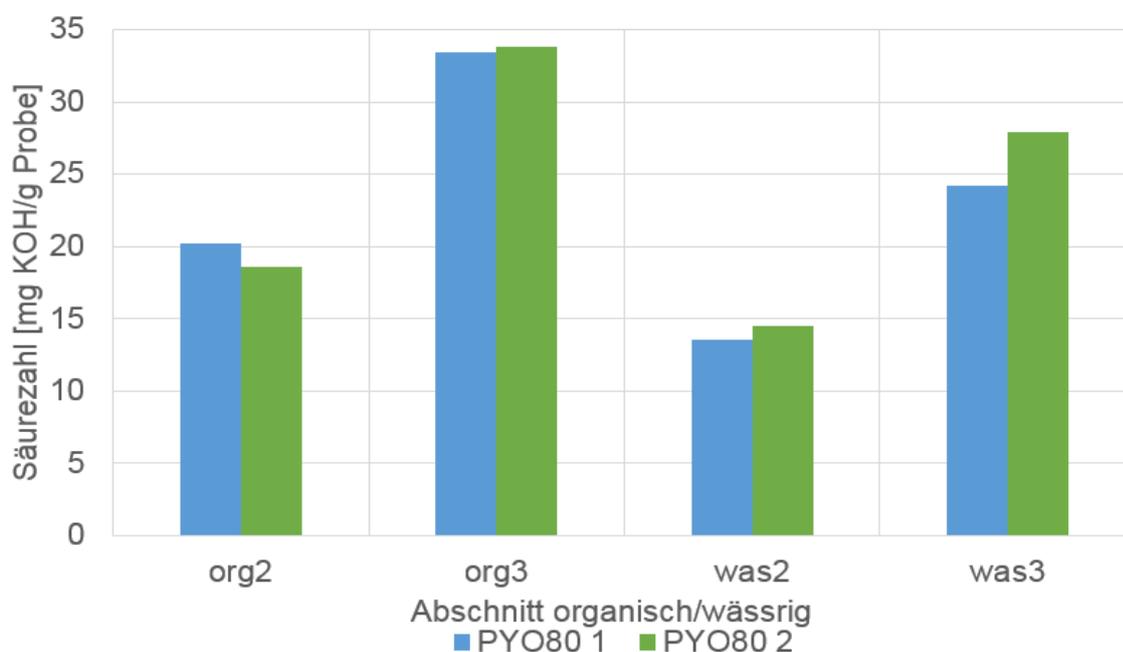


Abb. 5-6: Säurezahl der wässrigen und organischen Phasen

5.2.4 Dichte der flüssigen Produktphasen

Die Dichtemessung der Flüssigphasen dient zur schnellen Bestimmung der Produktqualität. Abbildung 5-7 zeigt den zeitlichen Verlauf der milden Vor-HDO dar. Alle entstehenden Flüssigphasen weisen eine geringere Dichte auf als der bei ihnen eingesetzte Feed. Dies ist vor allem auf das Vorhandensein von langkettigen, sauerstoffhaltigen Molekülen im Feed zurückzuführen, die bei der HDO teilweise hydriert bzw. gecrackt werden. Der steigende Verlauf der organischen Phasen über die Versuchsdauer ist gleichbedeutend mit einem absteigenden H/C-Verhältnis, welches in Kapitel 5.2.8 noch näher erläutert wird.

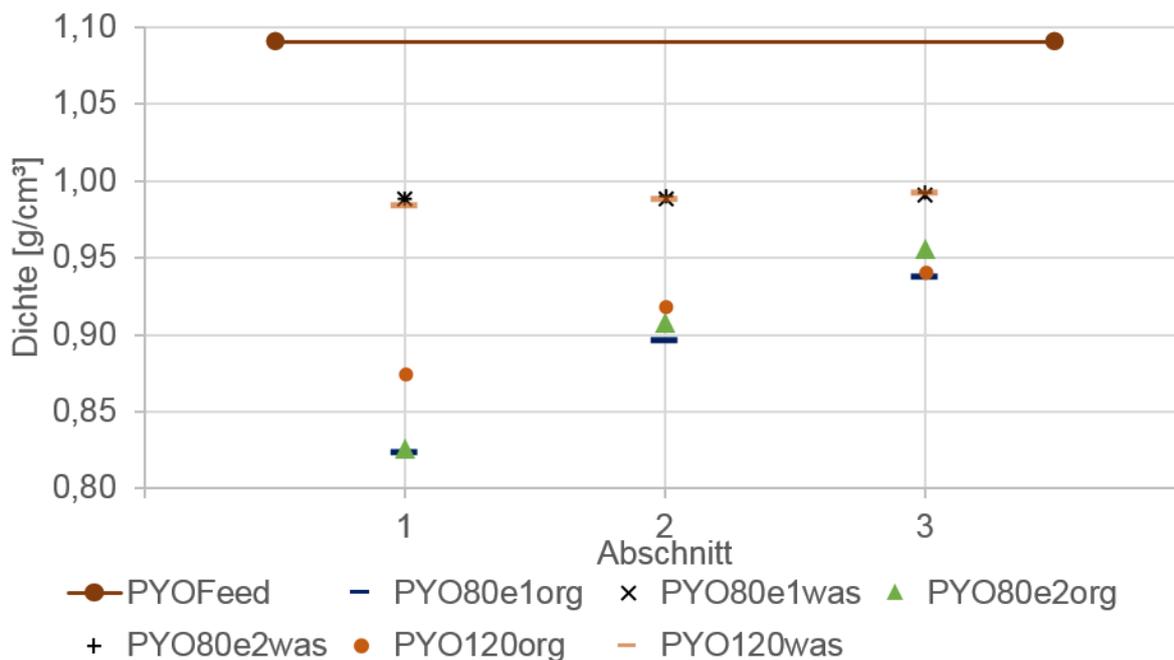


Abb. 5-7: Dichteverlauf der milden Vor-HDO

Abbildung 5-8 stellt den zeitlichen Verlauf der Experimente der Co-HDO und HGO-HDO dar. Wie bei der milden Vor-HDO weisen alle untersuchten Produkte eine geringere Dichte auf als ihr Feed. Alle analysierten Dichten liegen im Bereich von Diesel nach EN 590 [31] und Benzin nach EN 228 [32].

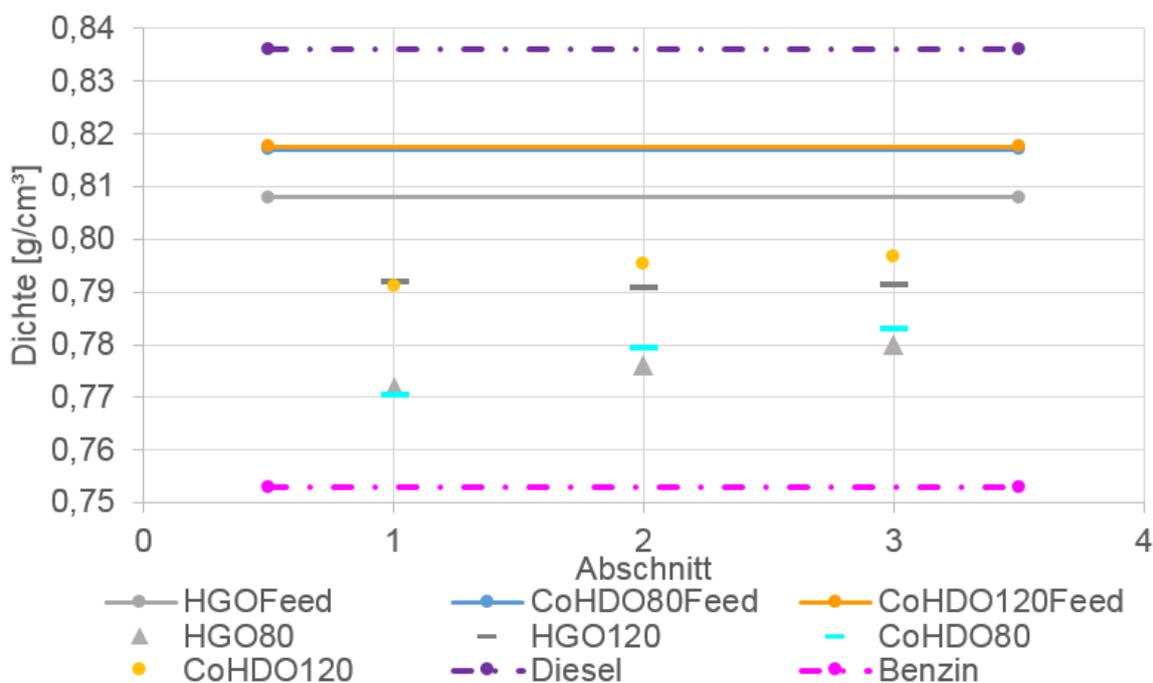


Abb. 5-8: Dichteverlauf von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.5 Wassergehalt der organischen Phase

Der Wassergehalt der organischen Phase wird über die Karl-Fischer-Titration ermittelt. Sauerstoffhaltige, polare Verbindungen im organischen Produkt begünstigen die Wasseraufnahme. Das bedeutet, je besser die Deoxygenierung funktioniert, umso niedriger ist der verbleibende Wassergehalt.

Abbildung 5-9 zeigt den zeitlichen Verlauf des Wassergehaltes der milden Vor-HDO. Es ist ein stetiger Anstieg mit jedem Abschnitt zu bemerken. Das spricht für eine Deaktivierung des Katalysators. Die beiden Niederdruckexperimente weisen wieder hohe Übereinstimmung auf. Der analysierte Wassergehalt ist allgemein sehr niedrig, zeigt bei PYO120 aber einen etwas stabileren Verlauf aufgrund der höheren LHSV. Der höhere LHSV bedeutet einen höheren Durchfluss und einen schneller erreichten stationären Betriebspunkt.

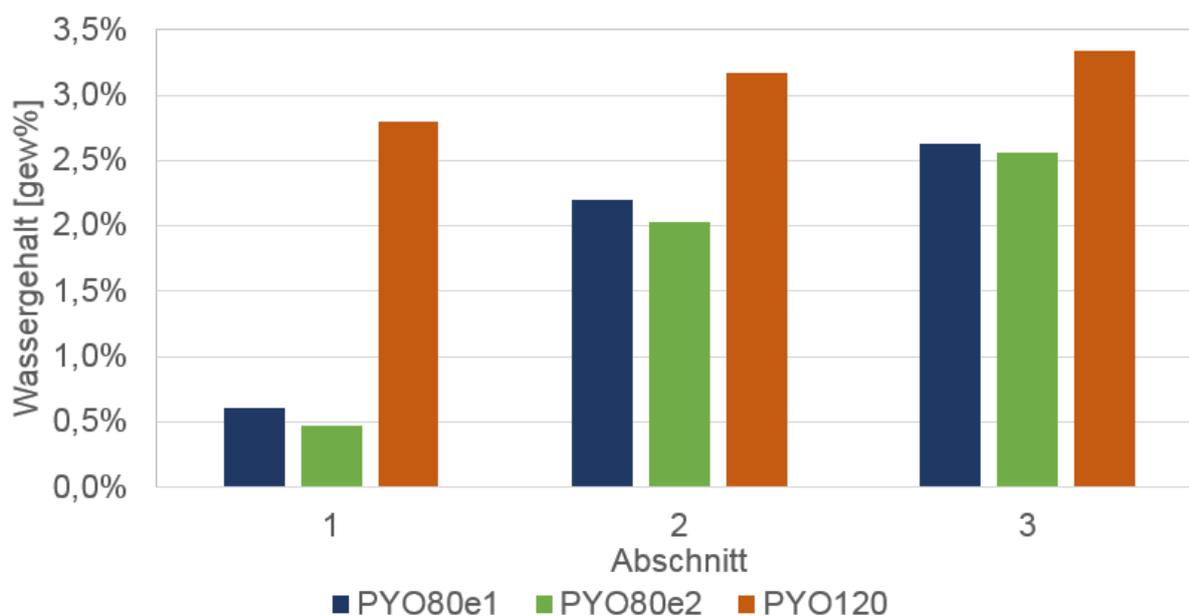


Abb. 5-9: Wassergehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO

Der zeitliche Verlauf des Wassergehaltes der organischen Produktphase der Co-HDO und HGO-HGO ist Abbildung 5-10 zu sehen. Diesel hat nach EN 590 im Vergleich dazu einen oberen Grenzwert von 200 mg/kg (0,02 gew%) [31], Biodiesel nach EN 14214 einen oberen Grenzwert von 500 mg/kg [33]. Eine Tendenz ist bei diesen niedrigen Messergebnissen und vorhandenen Messschwankungen sehr schwer zu deuten. Die Ergebnisse zeigen aber, dass die Zugabe von 10 gew% an mild vorbehandelten PYO in HGO keinen Einfluss auf den Wassergehalt von HGO nach der HDO hat.

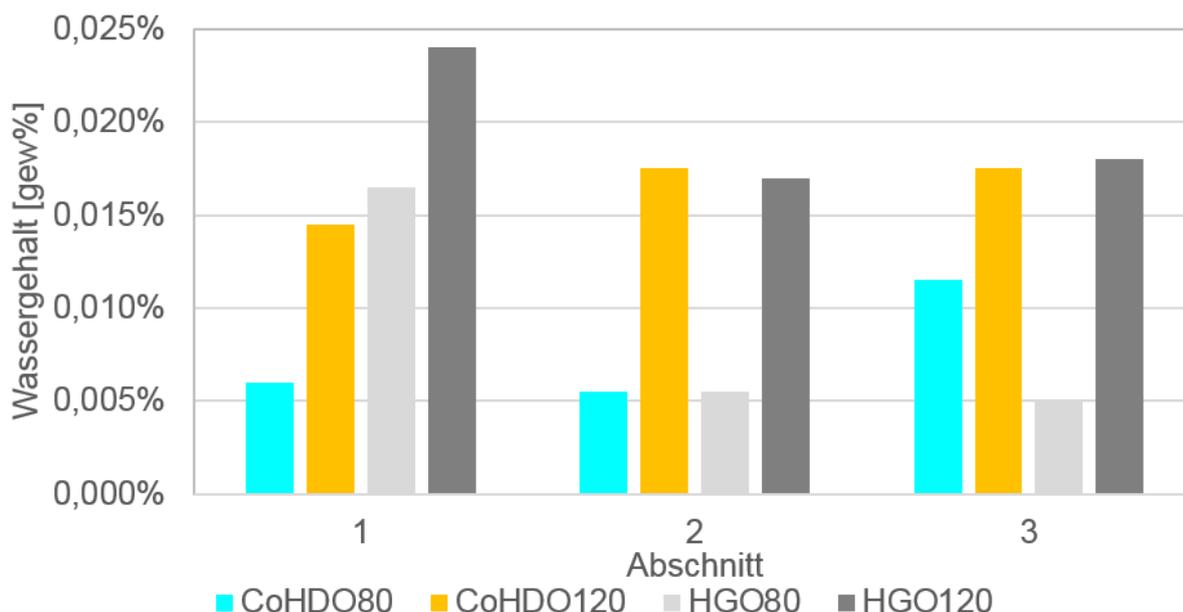


Abb. 5-10: Wassergehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.6 Kohlenstoffgehalt der organischen Phase

Der Kohlenstoffgehalt wird durch die Elementaranalyse bestimmt und beträgt im Ausgangsstoff Pyrolyseöl etwa 20 gew%. Dieser Anteil soll nach dem Entfernen von möglichst viel Sauerstoff und gleichzeitiger Hydrierung merklich ansteigen. Ist der ganze Sauerstoff entfernt und sind nur mehr die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in der organischen Phase vorhanden, so ist der Kohlenstoffgehalt von den vorhandenen Kohlenwasserstoffmolekülen abhängig. So besteht ein einfaches CH_4 -Molekül aus etwa 75 gew% Kohlenstoff, ein gesättigtes C_{20} -Molekül bereits zu etwa 85 gew%.

Bei den Experimenten der milden Vor-HDO, graphisch dargestellt in Abbildung 5-11, kann der Kohlenstoffanteil im Vergleich zum eingesetzten Feed merklich gesteigert werden. Die Kohlenstoffgehalte nähern sich über die Versuchsdauer immer mehr einander an, das Experiment der PYO120 weist einen stabileren Verlauf auf. Der stabilere Verlauf ist auf den höheren Durchfluss und den damit schneller erreichten stationären Betrieb zurückzuführen.

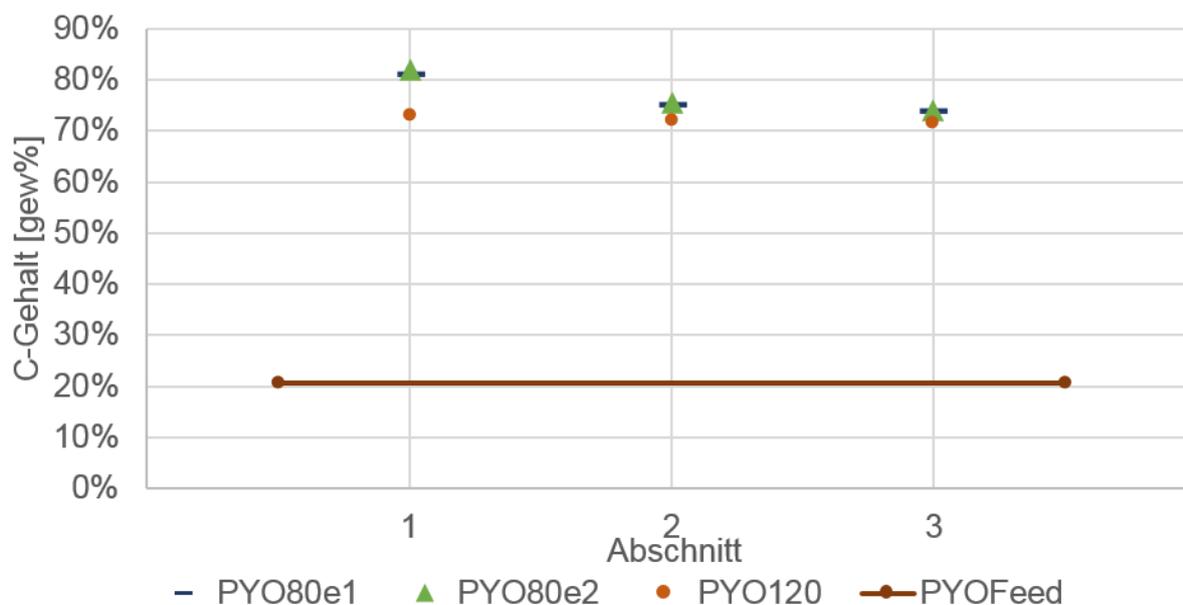


Abb. 5-11: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO

In Abbildung 5-12 ist der zeitliche Kohlenstoffgehalt der Experimente von Co-HDO und HGO-HDO dargestellt. Da bereits der jeweilige Feed einen hohen Kohlenstoffanteil aufweist, ist eine Tendenz aufgrund von Messschwankungen sehr schwer zu erkennen. Die Zugabe an mild vorbehandelten PYO zu HGO zeigt wieder keinen Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt von HGO nach der HDO.

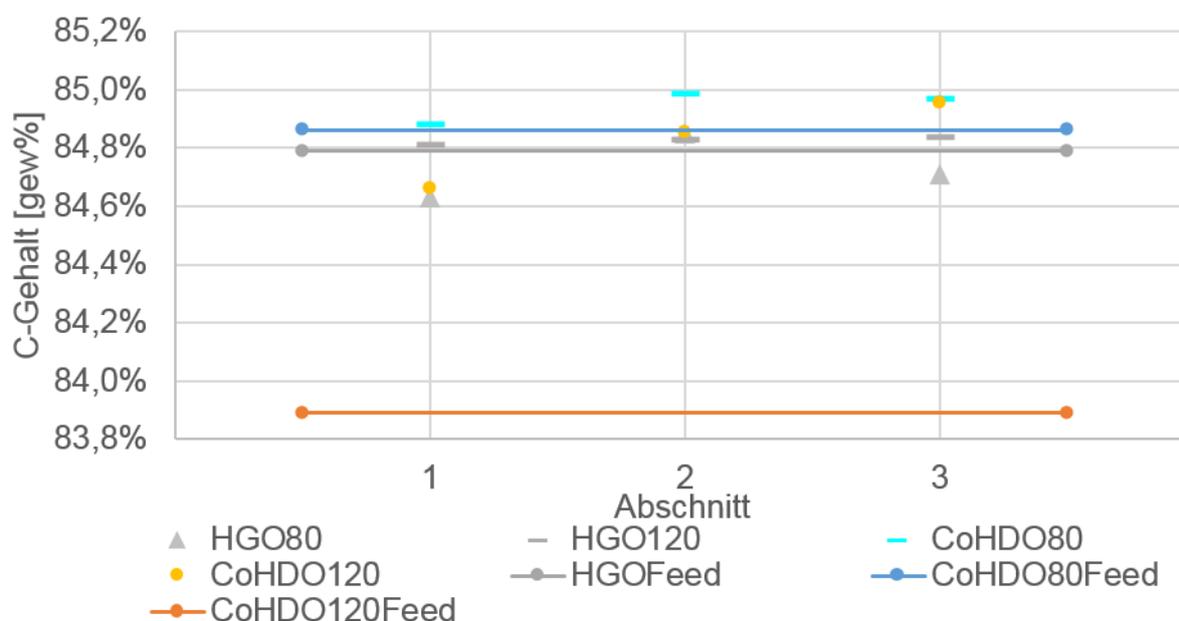


Abb. 5-12: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.7 Sauerstoffgehalt der organischen Phase

Eine vollständige HDO bedeutet vollkommene Sauerstoffabtrennung aus der organischen Phase. Der Anteil von Sauerstoff im Pyrolyseöl liegt in etwa bei 70 gew%.

In Abbildung 5-13 ist der Sauerstoffgehalt der milden Vor-HDO dargestellt. Die gemessenen Sauerstoffgehalte zeigen eine nicht vollständig durchgeführte Deoxygenierung. Im Gegensatz zum Kohlenstoffgehalt steigt der Sauerstoffgehalt mit fortlaufender Versuchsdauer aufgrund von Katalysatordeaktivierung an. Die Sauerstoffgehalte der Hoch- und Niederdruckexperimente nähern einander mit der Zeit durch das Erreichen eines stabilen Betriebspunktes an.

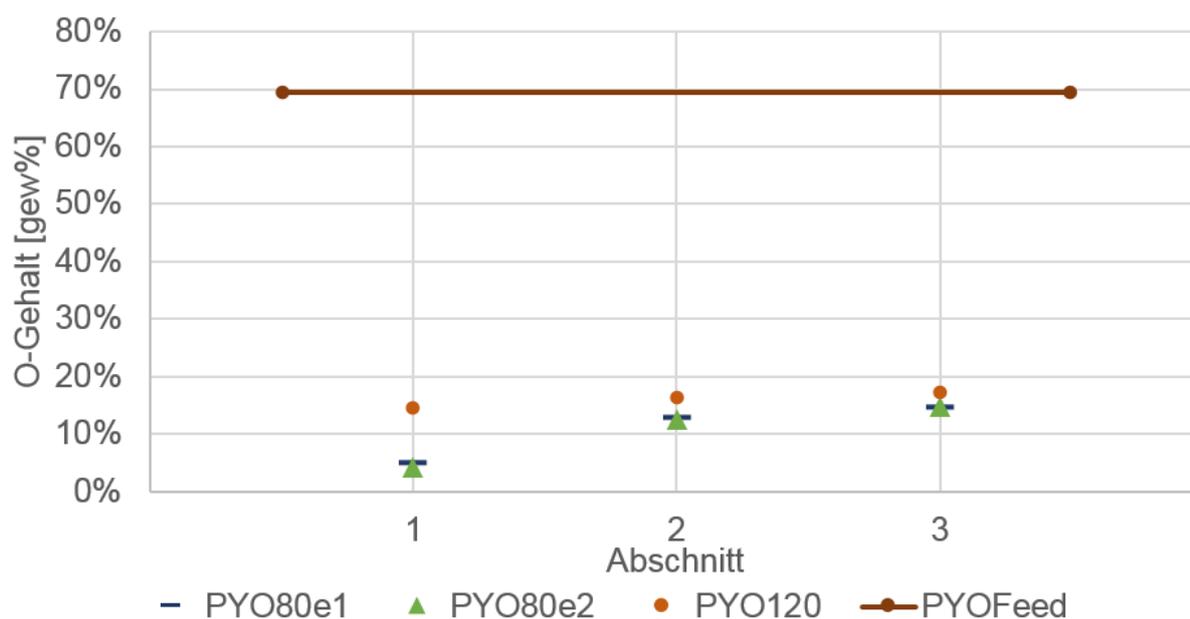


Abb. 5-13: Sauerstoffgehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO

Der Restsauerstoffanteil nach den Co-HDO bzw. HGO-HDO wird in Abbildung 5-14 gezeigt. Bis auf die organische Produktphase im ersten Abschnitt des Experimentes CoHDO120 konnte kein Sauerstoff nachgewiesen werden. Alle vorhandenen Säuren sowie das gesamte Wasser bis auf einen kleinen nicht detektierten Restanteil, wurden entfernt.

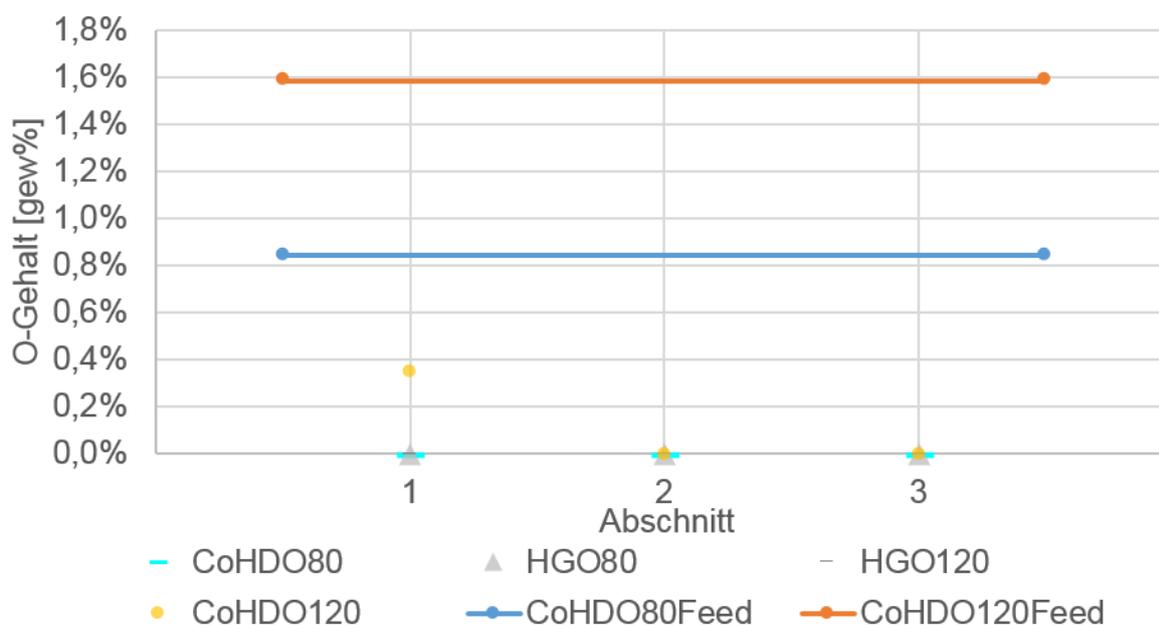


Abb. 5-14: Sauerstoffgehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.8 H/C– Verhältnis der organischen Phase

Das molare H/C-Verhältnis wird aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnet und gibt Auskunft über die Hydrierrate des Katalysators. Ziel der HDO ist es, möglichst viele Wasserstoffatome an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der organischen, flüssigen Phase anzureichern. So hat ein einfaches, bei Raumtemperatur gasförmiges CH_4 -Molekül, ein H/C-Verhältnis von 4, ein gesättigtes unendlich langes Alkan nähert sich dem Wert 2 an.

Abbildung 5-15 zeigt das H/C-Verhältnis der milden Vor-HDO. Durch Hydrierung sollte sich das H/C-Verhältnis gegenüber dem eingesetzten Feed erhöhen, darum ist dieser Kennwert nur unter Voraussetzung eines niedrigen Anteils an Wasser und Sauerstoff aussagekräftig. Das Absinken des Kennwertes über die Zeit deutet bei allen Experimenten auf eine abnehmende Hydrieraktivität des Katalysators hin. Der Einfluss des Druckes hat bei den Experimenten der milden Vor-HDO keine Auswirkung auf das H/C-Verhältnis, alle untersuchten Proben eines Abschnittes weisen annähernd denselben Kennwert auf.

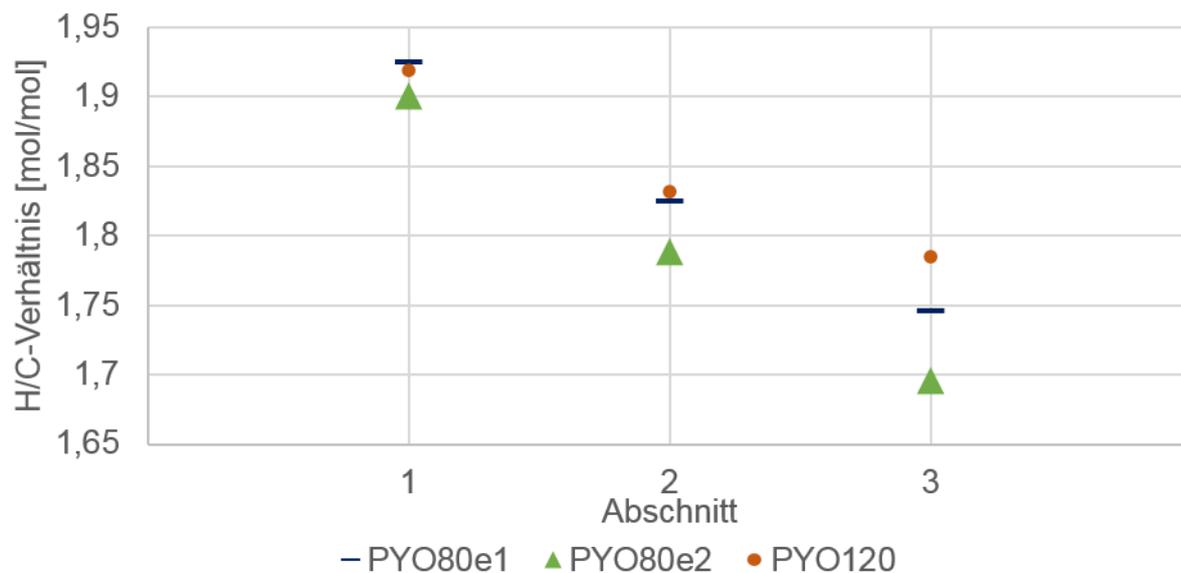


Abb. 5-15: H/C-Verhältnis der organischen Phase der milden Vor-HDO

Die gewünschte Steigerung des H/C-Verhältnis gegenüber dem jeweils eingesetzten Feed bei den Experimenten der Co-HDO und HGO-HDO ist in Abbildung 5-16 zu finden. Ein allgemeiner Trend über die Hydrierung über die Zeit ist bei den verglichenen konstanten Ergebnissen im Bereich zwischen 2,03 und 2,09 nicht zu finden. Aufgrund von Crackreaktionen steigt dieser Kennwert auch für das bereits hochhydrierte HGO.

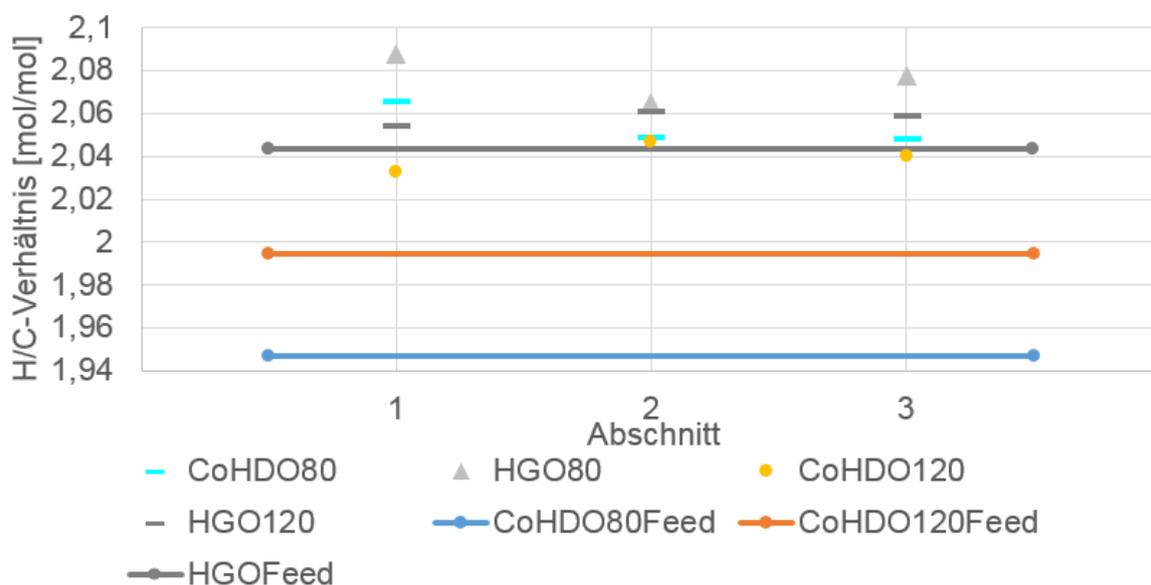


Abb. 5-16: H/C-Verhältnis der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.9 Heizwert der organischen Phase

Der Heizwert der organischen Phase ist ein Maß für die spezifisch nutzbare Wärmemenge. Er wird rechnerisch über die Ergebnisse der Elementaranalyse nach Boie berechnet [34]. Bei dieser Gleichung 5-12 handelt es sich um eine Näherungsformel zur Heizwertbestimmung.

$$H_U = 35 * c + 94,3 * h - 10,8 * o + 10,4 * s + 6,3 * n - 2,44 * w \quad (5-12)$$

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

Die Anwendbarkeit der Formel auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffgemische, wurde in einer vorangegangenen Abhandlung dieses Projekts untersucht und als effektive Näherung betrachtet [12].

In Abbildung 5-17 werden alle in vorliegender Arbeit verglichenen Experimente über die Zeitabschnitte dargestellt. Während es bei der milden Vor-HDO jeweils zu einem Absinken des Heizwertes kommt, ist bei der Co-HDO und HGO-HDO ein eher stabiler Heizwert anzufinden.

Der Heizwert von PYO mit etwa 7,4 MJ/kg wird bei den Experimenten der milden Vor-HDO erheblich gesteigert, wobei das Hochdruckexperiment aufgrund der höheren LHSV einen stabileren Verlauf aufweist. Die erreichten Heizwerte der milden Vor-HDO liegen zwischen 40,7 MJ/kg und 33,3 MJ/kg und werden in den Experimenten der Co-HDO weiter gesteigert. Stabile Heizwerte zwischen 43,7 MJ/kg und 43,2 MJ/kg werden bei den Experimenten der Co-HDO und der HGO-HDO erreicht.

HGO hat bereits einen sehr hohen Heizwert von etwa 43,6 MJ/kg, welcher auch bei beiden Experimenten der Co-HDO erreicht wird. Weder der geringere Druck noch die Zugabe von PYO zu HGO haben Auswirkungen auf den Heizwert bei der Co-HDO. Diesel mit etwa 43 MJ/kg und Benzin mit etwa 41 MJ/kg (Ottokraftstoff) [35] sind zum Vergleich aufgetragen und liegen damit unter den erreichten Heizwerten der Co-HDO und HGO-HDO.

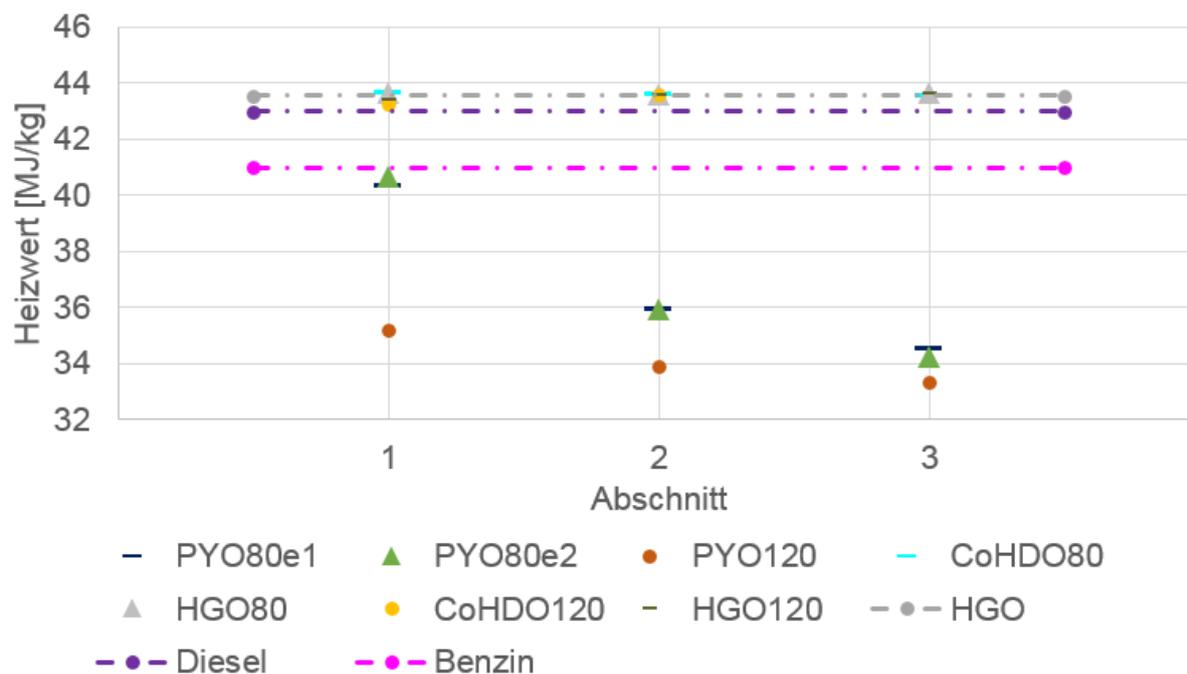


Abb. 5-17: Heizwert

5.2.10 GC-MS

Die flüssigen Produktphasen werden qualitativ auf die enthaltenen Komponenten mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GC-MS) analysiert. Dabei werden die in beiden gemeinsam vorkommenden Komponenten semiquantitativ miteinander über einen internen Standard mit Gleichung 5-13 verglichen.

$$A_{\text{Normiert}} = \frac{A_{\text{Komp}} \cdot m_{\text{THF}}}{A_{\text{Fluor}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad (5-13)$$

A_{Normiert}	...	normierter Flächenanteil der Komponente
A_{Komp}	...	vom GC-MS analysierter Flächenanteil der Komponente [%]
A_{Fluor}	...	vom GC-MS analysierter Flächenanteil von Fluoranthren [%]
m_{THF}	...	Masse an THF in der Verdünnung [g]
m_{Probe}	...	Masse an Probe in der Verdünnung [g]

Zum Vergleich wird jeweils der zweite Abschnitt von PYO80e2 und PYO120 in Abbildung 5-18 herangezogen. Zur besseren Darstellung ist die vertikale Achse in logarithmischer Skalierung aufgetragen. In horizontaler Achse sind die Komponenten nach ihrer Retentionszeit, aufsteigend von links nach rechts, angeordnet. Bis auf einen erhöhten Anteil von Tetrahydro-2-Furanmethanol weisen die verglichenen Komponenten keine großen Unterschiede auf. Bis auf 1-Methylclohexen weisen alle verglichenen

Komponenten einen noch verbliebenen Sauerstoffanteil auf und somit auf eine unvollständige Deoxygenierung nach der milden Vor-HDO hin. Dieses wird auch mit dem erhaltenen Sauerstoffgehalt in der organischen Phase bestätigt.

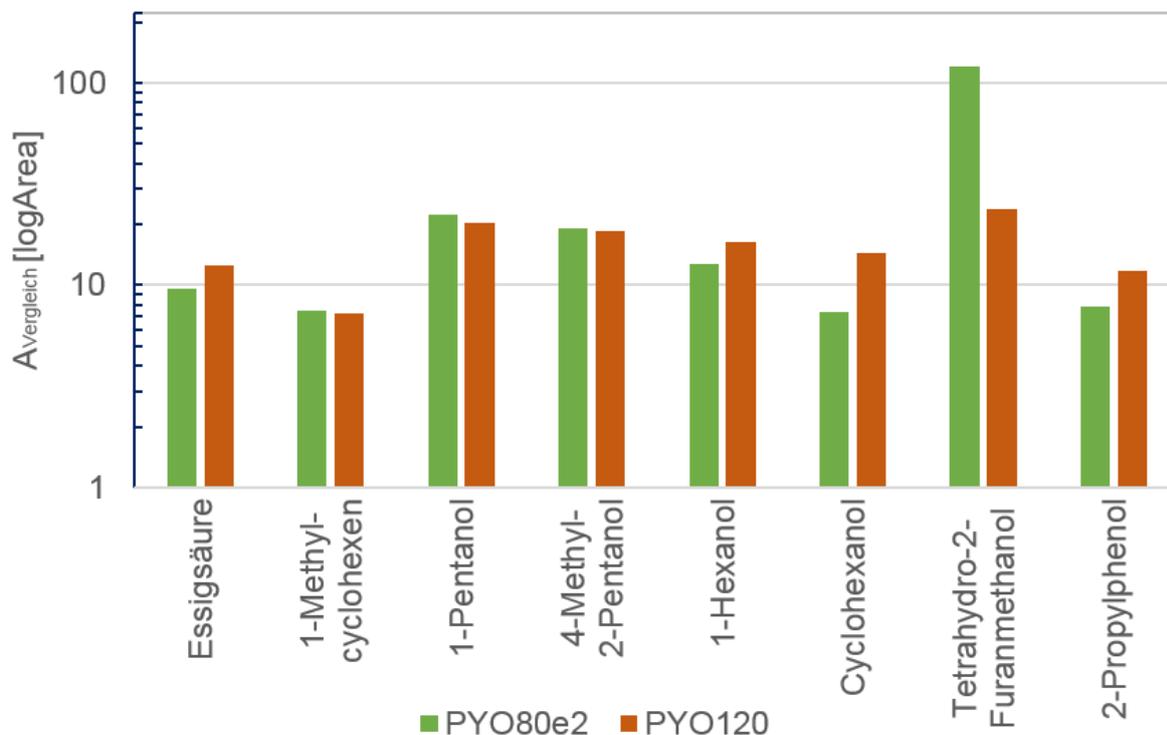


Abb. 5-18: GC-MS Vergleich

5.2.11 Siedeverlauf der organischen Produktphase

Da dieses gaschromatographische Messverfahren nur bei niedrigem Sauerstoffgehalt durchgeführt werden kann, werden die organischen Phasen der milden HDO nicht auf ihren Siedeverlauf untersucht.

Abbildung 5-19 zeigt die Verläufe der simulierten Destillation für die Co-HDO, HGO-HDO und von reinem HGO. Dabei ist Cracken festzustellen. Das wirkt sich auf den höheren Anteil an leichter siedenden Komponenten aus. Der Anteil ist bei den bis zu etwa 270°C siedenden Komponenten der durchgeführten Niederdruckexperimente zum Teil deutlich höher als bei den Hochdruckexperimenten. Dies ist auf die niedrigere LHSV zurückzuführen, bei der die Kohlenwasserstoffe mehr Zeit zum Cracken haben.

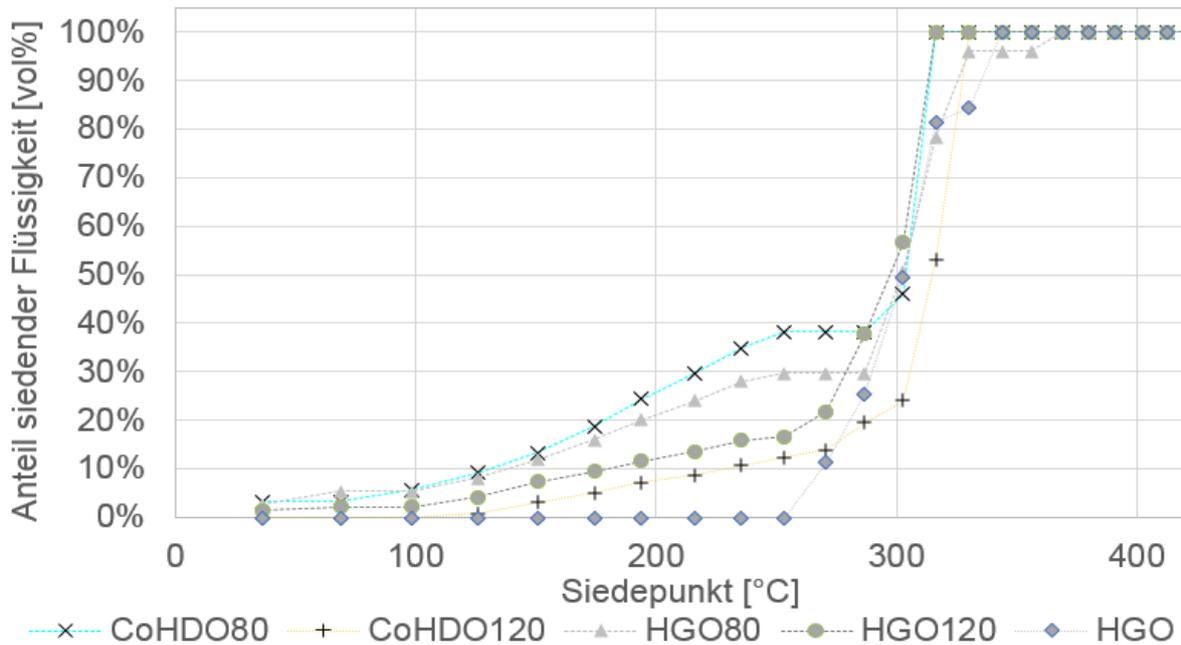


Abb. 5-19: SimDis Verläufe

5.2.12 Bestimmung des biobasierten Anteils

Um den biobasierten Anteil vom gesamten organischen Kohlenstoff im organischen Produkt des Co-HDO-Experimentes zu bestimmen, wurden Proben der organischen Produktphasen einer ^{14}C -Analyse der Firma Beta Analytic Inc. unterzogen. Dabei ergab sich beim Niederdruckexperiment ein mittlerer biogener Kohlenstoffanteil von 8,98 gew% [29], beim Hochdruckexperiment in etwa 8,08 gew% [30]. Der restliche fossile Kohlenstoffanteil stammt vom HGO.

Abbildung 5-20 zeigt die Kohlenstoffbilanz für die Niederdruckexperimente hochgerechnet auf 1000 kg biogenen Kohlenstoff als Ausgangsstoff im Pyrolyseöl. Der Kohlenstoffanteil setzt sich ab der Co-HDO aus biogenen, im Pyrolyseöl enthaltenen Kohlenstoff, und fossilem, im HGO enthaltenen Kohlenstoff, zusammen.

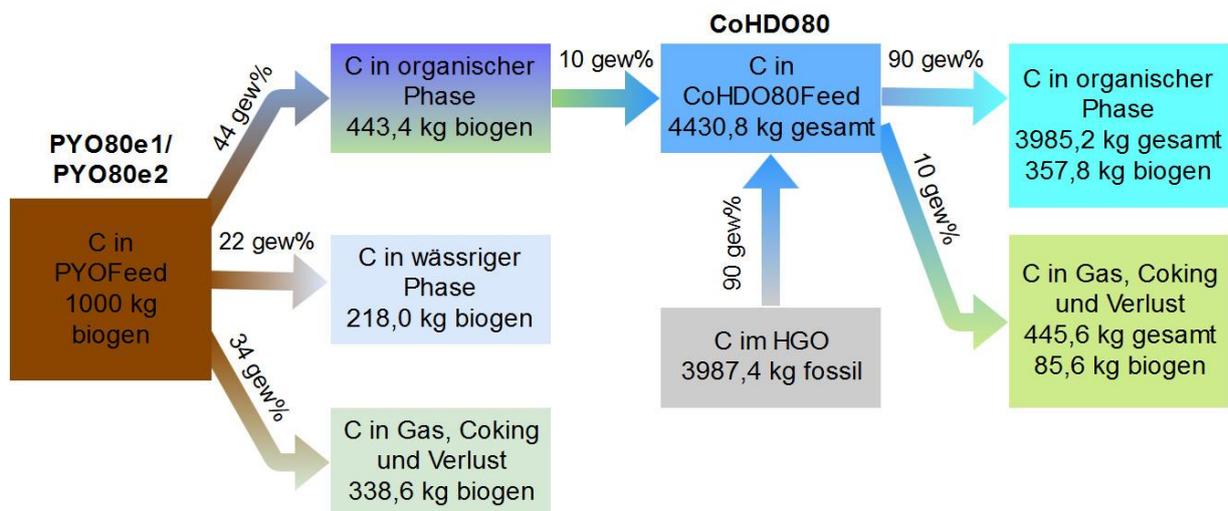


Abb. 5-20: Kohlenstoffbilanz der Niederdruckexperimente (80 bar)

Eine höhere Ausbeute des eingesetzten biogenen Kohlenstoffs im Endprodukt zeigt Abbildung 5-21 der Hochdruckexperimente. Sowohl die Verluste in der milden Vorhydrierung als auch bei der Co-HDO sind in diesem Fall geringer, vor allem aufgrund der notwendigen Benetzung des Produktbehälters bei den. Der niedrigere analysierte biogene Kohlenstoffanteil von 8,08 gew% gegenüber dem im Niederdruckexperiment mit 8,98 gew% ist auf den höheren Anteil an fossilem Kohlenstoff im Feed zurückzuführen.

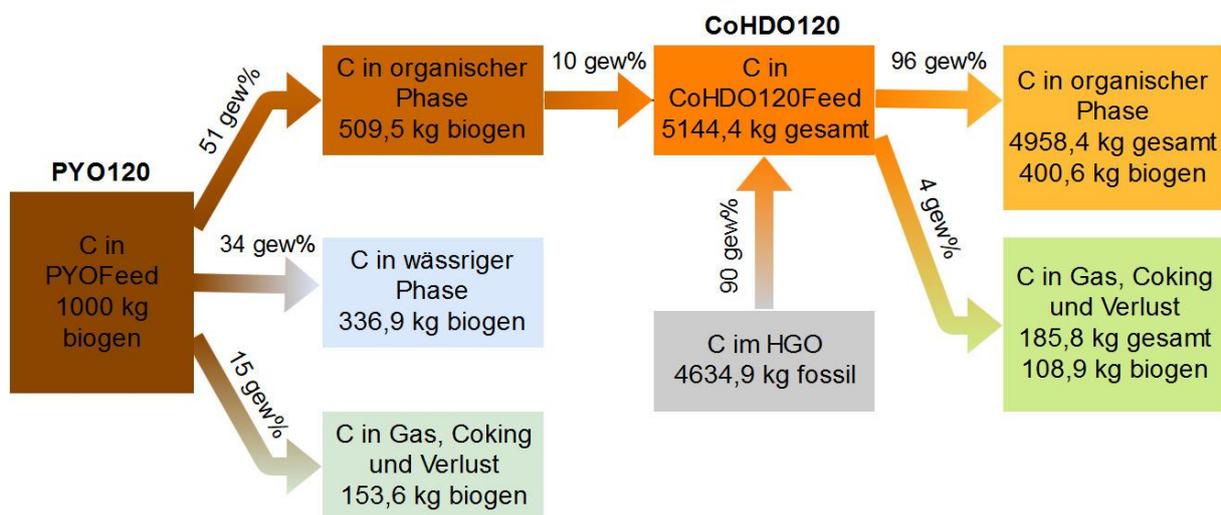


Abb. 5-21: Kohlenstoffbilanz der Hochdruckexperimente (120 bar)

5.2.13 Wassergehalt der wässrigen Phase

Der Wassergehalt der wässrigen Phase wird durch Messung über Gas-Chromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) bestimmt und gibt die Reinheit des Wassers an. Wünschenswert ist ein möglichst hoher Wassergehalt, da dies auf einen

niedrigeren Kohlenstoffverlust in die wässrige Phase hinweist. Abbildung 5-22 zeigt den Wassergehalt der milden Vor-HDO. Dieser ist beim Niederdruckexperiment deutlich höher.

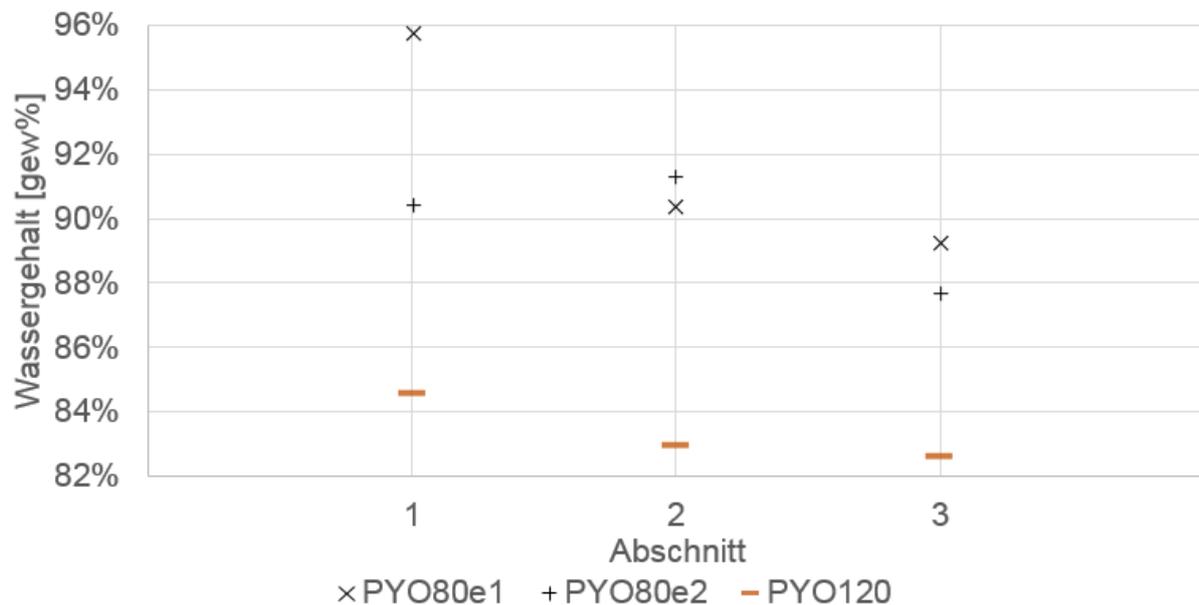


Abb. 5-22: Wassergehalt der wässrigen Phase

Bei der Co-HDO und HGO-HDO wurde keine flüssige wässrige Phase gefunden.

5.2.14 Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

Der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase wird über die Elementaranalyse bestimmt. Vorhandener Kohlenstoff in der wässrigen Phase deutet auf anwesende, sauerstoffhaltige, polare Kohlenwasserstoffe hin, welche einen Energieverlust für die organische Phase zur Folge haben. Je vollständiger die HDO abläuft, desto niedriger ist der Kohlenstoffgehalt.

Abbildung 5-23 stellt den Kohlenstoffgehalt der milden Vor-HDO dar. Er ist beim Hochdruck höher als beim Niederdruck, nähert sich über die Zeitabschnitte jedoch aneinander an.

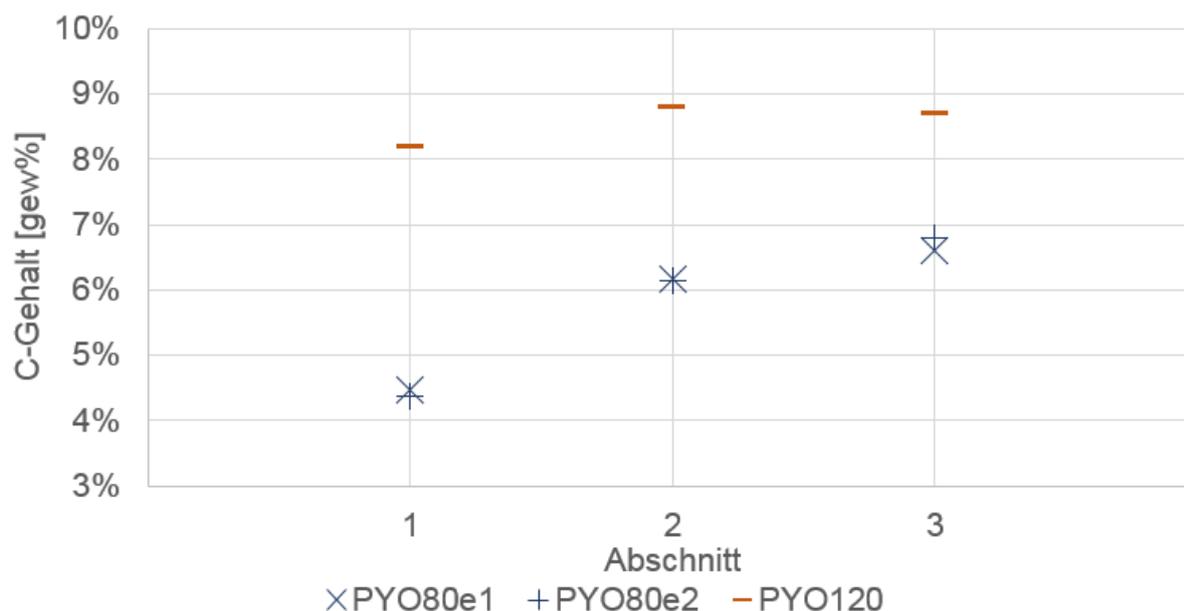


Abb. 5-23: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase

5.2.15 Produktgaszusammensetzung

Die Produktgasproben werden alle vier Stunden mit einem Micro-GC vermessen und über das gesamte Experiment ausgewertet. Der reine Wasserstoffüberschuss wird hierbei nicht berücksichtigt, die restlichen kohlenstoffhaltigen Gase werden auf 100 mol% Produktgas aufgerechnet.

Abbildung 5-24 zeigt die Produktgaszusammensetzung der milden Vor-HDO. Beim Hochdruckexperiment PYO120 wurde Butan (C_4H_{10}) noch nicht kalibriert, sondern als höherwertige Kohlenwasserstoffe gemeinsam mit Propan bezeichnet. Unter Berücksichtigung dieser Bilanzabweichung weisen die Produktgase der milden Vor-HDO bis auf das Vorhandensein von Ethen (C_2H_4) bei PYO120 keine wesentlichen Unterschiede auf. Das Vorkommen an Ethen im Produktgas weist auf eine unvollständige Hydrierung hin und ist auf die erhöhte LHSV inklusive hoher Wasserstoffzufuhr und somit geringerer Verweilzeit im Reaktor bei diesem Experiment zurückzuführen. Der hohe Anteil an CO_2 im Produktgas ist auf Decarboxylierung von Säuren zurückzuführen.

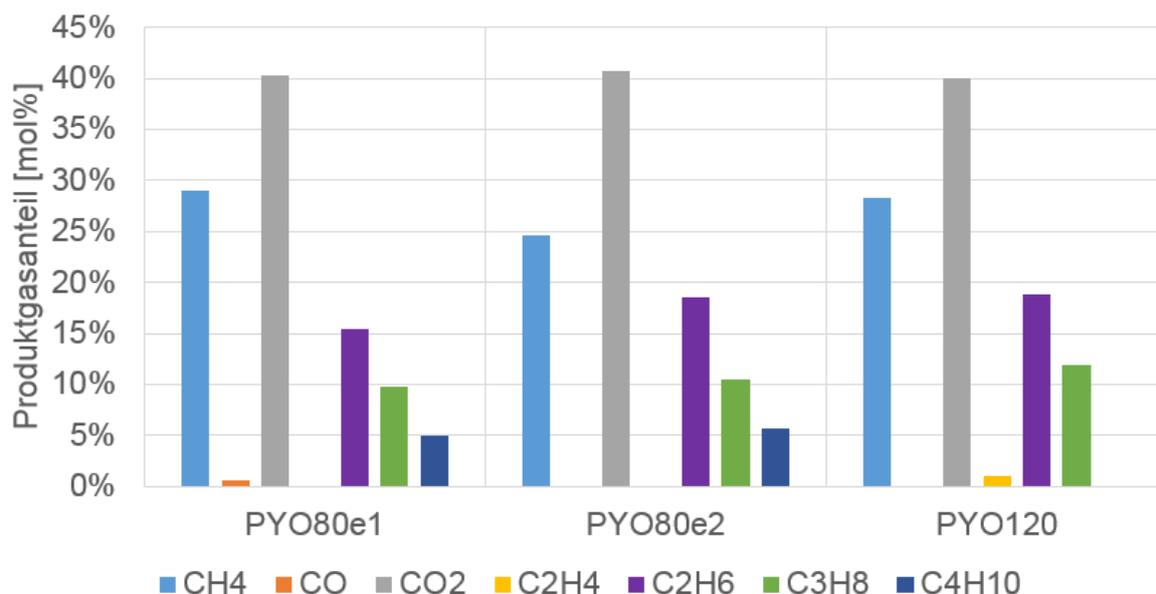


Abb. 5-24: Produktgaszusammensetzung der milden Vor-HDO

Die Produktgaszusammensetzung der Experimente von Co-HDO und HGO-HDO wird in Abbildung 5-25 gezeigt. Butan und Propan wurden bei Experiment HGO120 gemeinsam als höherwertige Kohlenwasserstoffe bezeichnet, jedoch nicht detektiert. Außerdem entstanden bei diesem Experiment mit den zwei Produktgasen Methan und Ethan die beiden einfachsten n-Alkane. Bei den Niederdruckexperimenten wird deutlich weniger Ethan, dafür mehr Butan nachgewiesen.

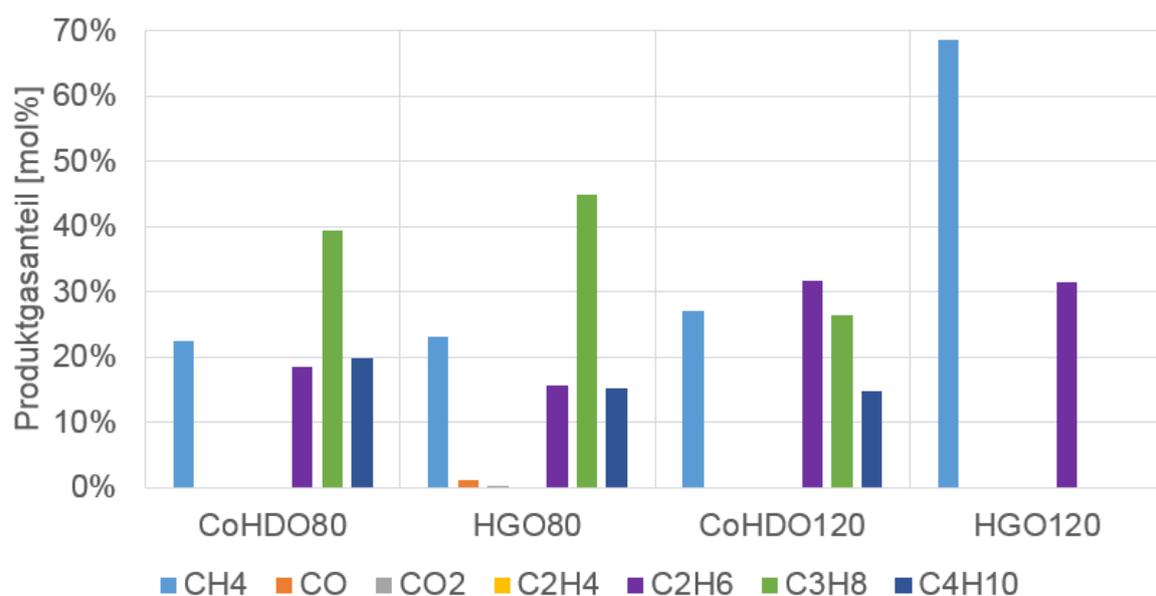


Abb. 5-25: Produktgaszusammensetzung von Co-HDO und HGO-HDO

5.2.16 Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate ist das molare Verhältnis von Kohlendioxid zu Ethan in der gasförmigen Produktphase. Die beiden Gase entstehen bei der Decarboxylierung bzw. Hydrierung der Essigsäure während der HDO. Die Essigsäure dient dabei als Modell, da sie eine häufige Verbindung und die am häufigsten vorkommende organische Säure im PYO ist, von der CO_2 abgespalten werden kann. Da bei der HDO die Hydrierung vermehrt ablaufen soll, ist ein möglichst geringer Anteil an CO_2 und somit eine kleine Decarboxylierungsrate wünschenswert. Ein hoher CO_2 -Anteil bedeutet einen hohen Kohlenstoffverlust in die Gasphase, da dieses Gas nicht direkt zur Energieerzeugung verwendet werden kann.

Wie in Abbildung 5-26 zu sehen ist, weisen nur die Experimente der milden Vor-HDO eine hohe Decarboxylierungsrate auf. Grund dafür sind höhere Konzentrationen der Essigsäure im Feed.

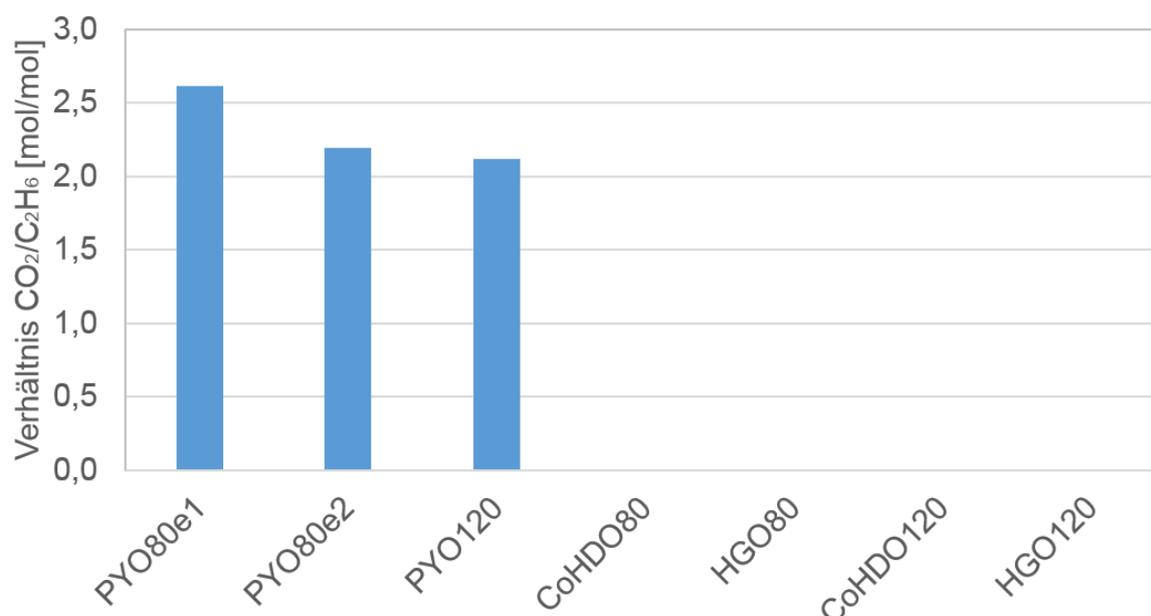


Abb. 5-26: Decarboxylierungsrate über den gesamten Versuch

Der zeitliche Verlauf der Decarboxylierungsrate bei der milden Vor-HDO ist in Abbildung 5-27 dargestellt. Der Anteil an CO_2 steigt mit laufender Versuchsdauer stetig an. Dieser Verlauf ist auf eine abnehmende Katalysatoraktivität zurückzuführen. Bei PYO120 ist der Verlauf aufgrund der höheren LHSV und des stabileren Betriebes konstanter.

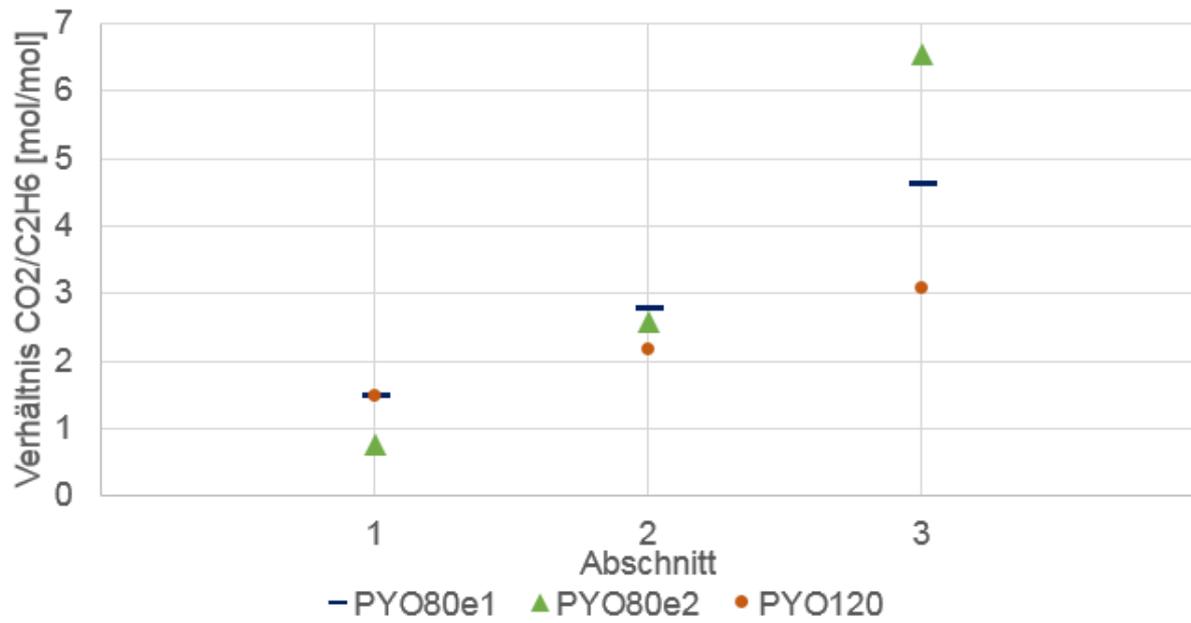


Abb. 5-27: Verlauf der Decarboxylierungsrate der milden Vor-HDO

6 Zusammenfassung

Das Experiment der Co-HDO bei 80 bar wurde über die gesamte Versuchsdauer von 36 Stunden erfolgreich durchgeführt. Im Vergleich zum Experiment bei 120 bar zeigt sich somit kein negativer Effekt des niederen Druckes auf das Coking. Die Unterschiede der verglichenen Kennwerte sind bei den beiden Versuchsreihen nicht signifikant und können ohne größere Anzahl an Versuchsreihen auf die verschiedene LHSV und Messschwankungen zurückgeführt werden. Die Produkteigenschaften der Co-HDO nähern sich über die gesamte stationäre Betriebsdauer einem annähernd konstanten Verlauf an. Dies deutet, im Gegensatz zur milden Vor-HDO, auf eine stabile Katalysatoraktivität hin. Die Zusammensetzung des organischen Produktes wies bei der Niederdruck-Co-HDO aufgrund der niedrigeren LHSV einen höheren Anteil an leichter siedenden Komponenten auf als bei der Hochdruck-Co-HDO.

Eine negative Auswirkung wurde bezüglich Ausbeute am eingesetzten PYO beobachtet. Während beim Hochdruck-Co-HDO 96,4 gew% des gesamten Kohlenstoffes in den flüssigen Biotreibstoff umgesetzt wurden, waren es beim Niederdruck-Co-HDO 89,9 gew%. Dieser große Verlustunterschied kann auf einen Bilanzfehler zurückgeführt werden. Im Vergleich zur milden Vorhydrierung sind die Verluste der Co-HDO sehr gering. Sowohl bei der Hochdruck- als auch bei der Niederdruck-Vor-HDO konnten nur zwischen 44,3 gew% und 50,9 gew% des biogenen Kohlenstoffes in die organische Phase transferiert werden.

Die Experimente der milden Vor-HDO wiesen eine erkennbare Katalysatordeaktivierung über den stationären Betrieb von 36 Stunden auf. Für die Behandlung von PYO mit einer milden Vor-HDO muss für eine wirtschaftliche Umsetzung ein höherer Kohlenstofftransfer in die organische Phase bei einem langlebigen Betrieb gewährleistet werden. Dafür muss ein langlebiger Katalysator bei geeigneten Betriebsparametern gefunden werden.

7 Anhang

Im Anhang befinden sich Literaturverzeichnis, Abbildungsverzeichnis und Tabellenverzeichnis.

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] Statistik Austria; Direktion Raumwirtschaft; Fachbereich Energie, "Energiedaten Österreich 2016," 2017.
- [2] Statista 2018, "Anzahl der weltweit produzierten Personenkraftwagen (Pkw) in den Jahren 1998 bis 2017 (in 1.000)." 2018.
- [3] Umweltbundesamt GmbH, *Klimaschutzbericht*. 2018.
- [4] 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.
- [5] A. Huber, "Hydrophobierung von Flüssigphasenpyrolyseöl durch partielle kontinuierliche Hydrodeoxygenierung," no. November, 2017.
- [6] J. Ausserleitner, "Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. November, 2017.
- [7] B. Hammerschlag, "Simultane Hydrierung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Schwerölkompontener zur Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation," 2017.
- [8] M. Lukasch, "Niederdruck-Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," 2018.
- [9] R. Nagl, "Einfluss des Katalysators auf die Produkteigenschaften bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. August, 2017.
- [10] A. Rollet, "Prozesskontrolle bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. April, p. 79, 2016.
- [11] M. Schadler, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. April, p. 84, 2016.
- [12] K. Schlackl, "Temperatureinfluss und Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktverteilung bei der kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," no. November, 2016.
- [13] M. Kaltschmitt and W. Streicher, *Energie aus Biomasse*. 2009.
- [14] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 803–809, 2015.
- [15] 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.
- [16] M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, and P. Pucher, "Upgrading of heat carrier oil

- derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic cracking,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 142, pp. 92–99, 2016.
- [17] 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.
- [18] E. Furimsky, “Catalytic hydrodeoxygenation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 199, no. 2, pp. 147–190, 2000.
- [19] H. Wan, R. V. Chaudhari, and B. Subramaniam, “Aqueous phase hydrogenation of acetic acid and its promotional effect on p-cresol hydrodeoxygenation,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 1, pp. 487–493, 2013.
- [20] K. Treusch *et al.*, “High-throughput continuous hydrodeoxygenation of liquid phase pyrolysis oil,” *React. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 258–266, 2018.
- [21] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, O. Kikhtyanin, and D. Kubička, “Refinery co-processing of renewable feeds,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 68, pp. 29–64, 2018.
- [22] S. Boonyasuwat and J. Tscheikuna, “Co-processing of palm fatty acid distillate and light gas oil in pilot-scale hydrodesulfurization unit over commercial CoMo/Al₂O₃,” *Fuel*, vol. 199, pp. 115–124, 2017.
- [23] B. S. Rana *et al.*, “Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 56, pp. 43–52, 2013.
- [24] P. Manara, S. Bezergianni, and U. Pfisterer, “Study on phase behavior and properties of binary blends of bio-oil/fossil-based refinery intermediates: A step toward bio-oil refinery integration,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 165, no. November 2017, pp. 304–315, 2018.
- [25] H. Wang, S. J. Lee, M. V. Olarte, and A. H. Zacher, “Bio-oil Stabilization by Hydrogenation over Reduced Metal Catalysts at Low Temperatures,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 5533–5545, 2016.
- [26] B. Winter and A. Ecker, *Stand der Technik bei Raffinerien im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie*. 2000.
- [27] Anton Paar, “SVM 3000 Stabinger Viskosimeter.”
- [28] Antonpaar, “Prinzip des digitalen Dichtemessgerätes.” 2009.
- [29] Beta Analytics Inc., “Prüfbericht Labor CoHDO80,” 2018.
- [30] Beta Analytics Inc., “Prüfbericht Labor CoHDO120,” 2017.
- [31] European Standard EN 590: 2013, “Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods,” pp. 1–12, 2013.
- [32] European Standard EN 228: 2008, “Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods,” 2008.
- [33] ASG Analytik-Service Gesellschaft MbH, “Infobrief 02/2010 Biodieselnorm DIN EN 14214:2010-04,” p. 86356, 2010.
- [34] J. H. G. and G. E. Handwerk, “Petroleum Refining: technology and economics.” p. 4. ed. New York: Dekker, 2001.

[35] K. Reif, *Ottomotor-Management*. 2014.

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Energiebilanz Österreich 2015 [1]	1
Abb. 1-2: Anteil der Sektoren an den österreichischen Treibhausgas-Emissionen 2016 inklusive Emissionshandel und die Änderung der Emissionen zwischen 1990 und 2016 [3]...	2
Abb. 1-3: Energetischer Endverbrauch in Österreich nach Sektoren und Energieträgern [1] ..	3
Abb. 2-1: Umwandlungswege der Biomasse in Energie [13]	6
Abb. 2-2 Vereinfachtes kinetisches Schema der Zersetzung von Biomasse bei der Pyrolyse [13].....	7
Abb. 2-3: Biomasseumwandlung mit dem Konzept der BiomassPyrolysisRefinery [14]	9
Abb. 2-4: Hauptreaktionen von PYO beim Hydroprocessing [13].....	10
Abb. 2-5: Reaktionswege der Essigsäure beim Hydrocracking [19].....	11
Abb. 2-6: Häufig auftretende Komponenten der Ölphase in Abhängigkeit der LHSV [20]	12
Abb. 2-7: Zumischwege von flüssiger Biomasse zur Kraftstoffherstellung [21]	13
Abb. 2-8: Durchschnittlicher Temperaturanstieg im Reaktor und Anteil der FA in Abhängigkeit der Feeds [22]	14
Abb. 2-9: Ergebnisse von HDO und HDS bei zwei verschiedenen Katalysatoren [23]	16
Abb. 2-10: Potentielle Eintrittspunkte von HDT-Öl ein einer Raffinerie [24].....	17
Abb. 2-11: Mikroskopische Ansicht der Proben von HDT-Bioöl in Mischung mit verschiedenen Erdölraffinerieintermediaten [24].....	18
Abb. 2-12: Flüssigphasenpyrolyseöl des bioCRACK-Prozesses.....	19
Abb. 3-1: Aufbau der Anlage [6]: (1) Massendurchflussregler, (2) Druckregelventil, (3) Thermoelement, (4) Rohrreaktor, (5) Heizmantel, (6) Produktbehälter, (7) Kühler, (8) Hochdruckpumpen, (9) Expansionsbehälter	22
Abb. 3-2: Anlagenschema des Prozessleitsystems SpecView	24
Abb. 3-3: Sulfidierungsmittel	26
Abb. 3-4: Flüssiger Feed für den Versuch CoHDO80	27
Abb. 3-5: Einzelsiebe des Retsch-Siebturms.....	28
Abb. 3-6: Befüllen des Reaktors mit Katalysator [8].....	29
Abb. 3-7: Druck- und Temperaturverlauf beim Sulfidieren.....	31
Abb. 3-8: Mittlere Temperatur im Reaktor beim Experiment CoHDO80	32
Abb. 3-9: Druck- und Temperaturverlauf über die stationäre Versuchszeit beim Experiment CoHDO80.....	33
Abb. 3-10: Flüssigprodukte des Experimentes CoHDO80 über alle drei Abschnitte	34
Abb. 4-1: Biegeschwinger des Dichtemessgerätes mit schwingendem U-Rohr [28]	36
Abb. 4-2: Dichtemessgerät	37

Abb. 4-3: Säurezahlbestimmung	38
Abb. 4-4: Karl-Fischer-Titration.....	40
Abb. 4-5: Screenshot der Micro-GC-Analyse.....	41
Abb. 4-6: Screenshot des GC-MS-Chromatogramm von mild vorbehandelten PYO.....	43
Abb. 5-1: Produktausbeuten der milden Vor-HDO	52
Abb. 5-2: Produktausbeuten von Co-HDO und HGO-HDO	53
Abb. 5-3: Kohlenstofftransfer in die Produkte der milden Vor-HDO.....	54
Abb. 5-4: Kohlenstofftransfer von Co-HDO und HGO-HDO	54
Abb. 5-5: Verlauf des Kohlenstofftransfers der organischen Phase	55
Abb. 5-6: Säurezahl der wässrigen und organischen Phasen.....	56
Abb. 5-7: Dichteverlauf der milden Vor-HDO	57
Abb. 5-8: Dichteverlauf von Co-HDO und HGO-HDO	57
Abb. 5-9: Wassergehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO.....	58
Abb. 5-10: Wassergehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO.....	59
Abb. 5-11: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO	60
Abb. 5-12: Kohlenstoffgehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO	60
Abb. 5-13: Sauerstoffgehalt der organischen Phase der milden Vor-HDO.....	61
Abb. 5-14: Sauerstoffgehalt der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO.....	62
Abb. 5-15: H/C-Verhältnis der organischen Phase der milden Vor-HDO	63
Abb. 5-16: H/C-Verhältnis der organischen Phase von Co-HDO und HGO-HDO	63
Abb. 5-17: Heizwert.....	65
Abb. 5-18: GC-MS Vergleich	66
Abb. 5-19: SimDis Verläufe	67
Abb. 5-20: Kohlenstoffbilanz der Niederdruckexperimente (80 bar).....	68
Abb. 5-21: Kohlenstoffbilanz der Hochdruckexperimente (120 bar)	68
Abb. 5-22: Wassergehalt der wässrigen Phase	69
Abb. 5-23: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase	70
Abb. 5-24: Produktgaszusammensetzung der milden Vor-HDO	71
Abb. 5-25: Produktgaszusammensetzung von Co-HDO und HGO-HDO	71
Abb. 5-26: Decarboxylierungsrate über den gesamten Versuch	72
Abb. 5-27: Verlauf der Decarboxylierungsrate der milden Vor-HDO	73

7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Auflistung der Anlagenhauptkomponenten	23
Tab. 4-1: Übersicht der durchgeführten Analysen	35
Tab. 4-2: Gerät und Reagenzien zur Säurezahlbestimmung	38
Tab. 4-3: Gerät und Reagenzien der Karl-Fischer-Titration	39
Tab. 4-4: Säulenprogramm Micro-GC	41
Tab. 4-5: Aufbau GC-MS	42
Tab. 4-6: Aufbau GC-WLD	43
Tab. 4-7: Geräteliste SimDis	44
Tab. 5-1: Hauptparameter der Vergleichsexperimente	46
Tab. 5-2: Elementare Zusammensetzung der Feedströme	49
Tab. 5-3: Einsatzgewicht und Produktausbeuten	51