



Nicolas Napetschnig, BSc

Einfluss der Säurezahl auf die Katalysatoraktivität bei der Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

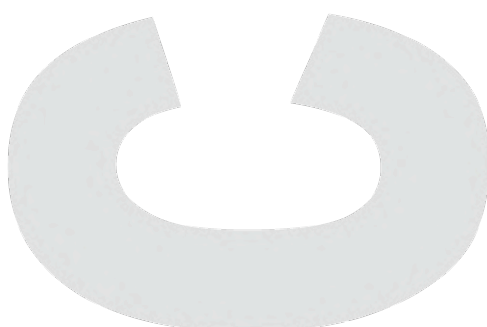
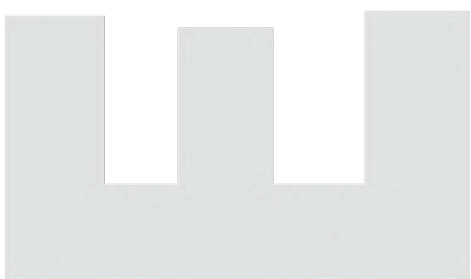
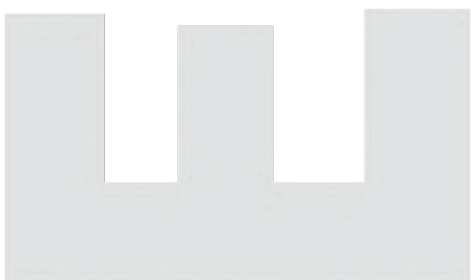
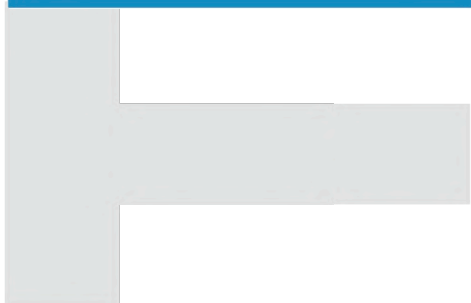
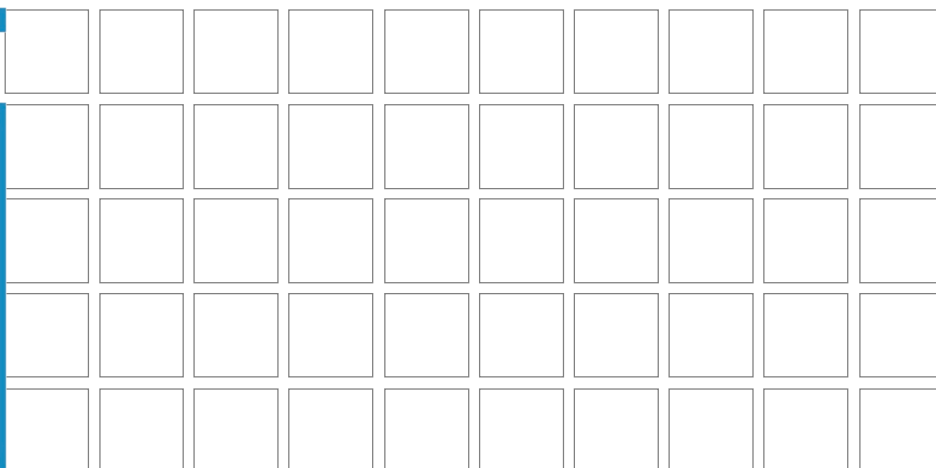
Technischen Universität Graz

Betreuer:

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, April 2019



Einfluss der Säurezahl auf die Katalysatoraktivität bei der Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyroly- seöl

Nicolas Napetschnig, BSc

Graz, April 2019

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einen Dank an all jenen aussprechen, die zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Ein großes Dankeschön möchte ich meinem Betreuer Nikolaus Schwaiger aussprechen. Sein kompetentes Fachwissen hat mich von Beginn an fasziniert und inspiriert. Neben fachlicher Unterstützung gab er mir auch in schwierigen Zeiten den notwendigen Rückhalt und war stets bemüht mich zu motivieren.

Ich bedanke mich bei Professor Matthäus Siebenhofer, der mich zu Beginn ermutigt hat, diesen Studiengang zu wählen.

Weiters möchte ich mich auch besonders bei meinen Betreuerinnen Klara Treusch und Daniela Painer für die Unterstützung auf fachlicher und menschlicher Ebene bedanken.

Bei meinen Arbeitskollegen Mario Lukasch und Samir Reiter möchte ich mich für eine hervorragende Zusammenarbeit und für die vielen unvergesslichen Momente bedanken.

Natürlich bin ich auch meiner Mutter zu Dank verpflichtet, die mich immer unterstützt hat und in schwierigen Zeiten mit dem richtigen Rat zur Seite stand.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich immer mit aufbauenden Worten motiviert haben.

*Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden
geformt, sondern durch Arbeit und eigene Leistung.*

Albert Einstein

Deutsche Fassung:

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

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

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.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

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

Graz,

.....

date

(signature)

Kurzfassung

Thema dieser Diplomarbeit ist die Reaktivextraktion von Essigsäure aus Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO) um den Einfluss der Essigsäure auf die Katalysatoraktivität bei der Hydrodeoxygenierung von PYO zu untersuchen. Dazu wurde zunächst die Essigsäure durch Reaktivextraktion aus dem PYO entfernt. Als Reaktivextraktionsmittel wurden TOA und Cyanex[®] 923 getestet, als Verdünnungsmittel wurde n-Undecan eingesetzt. Um möglichst viel Essigsäure aus PYO zu isolieren, mussten Parameter wie die Konzentration des Extraktionsmittels und die Prozessführung angepasst und optimiert werden.

Die Kombination von TOA und n-Undecan ist für diesen Anwendungsbereich nicht geeignet, da sich mit dem PYO eine Emulsion und ein Dreiphasengemisch gebildet hat. Die Phasentrennung und Aufarbeitung wird dadurch erheblich erschwert.

Bei einstufiger Extraktion konnte bei einem Molverhältnis von Säure in PYO zu Cyanex[®] 923 von 1:1,5 (98,3% Cyanex[®] 923 in organischer Phase) und einem Volumsverhältnis von PYO zu organischer Phase von 1:1 ein Säuretransfer von 79,7% erreicht werden. Dabei wurde jedoch neben der Essigsäure ein großer Teil an anderen Komponenten transferiert. Mit einem Molverhältnis von Säure in PYO zu Cyanex[®] 923 von 1:0,5 (36,5% Cyanex[®] 923 in organischer Phase) und gleichem Volumsverhältnis wurde bei verhältnismäßig geringerem Massentransfer ein Säuretransfer von 28,4% erreicht. In einer zweistufigen Extraktion im Kreuzstrom konnte die Säurezahl von PYO von 80,8 auf 38,1 mgKOH/g reduziert werden.

Mit dem essigsäurereduzierten PYO wurde ein kontinuierliches HDO Experiment bei 300°C und 80 bar durchgeführt. Der Vergleich der Ergebnisse mit Referenzversuchen bei gleichen Betriebsbedingungen, aber unbehandeltem PYO zeigt, dass sich der geringere Gehalt an Essigsäure nicht positiv auf die HDO auswirkt.

Der Kohlenstofftransfer in die organische Produktphase war beim Experiment mit essigsäurereduziertem PYO deutlich niedriger als bei den Experimenten mit unbehandeltem PYO.

Die Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess zeigt, dass 35,3% des eingesetzten Kohlenstoffs während der zweistufigen Extraktion im Kreuzstrom verloren gingen. Lediglich 18,8% des anfänglich eingesetzten Kohlenstoffs wurden in die organische Produktphase transferiert. Die Referenzversuche weisen hingegen einen Kohlenstofftransfer in die organische Phase von über 40% auf. Beim Experiment mit essigsäurereduziertem PYO trat außerdem mehr Coking auf, als bei den Experimenten mit unbehandeltem PYO.

Abstract

The subject of this thesis is the extraction of acetic acid from liquid phase pyrolysis oil (PYO) by reactive extraction in order to investigate the influence of the acetic acid content in PYO on the catalyst activity in the hydrodeoxygenation of PYO. For this purpose, the acetic acid was removed in a first step by reactive extraction from the PYO. As a reactive extractant TOA and Cyanex[®] 923 were tested. N-undecane was used as diluent extrudant. In order to remove as much acetic acid as possible, parameters such as the concentration of the extractant and the process control had to be adapted and optimized.

It has been found that the combination of TOA with n-undecane is not suitable as extractant for this application, because of the formation of an emulsion and a three-phase mixture. The phase separation and workup is made considerably more difficult.

In single-step extraction, acid transfer of 79.7% was achieved with a molar ratio of acid in PYO to Cyanex[®] 923 of 1:1.5 (98.3% Cyanex[®] 923 in organic phase) and a volume ratio of PYO to organic phase of 1:1. However, a large part of other components besides acetic acid were transferred too. With a molar ratio of acid in PYO to Cyanex[®] 923 of 1:0.5 (36.5% Cyanex[®] 923 in organic phase) and the same volume ratio, an acid transfer of 28.4% was achieved with relatively lower mass transfer. In a two-step cross-flow extraction, the acid number of PYO was reduced from 80.8 to 38.1 mgKOH/g.

The acetic acid-reduced PYO was used to carry out a continuous HDO experiment at 300°C and 80 bar. The comparison of the results with reference experiments under the same operating conditions, but untreated PYO shows, that the lower content of acetic acid does not have a positive effect on the HDO. The carbon transfer into the organic product phase was significantly lower in the experiment with acetic acid-reduced PYO than in the experiments with untreated PYO.

The carbon balance over the entire process shows that 35.3% of the carbon feed was lost during cross-flow two-stage extraction. Only 18.8% of the carbon feed was transferred to the organic product phase. By contrast, the reference experiments show a carbon transfer into the organic phase of more than 40%. In addition, more coking occurred in the experiment with acetic acid-reduced PYO than in the experiments with untreated PYO.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit.....	2
2	Ausgangsstoff Holz.....	3
3	Pyrolyse.....	4
3.1	Flash Pyrolyse.....	4
3.2	Flüssigphasenpyrolyse.....	5
3.3	Eigenschaften von Flüssigphasenpyrolyseöl.....	6
4	HDO Grundlagen.....	7
4.1	Hydrodeoxygenierung.....	7
4.2	Sulfidierung des Katalysators.....	9
4.3	Deaktivierung des Katalysators.....	9
5	Stand der Technik der Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl.....	12
5.1	Verschiedene Upgradeverfahren.....	12
5.2	HDO mit vorbehandeltem Pyrolyseöl.....	13
6	Grundlagen Extraktion.....	14
6.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	14
6.1.1	Reaktivextraktion von Carbonsäuren.....	15
7	Extraktion von Essigsäure aus Pyrolyseöl.....	17
7.1	Stand der Technik der Reaktivextraktion von Essigsäure aus Pyrolyseölen	18
7.2	Alternative Verfahren zur Säurerentfernung.....	20
7.2.1	Fällung.....	20
7.2.2	Destillation.....	21
7.2.3	Membranverfahren.....	22
7.2.4	Neutralisation.....	23
7.2.5	Adsorption.....	23
8	Analytik.....	24
8.1	Säurezahl.....	24
8.2	Wassergehalt nach Karl Fischer.....	24
8.3	Wassergehalt mit GC-TCD.....	25
8.4	Dichte.....	25
8.5	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS).....	26
8.6	Analyse der bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte mit einem Micro Gaschromatograph.....	27
8.7	Elementaranalyse.....	27

9	Kennzahlen der Extraktion	28
9.1	Säuretransfer	28
9.2	Massentransfer	29
9.3	Selektivität.....	29
10	Extraktion experimenteller Teil	30
10.1	Wahl des Extraktionsmittels	30
10.1.1	Versuchsdurchführung	31
10.1.2	Ergebnisse und Diskussion	33
10.2	Variation der Lösungsmittelkonzentration.....	35
10.2.1	Versuchsdurchführung	35
10.2.2	Säuretransfer.....	35
10.2.3	Massentransfer und Selektivität	37
10.2.4	Schlussfolgerung.....	38
10.3	Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel	38
10.3.1	Versuchsdurchführung	39
10.4	Extraktion im Kreuzstrom.....	41
10.4.1	Versuchsdurchführung	42
10.5	Ergebnisse und Diskussion.....	43
10.5.1	Säurezahl	43
10.5.2	Säuretransfer.....	45
10.5.3	Massentransfer und Selektivität	46
10.5.4	Extrahierte Komponenten.....	48
11	HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl	52
11.1	Versuchsaufbau	52
11.2	Versuchsvorbereitung	55
11.2.1	Herstellung der Feeds	55
11.2.2	Mahlen des Katalysators	55
11.2.3	Befüllen des Reaktors	56
11.2.4	Dichtheitsprobe	57
11.3	Versuchsablauf	57
11.4	Versuchsnachbereitung	60
12	Bewertung der HDO Ergebnisse	61
12.1	Massenbilanz	61
12.2	H/C-Verhältnis.....	64
12.3	Kohlenstofftransfer	64
12.4	Coking	65
12.5	Decarboxylierungsrate	65
12.6	Dichte der flüssigen Produktphasen	66

12.7 Wassergehalt	66
13 HDO Ergebnisse und Diskussion	67
13.1 H/C-Verhältnis.....	67
13.2 Sauerstoffgehalt.....	68
13.3 Wassergehalt	69
13.4 Kohlenstoffgehalt	72
13.5 Decarboxylierungsrate	73
13.6 Produktgaszusammensetzung.....	75
13.7 Kohlenstofftransfer	76
13.8 Coking	77
13.9 Dichte	78
13.10 Gaschromatographie mit Massenspektrometer	79
13.11 Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess.....	81
14 Zusammenfassung und Ausblick.....	82
15 Anhang	84
15.1 Literaturverzeichnis	84
15.2 Abbildungsverzeichnis	89
15.3 Tabellenverzeichnis	90

Kurzschreibweise

°C	Grad Celsius
BPR	BiomassPyrolysisRefinery
C	Kohlenstoff
C ₃	Kohlenstoffkette mit 3 Kohlenstoffatomen
CH ₄	Methan
Co	Kobalt
CoMo	Kobalt-Molybdän
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CoMo/Al ₂ O ₃	Kobalt-Molybdän-Katalysator auf Aluminiumoxid als Trägermaterial
DTBDS	Ditertiärbutyldisulfid
Dest.	Destillation
Extraktion reg.	Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel
FPP	Flüssigphasenpyrolyse
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
h	Stunde
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HDO	Hydrodeoxygenierung
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
kg	Kilogramm
LHSV	liquid hourly space velocity
MFC	MassFlowController (Gasdurchflussgerät)
Micro-GC	Mikrogaschromatographie
min	Minute
Mo	Molybdän
MT	Massentransfer
mol	Stoffmenge
Org.	Organische Phase

Kurzschreibweise

O	Sauerstoff
p	Druck
PYO	(Flüssigphasen)Pyrolyseöl
R	universelle Gaskonstante
S	Schwefel
SZ	Säurezahl
ST	Säuretransfer
T	Temperatur
Vol.Verh.	Volumsverhältnis
vol.%	Volumsprozent
%	Massenprozent
ρ	Dichte

1 Einleitung

Die Masterarbeit wurde am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik im Rahmen des Projekts bioBOOST^{Plus} erstellt. Kooperationspartner war BDI-BioEnergy International GmbH. Das Projekt wurde von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) finanziell unterstützt.

1.1 Motivation

Die Bereitstellung von Energie und Chemikalien ist auch heute noch eng mit dem Verbrauch fossiler Rohstoffe verbunden. In den letzten Jahren hat sich die Forschung über die Produktion von Kraftstoffen und Chemikalien aus erneuerbaren Rohstoffen stark intensiviert [1].

In Österreich bietet sich auf Grund der hohen Verfügbarkeit Holz für die Herstellung von Biokraftstoffen an. Man spricht dabei von Kraftstoffen der 2. Generation (second generation biofuels). Diese Kraftstoffe werden durch chemische Umsetzung aus lignocellulosehaltiger Biomasse hergestellt [2]. Ein vielversprechendes Verfahren ist die Flüssigphasenpyrolyse (FPP). Bei der FPP entsteht neben Pyrolysekohle und Pyrolysegas ein Öl mit einem hohen Wasseranteil und einem hohem Sauerstoffanteil, auch Pyrolyseöl (PYO) genannt. Um das PYO als Kraftstoff verwenden zu können, kann es durch katalytische Hydrodeoxygenierung (HDO) aufgewertet werden, indem der Sauerstoffgehalt reduziert und der Wasserstoffgehalt erhöht wird.

PYO enthält jedoch auch erhebliche Mengen an organischen Säuren, insbesondere Essigsäure. Da Säuren Korrosion an metallischen Oberflächen hervorrufen können, sollten diese vor der Weiterverarbeitung entfernt werden.

Organische Säuren haben möglicherweise einen negativen Einfluss auf Hydrotreating Prozesse. Der Aggregatzustand von Essigsäure bei Betriebsbedingungen von 80 bar und 300°C ist flüssig. Die flüssige Essigsäure könnte eine Auswaschung des Katalysators verursachen, was sich durch eine Verschlechterung der Produktqualität mit der Betriebsdauer bemerkbar macht. Des Weiteren könnte Essigsäure den Katalysator im Sinne von Korrosion angreifen und dadurch die Aktivität vermindern.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist die Entfernung von Essigsäure aus PYO und in weiterer Folge die Aufwertung des essigsäurereduzierten PYO durch die Hydrodeoxygenierung (HDO).

Die Essigsäure soll durch Reaktivextraktion vom PYO isoliert werden. Hierfür soll ein wirtschaftlich sinnvoller Prozess entwickelt werden. Inbegriffen sind dabei die Wahl eines geeigneten Extraktionsmittels und einer viel versprechenden Prozessführung.

Das essigsäurereduzierte PYO wird einstufig durch kontinuierliche HDO in der Versuchsanlage am ICVT weiterverarbeitet. Die kontinuierliche HDO wurde bereits mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen erfolgreich durchgeführt. In dieser Diplomarbeit soll der Einfluss des Säuregehalts im PYO auf die Katalysatoraktivität und damit auf die Produktqualität untersucht werden. Abbildung 1 zeigt ein grobes Schema des gesamten Prozesses, welcher sich aus der Reaktivextraktion und dem Aufwertungsschritt (HDO) zusammensetzt.

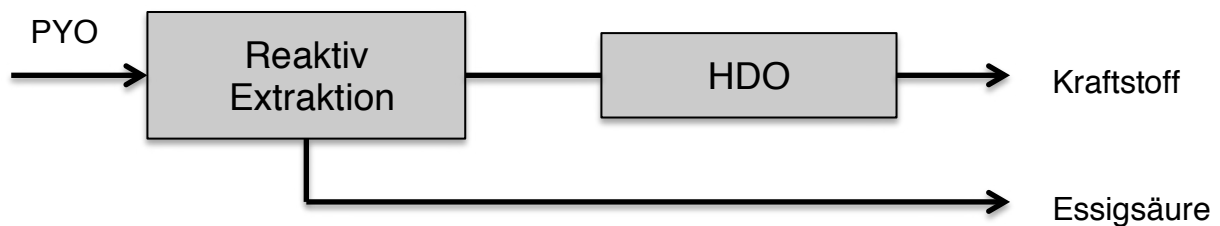


Abbildung 1: Schema des gesamten Prozesses mit Reaktivextraktion und HDO

2 Ausgangsstoff Holz

In dieser Diplomarbeit bildet Holz die Basis für die Herstellung von biogenen Kraftstoffen zweiter Generation. Der Rohstoff Holz besteht aus den drei Hauptbestandteilen Zellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese drei Bestandteile machen über 95% der Holztrockenmasse aus [3]. Weitere Komponenten sind Extraktstoffe wie Harze und Fette. Als Ausgangsstoff für die in dieser Arbeit hergestellten Biokraftstoffe wurde Fichtenholz verwendet. In Tabelle 1 ist die molekulare Zusammensetzung von Fichtenholz aufgeführt.

Tabelle 1: Molekulare Zusammensetzung von Fichtenholz [3]

Zellulose	Hemicellulose	Lignin
[%]	[%]	[%]
41,0	24,3	30,0

Holz besteht aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und enthält geringe Anteile an anorganischen Bestandteilen, wie z.B. Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphor und Schwefel [3]. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Fichtenholz, Steinkohle und Erdöl. Holz weist den geringsten Anteil an Kohlenstoff und den höchsten Anteil an Sauerstoff auf. Damit lässt sich der deutlich niedrigere Heizwert von 18,5 MJ/kg (in absolut trockenem Zustand) erklären [3]. Steinkohle besitzt dagegen einen Heizwert von 28,7 MJ/kg und Erdöl einen Heizwert von 42,8 MJ/kg [4] [5]. Holz hat jedoch den Vorteil, dass es hinsichtlich der energetischen Verwertung im Gegensatz zu Steinkohle und Erdöl als CO₂ neutral angesehen werden kann.

Tabelle 2: Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Fichtenholz, Steinkohle und Erdöl [6] [3] [7]

Zusammensetzung	C	H	O	N
[%]				
Fichte mit Rinde	50,3	6,2	43,06	0,04
Steinkohle	92,2	3,3	3,37	0,15
Erdöl	83-87	10-14	0,1-1,5	0,1-2

3 Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man im Allgemeinen die chemische Zersetzung von organischen Verbindungen durch hohe Temperaturen [3]. Die Zersetzung der Moleküle findet dabei jedoch im Gegensatz zur Verbrennung unter Abwesenheit von Sauerstoff statt. Je nach unterschiedlichen Prozessbedingungen entstehen feste, flüssige oder gasförmige Produkte. Die Produkte sind Pyrolysegase, Pyrolyseöl und feste Produkte wie Biomassekoks oder Pyrolysekohle [8].

3.1 Flash Pyrolyse

Bei der Flash Pyrolyse wird Biomasse bei einer Temperatur von ca. 500°C unter Sauerstoffabschluss sehr schnell erhitzt. Die Produkte werden rasch abgekühlt und kondensieren zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Die Flash-Pyrolyse zeichnet sich durch die extrem kurze Verweilzeit in der heißen Reaktionszone (0.5-1 sek.) aus. Die Ausbeute an flüssigen Produkten beträgt bis zu 75% der eingesetzten Biomasse. Als weitere Nebenprodukte entstehen Holzkohle (10-15%) und Gas (15-20%). Die Nebenprodukte können zur Erzeugung von Energie für den Prozess genutzt werden [9].

3.2 Flüssigphasenpyrolyse

Eine flexible Technologie zur Umwandlung von fester Biomasse zu flüssigen Energieträgern stellt die Flüssigphasenpyrolyse (FPP) dar. Die FPP wird bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C durchgeführt, da die Temperatur von der Zersetzung und dem Siedeverhalten des Trägeröls begrenzt wird [2].

Das in dieser Arbeit verwendete PYO wurde mit dem speziellen bioCRACK-Prozess hergestellt. Beim bioCRACK-Prozess wird Vakuumgasöl (VGO), ein flüssiges Zwischenprodukt der Erdölraffinerie als Wärmeträger eingesetzt. Der bioCRACK-Prozess wurde bereits in einer Pilotanlage der Firma BDI BioEnergy International GmbH auf dem Gelände der OMV Raffinerie Wien-Schwechat erfolgreich durchgeführt. Als Ausgangsstoffe wurden sämtliche Sorten an lignocellulöser Biomasse (Fichtenholz, Buchenholz, Weizenstroh und Miscanthus) getestet [10].

Abbildung 2 zeigt ein Schema der FPP und die Verteilung des Kohlenstoffs in den Produktphasen. Als Produkt fällt zum einen feste Pyrolysekohle an, welche in einem weiteren Schritt durch Hydrierung verflüssigt werden kann [2]. Des Weiteren entsteht Pyrolysegas, welches direkt thermisch verwertet werden kann. 48% des biogenen Kohlenstoffs werden während der FPP verflüssigt. Ein Teil davon bildet das unpolare bioCRACK Öl, welches direkt in der Raffinerie verwertet werden kann. Einen weiteren Teil der flüssigen Produkte bildet das Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO). Es enthält sauerstoffhaltige, wasserlösliche organische Verbindungen und Reaktionswasser. Um das PYO als biogenen Kraftstoff einsetzen zu können, muss es in einem weiteren Aufarbeitungsschritt, zum Beispiel durch HDO, aufgewertet werden [2] [11].

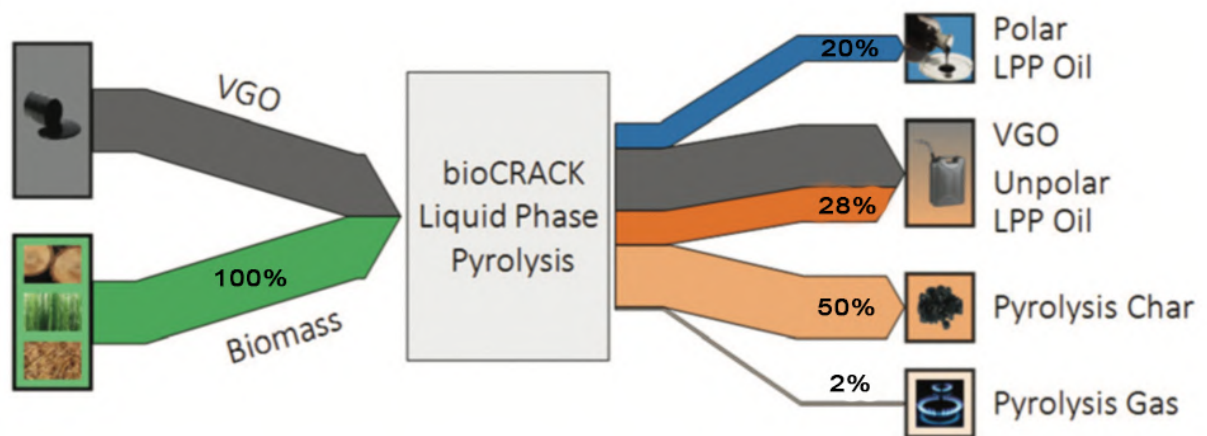


Abbildung 2: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse [11]

3.3 Eigenschaften von Flüssigphasenpyrolyseöl

PYO besteht aus hunderten verschiedenen organischen Verbindungen [12]. Es setzt sich zusammen aus Wasser und einer Mischung verschiedener sauerstoffhaltiger Verbindungen aus der Gruppe der Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde und Zucker [13]. PYO weist eine chemische Instabilität auf. Dies ist auf die Anwesenheit von reaktiven organischen Verbindungen zurückzuführen [14]. Des Weiteren enthält PYO einen relativ hohen Anteil an organischen Säuren, wodurch sich ein niedriger pH-Wert von 2,2 ergibt. Die hohe Säurezahl von 80,84 mg_{KOH}/g führt zu korrosiven Eigenschaften. Die Dichte von PYO beträgt 1,09 g/cm³ [2]. Tabelle 3 vergleicht die Zusammensetzung von PYO und Pyrolyseöl aus der Flash Pyrolyse (FP). Der hohe Wassergehalt von 49,6% ergibt sich aus dem freien und chemisch gebundenen Wasser der Pflanze und dem Reaktionswasser aus der Flüssigphasenpyrolyse. Daraus ergibt sich eine hohe Polarität, weshalb PYO in Erdölbrennstoffen unlöslich ist [15]. PYO enthält noch 60-70% der Anfangsenergie der Biomasse [16]. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes liegt der Heizwert des Pyrolyseöls jedoch nur bei 9,2 MJ/kg [2]. Diese Eigenschaften behindern den Einsatz von PYO als Kraftstoff und daher ist eine weitere Aufwertung erforderlich.

Tabelle 3: Vergleich von Wasser-, Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt von PYO und Pyrolyseöl aus der FP [2] [15]

	Wasser [%]	Kohlenstoff [%]	Sauerstoff [%]
PYO	49,6	25,6	64,9
Pyrolyseöl aus FP	30	51,1	41,6

4 HDO Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen der HDO beschrieben. Das primäre Ziel der HDO ist es, den Sauerstoffgehalt von PYO zu reduzieren und das Wasserstoff- zu Kohlenstoffverhältnis (H/C-Verhältnis) zu erhöhen.

4.1 Hydrodeoxygenierung

Das aus der Flüssigphasenpyrolyse gewonnene PYO kann, wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, durch HDO aufgewertet werden um es als biogenen Kraftstoff nutzen zu können. Die HDO von PYO wird bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 450°C und Drucken zwischen 75 und 300 bar durchgeführt [17]. In dieser Arbeit wird die HDO bei einer Temperatur von 300°C und einem Druck von 80 bar durchgeführt.

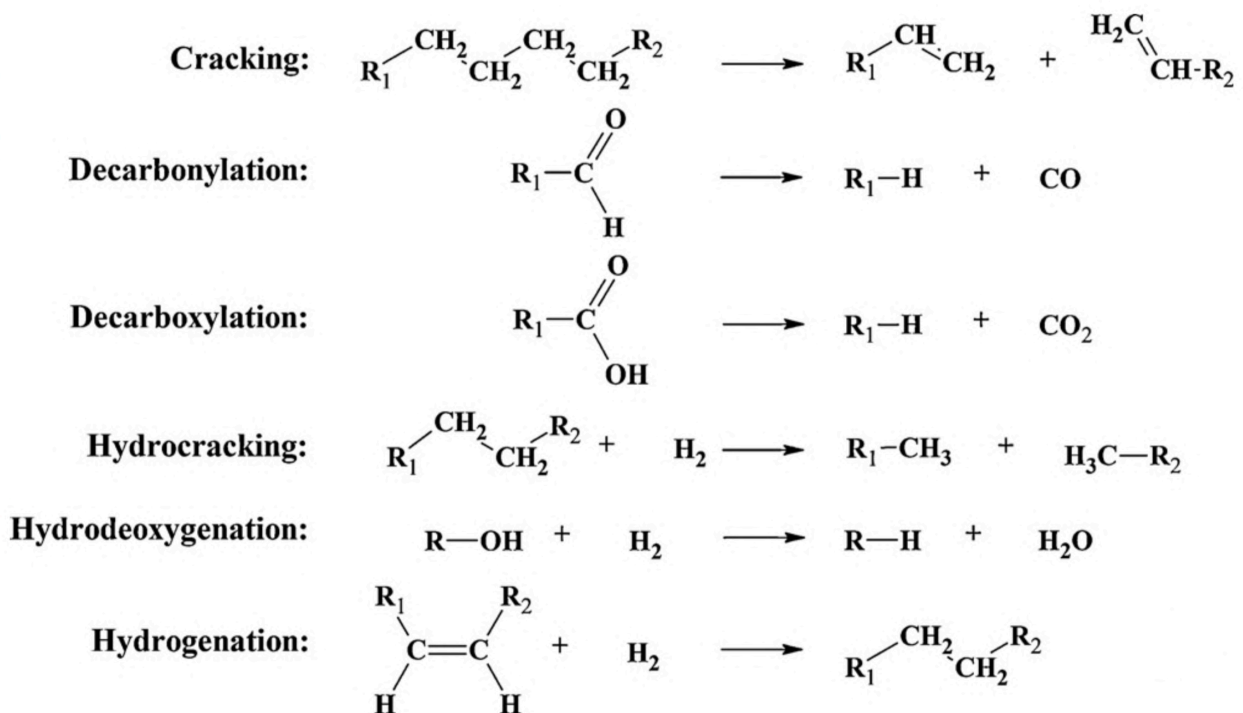
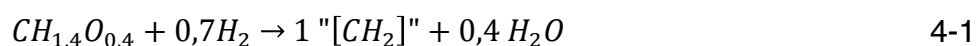


Abbildung 3: Chemische Reaktionen beim HDO Prozess [14]

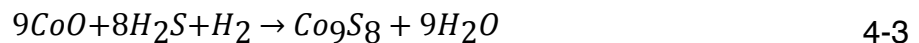
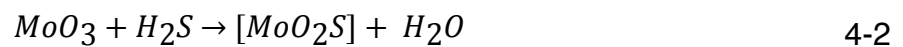
Auf Grund der Vielzahl an verschiedenen Komponenten im PYO laufen eine Reihe von Reaktionen ab. Einige davon sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Hauptreaktion stellt jedoch die namensgebende Hydrodeoxygenierung dar. Sie setzt sich aus Deoxygenierung und der Hydrierung zusammen. Bei der Deoxygenierung wird der Sauerstoff als Wasser oder CO_2 abgespalten. Im Hydrierungsschritt werden die dadurch frei gewordene Stellen mit Wasserstoff nachbesetzt, wodurch das H/C-Verhältnis erhöht wird. Nach Mortensen [14] können diese Reaktionen zu einer Gesamtreaktion (Gleichung 4-1) zusammengefasst werden. $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,4}$ beschreibt die auf Kohlenstoff normalisierte elementare Zusammensetzung von Bioöl und "[CH₂]" beschreibt die un spezifizierte Kohlenwasserstoffgruppe.



Die HDO wird bei einem Wasserstoffüberschuss durchgeführt um eine möglichst vollständige Deoxygenierung zu erreichen. Der Wasserstoffverbrauch nimmt mit steigendem Deoxygenierungsgrad zu. Die Reaktion verläuft im Gesamten betrachtet exotherm. Als Produkt der HDO fallen zwei flüssige Phasen und Produktgas an. Die leichtere flüssige Phase beinhaltet die organischen Komponenten und weist eine geringere Dichte als Wasser auf. Die schwerere Phase enthält das bei der Reaktion entstandene Wasser und wird daher als wässrige Phase bezeichnet. Zwei flüssige Phasen entstehen vor allem bei hohen Deoxygenierungsgraden [18].

4.2 Sulfidisierung des Katalysators

In dieser Arbeit wird die HDO in Anwesenheit eines CoMo-Katalysators mit Al_2O_3 als Trägerstoff durchgeführt. Grundsätzlich liegt der CoMo-Katalysator in seiner Oxidform vor. Durch Sulfidieren mit Wasserstoff und Ditertiärbutyldisulfid (DTBDS) wird der Katalysator in seine aktive Form übergeführt. DTBDS reagiert im Reaktor zu Schwefelwasserstoff und wandelt die Metalloxide in katalytisch aktivere Metallsulfide um. Die Reaktionsgleichungen sind nachfolgend in Gleichung 4-2 und Gleichung 4-3 dargestellt [18] [19].



4.3 Deaktivierung des Katalysators

Ein grundlegendes Problem des Hydrotreating Prozesses stellt die Deaktivierung des Katalysators dar. Aus der Deaktivierung des Katalysators ergibt sich eine Verminderung der Produktqualität der organischen Phase mit zunehmender Betriebsdauer.

Funktionelle Gruppen von Molekülen, die im Pyrolyseöl enthalten sind, können über Polymerisations- und Kondensationsreaktionen die aktiven Stellen des Katalysators durch Coking blockieren [21]. Als Coking bezeichnet man Kohlenstoffablagerungen an der Katalysatoroberfläche.

Speziell beim $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator lagert sich Kohlenstoff auf Grund der starken Adsorption von polyaromatischen Molekülen an [22] [17]. In einer Studie von Fonseca et al. [23] wird berichtet, dass etwa ein Drittel des Gesamtporenvolumens eines $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators während der ersten Kohlenstoffabscheidung mit Kohlenstoff besetzt wird und danach ein stationärer Zustand eintritt in dem die Kohlenstoffablagerung begrenzt ist.

Die Deoxygenierung läuft an einem MoO_3 Katalysator in drei Schritten ab: Chemisorption an einer ungesättigten Metallstelle, Protonenspende und Desorption. An der aktiven Phase des Katalysators befinden sich Lewis- und Brönsted-Säure-Stellen. Beim Chemisorptionsschritt wird das Molekül mit ungepaarten Elektronen durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung von der ungesättigten Metallstelle angezogen.

Die freie Metallstelle am Katalysator fungiert dabei als Lewis-Säure. Der nachfolgende Schritt des Mechanismus ist die Protonenspende. Um protonenabgebende Fähigkeiten zu haben, müssen Brönsted-Säure-Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sein. Die Brönsted-Säure-Stellen geben Protonen an die relevanten Verbindungen ab und bilden dabei Carbokationen, von denen angenommen wird, dass sie für die Verkokung verantwortlich sind [16] [21]. Der Beitrag der Lewis und Brönsted-Säure-Stellen zur Koksbildung ist jedoch immer noch umstritten [24] [25]. Appleby et al. [26] gehen davon aus, dass Coking mit zunehmender Acidität der Oberfläche und/oder steigender Basizität des Feeds zunimmt.

Coking hängt zu einem großen Teil von der Zusammensetzung des Feeds ab. Alkene und Aromaten haben aufgrund einer bedeutend stärkeren Wechselwirkung mit der katalytischen Oberfläche im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen die größte Fähigkeit zur Umwandlung in Kohlenstoff, wenn kein aktiver Wasserstoff zur Verfügung steht [22].

Es wird vermutet, dass die Gegenwart von organischen Säuren (wie Essigsäure) im Feed die Bildung von Kohlenstoff und damit Coking fördert [17]. J. Wildschut et al. [18] führt Experimente mit synthetisch hergestelltem Pyrolyseöl durch, die zeigen, dass bei erhöhtem Gehalt an Essigsäure vermehrt Feststoffe gebildet wurden .

Sadaba et al. untersucht mögliche Effekte der Deaktivierung von Ruthenium (Ru)-Katalysatoren durch Auslaugung von Aktivmetall aus dem Träger, aufgrund der Anwesenheit von Säuren. Dazu wird der Ru-Gehalt in der Wasserphase nach der Reaktion bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass keine Ru-Auslaugung stattfindet, da nur geringe Mengen in der Wasserphase enthalten sind [17].

Einen Einfluss auf die Verminderung der Katalysatoraktivität können auch andere Pyrolyseölkomponten haben. Schwefel, Kalium, Calcium und Chlor wirken möglicherweise als Katalysatorgifte und wirken sich dadurch negativ auf die Aktivität des Katalysators aus. Mortensen [27] zeigt, dass bei der HDO von Guajakol der Ni/ZrO₂-Katalysator durch Schwefel deaktiviert wird, da sich NiS bildet. Die Adsorption von Kalium vermindert die Deoxygenierungsaktivität, nicht jedoch die Hydrierung. Chlor beeinträchtigt die Katalysatoraktivität durch Adsorption an den aktiven Stellen.

Die Bildung von Kohlenstoff wird auch von den Betriebsparametern beeinflusst. Bei erhöhten Temperaturen steigt die Dehydrierungsrate. Das führt zu einer Erhöhung der Polykondensationsrate [22]. Niedrigere Temperaturen vermindern vermutlich die Reaktivität von funktionellen Gruppen, wodurch unerwünschte Polymerisationsreaktionen verhindert werden können [28].

Ein deaktivierter Katalysator kann durch Regeneration wiederverwertet werden. Eine Möglichkeit, den Katalysator zu regenerieren, ist die Entfernung der Kohlenstoffablagerungen durch Oxidation [29]. Mit diesem Verfahren können jedoch nur 90% der Anfangsaktivität des Katalysators erreicht werden. Budukva [30] führt eine Reaktivierung von einem CoMo/Al₂O₃ -Katalysator mit Zitronensäure durch. Dabei kann die nahezu vollständige Aktivität des Katalysators wiederhergestellt werden. Der Nachteil der Regeneration und Reaktivierung der Katalysator Strukturen liegt darin, dass hierfür der Katalysator nach jedem Betrieb aus dem Reaktor entnommen werden muss. Des Weiteren besteht nach wie vor die zeitliche Veränderung der Produktqualität. Das Ziel wäre, die Katalysatoraktivität und damit auch die Produktqualität während des Betriebes auf konstantem Niveau zu halten.

5 Stand der Technik der Hydrodeoxygenierung von Pyrolyseöl

In diesem Kapitel werden Forschungsarbeiten, die auf Upgradeverfahren für Pyrolyseöl basieren, vorgestellt. Ziel ist es, das Pyrolyseöl durch Erhöhung des H/C-Verhältnisses und Verminderung des O/C-Verhältnis durch Transfer des Kohlenstoffs in die organische Phase so aufzuwerten, dass es als Kraftstoff eingesetzt werden kann, oder zur Weiterverarbeitung in Raffinerieprozesse miteingebunden werden kann. Die Produktaufwertung sollte bei möglichst geringen Verlusten und hoher Produktausbeute an organischer Phase vonstatten gehen. Des Weiteren gibt es Forschungsarbeiten, die durch eine Vorbehandlung des Pyrolyseöls versuchen, den Hydrotreating Prozess zu optimieren.

5.1 Verschiedene Upgradeverfahren

Tanneru et al. [31] zeigt eine Möglichkeit, Pyrolyseöl durch katalytische Veresterungs- und Olefinierungsreaktionen aufzuwerten. Für die Olefinierungsreaktion werden die Alkohole 1-Butanol, 1-Octanol und eine 1-Butanol/1-Octanol Mischung mit 1-Octan eingesetzt. Die Veresterung ist ein chemischer Prozess zur Umwandlung der in Bioölen enthaltenen Carbonsäuren in Ester und Ether, indem sie mit Alkoholen in Gegenwart eines Säure- oder Basenkatalysators umgesetzt werden. Durch die Veresterung kann eine Reduktion der Säurezahl von 74,8% erreicht werden. Verglichen mit dem unbehandelten Pyrolyseöl weist die olefinierte organische Phase einen um 117% höheren Heizwert auf. Der Wassergehalt verringert sich um 87,3% und der Sauerstoffanteil um 67,3%.

Venderbosch et al. [32] testet auf Nickel basierende mono-, bi-, und tri-metallische Katalysatoren für die Aufwertung von Pyrolyseöl durch Hydrodeoxygenierung in einem Batch Reaktor. Die Katalysatoren weisen mit 41 bis 57% eine hohe Nickelmetallbeladung auf und enthalten Cu, Pd oder Mo oder eine Kombination davon in einer SiO₂-, SiO₂-ZrO₂- oder SiO₂-Al₂O₃ -Matrix als Promotor. Die Experimente werden in einem Batch Reaktor mit 140 bar Wasserstoffdruck und einer Temperatur von 350°C durchgeführt. Die Versuchsdauer beträgt 4 Stunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der monometallische Ni-Katalysator am wenigsten aktiv ist und dass insbesondere die Verwendung von Mo als Promotor die Aktivität begünstigt und die Produktqualität erhöht. Mit dem mit Mo unterstützten Katalysator wird das höchste H/C-Verhältnis erreicht und es tritt am wenigsten Coking auf.

5.2 HDO mit vorbehandeltem Pyrolyseöl

Kim und Seo [33] behandeln Pyrolyseöl aus Kiefersägemehl mit Diethylether vor, um winzige Kohlepartikel zu entfernen, die die Bildung von Koks verursachen. Außerdem soll das Pyrolyseöl dadurch entwässert werden. Diethylether wird mit unbehandeltem Pyrolyseöl in einem Volumsverhältnis von 1:2 gemischt. Dabei bildet sich eine Etherphase und eine wässrige Phase. Die Etherphase wird mit einem Rotationsverdampfer getrocknet, um den Ether zu entfernen. Nach der Extraktion wird das Pyrolyseöl in einem kontinuierlichen Festbettreaktor durch Zugabe von Wasserstoff hydrodeoxygeniert. Dabei werden verschiedene Kombinationen von Katalysatoren getestet. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Entfernung von Carbonylen und ungesättigten Furanen die Adsorption an Edelmetalloberflächen und die Verkokung zu Koks unterdrücken kann.

Tanneru und Steele [34] erhöhen absichtlich den Säuregehalt von Pyrolyseöl vor der Hydrodeoxygenierung, um zum einen eine wirtschaftlichere Prozessführung zu erzielen und andererseits die Qualität der Produkte zu erhöhen. Durch Oxidation mit Ozon werden Aldehyde und Ketone zu Carbonsäuren umgewandelt. Ein höherer Säuregehalt sollte eine HDO bei geringerem Wasserstoffdruck und niedrigerem Wasserstoffbedarf ermöglichen. Des Weiteren sollen Polymerisationsvorgänge verhindert werden. Tanneru gelingt es, den Wasserstoffdruck auf 55 bar zu senken. Außerdem kann eine um 30,5% höhere Ausbeute an organischem Produkt erhalten werden. Es tritt zu 90,2% weniger Coking auf und der Wassergehalt ist in Bezug auf das Pyrolyseöl um 46,5% reduziert.

6 Grundlagen Extraktion

In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen der Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie der Reaktivextraktion genauer eingegangen, um ein besseres Verständnis für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Essigsäureentfernung aus PYO zu bekommen.

6.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Extraktion ist ein Verfahren, bei dem mit einem flüssigen Lösungsmittel (Extraktionsmittel) ein Wertstoff oder Schadstoff (Solvat) aus einem Trägerstoff abgetrennt wird. Der Trägerstoff darf dabei mit dem Lösungsmittel nicht mischbar sein, damit sich zwei Phasen bilden können. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion beruht lediglich auf dem Prinzip der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Phasen auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten. Dabei wird die Trägerstoffphase als Raffinatphase und die Lösungsmittelphase als Extraktphase bezeichnet [34] [35]. Um eine möglichst hohe Extraktionsausbeute zu erreichen, ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ausschlaggebend. Bekannte industriell eingesetzte Lösungsmittel sind Stoffe aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone. Diese organischen Lösungsmittel können jedoch nur geringe Mengen an Säuren extrahieren. Organische Säuren sind meist sehr polar und sind in den genannten Lösungsmitteln nur schwer löslich [35]-[37]. Abbildung 4 stellt das Schema der Flüssig-Flüssig-Extraktion dar.

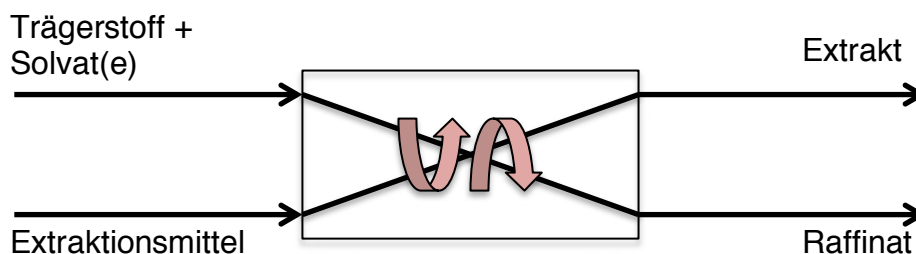


Abbildung 4: Schema der Flüssig-Flüssig-Extraktion

6.1.1 Reaktivextraktion von Carbonsäuren

Die Extraktion von polaren organischen Verbindungen (z.B. Carbonsäuren) bereitet erhebliche Probleme. Diese Substanzen können oft erst durch Zugabe einer reaktiven Komponente vom Trägerstoff extrahiert werden. Die organische Phase besteht somit aus einem reaktiven Extraktionsmittel, welches den Stofftransport beschleunigen oder erst ermöglichen soll, und einem Verdünnungsmittel. Die reaktive Komponente bildet mit der zu extrahierenden Wertsubstanz einen nur in der organischen Phase löslichen Komplex. Damit kann eine Erhöhung der Kapazität der organischen Phase und eine Steigerung der Selektivität erreicht werden [37]-[41].

Bei der Reaktivextraktion von Carbonsäuren gibt es verschiedene Kategorien [37]-[41]:

- Säureextraktion durch Solvation mit kohlenstoffgebundenem Sauerstoff im Extraktionsmittel (Alkohole, Ketone und Ether)
- Säureextraktion durch Solvation mit phosphorgebundenem Sauerstoff im Extraktionsmittel
- Säureextraktion durch Protonen-Transfer oder Ionenpaar-Bildung mit aliphatischen Aminen hoher Molmasse

Bei den ersten beiden Kategorien basiert die Extraktion auf Solvation und bei der dritten auf der Lewis-Säure/Lewis-Base Wechselwirkung. Die Extraktionswirkung nimmt zu, desto basischer das Extraktionsmittel ist.

Aliphatische Amine reagieren durch Solvation mit organischen Säuren zu Ammoniumsalzen und somit zu Ionenpaaren. Die Säuren gehen dabei mit dem Extraktionsmittel eine Donor-Bindung ein [37]-[41].

Die Extraktionskraft hängt stark mit den Wechselwirkungen mit dem Verdünnungsmittel zusammen. Das Verdünnungsmittel hat Einfluss auf Viskosität, Dichtedifferenz, Grenzflächenspannung, Entrainment-Verhalten sowie Emulsionsneigung. Mit zunehmender Beladung der reaktiven Komponente kommt es zur Verbindung der Ionenpaare und folglich zu einer Phasenentmischung [37]-[41].

Die in dieser Arbeit verwendeten reaktiven Extraktionsmittel sind TOA und Cyanex[®] 923, welche beide für die Extraktion von Säuren geeignet sind. TOA beinhaltet Tri-n-octylamin als reaktive Komponente. Die Reinheit von TOA beträgt 95%. Abbildung 5 zeigt die Strukturformel von Tri-n-octylamin.

Cyanex[®] 923 besteht aus einer Mischung von vier Trialkylphosphinoxiden (R_3PO , $R_2R'PO$, RR'_2PO und R'_3PO). R bezeichnet eine Octylgruppe ($CH_3(CH_2)_7$) und R' eine Hexylgruppe ($CH_3(CH_2)_5$) [43]. In Abbildung 6 ist die Strukturformel von Trioctylphosphinoxid (TOPO) dargestellt. TOPO ist eine der vier Hauptkomponenten von Cyanex[®] 923 [44]. Die Reinheit von Cyanex[®] 923 beträgt 93%.

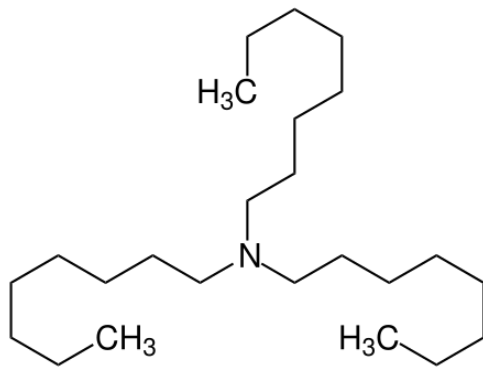


Abbildung 5: Strukturformel von Tri-n-octylamin

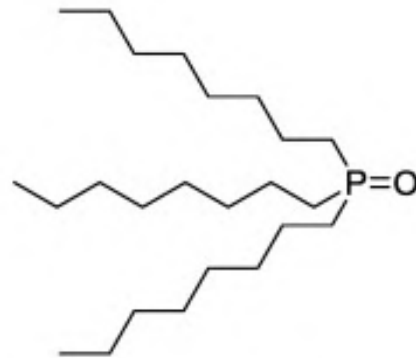


Abbildung 6: Strukturformel von TOPO [44]

7 Extraktion von Essigsäure aus Pyrolyseöl

Das unbehandelte Pyrolyseöl beinhaltet eine Vielzahl an organischen Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure und Glycolsäure [13]. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Essigsäure mit bis zu 12% [45]. Die Menge an Säure im Pyrolyseöl hängt von den eingesetzten Rohstoffen sowie den Prozessbedingungen der Pyrolyse ab [1].

Essigsäure ist mit einer Gesamtproduktion von rund 7 Millionen Tonnen pro Jahr eine wichtige industrielle Grundchemikalie [46]. Ein großer Anwendungsbereich von Essigsäure ist die Herstellung von Vinylacetat, gefolgt von Terephthalsäure, wobei Essigsäure als Ausgangsmaterial dient. Terephthalsäure wird für die Herstellung von Polyethylenterephthalat verwendet, das beispielsweise in PET Flaschen enthalten ist [47]. Zurzeit wird ein Großteil der Essigsäure (65%) durch Methanolcarbonylierung unter Verwendung von nicht-erneuerbaren Ausgangsmaterialien hergestellt. Die Gewinnung von Essigsäure aus Pyrolyseöl könnte daher die Verwendung von nicht-erneuerbaren Rohstoffen einschränken.

Ein weiterer Grund, der für die Entfernung von Essigsäure aus Pyrolyseöl spricht, ist die Tatsache, dass Säuren Korrosion an Metallen hervorrufen können. Dies führt zur Verminderung der Lagerungsstabilität von Pyrolyseöl [48] [49] und zur Zerstörung von metallischen Bauteilen in der Weiterverarbeitung. Die Korrosivität von Pyrolyseöl mit hohem Wassergehalt nimmt mit steigender Temperatur zu [50].

Es wird vermutet, dass organische Säuren einen direkten negativen Einfluss auf Hydrotreating Prozesse haben. Der Aggregatzustand von Essigsäure bei Betriebsbedingungen von 80 bar und 300°C ist flüssig. Die flüssige Essigsäure könnte also eine Auswaschung des Katalysators verursachen, was sich durch eine Verschlechterung der Produktqualität mit zunehmender Betriebsdauer bemerkbar macht. Eine weitere Vermutung besteht darin, dass Essigsäure den Katalysator im Sinne von Korrosion angreift und dadurch die Aktivität vermindert.

7.1 Stand der Technik der Reaktivextraktion von Essigsäure aus Pyrolyseölen

Rasrendra et al. [1] testet die Wirkung von Tri-n-octylamin (TOA) bei der Isolierung von Essigsäure aus der wässrigen Phase von phasentrenntem Pyrolyseöl aus der Flash Pyrolyse. Zur Optimierung der Essigsäureausbeute werden verschiedene Verdünnungsmittel in einem 2-stufigen Batch-Aufbau getestet. Die höchste Extraktionseffizienz wird mit Tri-n-Octylamin (40%) in 2-Ethylhexanol erreicht und beträgt 97% nach der zweiten Extraktionsstufe. Neben Essigsäure werden auch andere organische Säuren wie Ameisensäure und Glykolsäure coextrahiert (100% und 90% Extraktionseffizienz), ebenso wie relativ unpolare Verbindungen wie substituierte Phenole und Ketone. Rasrendra zeigt, dass unpolare aliphatische Lösungsmittel wie n-Octan und Toluol sehr geringe Extraktionseffizienzen ergeben. Außerdem wird bei diesen Lösungsmitteln eine Bildung von drei verschiedenen flüssigen Phasen beobachtet, wodurch die Phasentrennung und Aufarbeitung erheblich erschwert wird und die Lösungsmittel unbrauchbar macht. Höhere Extraktionseffizienzen werden mit den polarereren Verdünnungsmitteln aufgrund der höheren Löslichkeitskraft erreicht.

Des Weiteren wird eine Extraktion in einem zweistufigen Kreuzstrom mit Zentrifugen durchgeführt. In der ersten Stufe wird das Pyrolyseöl mit TOA in 2-Ethylhexanol (40%) bei einem jeweiligen Durchfluss von 10 ml/min vermischt. Die Raffinatphase der ersten Stufe wird in der zweiten Stufe mit frischem Extraktionsmittel gleicher Zusammensetzung in Kontakt gebracht. Die Gesamtextraktionseffizienzen von Essig-, Ameisen- und Glykolsäure im stationären Betrieb betragen 71%, 88% bzw. 72%. Abbildung 7 zeigt das Schema der Extraktion im Kreuzstrom.

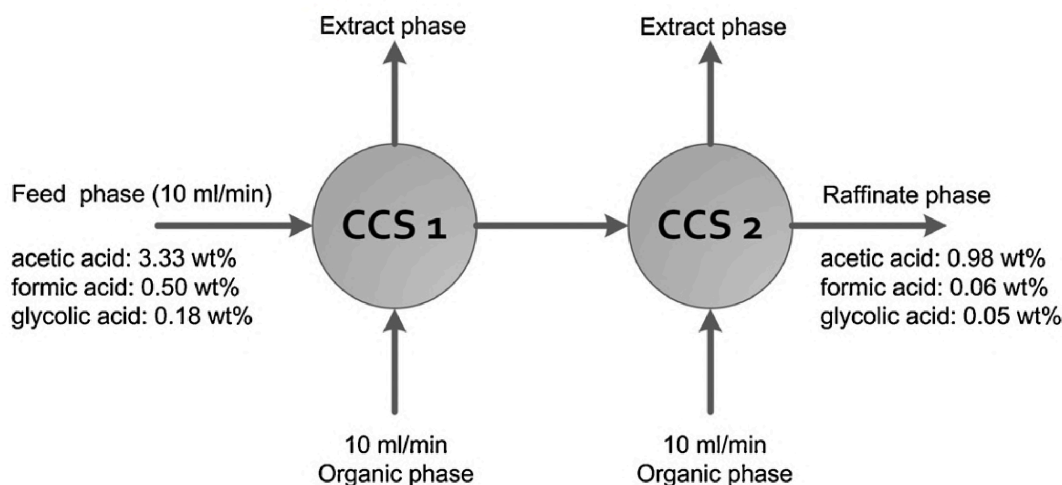


Abbildung 7: Schema der zweistufigen Extraktion im Kreuzstrom [1]

Vitasari et al. [51] verwendet ebenfalls TOA (60%) in 2-Ethyl-1-Hexanol als Extraktionsmittel und beschreibt ein einstufiges Extraktionsverfahren. Als Ausgangsmaterialien werden auf Kiefern basierende Pyrolyseöle verwendet. Zur Vorbehandlung wird das Pyrolyseöl mit Wasser gemischt, was zu einer Phasentrennung in eine wässrige und eine organische Phase führt. Polare Verbindungen werden dabei hauptsächlich in der wässrigen Phase isoliert, unpolare Verbindungen verbleiben größtenteils in der organischen Phase. Vitasari erreicht dabei Gesamtausbeuten an Essigsäure und Glycolaldehyd von 89,4% bzw. 99,8%.

Mahfud et al. [52] untersucht die Extraktion von Essigsäure aus Pyrolyseöl, welches mit THF verdünnt ist (26% Pyrolyseöl), unter Verwendung von TOA in Octan als Extraktionsmittel. Dabei werden Parameter, die die Extraktionseffizienz beeinflussen, wie Konzentration der tertiären Amine und Co-Verdünnungsmittel, optimiert.

Mehr als 90% der Essigsäure können in einem einzigen Gleichgewichtsschritt extrahiert werden. Da das Amin jedoch eine beträchtliche Affinität für die PYO-Phase hat, werden etwa 10% der Masse des anfänglichen TOA Einsatzes in das Raffinat extrahiert. Eine höhere Essigsäureausbeute wird mit der wässrigen Phase eines thermisch vorbehandelten Pyrolyseöl mit 6% Essigsäure erreicht. In einem einzigen Extraktionsschritt werden Essigsäureextraktionseffizienzen von bis zu 75% ohne signifikanten Amintransfer in die wässrige Phase erreicht.

Agrund der hohen TOA-Verluste während der Extraktion untersucht Meindersma et al. [53] die Extraktion von Essigsäure und Glycolaldehyd mit Natriumsulfit. Es zeigt sich jedoch, dass aufgrund der hohen Stabilität des Glycolaldehyd-Bisulfit-Adduktes die Lösungsmittel-Regeneration erheblich erschwert wird.

Salleh et al. [54] führen eine Phenol- und Essigsäureextraktion mit einer Ammoniumsulfatlösung durch. Hierfür wird synthetisch hergestelltes Pyrolyseöl verwendet, welches vergleichbar mit Pyrolyseöl aus Biomasse ist. Mit einer Ammoniumsulfatkonzentration von 20% können Essigsäureausbeuten von ca. 20% erreicht werden.

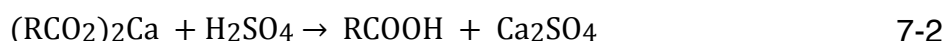
Wang et al. [55] extrahiert Säureverbindungen mit einer wässrigen Alkoholaminlösung. Dabei werden die Säureverbindungen in Ethylacetat und Aceton angereichert. Nach einer Säuerung mit HCL und anschließender Reinigung wird eine Analyse mit FTIR-Spektrometer, $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Elementaranalyse bzw. Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) durchgeführt, um genauere Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Struktur saurer Verbindungen in Pyrolyseölen zu erhalten. Die säurereichen Komponenten bestanden Methyl und einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. 51,24% der Methylesterprodukte wurden durch die GC-MS-Analyse identifiziert. Die Zusammensetzung betrug 36,22% Carbonsäuremethylester, 13,41% kettenförmige Kohlenwasserstoffe, <1% Cycloalkane und <1% Alkohole.

7.2 Alternative Verfahren zur Säurerentfernung

Neben der Reaktivextraktion gibt es alternative Methoden um die Säure aus dem Pyrolyseöl zu entfernen: Fällung, Destillation, Adsorption, Membranverfahren und Neutralisation.

7.2.1 Fällung

Sukhbaatar et al. [56] zeigt, dass die Rückgewinnung von organischen Säuren aus dem Pyrolyseöl durch Fällung erfolgen kann. Die organische Säure (RCOOH) wird durch Zugabe von Kalziumoxid als Fällungsmittel neutralisiert und es bildet sich das Kalziumsalz der Säure ($(\text{RCO}_2)_2\text{Ca}$). Gleichung 7-1 stellt die Reaktion dar. Das Kalziumsalz fällt aus und kann filtriert werden. Mit Schwefelsäure wird das Kalziumsalz regeneriert (Gleichung 7-2). Es entsteht Kalziumsulfat, welches ebenfalls getrennt werden muss und dadurch zusätzliche Kosten verursacht.



Sukhbaatar et al. [56] verwendet Kalziumoxid und ein quaternäres Ammonium Anionenaustausch Harz, um Salze der organischen Säuren zu bilden.

Durch die Entfernung von organischen Säuren aus Pyrolyseöl mit Kalziumoxid kann ein pH-Wert von 8 erreicht werden. Der Säuregehalt kann dabei von 10,92% im Ausgangszustand des Pyrolyseöl auf 1,9% reduziert werden.

Bei erreichtem pH-Wert von 9 und 10 fallen große Mengen an organischen sauren Kalziumsalzen aus. Das weist darauf hin, dass auch Lignin-Komponenten aus dem Pyrolyseöl mit ausgefällt werden.

Die Behandlung von Pyrolyseöl mit Anionenaustauscherharzen zur Entfernung organischer Säuren wurde bis zu einem pH-Wert von 6,98 ausgeführt. Der Säuregehalt des Pyrolyseöl kann bis auf 0,2% gesenkt werden. Ein Nachteil dieser Methode liegt in der Adsorption von Pyrolyseölkomponenten an Harzteilchen.

7.2.2 Destillation

Eine Isolierung von Essigsäure aus Pyrolyseöl durch herkömmliche Destillation erweist sich aufgrund der thermischen und chemischen Instabilität von Pyrolyseöl und kleinen Siedepunktunterschieden als schwierig. Das Öl zersetzt sich bei Erwärmung auf Temperaturen über 80°C zu Koks und einigen leichten Gasen [57]. Die herkömmliche Destillation umfasst Dampfdestillation, Flash-Destillation, Vakuumdestillation und atmosphärische Destillation.

Die Dampfdestillation ermöglicht durch Zugabe von Wasserdampf eine Destillation bei Temperaturen unter dem normalen Siedepunkt. Obwohl diese beiden Destillationstechniken bei einer niedrigeren Temperatur als dem Siedepunkt durchgeführt werden können, sind sie auf Grund der langen Verweilzeit bei hoher Temperatur nicht für die Pyrolyseölabtrennung geeignet [56] [58]. Die atmosphärische Destillation und die Vakuumdestillation benötigen lange Destillationszeiten, erfordern höhere Temperaturen und haben einen niedrigen Rückgewinnungsgrad [61].

Ein vielversprechendes Verfahren für die Auftrennung thermisch instabiler Stoffe stellt die Molekulardestillation dar. Unter Molekulardestillation versteht man eine Oberflächenverdampfung bei sehr niedrigen Drücken. Die Molekulardestillation kann mit einem Kurzwegverdampfer durchgeführt werden. Abbildung 8 zeigt das Schema eines Kurzwegverdampfers. Das Prinzip der Auftrennung beruht auf die Unterschiede der mittleren freien Weglängen der Substanzen [62]. Die mittlere freie Weglänge ist

jene Strecke, die ein Gasteilchen im Mittel zurücklegt bevor es mit einem anderen Teilchen zusammenstößt. Dabei ist der Abstand zwischen der Verdampfungsfläche und der Kondensationsfläche kleiner oder gleich der mittleren freien Weglänge der Moleküle. D.h. die Moleküle, die aus der Verdampfungsfläche austreten, erreichen die Kondensationsfläche, bevor sie untereinander kollidieren [63]. Wang [63] gelingt es, mit dieser Technik einen Großteil der Essigsäure vom Pyrolyseöl zu trennen.

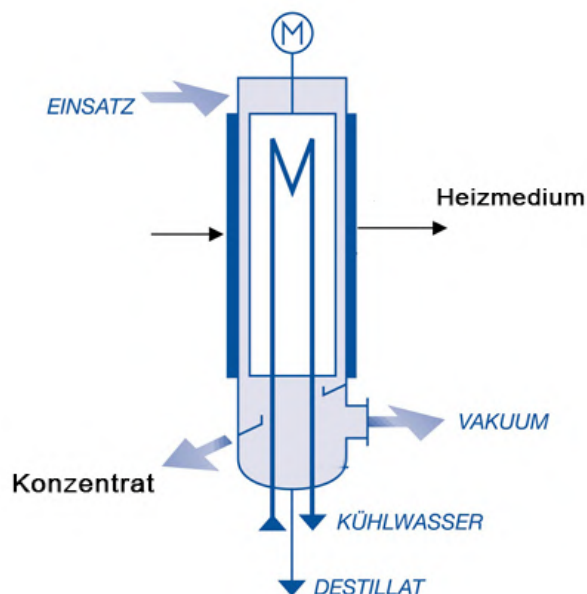


Abbildung 8: Schema eines Kurzwegverdampfers [83]

7.2.3 Membranverfahren

Eine Rückgewinnung organischer Säuren kann auch durch verschiedene Membranmethoden erfolgen. Teella et al. [64] testet die Trennwirkung von Nanofiltration und Umkehrosmose mit handelsüblichen Polymermembranen. Bei Zufuhrdrücken nahe 40 bar werden Retentionsfaktoren oberhalb von 90% für Glucose und unterhalb von 0% für Essigsäure beobachtet. Alle Membranen wurden jedoch irreversibel geschädigt.

7.2.4 Neutralisation

Ein Anheben des pH-Wertes kann durch Neutralisation der Säure erfolgen. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass eine Essigsäuregewinnung schwer möglich ist. Da durch das Salz der Säure im dickflüssigen Pyrolyseöl eine Weiterverarbeitung sehr umständlich wird, ist diese Methode für die HDO ungeeignet.

7.2.5 Adsorption

Eine weitere Möglichkeit der Säureentfernung aus Flüssigkeiten stellt die Adsorption dar. Der Vorteil dieser Trennmethode liegt darin, dass eine Kontaminierung der wässrigen Phase mit einem Lösungsmittel bzw. Extraktionsmittel ausgeschlossen wird. Die Säuremoleküle werden stattdessen mit gelförmigen oder porösen Adsorptionsmedien isoliert. Die Desorption der Säuremoleküle erfolgt beispielsweise unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels [65]. Für die Anwendung mit Pyrolyseöl eignet sich Aktivkohle [64].

8 Analytik

Um die Produkte der Extraktion und HDO-Experimente bewerten zu können, werden eine Reihe von Analysen durchgeführt. Die Analysen werden zum einen direkt am ICVT und zum anderen extern von der Firma BDI-BioEnergy International AG durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden die jeweiligen Messprinzipien und die dafür verwendeten Analysengeräte erläutert.

8.1 Säurezahl

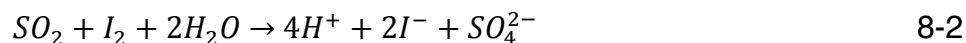
Die Säurezahl gibt den Gehalt an freien Säuren in Fetten und Ölen an [66]. Sie gibt Auskunft darüber, welche Menge an Kalilauge (KOH) in Milligramm (mg) erforderlich ist, um die Säuren in einem Gramm Probe zu neutralisieren. Die Bestimmung erfolgt mit dem Titrierapparat ABU93 Triburette von Radiometer Analytical. Die Säurezahl wird nach Gleichung 8-1 berechnet. Als KOH-Volumen wird das Titrationsvolumen am Wendepunkt der Titrationskurve herangezogen.

$$SZ = \frac{MW_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot c_{OH} \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{m_{Probe}} \quad 8-1$$

MW_{KOH}	Molmasse Kalilauge [g/mol]
V_{KOH}	Verbrauch Kalilauge [l]
c_{KOH}	Konzentration der Kalilauge [mol/l]
m_{Probe}	Probenmasse [g]

8.2 Wassergehalt nach Karl Fischer

Für die Ermittlung des Gehaltes an Wasser in geringen Konzentrationen kommt die Karl-Fischer-Titration zur Anwendung. Die Maßlösung enthält das Oxidationsmittel Iod welches erst unter Anwesenheit von Wasser nach Gleichung 8-2 zu Iodid reduziert werden kann. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn das vorhandene Wasser durch die Reaktion verbraucht ist und neben I^- auch I_2 auftritt [67].



Zur Wasserbestimmung für geringe Konzentrationen kommt das Gerät „TitroLine KF“ von der Firma Schott zur Anwendung.

8.3 Wassergehalt mit GC-TCD

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der wässrigen Produktphasen wird ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD-thermal conductivity detector) eingesetzt. Geräteinformationen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Geräteinformation von Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Gaschromatograph:	Agilent GC 7890 A
Autosampler:	Agilent 7683 Series
Säule:	HP Innowax 30 m x 0,530 mm x 1 μ m
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD)
Lösungsmittel:	THF

8.4 Dichte

Die Bestimmung der Dichte erfolgt mit dem Stabinger Viskosimeter AntonPaar SVM 3000. Bei diesem Gerät kommt das Biegeschwingerprinzip zur Anwendung. Dabei wird ein U-Rohr mit der Probe gefüllt und in Schwingung versetzt. Die Periodendauer τ der Schwingung ist messbar und hängt wie folgt mit der Dichte ρ des im Schwinger befindlichen Mediums zusammen (Gleichung 8-3) [68]:

$$\rho = A \cdot \tau - B \quad 8-3$$

A und B sind Gerätekonstanten des jeweiligen Schwingers.

Der Aufbau des Viskosimeters ist in Abbildung 9 dargestellt [69]:

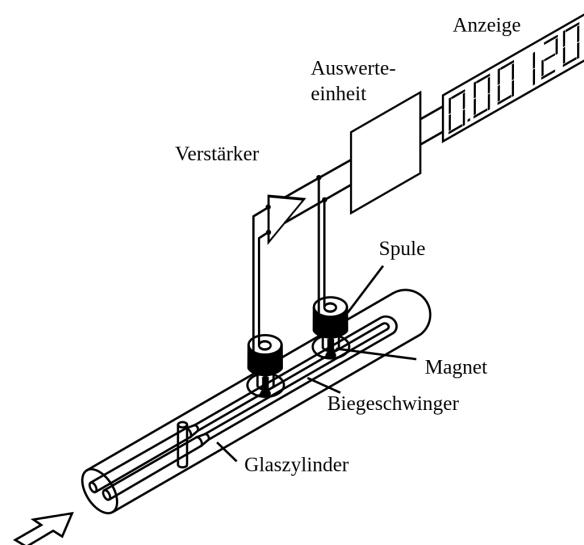


Abbildung 9: Aufbau des Viskosimeters [69]

8.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung der Proben wird ein Gas-Chromatographiegerät (GC) mit einem gekoppelten Massenspektrometer (MS) verwendet. Im Gas-Chromatograph wird die Probe in die einzelnen Komponenten aufgetrennt. Dazu wird die Probe in einen Inertgasstrom (mobile Phase) injiziert welcher durch die GC-Säule (stationäre Phase) strömt. Die Auftrennung beruht auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Komponenten mit der GC-Säule. Anschließend werden die Komponenten mit dem Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Dazu werden die getrennten Komponenten in Bruchstücke aufgeteilt indem sie ionisiert werden. Die Bruchstücke werden entsprechend ihrem Masse-Ladungsverhältnis detektiert. Durch die Massenzahlen des Peaks der gesuchten Verbindung und die charakteristischen Bruchstücke kann auf die Struktur- und Summenformel geschlossen werden [70]. In Tabelle 5 sind die verwendeten Geräte aufgelistet.

Tabelle 5: Geräteinformation GC-MS

Gaschromatograph	Shimadzu	GC 2010
Säule	Agilent	VF-1701MS60m;Ø0.25mm; Wandstärke 0.25µm
Massendetektor	Shimadzu	GCMS QP 2010 Plus
Autoinjektor	Shimadzu	AOC-5000

8.6 Analyse der bei Raumtemperatur gasförmigen Produkte mit einem Micro Gaschromatograph

Der Abgasstrom wird mit dem Micro-GC „Agilent 3000A“ der Firma „Inficon“ analysiert. Dazu wird während des Experiments der Abgasstrom mit einem Gassammelrohr aufgefangen. Das Probengas wird durch zwei Säulen aufgetrennt. Kleine Moleküle werden durch eine unpolare Molsiebsäule getrennt. Die zweite Säule trennt die Komponenten auf Grund unterschiedlicher Polarität. Die Moleküle werden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert [71]. Erst durch eine Kalibration des Gerätes mit Standards können qualitative und quantitative Aussagen über die Konzentration der Moleküle getätigt werden. Die Kalibration wurde für folgende Verbindungen durchgeführt: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, C₂H₂, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀. Längerkettige Kohlenwasserstoffe (ab Pentan) werden vom Micro-GC nicht getrennt und können daher quantitativ nicht bestimmt werden.

8.7 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient zur Bestimmung der Konzentration an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und wird mit dem Gerät „Vario Macro CHN“ der Firma „Elementar“ durchgeführt. Die Proben werden in Zinnkapseln eingewogen und bei hohen Temperaturen von bis zu 930°C katalytisch verbrannt. Die durch die Verbrennung entstehenden Moleküle werden über Säulen aufgetrennt und von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. Die Zusammensetzung wird über die Fläche der Peaks bestimmt [72]. Der nicht detektierbare Anteil wird in der Auswertung dem Sauerstoff zugeordnet.

9 Kennzahlen der Extraktion

Für die Bewertung der durch Analysen ermittelten Daten der Extraktionsexperimente werden bestimmte Kennzahlen eingeführt.

$A_{Transfer}$	Säuretransfer [%]
$M_{Transfer}$	Massentransfer [%]
S	Selektivität [%]

Folgende Größen werden für die Berechnung benötigt:

V_{KOH}	Verbrauch Kalilauge [l]
c_{KOH}	Konzentration der Kalilauge [mol/l]
M_{KOH}	Molmasse Kalilauge [g/mol]
$M_{Essigsäure}$	Molmasse Essigsäure [g/mol]
m_{Feed}	Masse der PYO Phase vor der Extraktion
$m_{Raffinat}$	Masse der Raffinatphase nach der Extraktion
m_{KOH}	Masse an Kalilauge [g]

9.1 Säuretransfer

Der Säuretransfer gibt an, welche Menge an Säure vom PYO in die organische Phase transferiert wurde und wird nach Gleichung 9-1 berechnet. Die Kennzahl beschreibt das Verhältnis von Massenzunahme an Säure im Extrakt zu eingesetzter Masse an Säure im PYO bzw. Raffinat und ist ein Maß für die Fähigkeit des Extraktionsmittels, Säure aufzunehmen. Da es sich um ein Verhältnis handelt, kann für die Berechnung die Masse an KOH (m_{KOH}), die für die Neutralisation der Säure in der jeweiligen Phase erforderlich ist, herangezogen werden (Gleichung 9-2). Hierfür werden nur die PYO Phase bzw. die Raffinat Phase betrachtet.

$$A_{Transfer} = \frac{m_{KOH, Feed} - m_{KOH, Raffinat}}{m_{KOH, Feed}} \quad 9-1$$

$$m_{KOH} = c_{KOH} \cdot V_{KOH} \cdot M_{KOH} \quad 9-2$$

9.2 Massentransfer

Die Kennzahl gibt Auskunft darüber, wie viel Prozent der Masse an eingesetzter PYO Phase vom Extraktionsmittel aufgenommen wurde und dadurch in die Extrakt Phase transferiert wurde (Gleichung 9-3).

$$M_{Transfer} = \frac{m_{Feed} - m_{Raffinat}}{m_{Feed}} \quad 9-3$$

Der Massentransfer ist ein Maß für die Selektivität des Extraktionsmittels für Essigsäure und sollte für andere Stoffe möglichst gering sein. Er setzt sich zusammen aus einem Säureanteil und dem Rest. Der Rest ergibt sich aus den Pyrolyseölkomponenten, welche ebenfalls extrahiert wurden (Gleichung 9-4). Um darzustellen, welchen Anteil die Säure am Massentransfer einnimmt wird zusätzlich der Massentransfer an Essigsäure berechnet (Gleichung 9-5). Für die Berechnung wird angenommen, dass das PYO ausschließlich Essigsäure enthält und dass es sich um eine einprotonige Säurebase-Titration handelt (Gleichung 9-6).

$$M_{Transfer, Rest} = M_{Transfer} - M_{Transfer, Essigsäure} \quad 9-4$$

$$M_{Transfer, Essigsäure} = \frac{m_{Essigsäure, Feed} - m_{Essigsäure, Raffinat}}{m_{Feed}} \quad 9-5$$

$$m_{Essigsäure} = m_{KOH} \cdot \frac{M_{Essigsäure}}{M_{KOH}} \quad 9-6$$

9.3 Selektivität

Die Selektivität gibt an, welcher Anteil an Essigsäure der transferierten Masse an PYO Phase in die Extraktphase transferiert wurde. Sie lässt sich laut Gleichung 9-7 als Quotient der Masse an Essigsäure und Gesamtmasse beschreiben:

$$S = \frac{M_{Transfer, Essigsäure}}{M_{Transfer}} \quad 9-7$$

10 Extraktion experimenteller Teil

Ziel der im Folgenden beschriebenen Experimente ist es die Säurezahl von PYO durch Reaktivextraktion zu reduzieren. Um eine möglichst effektive Trennwirkung zu erzielen, müssen Parameter schrittweise angepasst und optimiert werden. Die Extraktionseffizienz hängt von der Wahl des Extraktionsmittels, Konzentration des Extraktionsmittels und der Prozessführung ab. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente. In Experiment 1 wurde die Trennwirkung von Cyanex[®] 923 und Tri-n-octylamin (TOA) verglichen. In den darauffolgenden Experimenten wurde die Extraktion mit Cyanex[®] 923 durchgeführt. In allen Experimenten wurde n-Undecan als Verdünnungsmittel verwendet. Tabelle 7 stellt die für die Extraktion verwendeten Chemikalien, deren Molmasse, Reinheit und Dichte dar.

Tabelle 6: Übersicht über die durchgeführten Experimente

Nr.	Bezeichnung des Experimentes	Extraktionsmittel
1	Wahl des Extraktionsmittels	Cyanex [®] 923; TOA
2	Optimierung der Extraktionsmittelkonzentration	Cyanex [®] 923
3	Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel	Cyanex [®] 923
4	Extraktion im Kreuzstrom	Cyanex [®] 923

Tabelle 7: Wichtige Daten der verwendete Chemikalien

Bezeichnung	MM [g/mol]	Reinheit [%]	Dichte [g/cm]
TOA	353	95	0,81
Cyanex [®] 923	348	93	0,88
n-Undecan	156,31	99	0,74
PYO	-	-	1,09

10.1 Wahl des Extraktionsmittels

Das erste Experiment diente zum Vergleich der Extraktionsmittel TOA und Cyanex[®] 923. Des Weiteren wurde der Einfluss der Extraktionsmittelkonzentration auf die Trennwirkung untersucht.

10.1.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurden Mischungen mit den reaktiven Extraktionsmitteln und dem organischen Verdünnungsmittel n-Undecan hergestellt, welche die organische Phasen darstellen. Der Anteil von TOA in der Mischung betrug 35% und der Anteil von Cyanex[®] 923 betrug 70%.

Im nächsten Schritt wurden die organischen Phasen in den in Tabelle 8 und Tabelle 9 aufgelisteten Volumsverhältnissen mit PYO in fünf Schütteltrichtern vermengt. Alle fünf Schütteltrichter wurden 90 Minuten lang geschüttelt (Abbildung 10).

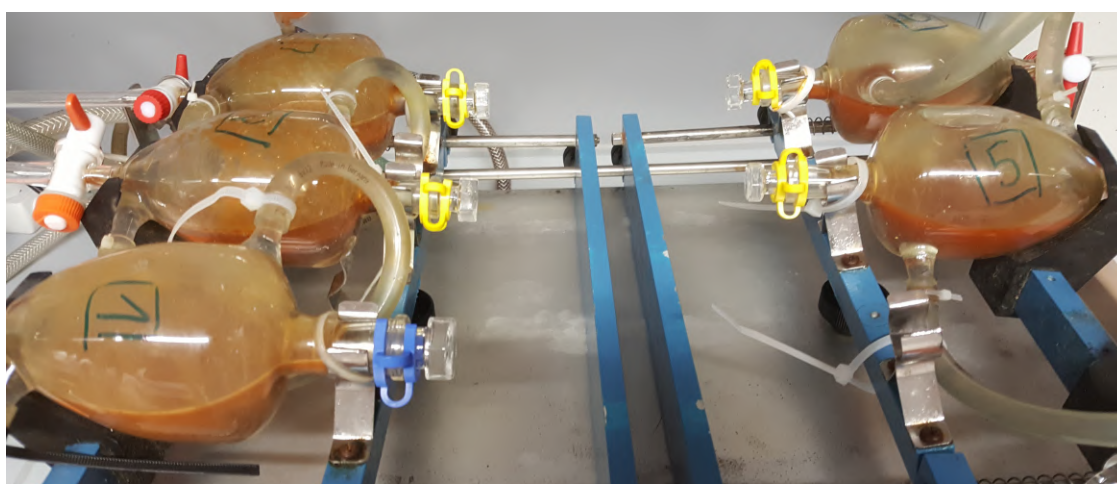


Abbildung 10: Versuchsaufbau des Extraktionsexperiment in Schütteltrichter

Tabelle 8 Volumsverhältnisse und Massenanteile an TOA

Bezeichnung	Volumsverhältnis PYO : org. Phase	TOA in org. Phase [%]
PYO:ORG (TOA)_1:1 vol.	1:1	35
PYO:ORG (TOA)_1:2 vol.	1:2	35
PYO:ORG (TOA)_1:3 vol.	1:3	35

Tabelle 9 Volumsverhältnisse und Massenanteile an Cyanex[®] 923

Bezeichnung	Volumsverhältnis PYO : org. Phase	Cyanex[®] 923 in org. Phase [%]
PYO:ORG (CYA)_1:1 vol.	1:1	70
PYO:ORG (CYA)_1:2 vol.	1:2	70

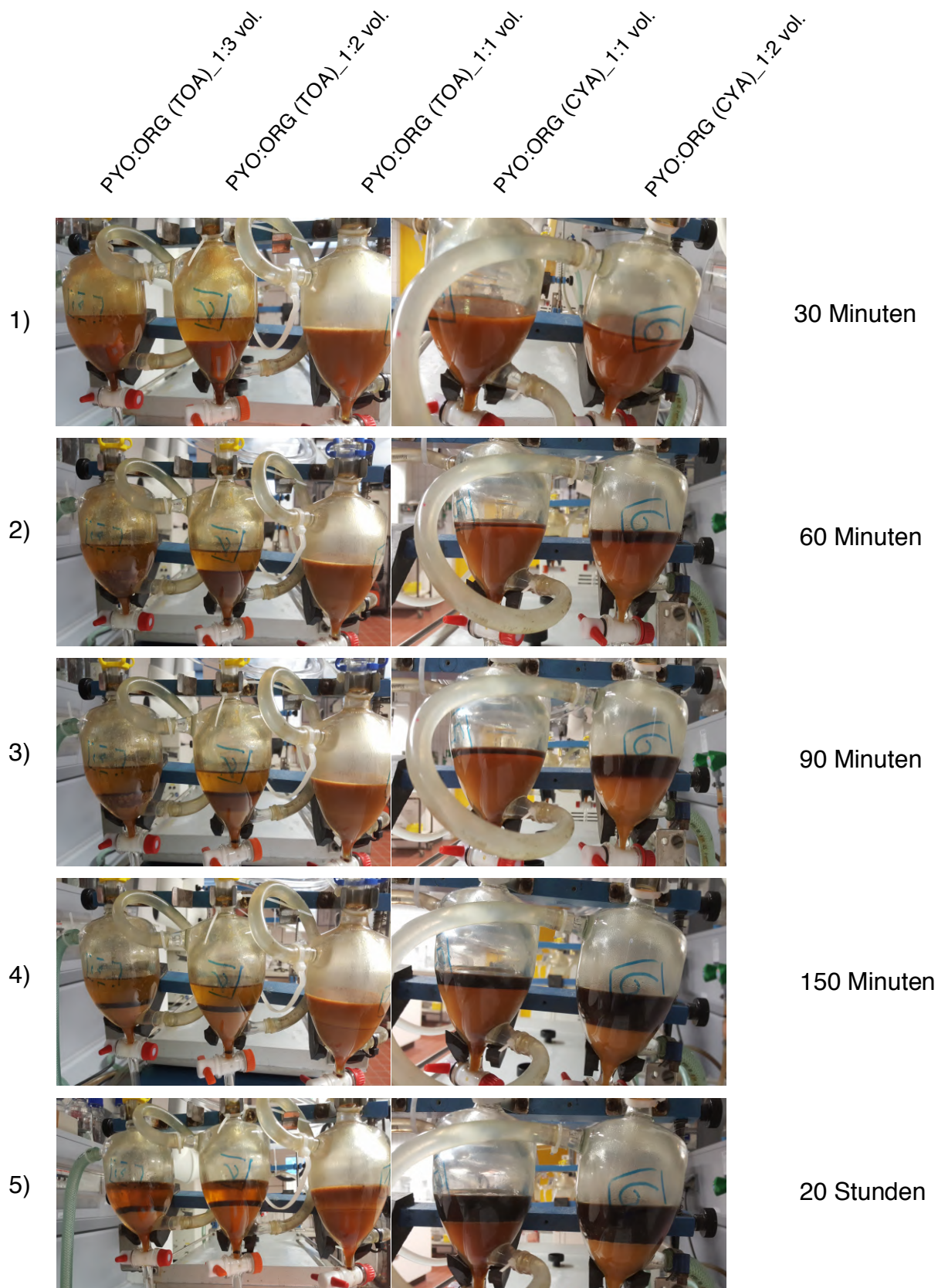


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der Phasenbildung

Anschließend wurden die Schütteltrichter in ihre senkrechte Position aufgerichtet und gesettelt. Nach 30, 60, 90, 150 Minuten und nach 20 Stunden wurden Fotos gemacht, um den Settlevorgang zu dokumentieren. Abbildung 11 zeigt den Fortschritt der Bildung der Phasengrenze nach gewissen Zeitabständen. Bei PYO:ORG(TOA)_1:2 vol.% und PYO:ORG(TOA)_1:3 vol.% bildeten sich drei Phasen. Bei PYO:ORG(TOA)_1:1 vol.% bildete sich eine Emulsion. Eine Auswertung von PYO:ORG(TOA)_1:1 vol.% war daher nicht möglich. Bei der Extraktion mit Cyanex[®] 923 (PYO:ORG(CYA)) bildete sich ein Zweiphasengemisch. Nach 20 Stunden waren die Phasengrenzen deutlich sichtbar und die Phasentrennung konnte durchgeführt werden.

10.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Bewertung des Experiments der Wahl des geeigneten reaktiven Extraktionsmittels wurde die Säureverteilung in den verschiedenen Phasen bestimmt. Die Säureverteilung gibt an, welchen Anteil an eingesetzter Säure die verschiedenen Phasen aufweisen und berechnet sich laut Gleichung 10-1. Da es sich um ein Verhältnis handelt, kann für die Berechnung direkt die für die Titration benötigte Masse an KOH eingesetzt werden. Die Säureverteilung ergibt sich aus dem Verhältnis von Säure in der jeweiligen Phase und Säure im eingesetzten PYO.

$$\text{Säureverteilung} = \frac{m_{\text{Säure, Phase}}}{m_{\text{Säure, Einsatz}}} = \frac{m_{\text{KOH, Phase}}}{m_{\text{KOH, Einsatz}}} \quad 10-1$$

Abbildung 12 zeigt die Säureverteilung bei unterschiedlichen Volumsverhältnissen von PYO zu organischer Phase. Es ist zu sehen, dass bei der Extraktion mit TOA als reaktivem Extraktionsmittel und n-Undecan als Verdünnungsmittel die Summe an Säure deutlich größer ist als 100%. Bei der Phasentrennung des Dreiphasengemisches kam es zu größeren Ungenauigkeiten, wodurch sich die Bilanz nicht schließen lässt.

Die mittlere Phase weist den größten Säureanteil auf. Die Extraktion mit Cyanex[®] 923 als reaktivem Extraktionsmittel und n-Undecan als Verdünnungsmittel ergibt ein Zweiphasengemisch. Die Bilanz lässt sich im Vergleich zur Extraktion mit TOA besser schließen. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Extraktion mit Cyanex[®] 923 mit

einem Volumsverhältnis von PYO zu organischer Phase von 1:2 mit 17,7% den niedrigsten Säureanteil in der unteren Phase, welche dem Raffinat entspricht, aufweist.

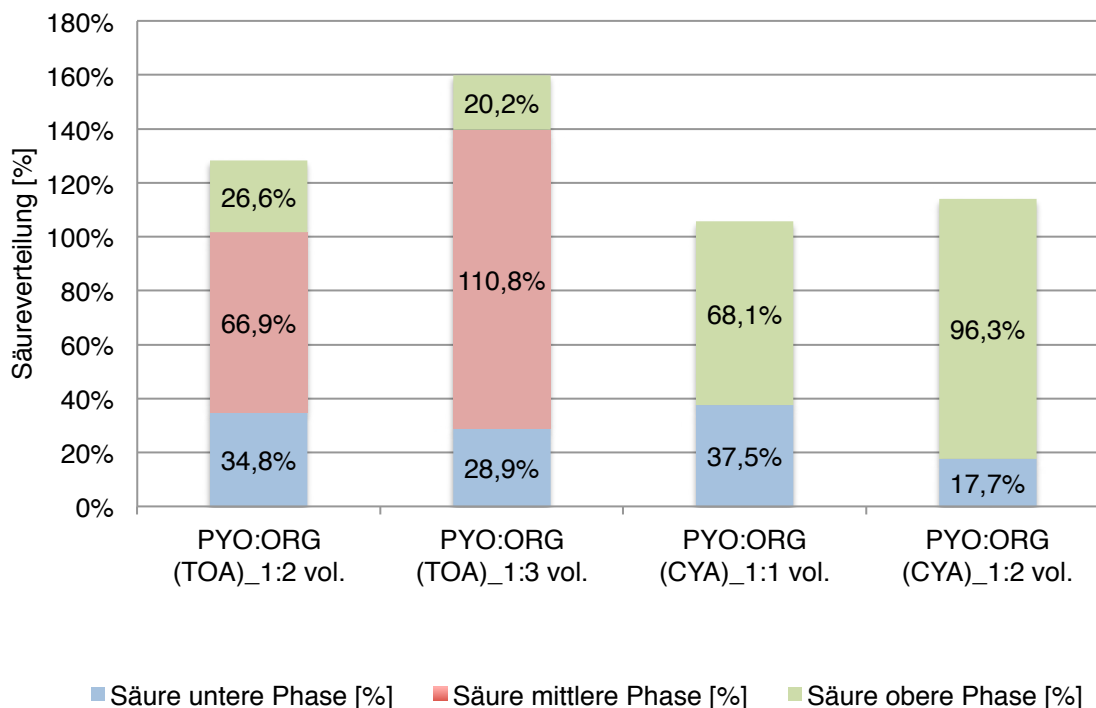


Abbildung 12: Säureverteilung bei unterschiedlichen Volumsverhältnissen von PYO zu organischer Phase

Da die Phasentrennung und die Aufarbeitung von einem Dreiphasengemisch sich als schwierig erweist, ist die Kombination von TOA und n-Undecan für die Extraktion von PYO ungeeignet.

Die Bildung von drei Phasen könnte durch Zugabe von einem Lösungsvermittler in der organischen Phase verhindert werden. Laut Literatur tritt das Phänomen einer Dreiphasenbildung besonders bei Benutzung von aliphatischen Lösungsmitteln und bei der Extraktion polarer Verbindungen auf. Dabei entsteht aus der organischen Phase eine hochpolar, wertstoffhaltige Phase und eine lösungsmittelreiche Phase mit geringer Wertstoffkonzentration. Als Lösungsvermittler können langkettige Alkohole, Ketone oder Ester eingesetzt werden [71]-[73]. Alternativ können auch andere Verdünnungsmittel verwendet werden. Da die Ergebnisse mit Cyanex® 923 vielversprechend sind, wurden die weiteren Experimente jedoch mit Cyanex® 923 fortgeführt.

10.2 Variation der Lösungsmittelkonzentration

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente haben das Ziel, die Extraktionsmittelmenge für den Extraktionsprozess mit PYO zu optimieren.

10.2.1 Versuchsdurchführung

Im ersten Schritt wurde das PYO in bestimmten Molverhältnissen mit Cyanex[®] 923 in Mischung gebracht. Die Molverhältnisse beziehen sich auf die Molmenge der in der PYO Phase enthaltenen Säure und auf die Molmenge an Cyanex[®] 923 in der organischen Phase und sind in Tabelle 10 dargestellt. Anschließend wurde n-Undecan hinzugefügt, um das gewünschte Volumsverhältnis zu erreichen. Das Volumsverhältnis von PYO zu organischer Phase wurde mit 1:1 und einmal mit 1:2 angesetzt. Das Volumsverhältnis von 1:2 wurde gewählt um das Extraktionsmittel auch bei höherer Verdünnung zu testen. Die Verhältnisse entsprechen zum einen 30ml PYO und 30ml organischer Phase und zum anderen 40ml PYO und 20ml organischer Phase. Mit den Auswaagen an PYO, Cyanex[®] 923 und n-Undecan wurden die Anteile an Cyanex[®] 923 in der Mischung in Massenprozent berechnet (Tabelle 10).

Tabelle 10 Molverhältnisse und entsprechende Cyanex[®] 923 Konzentrationen in der organischen Phase

Bezeichnung	Molverhältnis Säure in PYO:Cyanex[®] 923	Cyanex[®] 923 in org. Phase [%]	Volumsver- hältnis
Säure:Cyanex [®] _1:0,05 mol	1:0,05	11,1	1:2
Säure:Cyanex [®] _1:0,1 mol	1:0,1	7,6	1:1
Säure:Cyanex [®] _1:0,5 mol	1:0,5	36,5	1:1
Säure:Cyanex [®] _1:0,75 mol	1:0,75	53,4	1:1
Säure:Cyanex [®] _1:1 mol	1:1	67,9	1:1
Säure:Cyanex [®] _1:1,5 mol	1:1,5	98,3	1:1

10.2.2 Säuretransfer

Abbildung 13 beschreibt den Anteil an Säure, welcher bei unterschiedlichen Molverhältnissen in die Extrakt Phase transferiert wurde. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigender Extraktionsmittelkonzentration mehr Säure extrahiert wurde. Während ein Molverhältnis von 1:0,05 nur einen geringen Säuretransfer von 4,7% erzielt, liefert ein Molverhältnis von 1:1,5 mit 79,7% den höchsten Anteil an Säure, welcher in die

Extrakt Phase transferiert wurde. Bei einem Molverhältnis von 1:1,5 wurde also beinahe die gesamte Säure aus dem PYO entfernt. Die Ursache liegt darin, dass bei einer größeren bereitgestellten Menge an Cyanex[®] 923, die Aufnahmekapazität der organischen Phase zunimmt.

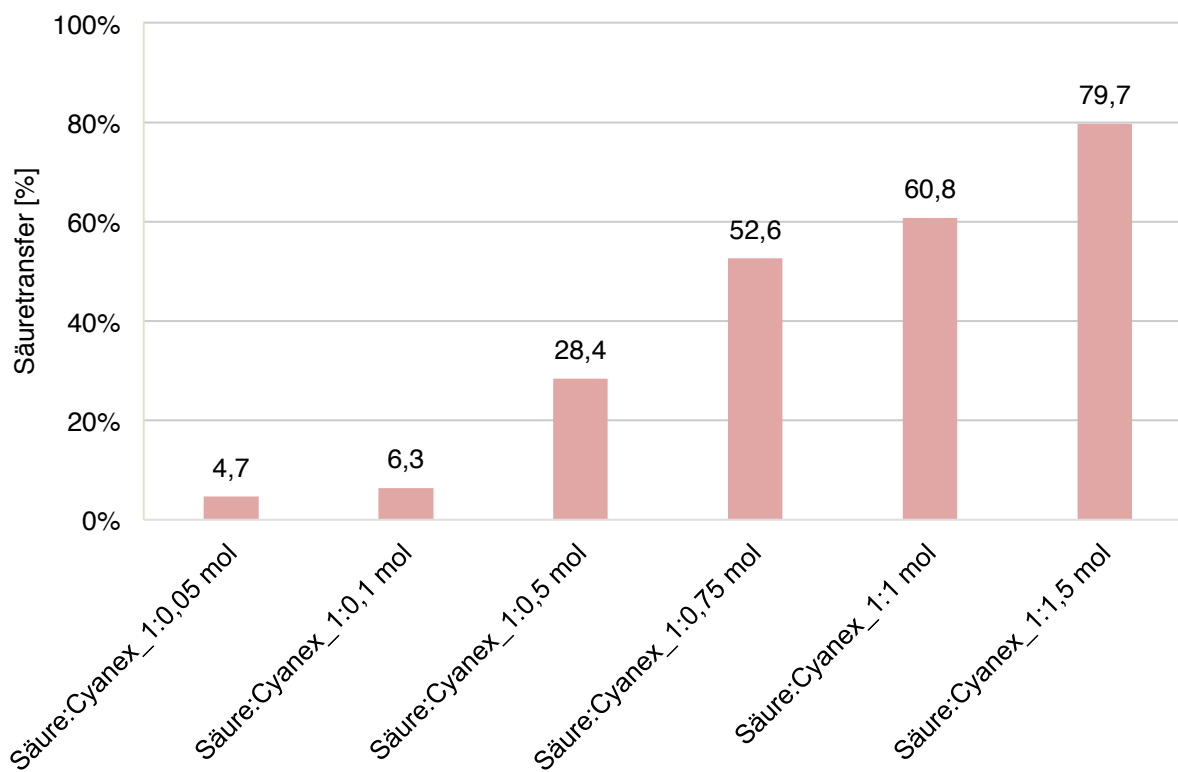


Abbildung 13: Säuretransfer bei unterschiedlichen Molverhältnissen

10.2.3 Massentransfer und Selektivität

Abbildung 14 stellt den Massentransfer von der PYO Phase in die Extrakt Phase bei verschiedenen Molverhältnissen dar. Der geringste Massentransfer kann mit einem Molverhältnis von 1:0,1 erreicht werden und beträgt 1,2%. Ein Molverhältnis von 1:1,5 ergibt mit 23,1% einen sehr großen Massentransfer. Der Anteil an Essigsäure ist dabei mit 6,9% verhältnismäßig klein.

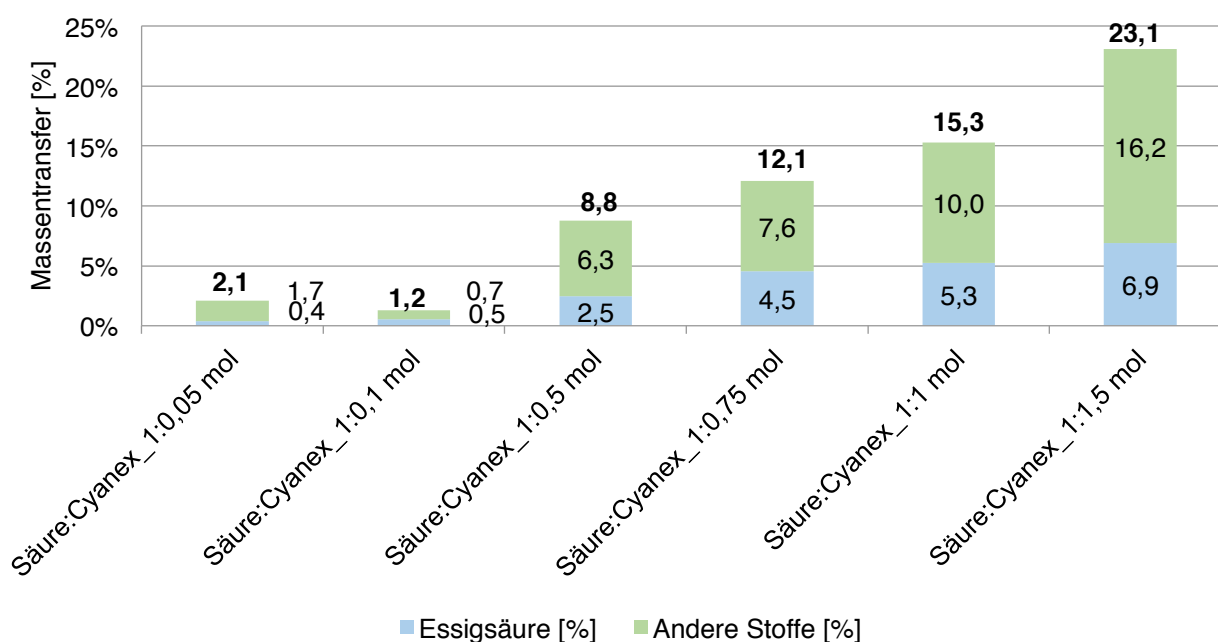


Abbildung 14: Massentransfer bei unterschiedlichen Molverhältnissen

Tabelle 11 stellt die Selektivität des Extraktionsmittels für Essigsäure dar. Daraus ist ersichtlich, dass mit einem Molverhältnis von 1:0,1 die höchste Selektivität erreicht werden kann. Eine ebenfalls hohe Selektivität kann mit einem Molverhältnis von 1:0,75 erzielt werden.

Tabelle 11: Selektivität bei unterschiedlichen Molverhältnissen

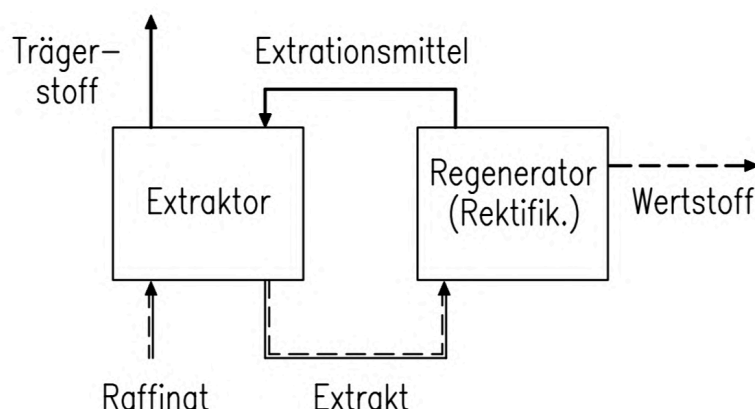
Bezeichnung	Selektivität [%]
Säure:Cyanex _® 1:0,05 mol	19,2%
Säure:Cyanex _® 1:0,1 mol	42,2%
Säure:Cyanex _® 1:0,5 mol	28,0%
Säure:Cyanex _® 1:0,75 mol	37,6%
Säure:Cyanex _® 1:1 mol	34,5%
Säure:Cyanex _® 1:1,5 mol	29,9%

10.2.4 Schlussfolgerung

Ziel der Extraktion ist es, einen möglichst großen Teil der Essigsäure aus dem PYO zu isolieren. Dabei sollte jedoch möglichst wenig Masse aus der PYO Phase extrahiert werden. Für eine einstufige Extraktion wäre ein Molverhältnis von 1:0,75 am geeignetsten. Der Massentransfer fällt mit 12,1% relativ gering aus und die Selektivität liegt bei 37,6%. Der Säuretransfer ist mit 52,6% nicht viel niedriger als mit einem Molverhältnis von 1:1. Den verhältnismäßig niedrigsten Massentransfer mit einem Säuretransfer von 28,4% und einer Selektivität von 28% liefert ein Molverhältnis von 1:0,5. Der Massentransfer muss bei der mehrstufigen Extraktion so gering wie möglich gehalten werden, da sonst neben der Essigsäure ein zu großer Teil an PYO Komponenten in die Extrakt Phase verloren gehen würde. Für die nächsten Experimente wurde daher ein Molverhältnis von 1:0,5 gewählt.

10.3 Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel

Das Ziel dieses Experiments ist es, eine mehrstufige Extraktion mit zwischengeschalteter Regeneration des Extraktionsmittels durchzuführen. Als Grundlage für die optimale Extraktionsmittelkonzentration wird das vorherige Experiment herangezogen. Um genügend Menge an PYO für die anschließend geplante HDO bereitzustellen, wurde ein Scale-Up mit einem Faktor von 25,6 durchgeführt. Die Regeneration des Extraktionsmittels erfolgte durch Vakuumdestillation. Ziel der Regeneration ist es, die Essigsäure vom Extrakt zu entfernen, um ein unbeladenes Extraktionsmittel zu erhalten, welches erneut für die Extraktion mit dem Raffinat in der nächsten Stufe eingesetzt werden kann. Abbildung 15 zeigt das Schema einer Extraktionsstufe mit gekoppelter Regeneration.



10.3.1 Versuchsdurchführung

Um möglichst viel Essigsäure zu entfernen, erfolgte die Extraktion in vier Stufen. Zwischen den Extraktionsschritten wurde das Extrakt durch Destillation regeneriert. In Abbildung 16 ist der gesamte Verlauf des Experimentes dargestellt.

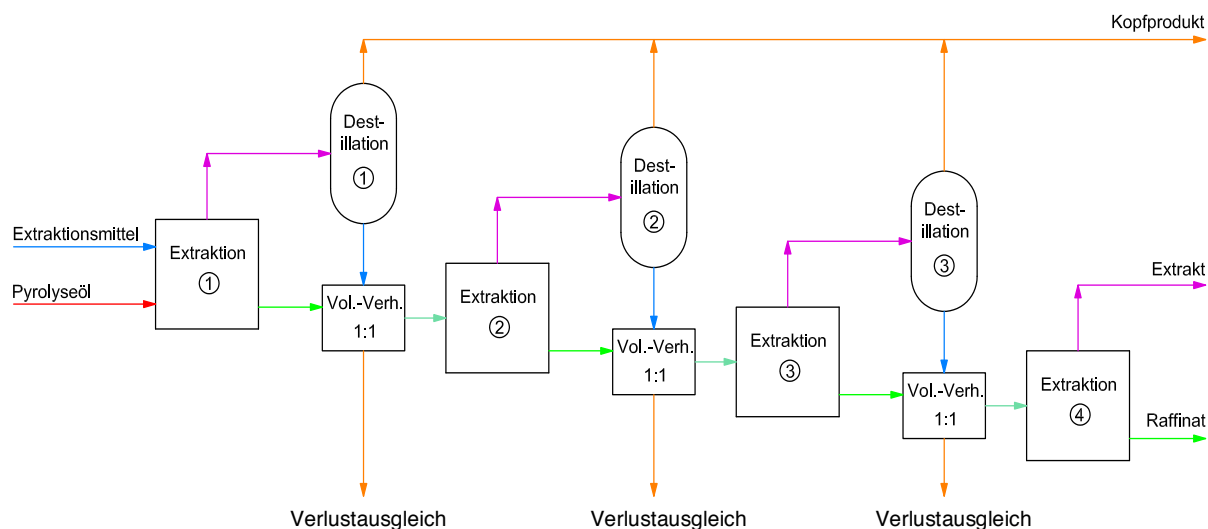


Abbildung 16: Schema der Extraktion mit zwischengeschalteter Regeneration

Extraktion

Die benötigte Menge an PYO für ein HDO Experiment beträgt 410 g. Mit Berücksichtigung einer Sicherheit und der Verluste im Zuge der Extraktions- und Destillationschritte wurde die Ausgangsmenge an PYO mit 800 g gewählt. Um auf ein Molverhältnis von 1:0,5 zu kommen, werden unter Berücksichtigung der Reinheit 201,49 g Cyanex[®] 923 benötigt. Das Volumsverhältnis von PYO zu organischer Phase wurde mit 1:1 angesetzt. Tabelle 12 gibt das Molverhältnis und die berechnete Cyanex[®] 923 Konzentrationen im Gemisch zu Beginn an. Das Stoffgemisch wurde in einen Scheidetrichter gefüllt, welcher 90 Minuten lang geschüttelt wurde (Abbildung 17). Im Anschluss wurde der Scheidetrichter in einem Laborstativ fixiert und für 20 Stunden gesetzt. Die Phasengrenze von Extrakt und Raffinat wurde, wie in Abbildung 17 dargestellt, nur unter Beleuchtung sichtbar. Zuletzt erfolgte die Phasentrennung.

10 Extraktion experimenteller Teil

Tabelle 12: Molverhältnisse und entsprechende Cyanex[®] 923 Konzentrationen zu Beginn von Experiment 3

Bezeichnung	Molverhältnis	Cyanex [®] 923
	Säure in PYO:Cyanex [®] 923	in org. Phase [%]
Extraktion reg. Stufe 1	1:0,48	34,7

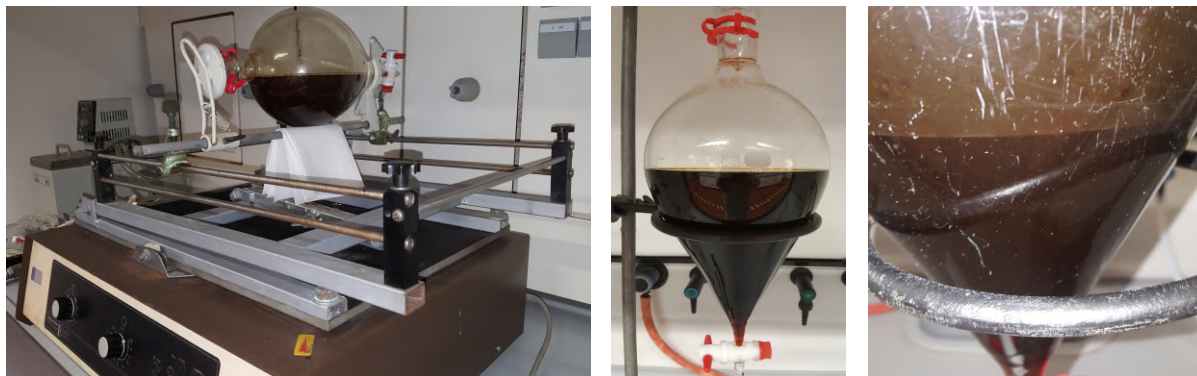


Abbildung 17 links: Laborschüttler; Mitte: Phasentrennung; rechts: Phasengrenze

Destillation

Zum Entfernen der Säure aus dem Extrakt wurde die organische Phase mit einem Rotorvapor (Abbildung 18) destilliert. Die organische Phase wurde dabei in einen Rundkolben gefüllt, welcher in ein Ölbad eingetaucht wurde. Der Kondensator wurde mit einem Kältebad bei einer Temperatur von -3°C gekühlt. Zu Beginn wurden ein Unterdruck von 500 mbar und eine Temperatur von 70°C eingestellt. Der Unterdruck wurde mit einer Vakuumpumpe erzeugt. Unter ständiger Beobachtung wurden Druck und Temperatur bis zum Erreichen des ersten Siedepunktes schrittweise verändert. Erstes Verdampfen war bei einem Druck von 70 mbar und einer Temperatur von 70°C sichtbar. Der Dampf kondensierte und das Kondensat gelangte in den Kopfproduktbehälter, in welchem sich zwei Phasen bildeten (Abbildung 18). Aufgrund geringer Dampfbildung wurde die Temperatur auf 75°C und der Druck in 20 mbar Schritten bis auf 15 mbar reduziert. Die Destillation wurde beendet, nachdem sich im Kopfproduktbehälter das Volumen der unteren Phase, welche die Säure darstellt, nicht mehr vergrößert hatte. Tabelle 13 zeigt die Siedetemperaturen von n-Undecan, Essigsäure und Cyanex[®] 923.

Tabelle 13: Siedetemperaturen der relevanten Verbindungen

Verbindung	Siedepunkt [°C]
n-Undecan	196
Essigsäure	118
Cyanex [®] 923	182

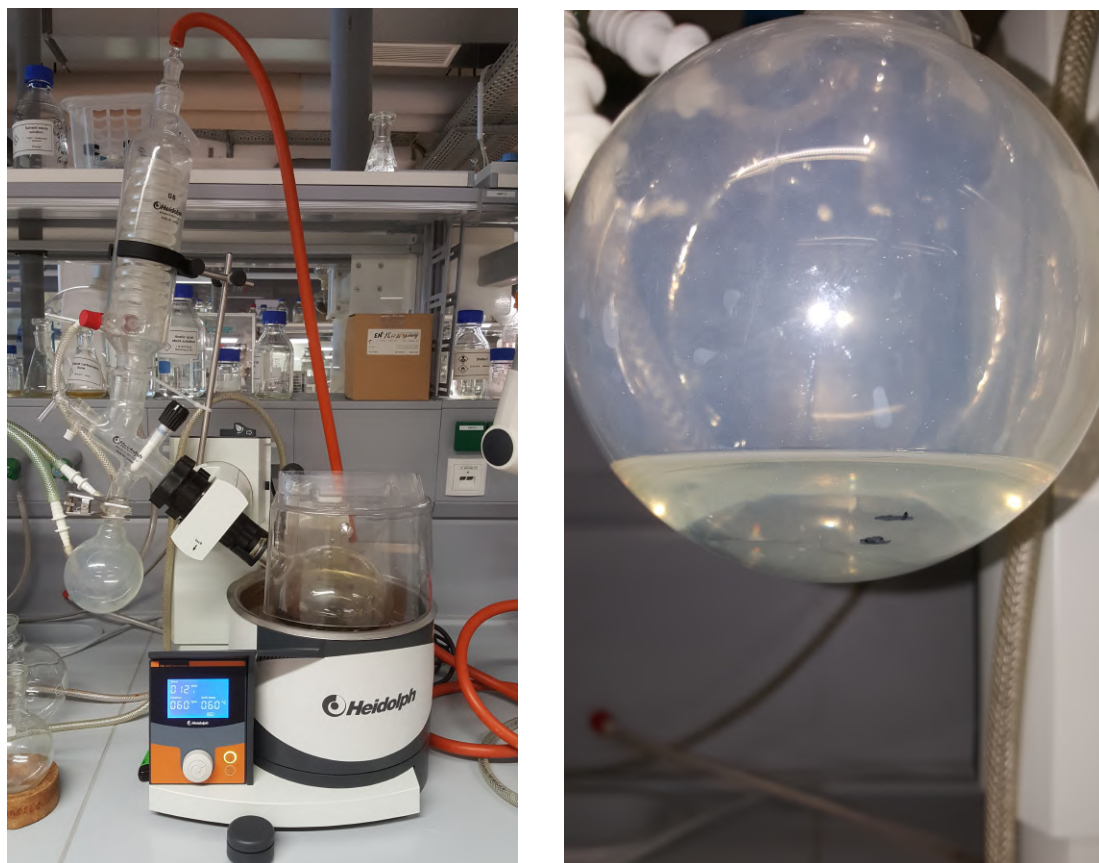


Abbildung 18 links: Destillation der organischen Phase mit Rotorvapor; rechts: Kopfproduktbehälter mit Zweiphasengemisch

Die zwei Phasen im Kopfprodukt aus der Destillation wurden getrennt, gewogen und analysiert. Das Sumpfprodukt der Destillation, das regenerierte Extraktionsmittel, wurde für den nächsten Extraktionsschritt als Extraktionsmittel verwendet. Es wurden entweder von PYO oder vom recycelten Extraktionsmittel entsprechende Mengen entnommen, um ein Volumsverhältnis von 1:1 zu erreichen.

10.4 Extraktion im Kreuzstrom

In diesem Experiment wird das PYO einer Extraktion im Kreuzstrom unterzogen. Das bedeutet, dass nach jedem Extraktionsschritt frisches Cyanex[®] 923 verwendet wurde. Das Ziel war, dadurch eine größere Menge an Säure aus dem PYO zu entfernen als im vorherigen Experiment. Abbildung 19 stellt ein Schema des Experimentes dar.

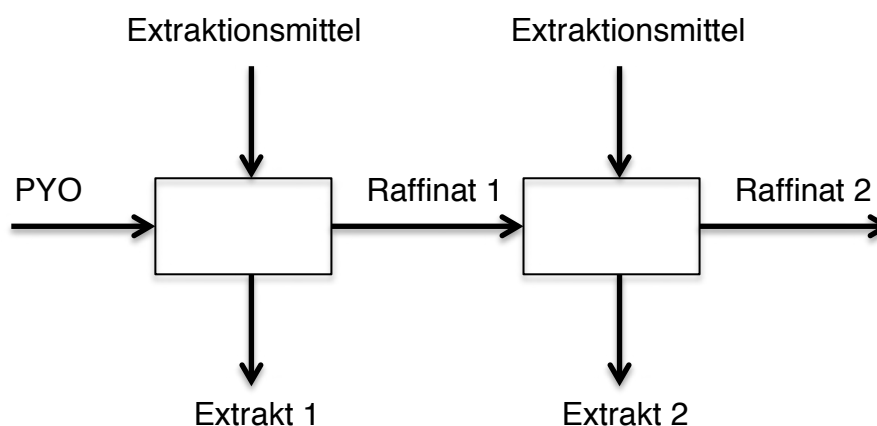


Abbildung 19: Schema der Extraktion im Kreuzstrom

10.4.1 Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmenge für dieses Experiment wurden wie beim vorherigen Experiment 800 g PYO genommen. Das Molverhältnis von Säure zu Cyanex[®] 923 betrug dabei 1:0,5 und das Volumsverhältnis von PYO zur organischen Phase wurde mit 1:1 angesetzt (Tabelle 14). Das Schütteln des Scheidetrichters wurde 30 Minuten lang per Hand ausgeführt. Im Anschluss wurde der Scheidetrichter im Laborstativ fixiert und für 20 Stunden gesettelt. Danach erfolgte die Phasentrennung.

Für den nächsten Extraktionsschritt wurde eine neue Cyanex[®] 923/n-Undecan Mischung hergestellt. Das Molverhältnis von Säure zu Cyanex[®] 923 betrug wieder 1:0,5 und das Volumsverhältnis von PYO zur organischen Phase war 1:1. Es erfolgte wieder ein Schüttelvorgang per Hand von 30 Minuten und nach 20 Stunden die Phasentrennung.

Tabelle 14: Molverhältnisse und Cyanex[®] 923 Konzentrationen in der organischen Phase zu Beginn

Bezeichnung	Molverhältnis Säure in PYO:Cyanex[®] 923	Cyanex[®] 923 in org. Phase [%]
Extraktion Kreuzstrom Stufe 1	1:0,5	34,40
Extraktion Kreuzstrom Stufe 2		14,70

10.5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und Extraktion im Kreuzstrom gegenübergestellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel in 4 Stufen und die Extraktion im Kreuzstrom in 2 Stufen durchgeführt wurde.

10.5.1 Säurezahl

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden alle Phasen vor und nach der Extraktion mit 0,1 molarer KOH Lösung titriert. Abbildung 20 zeigt die Säurezahl vom PYO vor der Extraktion und die Säurezahl der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom.

Da möglichst viel Säure aus dem PYO entfernt werden sollte, war es das Ziel, die Säurezahl auf ein Minimum zu reduzieren. Idealerweise sollte sich die Säurezahl nach jeder Extraktionsstufe stark vermindern. Mit der Extraktion im Kreuzstrom kann eine stufenweise Verminderung der Säurezahl erreicht werden. Die Säurezahl beträgt nach der zweiten Stufe im Kreuzstrom 38,1 mgKOH/g.

Die Säurezahlen Stufe 1 müssten grundsätzlich bei beiden Experimenten gleich groß sein, da frisches Extraktionsmittel in gleichen Mengenverhältnissen eingesetzt wurde.

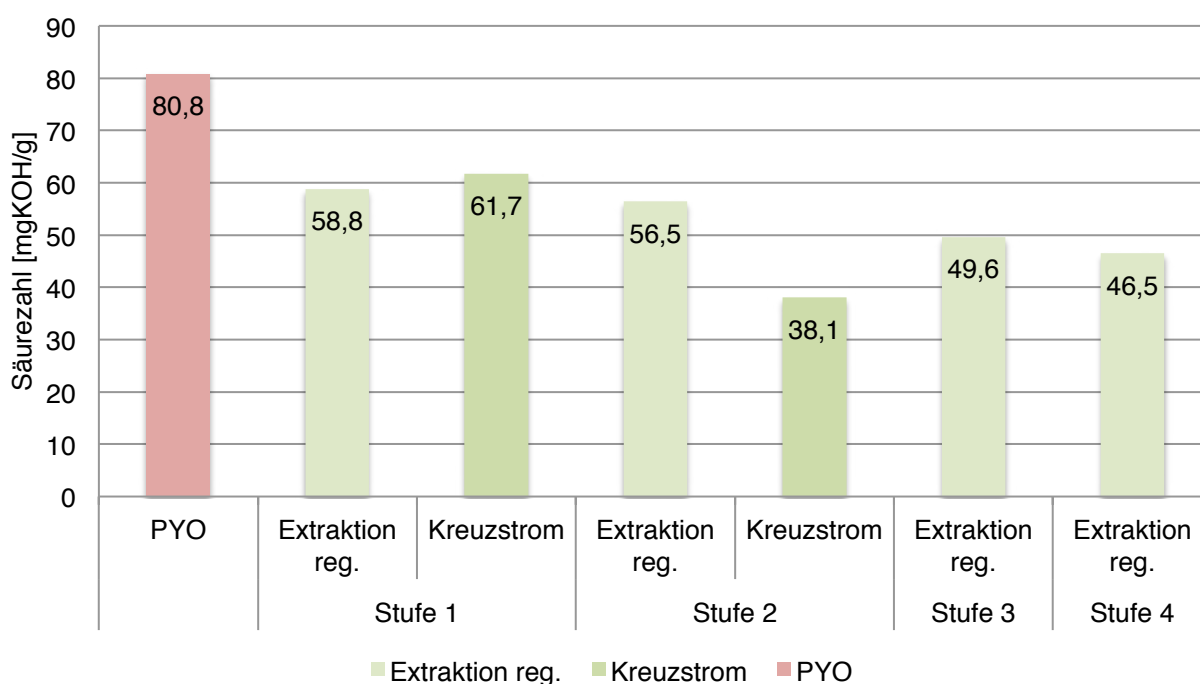


Abbildung 20: Säurezahl von PYO vor der Extraktion und Säurezahl der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und Extraktion im Kreuzstrom

Mit der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel ist nur in der ersten Stufe eine nennenswerte Verminderung der Säurezahl auf 58,8 mgKOH/g erkennbar. In den darauffolgenden Stufen ändert sich die Säurezahl nur geringfügig. Bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel kann die Säurezahl maximal auf 46,5 mgKOH/g reduziert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit frischem Extraktionsmittel, also im Kreuzstrom eine höhere Extraktionseffizienz erreicht werden kann.

Abbildung 21 stellt die Säurezahl der Raffinat Phase der Extraktion im Kreuzstrom vor und nach der Destillation dar. Um das Extraktionsmittel vollständig zu regenerieren, sollte im Idealfall die gesamte Säure vom Extraktionsmittel entfernt werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Destillation der Raffinat Phasen nur mäßigen Erfolg brachte. Die Säurezahl konnte nur geringfügig reduziert werden, was bedeutet, dass ein Großteil der Säure im Extraktionsmittel verblieb. Die stärkste Verminderung konnte bei der Destillation der Stufe 2 beobachtet werden, wobei die Säurezahl von 32,2 mgKOH/g auf 22,5 mgKOH/g reduziert wurde.

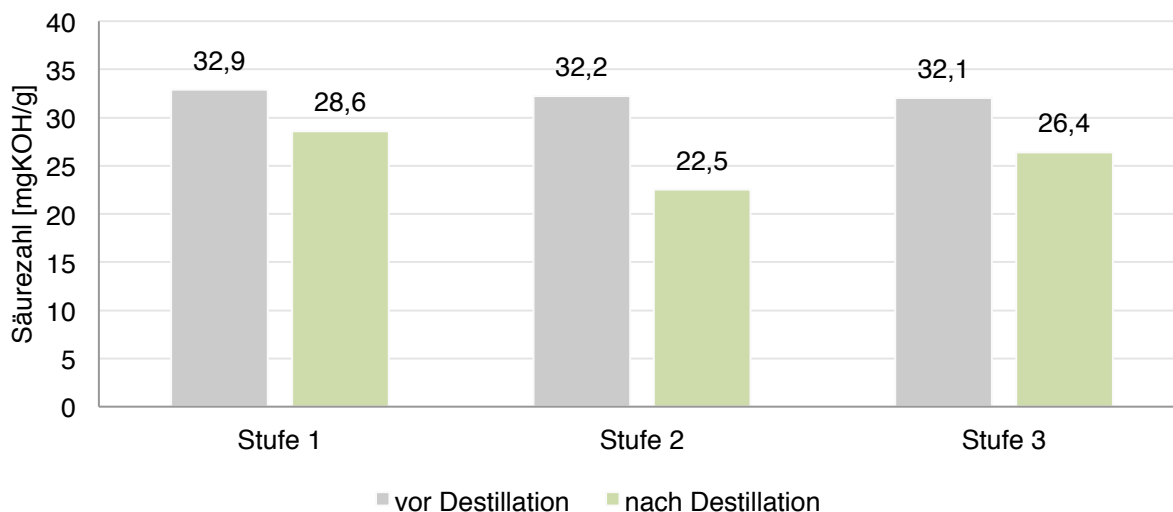


Abbildung 21: Säurezahl der Raffinat Phase der Extraktion im Kreuzstrom vor und nach der Destillation

10.5.2 Säuretransfer

Abbildung 22 stellt den Säuretransfer bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom dar. Die Berechnung bezieht sich jeweils auf die aktuelle Stufe, d.h. als Basis wird die eingesetzte Menge an Säure im Raffinat der vorherigen Stufe herangezogen. Der Säuretransfer der Stufe 1 sollte auf Grund identer Ausgangssituationen bei der Extraktion im Kreuzstrom und bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel gleich hoch sein. Der Unterschied lässt sich auf Messungenauigkeiten und Verluste zurückführen.

Bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel ist eine deutliche Verminderung der Extraktionseffizienz in den darauffolgenden Stufen erkennbar. In der zweiten Stufe gehen lediglich 4% der Säure in die Extraktphase über. Das kann damit erklärt werden, dass die Regeneration des Raffinats der ersten Stufe wenig erfolgreich war. Der Vergleich mit der Säurezahl des destillierten Raffinates in Kapitel 10.5.1 bestätigt diese Annahme. In der dritten Stufe kann wiederum ein höherer Säuretransfer als in Stufe 2 erreicht werden.

Die Begründung liegt darin, dass die Regeneration des Raffinates der zweiten Stufe erfolgreicher war als in der ersten Stufe. Verglichen mit den Säurezahlen in Abbildung 21 in Kapitel 10.5.1 kann eindeutig auf diese Annahme geschlossen werden. Der Säuretransfer in der dritten Stufe beschränkt sich dennoch auf 14,7%.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass der Säuretransfer der Extraktion im Kreuzstrom in der zweiten Stufe zunimmt und einen Maximalwert von 42,7% erreicht. Das lässt sich dadurch erklären, dass Stoffe, die neben der Essigsäure vom Extraktionsmittel aufgenommen werden und die Löslichkeit von Säure verringern bereits in der ersten Stufe vom PYO entfernt wurden.

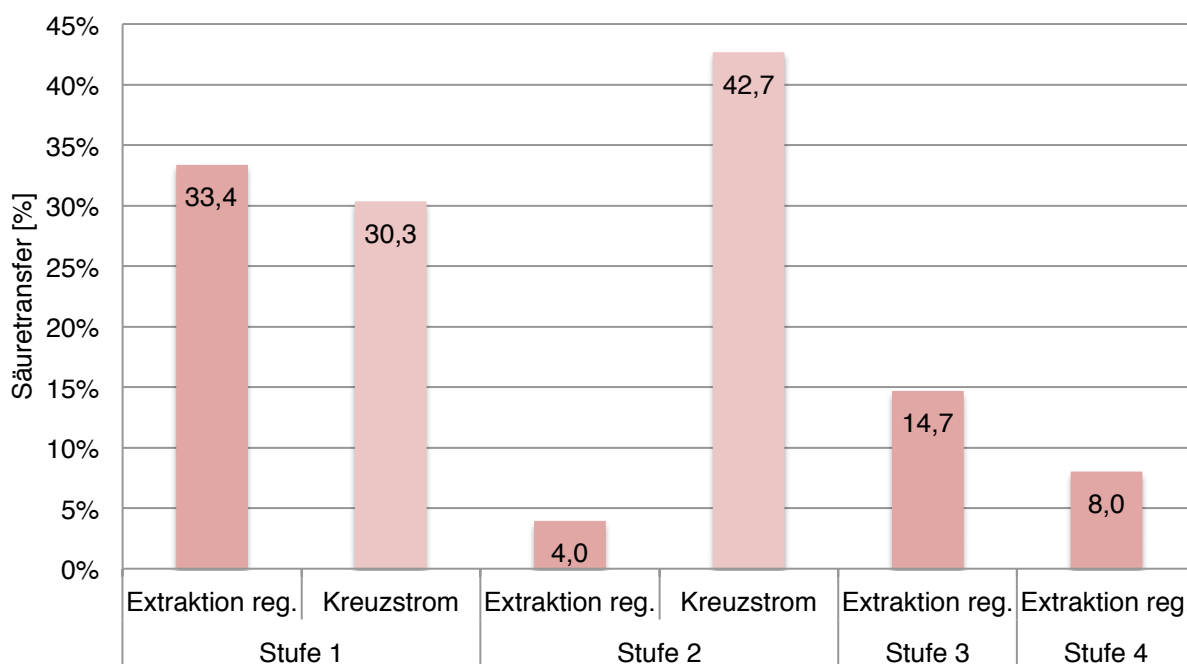


Abbildung 22: Säuretransfer bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom

10.5.3 Massentransfer und Selektivität

Der Massentransfer der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom wird in Abbildung 23 dargestellt. In der ersten Stufe ist der Massentransfer am höchsten.

Bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel sinkt der Massentransfer in den darauffolgenden Stufen, da das Extraktionsmittel bereits mit Essigsäure und anderen Komponenten beladen ist. Der kleinste Massentransfer ist mit 2% in der zweiten Stufe erkennbar. Der Anteil an Säure beträgt hierbei allerdings auch nur 0,2%.

Bei der Extraktion im Kreuzstrom nimmt der Massentransfer von 8,7% in der ersten Stufe auf 7,2% in der zweiten Stufe ab. Das kann dahingehend erklärt werden, dass bereits in der ersten Stufe vermutlich einige der Komponenten des PYO entfernt wurden, die vom Extraktionsmittel bevorzugt aufgenommen werden.

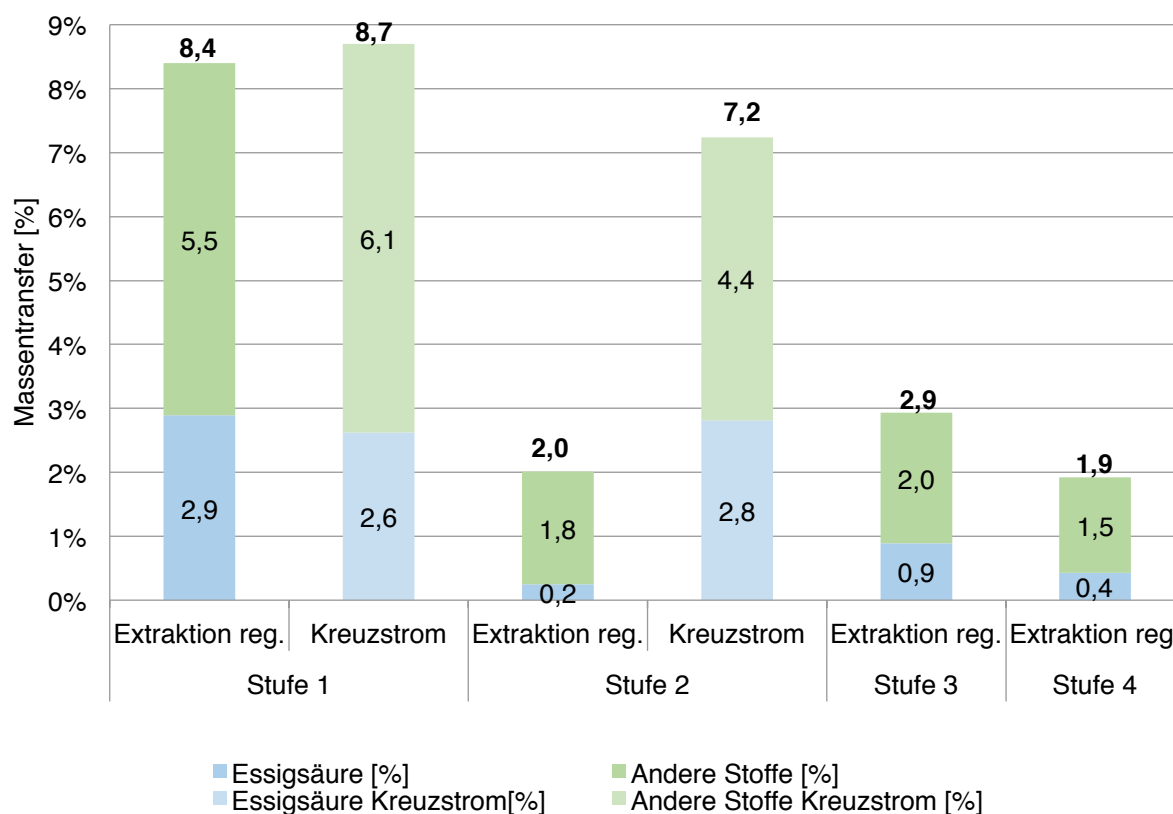


Abbildung 23: Massentransfer der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom

Tabelle 15 zeigt die Selektivität bezüglich Essigsäure bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom. Die höchste Selektivität wurde mit der Extraktion im Kreuzstrom in der zweiten Stufe erreicht und beträgt 38,9%. Die kleinste Selektivität weist die Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel in der zweiten Stufe auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Regeneration des Extraktionsmittels in der ersten Stufe im Vergleich zu den anderen Stufen die eine höhere Selektivität aufweisen nur wenig erfolgreich war.

Tabelle 15: Selektivität bezüglich Essigsäure bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom

Bezeichnung	Selektivität [%]
Extraktion reg. Stufe 1	34,4%
Extraktion reg. Stufe 2	12,4%
Extraktion reg. Stufe 3	30,3%
Extraktion reg. Stufe 4	22,3%
Kreuzstrom Stufe 1	30,2%
Kreuzstrom Stufe 2	38,9%

10.5.4 Extrahierte Komponenten

Sämtliche Proben der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom wurden mit dem GC-MS analysiert und ausgewertet. Die Flächen unter den Peaks wurden auf den Verdünnungsfaktor und auf den internen Standard normiert. Die Fläche ist charakteristisch für die Konzentration für eine bestimmte Verbindung. Da keine Kalibration für die unterschiedlichen Verbindungen durchgeführt wurde, können nur gleiche Verbindungen in den verschiedenen Phasen untereinander verglichen werden. Um eine genauere Auflösung zu erhalten, wurden die Extraktphasen mit doppeltem Injektionsvolumen vermessen. Die Raffinat Phasen wurden nur mit einfachem Injektionsvolumen analysiert, um Verschmutzungen des Massenspektrometers zu verhindern. Für die Auswertung wurden nur Verbindungen mit den höchsten Flächenanteilen ausgewählt.

Abbildung 24 stellt die normierten Flächen von PYO und der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom dar.

Dabei ist deutlich erkennbar, dass die Essigsäure mit jeder Stufe abnimmt. Die Flächen der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel weisen darauf hin, dass ab dem zweiten Extraktionsschritt keine nennenswerten Änderungen der Essigsäurekonzentrationen mehr stattfinden.

Die Konzentration von Hydroxyaceton nimmt bei der Extraktion im Kreuzstrom nur in der ersten Stufe ab. Bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel tritt im ersten Extraktionsschritt nur eine geringe Änderung auf. In der darauffolgenden Stufe nimmt die Konzentration von Hydroxyaceton etwas deutlicher ab.

Die Konzentration von 2-Furanmethanol nimmt im ersten Extraktionsschritt sowohl bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel als auch bei der Extraktion im Kreuzstrom deutlich ab. Die minimale Zunahme in den nächsten Stufen kann einerseits durch Messungenauigkeiten erklärt werden, andererseits ist es möglich, dass die Konzentration zunimmt, da verstärkt andere Komponenten extrahiert werden.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass 2-Cyclopenten im zweiten Extraktionsschritt der Extraktion im Kreuzstrom zur Gänze aus dem Raffinat entfernt wurden. Der Verlauf der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel zeigt Ähnlichkeiten mit dem Verlauf des Säure- und Massetransfers und hängt mit großer Wahrscheinlichkeit mit der Effizienz der Regeneration des Extraktionsmittels zusammen.

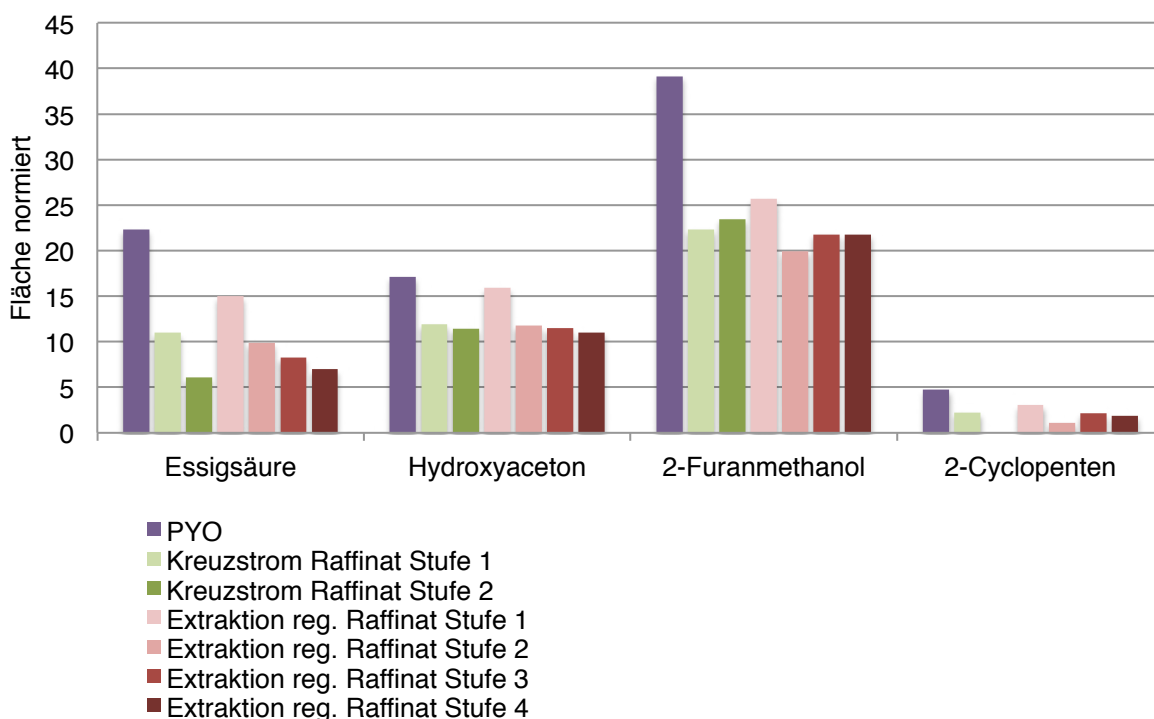


Abbildung 24: Normierte Flächen von PYO und der Raffinatphasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom

Die normierten Flächen der Extraktphasen der Extraktion im Kreuzstrom sind in Abbildung 25 dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass die Konzentration von Essigsäure im zweiten Extraktionsschritt zunimmt. Das bedeutet, dass in der ersten Stufe mehr Essigsäure aufgenommen wurde als in der zweiten Stufe. Dieses Ergebnis stimmt auch mit dem Ergebnis des Säuretransfers überein. Bemerkenswert ist außerdem, dass Methoxyphenol und Methoxymethylphenol nur im Extrakt der ersten Stufe enthalten sind. Daraus lässt sich schließen, dass diese Komponenten bereits im ersten Extraktionsschritt aus der PYO Phase entfernt wurden. Methoxyphenol und Methoxymethylphenol enthalten im Vergleich zu anderen Verbindungen im PYO weniger Sauerstoff und sind daher unpolarer.

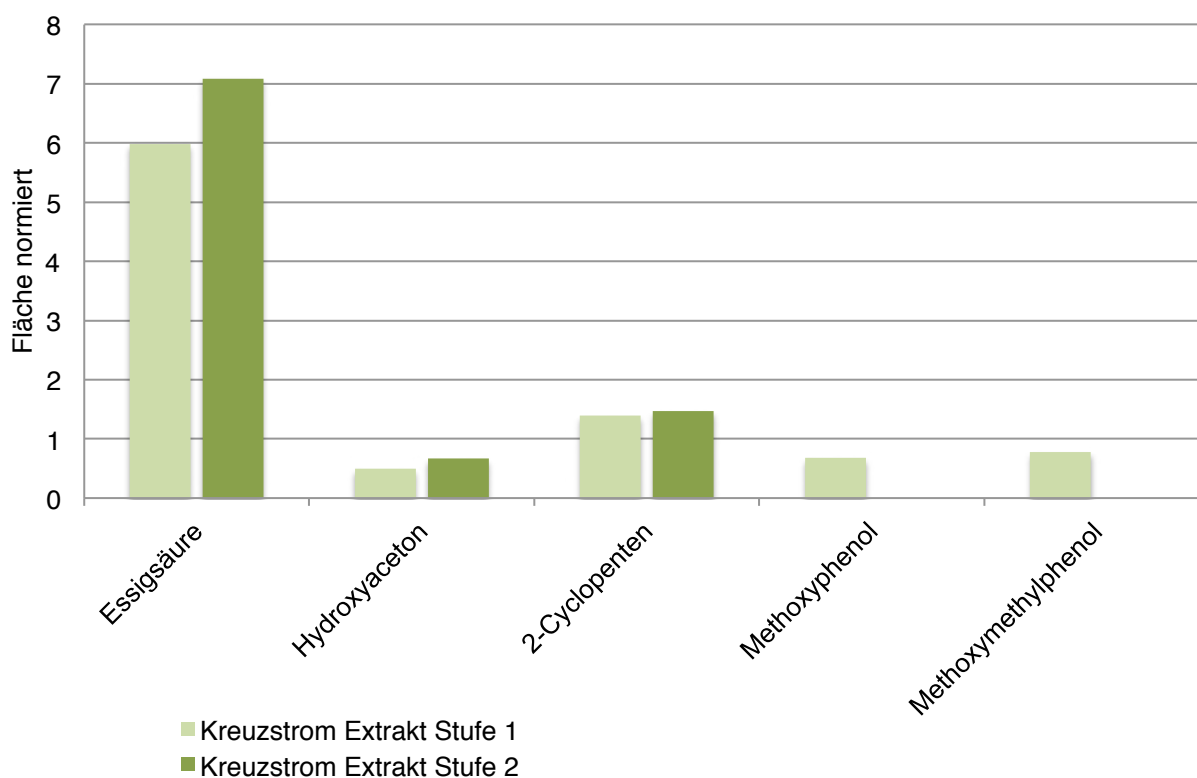


Abbildung 25: Normierte Flächen der Extraktphase der Extraktion im Kreuzstrom

Abbildung 26 zeigt die normierten Flächen von den Extraktphasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel. Die Konzentration von Essigsäure nimmt stufenweise ab. Diese Tatsache weist möglicherweise darauf hin, dass durch die Destillation Essigsäure vom Extraktionsmittel entfernt wurde und im darauffolgenden Extraktionsschritt jedoch bevorzugt andere Komponenten in die Extrakt Phase aufgenommen wurden. Auffällig ist außerdem, dass Hydroxyaceton nur im Extrakt der vierten Stufe detektiert wurde.

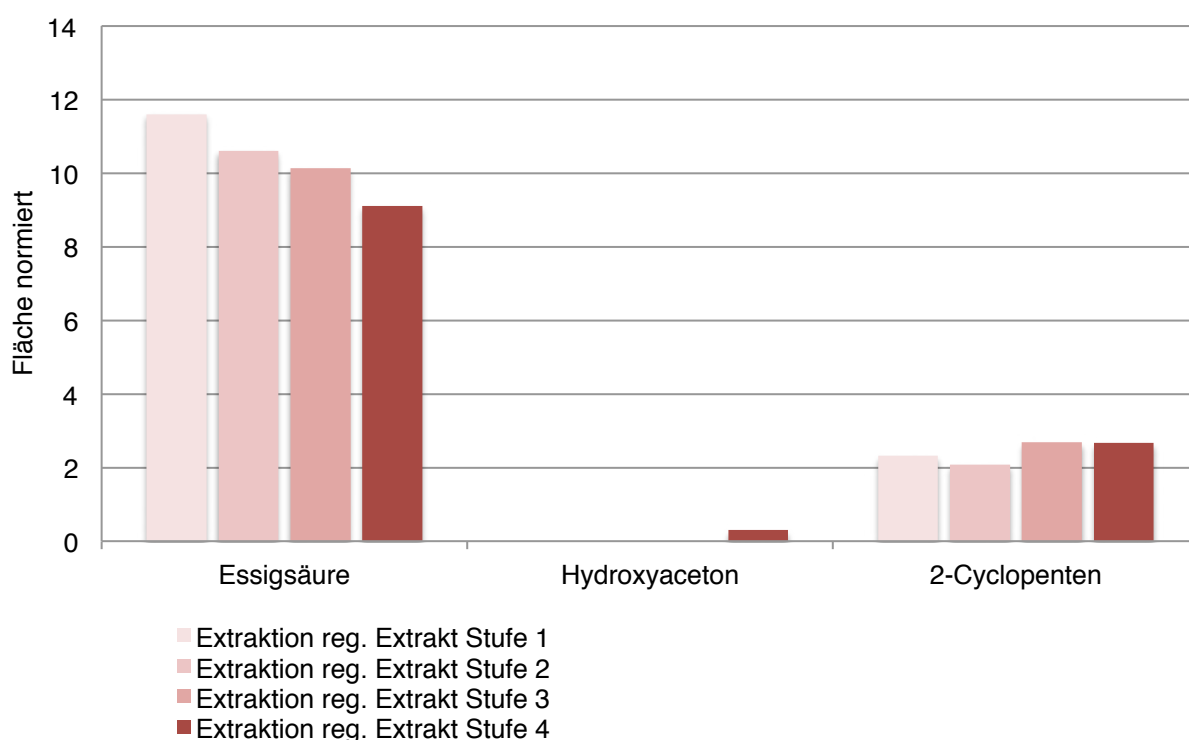


Abbildung 26: Normierte Flächen von den Extrakt Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel

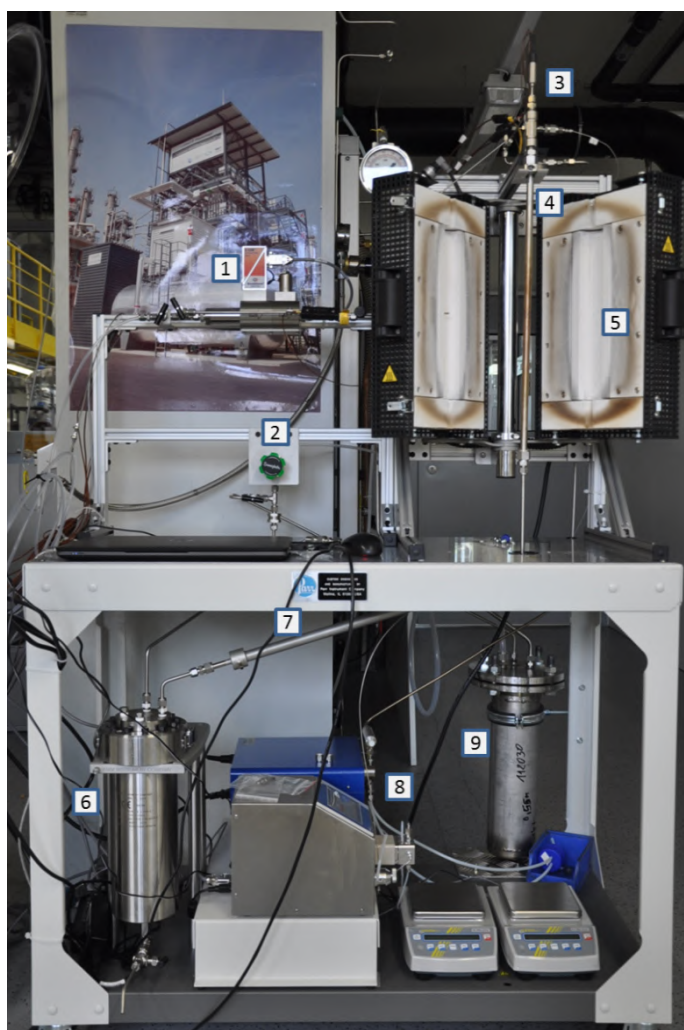
Zusätzlich wurden die zwei Phasen des Kopfproduktes der Destillation analysiert. Die GC-MS Auswertung zeigt, dass in der unteren Phase des Kopfproduktes auch Phosphinoxid, welches vom Extraktionsmittel Cyanex® 923 stammt enthalten ist. Die untere Phase ist nicht, wie anfänglich vermutet, reine Essigsäure. In der oberen Phase wurden n-Undecan und 2-Furanmethanol detektiert. Neben Essigsäure wurden in manchen Proben auch Buttersäure und Propionsäure gefunden.

11 HDO von Flüssigphasenpyrolyseöl

In diesem Kapitel werden der Versuchsaufbau und der prinzipielle Ablauf der Experimente zur HDO von PYO erläutert.

11.1 Versuchsaufbau

Die HDO Experimente wurden an einer Versuchsanlage im Labor des Instituts für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT) durchgeführt. Abbildung 27 zeigt den Aufbau der Anlage und die wichtigsten Komponenten.



- 1) Massendurchflussregler (MFC)
- 2) Druckregelungsventil
- 3) Thermosensor
- 4) Rohrreaktor
- 5) Heizmantel
- 6) Produktbehälter
- 7) Kühler
- 8) Hochdruckpumpe
- 9) Expansionsbehälter

Abbildung 27: Aufbau der Versuchsanlage [77]

Im Zentrum der Anlage befindet sich der Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 3/8 Zoll Innendurchmesser und einem Leerrohrvolumen von 40 ml. Der Rohrreaktor ist für einen Druck von bis zu 220 bar und einer maximalen Temperatur von 550°C ausgelegt. Ein elektrisch betriebener Heizmantel mit einer Leistung von 1,2 kW umschließt den Rohrreaktor. Im Inneren des Rohrreaktors befindet sich ein Fe-CuNi-Thermoelement mit sechs Messstellen. Zur Überwachung der Temperatur sind jedoch nur drei Messstellen mit der Software verbunden: am Reaktoreintritt (T_{Top}), in der Mitte der Reaktionszone (T_{Middle}) und am Reaktoraustritt (T_{Bottom}). Ein weiterer Sensor misst die Temperatur des Heizmantels.

Der Feed wird über zwei Hochdruckpumpen in das System gefördert. Dabei kommt eine Einkolbenhochdruckpumpe mit der Bezeichnung WADose der Firma FLUSYS und eine Zweikolbenhochdruckpumpe der Firma FINK Chem+Tec GmbH & Co. KG zum Einsatz. Zur Dokumentation und Überwachung des tatsächlichen Durchflusses werden zwei Analysewaagen verwendet. Als Vorlagebehälter dienen zwei Schottflaschen. Um einen Rückfluss auf Grund des hohen Druckes im System zu verhindern wurde ein Rückschlagventil eingebaut.

Der Zufluss des Wasserstoffs geht über ein Purgeventil oder über den MFC. Über den MFC kann der Durchfluss eingestellt werden. Zur Versorgung des Systems mit Wasserstoff werden 300 bar Druckflaschen der Firma Air Liquide eingesetzt. Der Systemdruck wird über ein Druckregelventil, welches sich im Abgasrohr befindet eingestellt.

Nach dem Rohrreaktor befindet sich ein Kühler, welcher den Produktstrom auf 3°C abkühlt und alle kondensierbaren Gase kondensiert. Nach dem Kühler erwärmt sich der Produktstrom wieder auf Raumtemperatur, wodurch einige Komponenten wieder verdampfen. Die flüssigen Komponenten gelangen in einen der zwei Auffangbehälter (stationärer Produktbehälter und instationärer Produktbehälter). Der stationäre Produktbehälter weist ein Volumen von 1,9 l auf, in welchem die Produkte des stationären Betriebs gesammelt werden. Der zweite Behälter fasst ein Volumen von 0,8 l und wird für den instationären Betrieb (Sulfidierungszeit, Vorlaufzeit) verwendet.

Der überschüssige Wasserstoff und die gasförmige Produktphase verlässt über das Druckregelventil die Versuchsanlage. Der Abgasstrom wird über den „Trommelgaszähler TG3“ der Firma Ritter geleitet. Am Trommelgaszähler kann der Volumenstrom an Abgas abgelesen werden. Über ein Ventil der Abgasstromleitung können Gasproben genommen werden, bevor das Abgas in den Abzug geleitet wird.

Der hohe Betriebsdruck von 80 bar erfordert regelungstechnische (Abschaltung von Flüssigkeits,- und Gaszufuhr bei Erreichen eines bestimmten Druckes, Abschaltung von Heizung) und apparative Sicherheitsmaßnahmen. Aus diesem Grund wurde in das System eine Berstscheibe installiert, welche bei 206 bar ausgelöst wird und den Reaktorinhalt in einen 3,1 l großen Expansionsbehälter leitet.

Die Überwachung und Steuerung sämtlicher Systemparameter erfolgt über die Software SpecView.

11.2 Versuchsvorbereitung

Vor jedem Experiment ist eine Reihe an Vorbereitungsarbeiten durchzuführen, welche in diesem Kapitel genauer beschrieben werden.

11.2.1 Herstellung der Feeds

Sulfidisierungsmittel

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, war es notwendig, den Katalysator durch Sulfidisierung mit DTBDS in seine aktive Form überzuführen. Für die Sulfidisierung wurde eine Mischung aus 65% Heavy Gas Oil (HGO) und 35% DTBDS hergestellt.

Pyrolyseöl

Für die HDO Experimente wurde dem PYO DTBDS zugesetzt, um die Stabilität des Katalysators nicht zu beeinträchtigen. Der Zusatz von DTBDS verhindert einen Abbau der Sulfidschicht des Katalysators während des Betriebs [76]. Der Gehalt an DTBDS im PYO wurde auf 1000 ppm eingestellt.

11.2.2 Mahlen des Katalysators

Der originale Katalysator liegt als Extrudat mit einer Länge von etwa 2-5 mm vor. Der Katalysator wurde zerkleinert, um die Schüttdichte und die spezifische Oberfläche im Reaktor zu erhöhen. Der geforderte Partikeldurchmesser in der Reaktionszone liegt im Bereich von 200-600 μm [77].

Der Katalysator wurde mit einer Zentrifugalmühle mit Trapezlochung mit einem Durchmesser von 1 mm bei 6000 U/min gemahlen. Das Mahlgut wurde in weiterer Folge in einem Retsch-Siebturm klassiert. Dabei fielen 3 Fraktionen an:

- Grobgut: > 600 μm
- Mittelfraktion: 200-600 μm
- Feingut: < 200 μm

Den Hauptteil des Katalysatorbetts im Reaktor stellte die Mittelfraktion dar. Die größere Fraktion wurde im oberen und unteren Teil des Reaktors verwendet. Abbildung 28 zeigt beispielhaft die verschiedenen Fraktionen des CoMo/Al₂O₃ Katalysators [78].

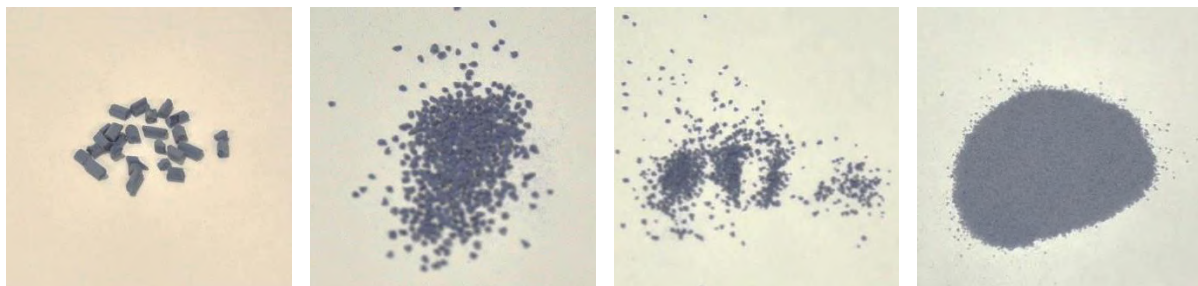


Abbildung 28: Fraktionen des CoMo/Al₂O₃ Katalysators nach dem Mahlen [78]

11.2.3 Befüllen des Reaktors

Der Reaktor wurde von oben nach unten befüllt. Als Erstes wurden ca. 4,5 g des originalen Katalysators eingefüllt. Darauf folgten etwa 1 g der Fraktion des Katalysators mit einer Partikelgröße von $> 600 \mu\text{m}$. Die Hauptschicht des Katalysatorbetts bildete mit etwa 17 g die Mittelfraktion mit einer Partikelgröße von $200\text{-}600 \mu\text{m}$. Anschließend folgten wieder 0,5 g des groben Katalysators ($> 600 \mu\text{m}$). Zuletzt wurde der Reaktor zur Gänze mit Inertmaterial aufgefüllt. Um Plugging zu vermeiden, sollten mindestens 7 cm mit Inertmaterial gepackt sein [77].

Um die Bildung von Hohlräumen oder Brücken während des Befüllvorganges zu vermeiden, wurde das Katalysatorbett durch Klopfen mit einem Kunststoffhammer verdichtet. Der Reaktorauslass wurde mit einem engmaschigen Metallsieb verschlossen und mit dem Endstück verschraubt.

11.2.4 Dichtheitsprobe

Vor jedem Experiment war es unbedingt notwendig das System auf Dichtheit zu überprüfen. Dazu wurde, nachdem alle Ventile und Öffnungen geschlossen wurden, das System auf 90 bar mit Wasserstoff gefüllt. Alle für den Ausbau geöffneten Verbindungen wurden mit Lecksuchspray überprüft. Bei Auffinden einer undichten Stelle, wurde diese mit entsprechendem Werkzeug bei drucklosem System nachgezogen. Das System konnte als dicht angesehen werden, wenn der Druck für 20 Minuten konstant bleibt.

11.3 Versuchsablauf

In diesem Kapitel wird der Ablauf der HDO Experimente beschrieben. Ein Experimentdurchlauf unterteilte sich in die Sulfidisierung, die Vorlaufzeit und die stationäre Versuchszeit. Die Sulfidisierung dauerte 3 Stunden und die Vorlaufzeit beträgt 5 Stunden. Der stationäre Betrieb dauerte 36 Stunden und wurde in 3 Abschnitte zu je 12 Stunden unterteilt.

Sulfidisierung

Zu Beginn des Experiments wurde die Sulfidisierung durchgeführt. Dabei wurden 6 g/h der Dekan/DTBDS-Mischung und 0,5 l/min Wasserstoff in den Rohrreaktor gefördert. Der Wasserstoffdruck beträgt 80 bar. Nach dem Aufheizen des Reaktors auf 150°C wurde in einem Zeitraum von drei Stunden kontinuierlich auf 350°C aufgeheizt. Nach dem Erreichen von 350°C wurde der Reaktor weiter erhitzt. Ab dem Erreichen von 400°C wurde für drei Stunden lang sulfidisiert. Die Sulfidisierung wurde bei einem Wasserstoffdruck von 80 bar durchgeführt. Die dabei entstehenden Produkte, vorwiegend Reaktionswasser, wurden in den instationären Produktbehälter geleitet.

Vorlaufzeit

Nach der Sulfidisierung wurde anstelle des Sulfidisierungsmittels auf PYO gewechselt und die fünfständige Vorlaufzeit begann. Die Fördermenge wurde auf 10 g/h und die Temperatur auf 300°C eingestellt. Die Produkte der Vorlaufzeit wurden weiterhin in den instationären Behälter geleitet und ebenfalls verworfen.

Stationäre Versuchszeit

Nach der Vorlaufzeit wurde auf den stationären Produktsammelbehälter umgeschaltet und der 36 stündige stationäre Betrieb begann. Das Experiment wurde dabei in 3 Abschnitte zu je 12 Stunden gegliedert. Am Ende jedes Abschnitts wurde die flüssige Produktphase aus dem stationären Produktsammelbehälter entnommen. Während der Probenahme war darauf zu achten, den Druckabfall durch Öffnen des Auslassventils so gering wie möglich zu halten. Zur Überwachung der Durchflussmenge des PYO wurde stündlich die Waage mit dem Vorlagebehälter abgelesen. Der Wasserstoffstrom wurde von einem Massendurchflussregler aufgezeichnet. Den Durchfluss an Abgas erhielt man über einen Trommelgaszähler.

Für die Analyse des Abgases wurden alle 4 Stunden Gasproben entnommen. Nach der Gasuhr wurde hierfür ein Gassammelrohr zwischengeschaltet, in welches etwa 20 Minuten lang der Gasstrom durchfloss. Die erste Gasprobenahme erfolgte zu Beginn des stationären Betriebs und wurde alle 4 Stunden durchgeführt. Die Proben wurden unmittelbar nach der Probenahme mit dem Micro-GC analysiert.

Während des gesamten Experiment wurden alle Versuchsparameter (Temperaturen, Druck, Fördermengen von H₂ und PYO sowie Abgasstrom) ständig mit SpecView überwacht und dokumentiert.

Am Ende des Experiments wurde die Heizung ausgeschaltet und der Heizmantel für schnelleres Abkühlen geöffnet. Sobald die Temperatur im Reaktor unter 100°C gesunken war wurde anstelle von PYO Aceton in das System gefördert. Dadurch wurden Pumpe und Leitungen gereinigt und das restliche, in Aceton lösliche PYO vom Katalysatorbett entfernt.

Insgesamt wurden 3 Experimente (PYO 1, PYO 2 und PYO Essigsäure red.) durchgeführt. Alle drei Experimente wurden bei gleichen Parametern durchgeführt. Tabelle 16 fasst die wichtigsten Versuchsparameter zusammen. Bei PYO 1 und PYO 2 wurde als Feed unbehandeltes PYO genommen. Bei PYO Essigsäure red. wurde das Essigsäure reduzierte PYO aus der Extraktion im Kreuzstrom eingespeist.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Parameter der HDO Versuche

Versuchsparameter	
Temperatur:	300°C
Druck:	80 bar
LHSV:	0,5
Sulfidierungszeit:	2,5 h
Vorlaufzeit:	5 h
Stationäre Versuchsdauer:	36 h
Katalysator:	CoMo/Al ₂ O ₃

11.4 Versuchsnachbereitung

Phasentrennung

Die organische und die wässrige Phasen wurden in einem Schütteltrichter getrennt und abgewogen. Abbildung 29 zeigt den Aufbau zur Phasentrennung und die zwei getrennten Produktphasen vom HDO Experiment mit essigsäurereduziertem PYO.

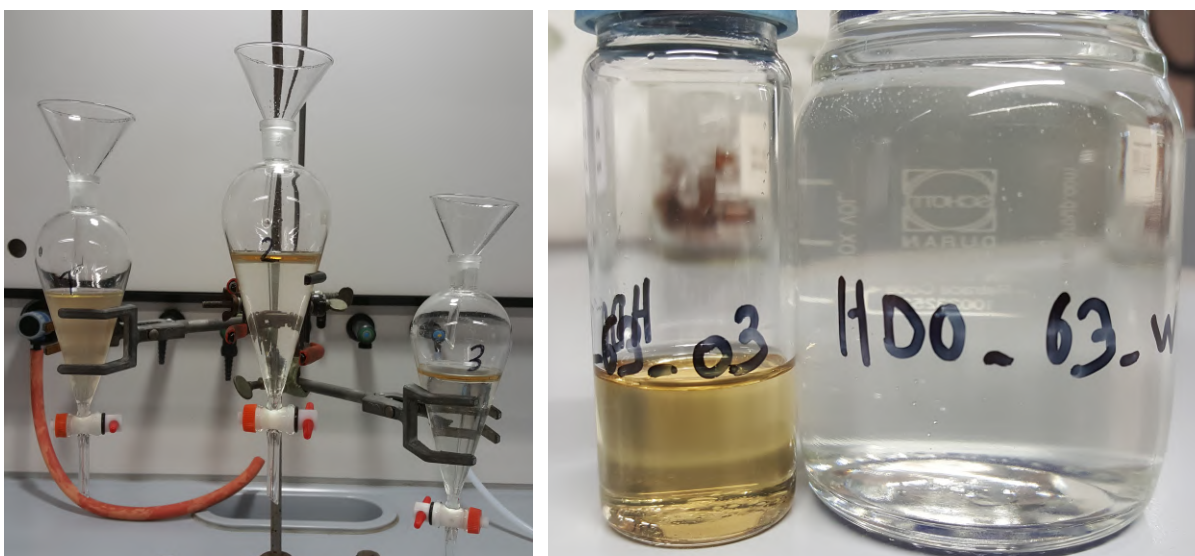


Abbildung 29: Links: Aufbau zur Phasentrennung; Rechts: Produktphasen von HDO Experiment mit essigsäurereduziertem PYO

Katalysatorentleerung

Der gesamte Rohrreaktor wurde nach dem Experiment gewogen, um die Massenzunahme des Katalysators bestimmen zu können. Anschließend wurde der Katalysator entleert und abhängig von der Position im Reaktor und der unterschiedlichen Partikelgrößen in 5 Fraktionen aufgeteilt. Der gesamte Katalysator wurde gewogen und bei einer Temperatur von 100°C für 24 h getrocknet.

12 Bewertung der HDO Ergebnisse

Für die Bewertung der HDO Experimente wurde eine Vielzahl von Analysen und Auswertungen vorgenommen. Mit den daraus gewonnenen Daten können Aussagen über die Eigenschaften und Qualität der Produktphasen getroffen werden. Dazu wurde eine Reihe von Kennzahlen definiert, welche in diesem Kapitel genauer erläutert werden. Neben den Kennzahlen wird auch auf die Massenbilanz genauer eingegangen.

12.1 Massenbilanz

Zur Erstellung der Massenbilanz werden die eintretenden Ströme den austretenden Strömen gegenübergestellt. Der Eingangsstrom beinhaltet die eingesetzte Menge an PYO (m_{PYO}) und den verwendeten Wasserstoff (m_{H_2}). Der Ausgangsstrom setzt sich aus der organischen Phase (m_{org}), wässrigen Phase ($m_{wäs}$) und Gasphase (m_{gas}) zusammen. In der Massenbilanz wird auch Coking (m_{coking}) berücksichtigt. Coking beschreibt die Massenzunahme des Katalysators auf Grund von Ablagerungen. Da von einem realen System ausgegangen wird, tritt ein Massenbilanzfehler auf, der als Verlust ($m_{Verlust}$) bezeichnet wird. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 12-1.

$$m_{Verlust} = m_{PYO} + m_{H_2} - (m_{org} + m_{wäs} + m_{gas} + m_{Coking}) \quad 12-1$$

Die Masse der flüssigen Phasen und das Coking werden gravimetrisch bestimmt. Der Wasserstoffstrom (m_{H_2}) wird über den MFC gemessen. Der Abgasstrom wird volumetrisch über einen Trommelzähler gemessen und besteht aus ca. 95% Wasserstoff und nicht kondensierbaren Produktgasen. Die Massen des Wasserstoffstroms und des Abgasstroms können ideal nach (Gleichung 12-2) berechnet werden. Die Gesamtmasse des Abgasstroms ergibt sich über die Summe der Einzelmassen (Gleichung 12-3).

$$m_i = \frac{V_i \cdot p \cdot M_i}{R \cdot T} \quad 12-2$$

$$m_{Gas} = \sum_i m_i \quad 12-3$$

V_i	...	Volumen der Komponente i in [m ³]
p	...	Druck [Pa]
M_i	...	Molare Masse der Komponente i in [g/mol]
R	...	Ideale Gaskonstante in [J/(K·mol)] bzw. [kg·m ² /(s ² ·K·mol)]
T	...	Umgebungstemperatur in [K]

Die Masse der Kohlenstoffablagerungen m_{Coking} entspricht näherungsweise der Differenz der Masse des mit Katalysator befüllten Reaktors vor und nach dem Versuch. Die Gewichtsabnahme des Katalysators durch das Trocknen wird vom Endgewicht des Rohrreaktors abgezogen. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung 12-4.

$$m_{\text{Coking}} = (m_{\text{Reaktor,Ende}} - m_{\text{Trock.V.}}) - m_{\text{Reaktor,Anfang}} \quad 12-4$$

m_{Coking}	...	Masse Coking [g]
$m_{\text{Reaktor,nach}}$...	Masse des befüllten Reaktors nach dem Versuch [g]
m_{trocken}	...	Massenabnahme des Katalysators durch Trocknung [g]
$m_{\text{Reaktor,vor}}$...	Masse des befüllten Reaktors vor dem Versuch [g]

Abbildung 30 stellt die Massenbilanz des HDO Experiments mit essigsäurereduziertem PYO dar. Auf der linken Seite sind die eintretenden Ströme zu sehen und auf der rechten Seite werden alle austretenden Ströme sowie der Anteil an Koks und an Verlust dargestellt.

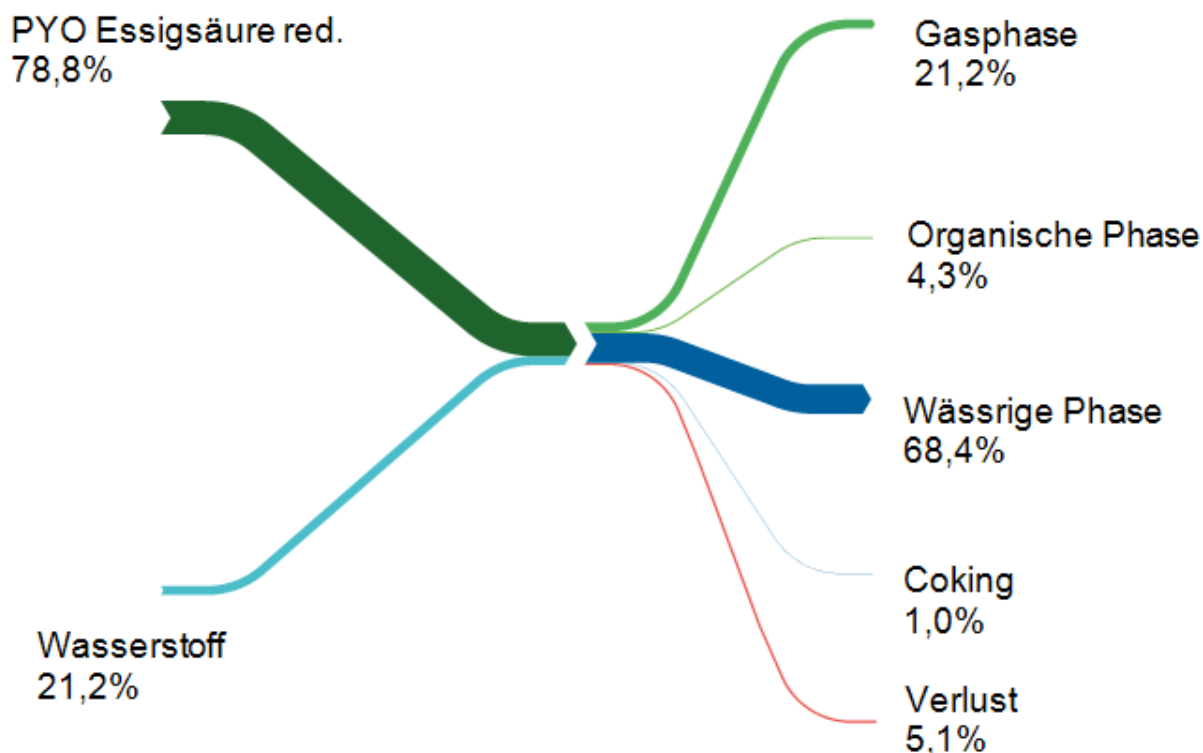


Abbildung 30: Massenbilanz des HDO Experiments mit essigsäurereduziertem PYO

Tabelle 17 stellt einen Vergleich der Massenbilanz der HDO Experimente PYO 1, PYO 2 und PYO Essigsäure red. dar. Dabei ist ersichtlich, dass bei PYO Essigsäure red. weniger organische Phase gebildet wurde. Die Erklärung liegt darin, dass das PYO in Folge der Extraktion weniger organische Komponenten enthält, welche zur organischen Phase umgesetzt werden können.

Tabelle 17: Vergleich der Massenbilanz der HDO Experimente PYO 1, PYO 2 und PYO Essigsäure red.

	PYO 1 [%]	PYO 2 [%]	PYO Essigsäure red. [%]
organische Phase	11,4	11,4	4,3
wässrige Phase	77,1	78,0	68,4
Gasphase	3,2	3,7	21,2
Coking	1,2	2,0	1
Verlust	7,3	5,0	5,1

12.2 H/C-Verhältnis

Über das H/C-Verhältnis kann die Hydriereeizienz des verwendeten Katalysators beurteilt werden. Diese Kenngröße beschreibt die Qualität von Kraftstoffen und ergibt sich aus dem Quotienten der Stoffmenge von Wasserstoff zu Kohlenstoff. Das H/C-Verhältnis vergrößert sich, je mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu gesättigten umgewandelt werden [77]. Als Referenz für das H/C-Verhältnis der organischen Phase wird das H/C-Verhältnis von Diesel, welches ca. bei 1,9 liegt [79], herangezogen. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des H/C-Verhältnisses, kann damit die Stabilität des Katalysators bewertet werden. Die Berechnung wird mit den Ergebnissen der Elementaranalyse gemäß Gleichung 12-5 durchgeführt.

$$\frac{n_H}{n_C} = \frac{m_H}{m_C} \cdot \frac{M_C}{M_H} \quad 12-5$$

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

12.3 Kohlenstofftransfer

Die Verteilung an Kohlenstoff in den Produktphasen ist für die Bewertung der HDO Ergebnisse von großer Bedeutung. Das Ziel ist es, einen möglichst großen Teil an Kohlenstoff in die organische Phase zu transferieren, da diese später als Biokraftstoff verwendet werden soll. Der Kohlenstofftransfer berechnet sich laut Gleichung 12-6 aus der Menge an Kohlenstoff, der in die jeweilige Phase transferiert wird, dividiert durch die Masse an eingebrachtem Kohlenstoff über das PYO.

$$C_{Trans} = \frac{m_{C,Phase}}{m_{C,PYO}} \cdot 100 \% \quad 12-6$$

C_{Trans}	...	Kohlenstofftransfer in die jeweilige Phase [%]
$m_{C,Phase}$...	Masse Kohlenstoff in jeweiliger Phase [g]
$m_{C,PYO}$...	Masse Kohlenstoff im PYO [g]

12.4 Coking

Wie bereits in Kapitel 4.3 besprochen, ist Coking der Hauptgrund für die Katalysatordeaktivierung. Da die Menge der Koksablagerungen vom Durchsatz abhängt, wird Coking in Prozent nach Gleichung 12-7 berechnet. Die in Kapitel 12.1 berechnete Masse an Coking m_{Coking} wird auf die Masse des eingesetzten Kohlenstoffs $m_{C,PYO}$ bezogen.

$$\text{Coking} = \frac{m_{Coking}}{m_{C,PYO}} \cdot 100 \% \quad 12-7$$

12.5 Decarboxylierungsrate

Die Decarboxylierungsrate ist eine Kenngröße, welche zur Beurteilung der Katalysatorstabilität herangezogen werden kann. Sie beschreibt laut Gleichung 12-8 das Verhältnis des molaren Anteils von CO_2 und des molaren Anteils von Ethan.

$$R_{DC} = \frac{n_{CO_2}}{n_{Ethan}} \quad 12-8$$

R_{DC}	...	Decarboxylierungsrate [mol/mol]
n_{CO_2}	...	Molmenge CO_2 im Abgas [mol]
n_{Ethan}	...	Molmenge Ethan im Abgas [mol]

Die Kennzahl gibt Auskunft über das Verhältnis von Decarboxylierungs- und Hydrierreaktionen. Um eine hohe Produktausbeute zu erreichen, sollte die Decarboxylierungsrate möglichst niedrig sein. Stattdessen sollten vermehrt Hydrierreaktionen ablaufen. Abbildung 31 zeigt die beiden möglichen Reaktionen anhand von Essigsäure.

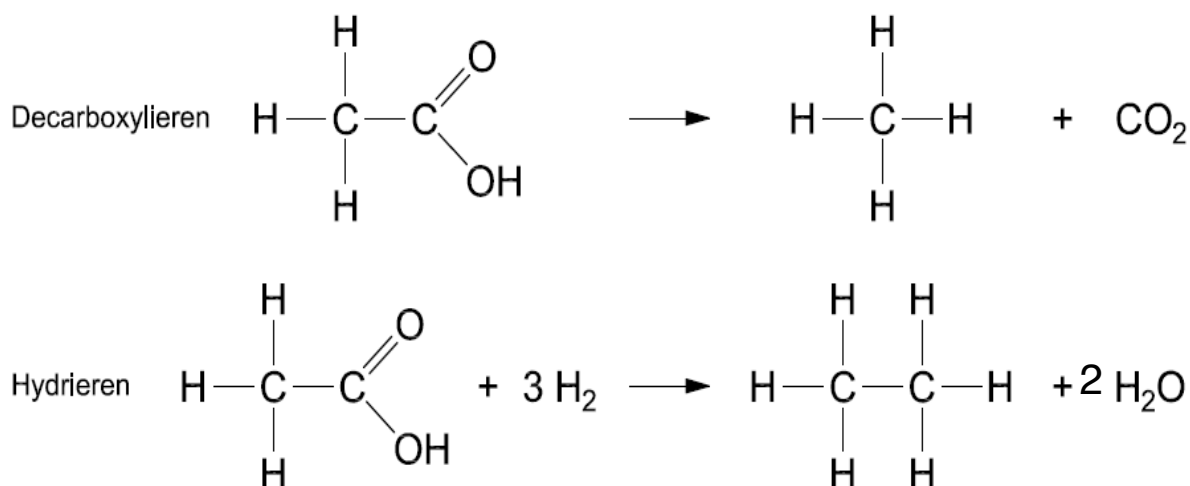


Abbildung 31: Decarboxylierung und Hydrierung von Essigsäure [11]

12.6 Dichte der flüssigen Produktphasen

Eine weitere Beurteilung der Qualität der flüssigen Produktphasen kann über die Dichte erfolgen. Das Ziel ist es eine Dichte zu erreichen, die der Norm von Dieselmotorkraftstoffen entspricht. Die Dichte von Dieselmotorkraftstoffen beträgt nach DIN EN 590 zwischen 0,820 und 0,845 kg/l [80]. Bei zunehmender Dichte kann von einer Abnahme der Katalysatoraktivität ausgegangen werden. Die Dichte hängt außerdem mit anderen Produkteigenschaften wie H/C-Verhältnis zusammen, wodurch ein schneller Vergleich möglich wird.

12.7 Wassergehalt

Der Wassergehalt der wässrigen Phase wird durch GC-WLD-Messung bestimmt und der Wassergehalt der organischen Phase wird über die Karl-Fischer-Titration ermittelt. Bei Dieselmotorkraftstoffen darf der Wassergehalt 0,02% nicht überschreiten [81]. Die Wasserlöslichkeit kann von sauerstoffhaltigen, polaren Komponenten begünstigt werden. Ein hoher Wassergehalt in der organischen Phase ist ein Indiz dafür, dass die Hydrodeoxygenierung von sauerstoffhaltigen Komponenten unvollständig abgelaufen ist. Bei niedrigem Wassergehalt in der wässrigen Phase ist die Löslichkeit für sauerstoffhaltige, polare Kohlenwasserstoffe höher. Es geht also umso weniger Kohlenstoff in Form polarer Verbindungen aus der organischen Phase in die wässrige Phase verloren, je höher der Wassergehalt der wässrigen Phase ist [77].

13 HDO Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des HDO Experiments mit essigsäurereduziertem PYO aus der Extraktion (PYO Essigsäure red.) mit zwei HDO Experimenten mit unbehandeltem PYO (PYO 1 und PYO 2) mit gleichen Versuchsparametern verglichen.

13.1 H/C-Verhältnis

Das H/C-Verhältnis ist ein Maß für die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen und gibt damit Aufschluss über die Aktivität des Katalysators. Da es das Ziel ist, einen Treibstoff herzustellen, sollte das H/C-Verhältnis wie bei Diesel etwa in einem Bereich von 1,9 liegen. Abbildung 32 zeigt das H/C-Verhältnis der drei Experimente in den drei Abschnitten. Dabei ist zu erkennen, dass das Experiment PYO Essigsäure red. das höchste H/C-Verhältnis aufweist und über die Zeit konstant bleibt. Die Experimente PYO 1 und PYO 2 weisen ein Abnehmen des H/C-Verhältnisses über die Zeit auf. Tabelle 18 zeigt, dass bei PYO Essigsäure red. Kohlenstoff und Wasserstoff im gleichen Maße abnehmen. Das H/C-Verhältnis bleibt dadurch gleich und hat somit bei PYO Essigsäure red. keine Aussagekraft über die Katalysatoraktivität.

Tabelle 18: Vergleich von H/C Verhältnis und Elementaranalyse der organischen Produktphase

Bezeichnung	Abschnitt	H/C [mol/mol]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
PYO 1	1	1,92	81,27	13,16	0,59	4,99
	2	1,82	75,42	11,57	0,40	12,62
	3	1,74	74,05	10,87	0,40	14,69
PYO 2	1	1,90	82,09	13,12	0,44	4,35
	2	1,79	75,83	11,41	0,40	12,37
	3	1,70	74,09	10,57	0,44	14,91
PYO Essigsäure red.	1	1,95	85,10	13,93	0,36	0,61
	2	1,95	79,16	13,00	0,39	7,46
	3	1,93	76,56	12,44	0,38	10,63

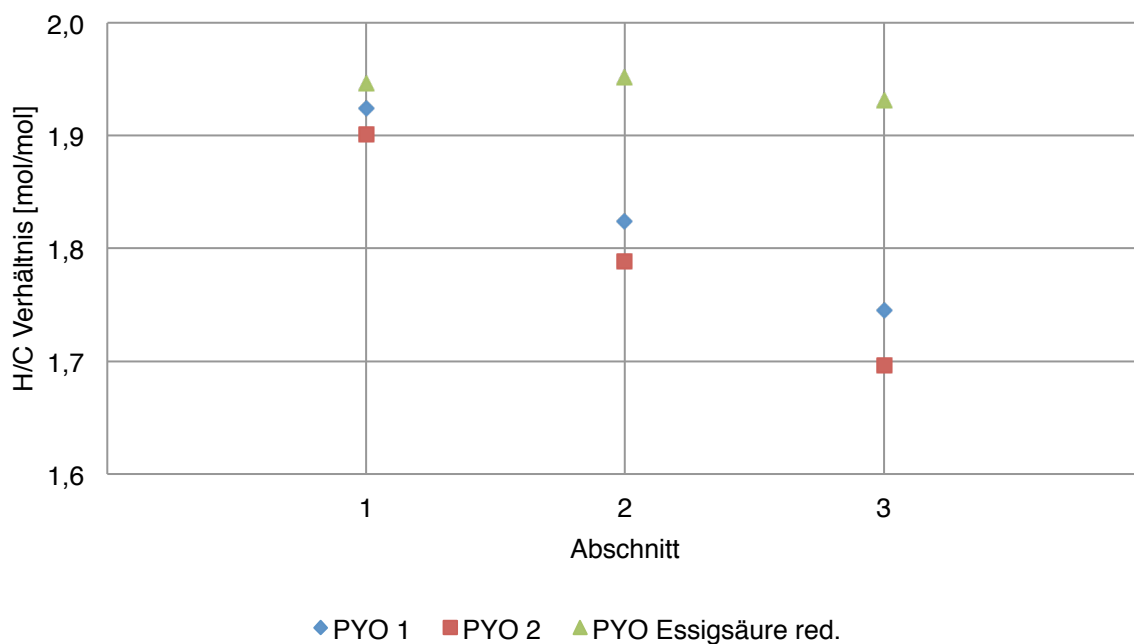


Abbildung 32: H/C-Verhältnis der organischen Produktphasen

13.2 Sauerstoffgehalt

Abbildung 33 veranschaulicht den Gehalt an Sauerstoff in den organischen Produktphasen. Der Sauerstoffgehalt wird aus der Differenz der Ergebnisse von C, H und N auf 100% berechnet. Ein erhöhter Sauerstoffgehalt ist ein Indiz für eine unvollständige Hydrierung. Der Sauerstoffgehalt nimmt bei allen Experimenten mit der Versuchsdauer zu. Die organische Produktphase beim Experiment PYO Essigsäure red. weist in allen Abschnitten den niedrigsten Sauerstoffgehalt auf.

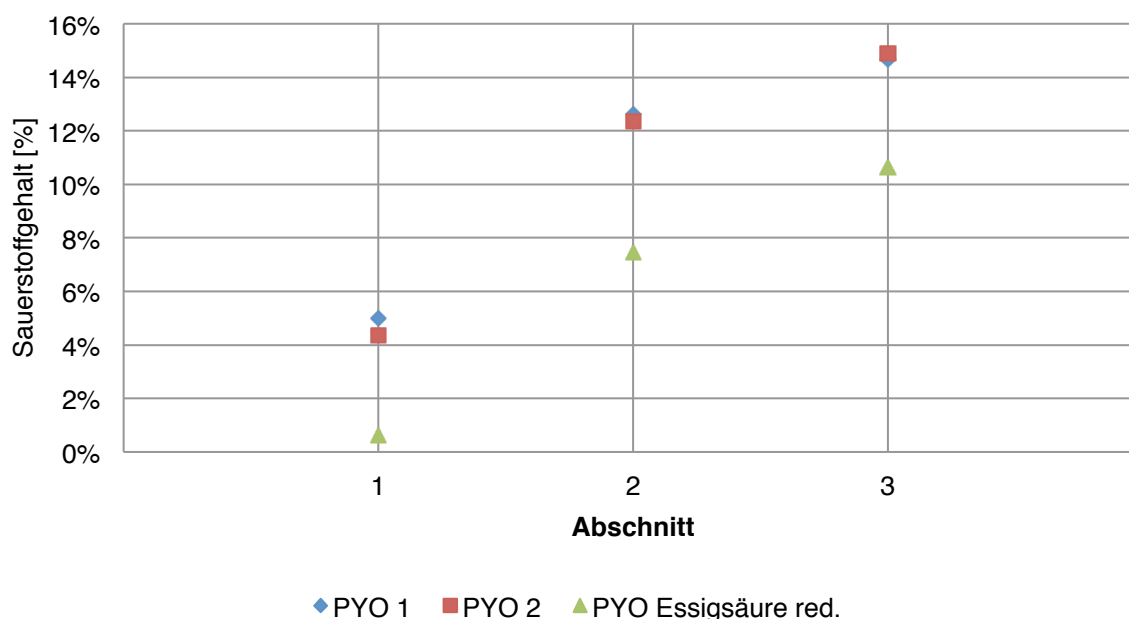


Abbildung 33: Sauerstoffgehalt der organischen Produktphasen

13.3 Wassergehalt

Über den Wassergehalt kann man auf die Vollständigkeit der Deoxygenierung schließen. Der Wassergehalt der organischen Produktphasen ist in Abbildung 34 dargestellt. In allen Experimenten ist eine Steigerung des Wassergehalts der organischen Phase über die Versuchsdauer erkennbar, wodurch auf eine unvollständige Deoxygenierung und damit auf eine schrittweise Deaktivierung des Katalysators geschlossen werden kann. Der hohe Wassergehalt im dritten Abschnitt spricht für das Vorliegen polarer Verbindungen in der organischen Produktphase. Je höher der Anteil an nicht umgesetzten polaren organischen Verbindungen ist, desto höher ist die Löslichkeit für Wasser in der organischen Phase. Der Wassergehalt der organischen Produktphasen ist bei dem Experiment PYO Essigsäure red. niedriger als bei den Experimenten PYO 1 und PYO 2. Daraus kann geschlossen werden, dass die Hydrodeoxygenierung von essigsäurereduziertem PYO vollständiger abläuft.

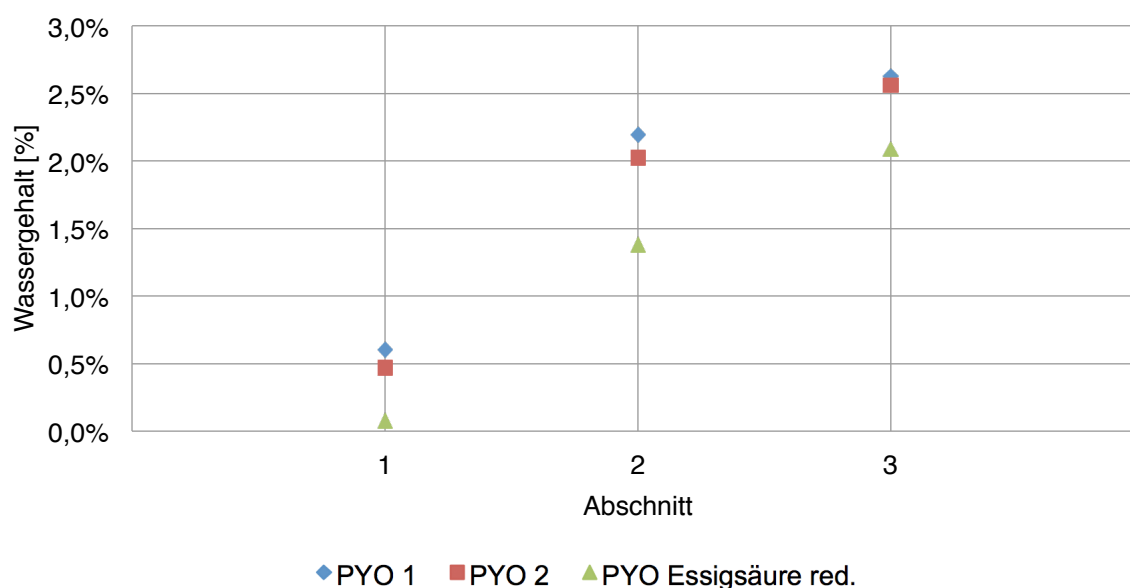


Abbildung 34: Wassergehalt der organischen Produktphasen

Tabelle 19 zeigt den Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der organischen Produktphase im zweiten Abschnitt. Der Sauerstoffgehalt bei PYO Essigsäure red. ist dabei niedriger als bei PYO 1 und PYO 2. Der Wasserstoffgehalt von PYO Essigsäure red. ist jedoch höher.

Tabelle 19: Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der organischen Produktphase im zweiten Abschnitt

Bezeichnung	Wassergehalt [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
PYO 1	2,20	75,42	11,57	0,40	12,62
PYO 2	2,02	75,83	11,41	0,40	12,37
PYO Essigsäure red.	1,38	79,16	13,00	0,39	7,46

Abbildung 35 stellt den Wassergehalt der wässrigen Produktphasen dar. Das Experiment PYO Essigsäure red. weist einen höheren Wassergehalt auf. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass bei diesem Experiment eine geringere Menge an kohlenstoffhaltigen Verbindungen in die wässrige Produktphase verloren gegangen ist. Tendenziell zeigt sich bei allen drei Experimenten eine Abnahme des Wassergehaltes über die Versuchsdauer.

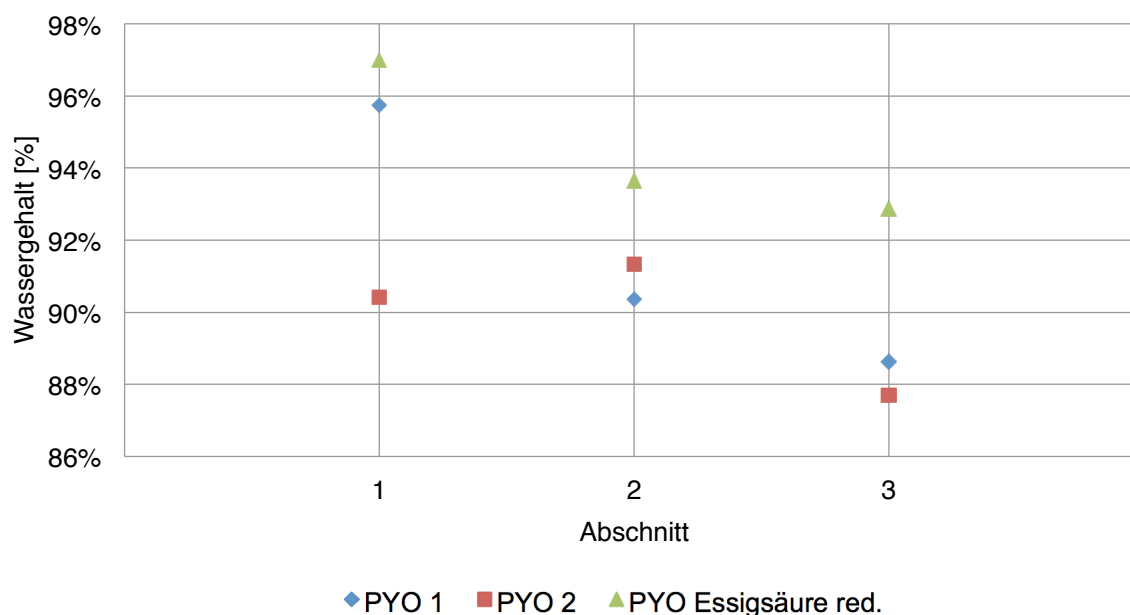


Abbildung 35: Wassergehalt der wässrigen Produktphasen

Tabelle 20 zeigt den Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der wässrigen Produktphase im zweiten Abschnitt. Dabei fällt auf, dass der Kohlenstoffgehalt von PYO Essigsäure red. im Vergleich zu PYO 1 und PYO 2 niedriger ist.

Tabelle 20: Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der wässrigen Produktphase im zweiten Abschnitt

Bezeichnung	Wassergehalt [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
PYO 1	90,36	6,18	11,23	0,31	82,29
PYO 2	91,33	6,13	11,24	0,32	82,31
PYO Essigsäure red.	93,65	4,68	11,33	0,42	83,58

13.4 Kohlenstoffgehalt

Der Verlauf des Kohlenstoffgehaltes in den wässrigen Produktphasen über die Versuchsdauer ist in Abbildung 36 zu sehen. Ein Anstieg ist ein Indiz für eine unvollständige Hydrodeoxygenierung. Unvollständig deoxygenierte polare Kohlenwasserstoffe lösen sich anteilmäßig in beiden Phasen, wodurch der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase zunimmt. Des Weiteren erhöhen diese Verbindungen die Wasseraufnahme der organischen Phase. Dadurch entsteht ein ähnlicher Verlauf des Kohlenstoffgehaltes der wässrigen Phase zum Verlauf des Wassergehaltes der organischen Phase.

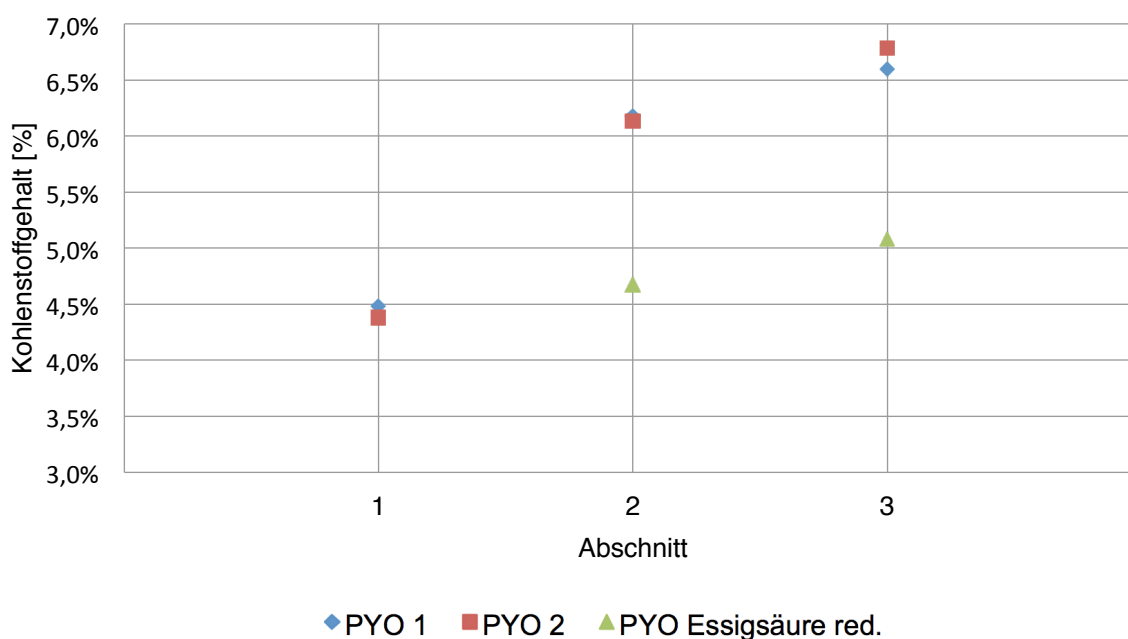


Abbildung 36: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphasen

In Abbildung 37 ist der Kohlenstoffgehalt der organischen Produktphasen dargestellt. Da das Ziel ist den Kohlenstoff in die organische Phase zu transferieren, sollte der Kohlenstoffgehalt in der organischen Phase möglichst hoch sein. Die organische Produktphase des Experiments PYO Essigsäure red. weist in allen drei Abschnitten den höchsten Kohlenstoffgehalt auf. Wie in Kapitel 12.1 gezeigt, wird bei dem Experiment PYO Essigsäure red. jedoch deutlich weniger organische Phase gebildet als bei PYO 1 und PYO 2. Alle drei Experimente weisen eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes über die Zeit auf. Das deutet auf eine Abnahme der Katalysatoraktivität hin.

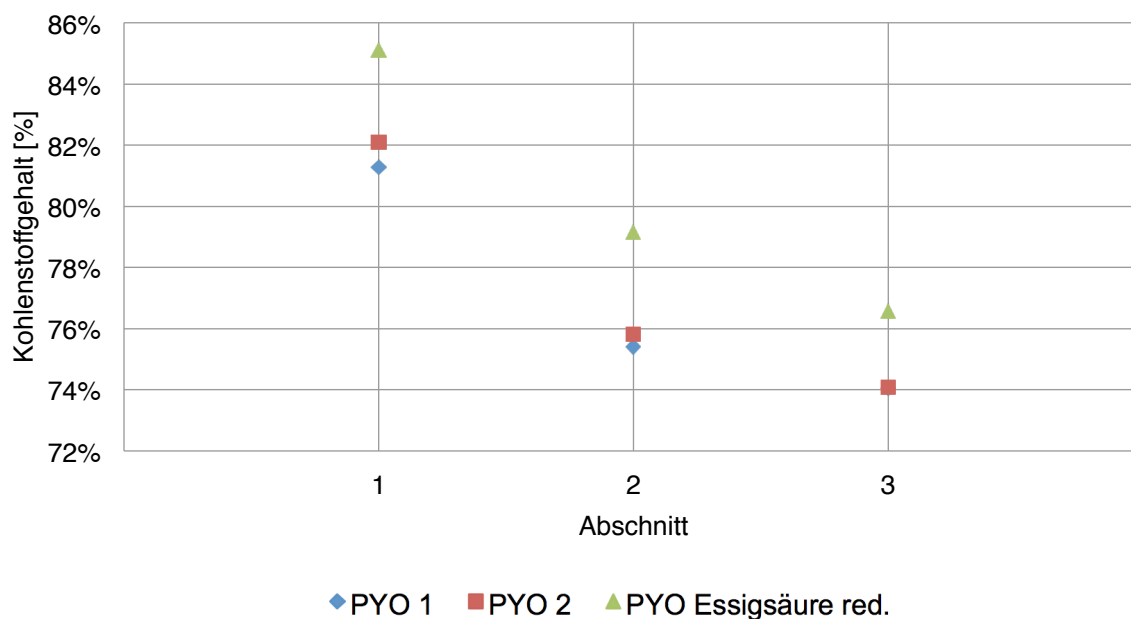


Abbildung 37: Kohlenstoffgehalt der organischen Produktphasen

13.5 Decarboxylierungsrate

In Abbildung 38 ist ersichtlich, dass die Decarboxylierungsrate bei allen drei Experimenten ansteigt. Daraus lässt sich schließen, dass der Reaktionsmechanismus der HDO zunehmend von einer Hydrodeoxygenierung auf eine Decarboxylierung umschlägt und die Katalysatoraktivität abnimmt.

Die Decarboxylierungsrate ist bei dem Experiment PYO Essigsäure red. am niedrigsten. Das könnte damit zusammenhängen, dass auf Grund der kleineren Menge an Essigsäure weniger Decarboxylierungsreaktionen auftreten. Dazu muss jedoch die Annahme getroffen werden, dass das CO_2 ausschließlich von der Essigsäure stammt. CO_2 kann jedoch auch durch Reaktionen von anderen im PYO enthaltenen Verbindungen mit Carboxyl- oder Carboxylatgruppen entstehen. Im PYO sind z.B. auch Propansäure, 3-Butensäure und 3-Propiolsäure enthalten.

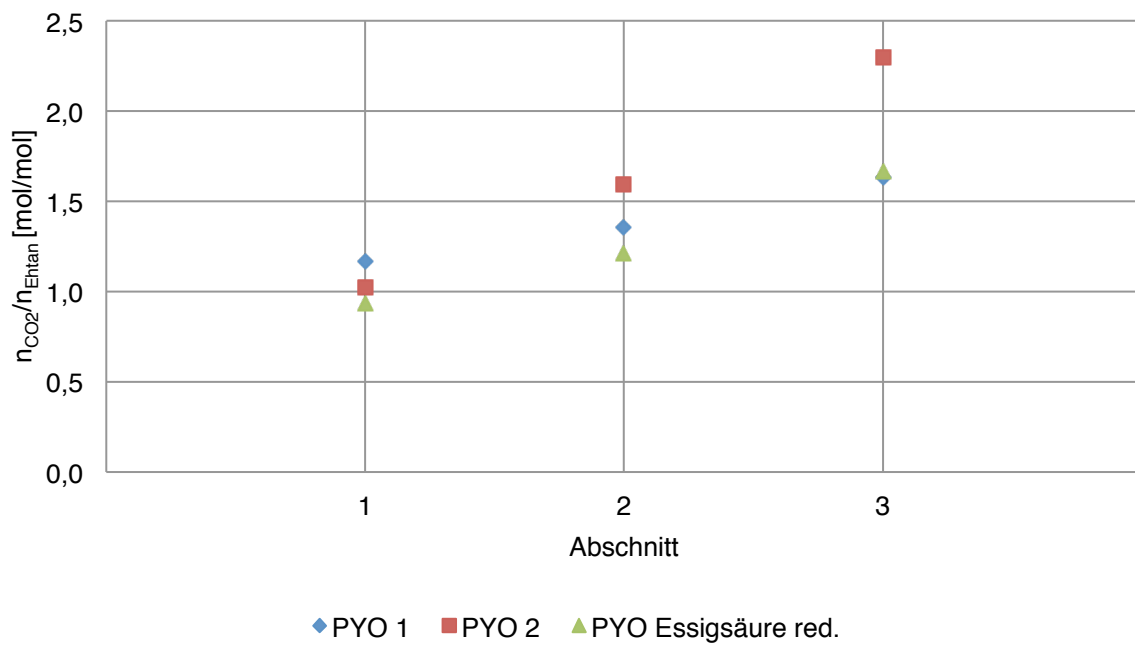


Abbildung 38: Decarboxylierungsrate

13.6 Produktgaszusammensetzung

Die bei der HDO gebildeten flüchtigen Komponenten befinden sich im Abgasstrom. Dabei handelt es sich um Komponenten, welche nach Abkühlung der Produkte auf ca. 3°C und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur nicht kondensieren. Abbildung 39 stellt die Produktgaszusammensetzung ohne Wasserstoff aller Experimente im letzten Abschnitt dar. Der Anteil an CO₂ ist bei allen Experimenten am höchsten. Der CO₂ Anteil sollte im Produktgas möglichst gering sein da Kohlenstoff in dieser Form nicht zur Energiegewinnung genutzt werden kann. Durch Crackreaktionen entstehen Methan und Ethan. Der Ethananteil fällt bei allen Experimenten gering aus. Mit der Annahme, dass CO₂ ausschließlich durch Dacarboxylierungsreaktionen gebildet wird, weist das Ergebnis darauf hin, dass im dritten Abschnitt anstelle von Hydrierungsreaktionen bevorzugt Dacarboxylierungsreaktionen stattfinden. Grundsätzlich ist die Produktgaszusammensetzung von allen Experimenten sehr ähnlich. Daraus kann geschlossen werden, dass bei allen Experimenten die gleichen Reaktionen mit ähnlicher Intensität ablaufen. CO wurde nur beim Experiment PYO 1 in kleinen Mengen nachgewiesen.

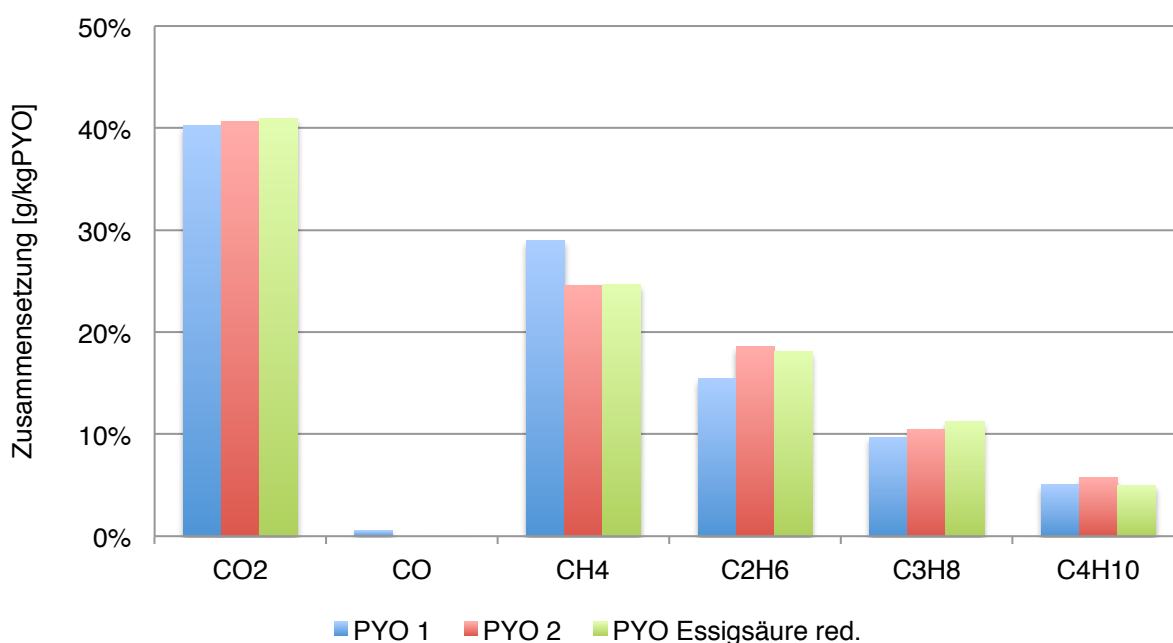


Abbildung 39: Produktgaszusammensetzung ohne Wasserstoff

13.7 Kohlenstofftransfer

Abbildung 40 beschreibt den Anteil an Kohlenstoff, der aus dem eingesetzten PYO in die Produktphasen übergeht. Das Ziel der HDO ist es, einen möglichst großen Teil des Kohlenstoffs in die organische Phase zu transferieren. Der Kohlenstofftransfer in die organische Produktphase ist bei den Experimenten PYO 1 und PYO 2 deutlich höher als bei dem Experiment PYO Essigsäure red.. Der Transfer von Kohlenstoff in die organische Phase hängt von der Ausbeute an organischer Phase sowie deren Kohlenstoffgehalt ab. Der größte Verlust tritt bei dem Experiment PYO Essigsäure red. auf.

Der Kohlenstofftransfer in die wässrige Phase ist bei dem Experiment PYO Essigsäure red. ebenfalls am höchsten. Sauerstoffreiche Kohlenwasserstoffe gehen aufgrund ihrer Polarität in die wässrige Phase über.

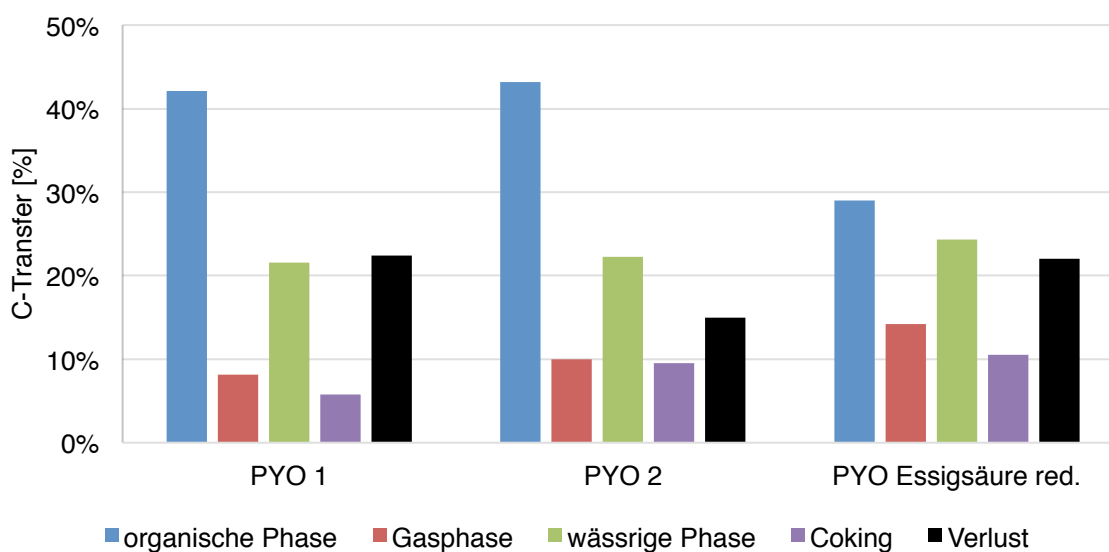


Abbildung 40: Vergleich des Kohlenstofftransfers

Abbildung 41 veranschaulicht den Kohlenstofftransfer in die organische Produktphase in den drei Abschnitten. Zwischen erstem und zweitem Abschnitt ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, was darauf hinweist, dass der erste Abschnitt noch nicht stationär verläuft. Die Vorlaufzeit könnte entsprechend angepasst werden.

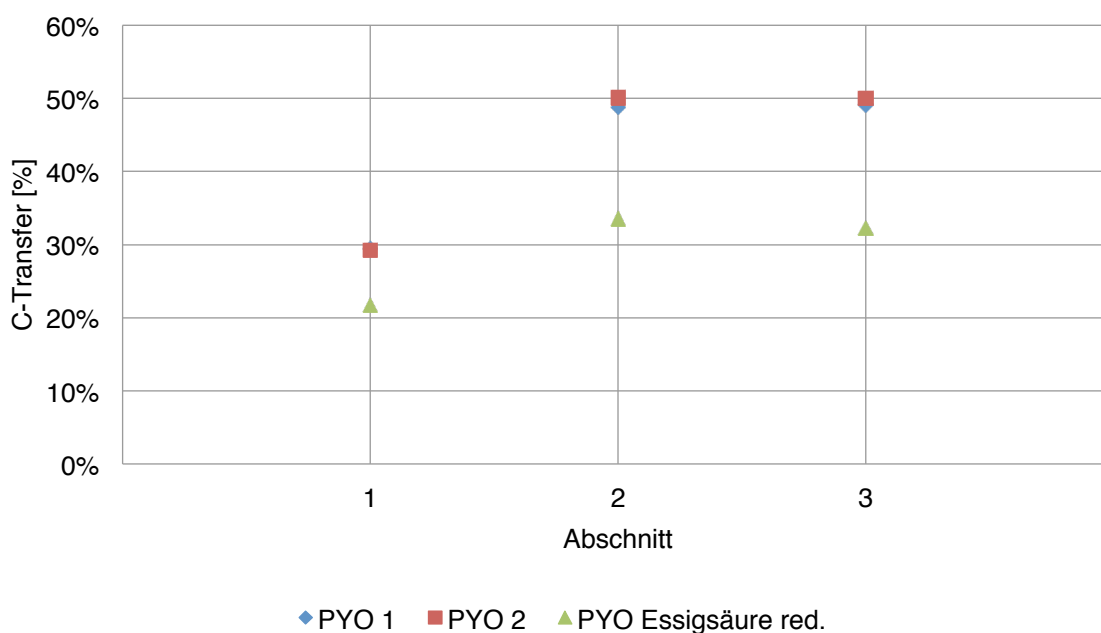


Abbildung 41: Kohlenstofftransfer in die organische Phase

13.8 Coking

Abbildung 42 zeigt einen detaillierten Vergleich des Cokings in Massenprozent bezogen auf den eingesetzten Kohlenstoff. Auf Grund identer Betriebsparameter müsste das Coking von PYO 1 und PYO 2 gleich hoch sein. Bei Experiment PYO 2 wurde ein etwas geringerer Durchsatz verzeichnet. Dieser Unterschied dürfte jedoch keinen großen Einfluss auf das Coking haben. Vorherige Experimente bei gleichen Betriebsbedingungen wie PYO 1 und PYO 2 weisen Coking unter 6% auf. Bei PYO 2 dürfte es sich daher um einen Ausreißer handeln. Lukasch [82] zeigt, dass lediglich bei einer Betriebstemperatur von 350°C und einem Druck von 80 bar Coking von 10,3% auftritt. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, führen höhere Temperaturen vermehrt zu Polymerisations- und Kondensationsreaktionen und damit zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen. Das Experiment PYO Essigsäure red. weist mit 10,5% für eine Temperatur bei 300°C eine vergleichsweise hohe Cokingrate auf. Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, hängt Coking stark mit der Zusammensetzung des Feeds zusammen. Durch die Extraktion wurde die Zusammensetzung des PYO verändert. In Kapitel 10.5.4 wird gezeigt, dass Methoxyphenol und Methoxymethylphenol aus dem PYO entfernt wurden (Kapitel 10.5.4). Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass das essigsäurereduzierte PYO vermehrt Verbindungen enthielt, die Coking fördern.

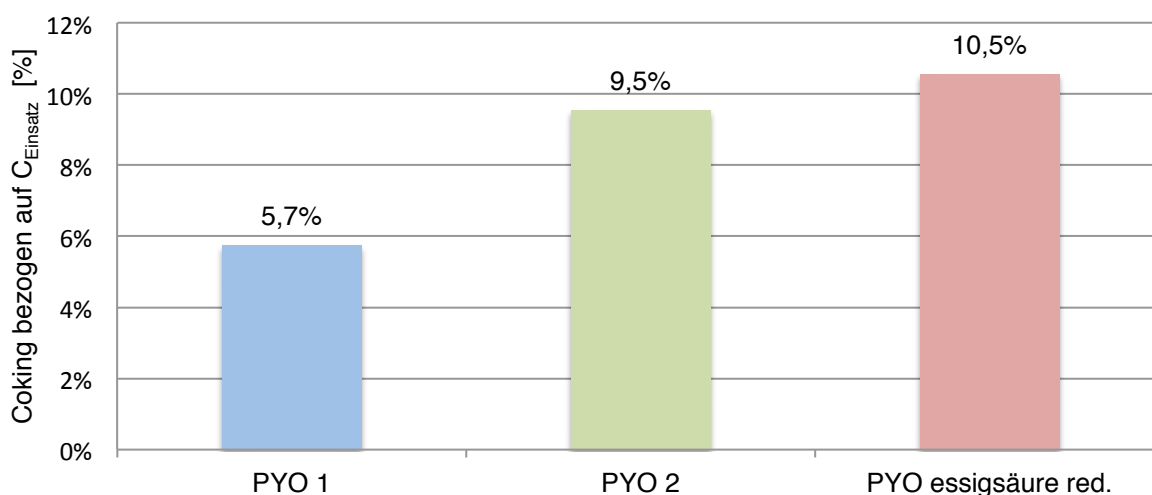


Abbildung 42: Vergleich von Coking

13.9 Dichte

Abbildung 43 veranschaulicht den Verlauf der Dichte der organischen Produktphasen über die drei Abschnitte. In allen Experimenten nimmt die Dichte mit der Versuchsdauer zu. Die Dichte sollte nahe an jener von Dieselkraftstoffen oder Benzin liegen. Die Dichte von Dieselkraftstoffen beträgt nach DIN EN 590 zwischen 0,820 und 0,845 kg/l [80]. Bei den Experimenten PYO 1 und PYO 2 liegt die Dichte bereits ab dem zweiten Abschnitt über jener von Diesel. Beim Experiment PYO Essigsäure red. wird der Grenzwert erst im dritten Abschnitt überschritten. Die Steigerung der Dichte hängt mit dem Sauerstoffgehalt und somit mit dem Vorliegen polarer Verbindungen höherer Dichte zusammen.

Die Verläufe der Dichte sind jenen des H/C-Verhältnisses entgegengesetzt. Mit abnehmendem H/C-Verhältnis nimmt also die Dichte der organischen Produktphase zu.

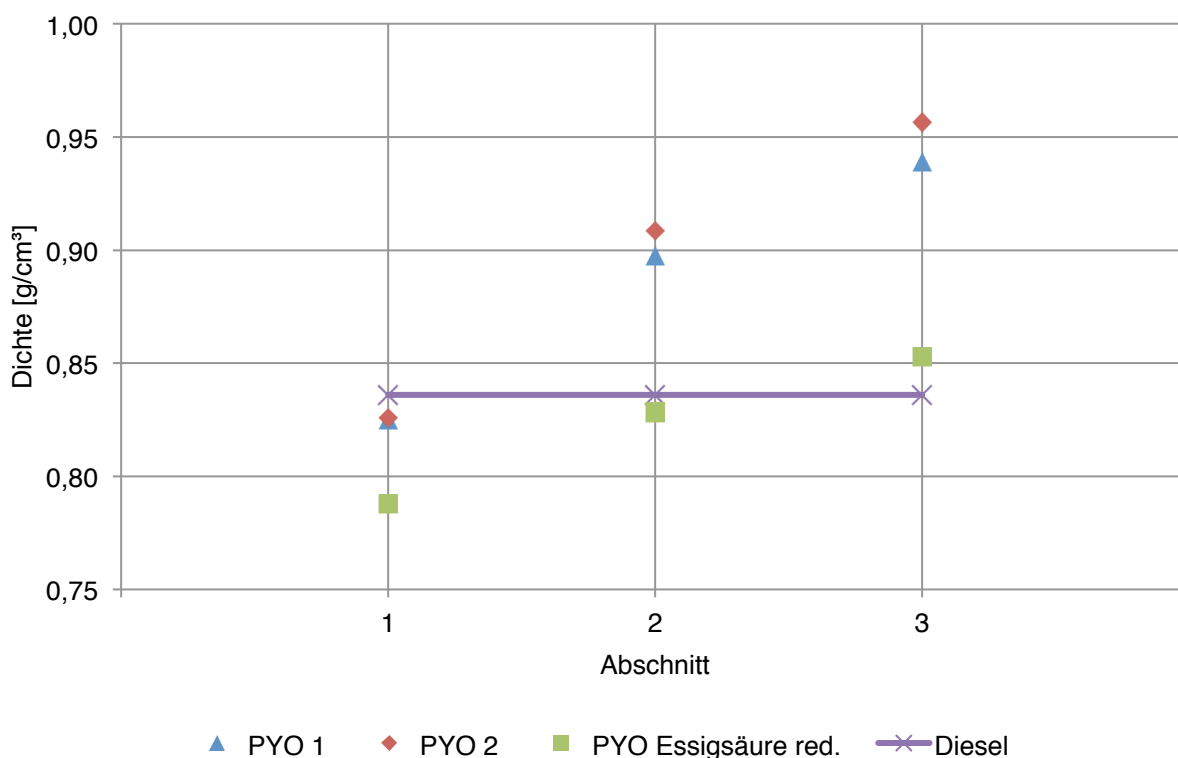


Abbildung 43: Verlauf der Dichte der organischen Phase über die drei Abschnitte

13.10 Gaschromatographie mit Massenspektrometer

Die organischen Produktphasen wurden mit einem GC-MS untersucht, um Kenntnisse über die molekulare Zusammensetzung zu gewinnen.

Abbildung 44 zeigt die auf den Verdünnungsfaktor und internen Standard normierten Flächen der organischen Produktphasen des zweiten Abschnitts. Dabei ist ersichtlich, dass im Experiment PYO Essigsäure red. die organische Produktphase deutlich weniger Tetrahydro-2-Furanmethanol aufweist als das Experiment PYO 2. Des Weiteren ist beim Experiment PYO Essigsäure red. Undecan zu erkennen, welches vom Extraktionsmittel stammt. Die Konzentration von 1-Pentanol, 1-Hexanol und 3-Hexanol ist beim Experiment PYO Essigsäure red. höher als beim Experiment PYO 2.

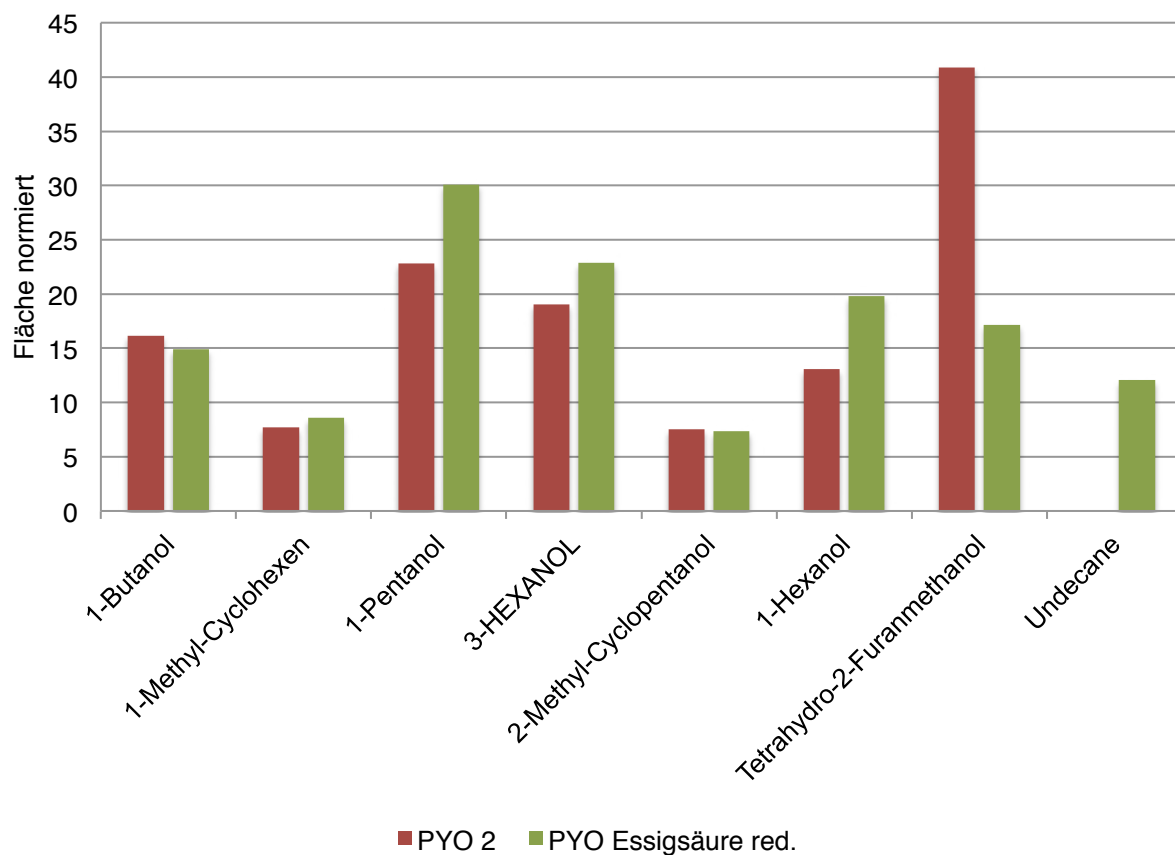


Abbildung 44: GC-MS Analyse des zweiten Abschnitts

13.11 Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess

Abbildung 45 veranschaulicht die Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess. „Extraktion 1“ und „Extraktion 2“ beschreibt die Extraktion im Kreuzstrom und „HDO“ das Experiment PYO Essigsäure red.. Daraus ergibt sich, dass ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs während der Extraktion verloren geht. Da das Extraktionsmittel neben Essigsäure auch andere Komponenten aufnimmt, werden auch andere kohlenstoffhaltige Verbindungen in die Extraktphase transferiert. Das in den HDO Prozess eingesetzte PYO beinhaltet 64,7% des eingesetzten Kohlenstoffs. In der ersten Extraktionsstufe geht mit 25% eine größere Menge an Kohlenstoff in die Extraktphase als in der zweiten Stufe. In der organischen Produktphase befinden sich nur 18,8% des zu Beginn eingesetzten Kohlenstoffs.

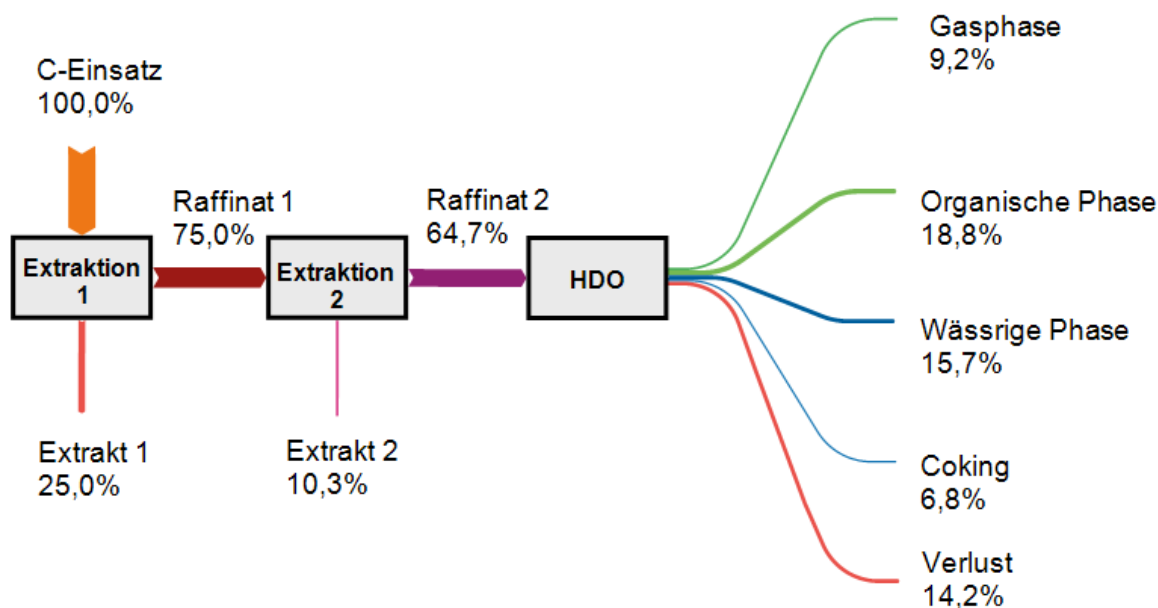


Abbildung 45: Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess

14 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Essigsäuregehaltes von PYO auf die Hydrodeoxygenierung untersucht. Im Zuge dessen wurde Essigsäure aus dem PYO extrahiert. Dabei wurden zwei Reaktivextraktionsmittel getestet, Cyanex[®] 923 und Tri-Octyl-Amin. Die Konzentrationen von Reaktivextraktionsmittel und organischer Phase wurden angepasst, um einen möglichst großen Anteil der Essigsäure aus dem PYO zu isolieren. Um verschiedene Prozessführungen zu testen, wurde die Extraktion mit Cyanex[®] 923 sowohl im Kreuzstrom als auch mit zwischengeschalteter Destillation zur Regeneration des Extraktionsmittels durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass TOA als Extraktionsmittel für diesen Anwendungsbereich nicht geeignet ist, da sich eine Emulsion und Dreiphasengemisch gebildet hat und die Weiterverarbeitung dadurch erheblich erschwert wird. Cyanex[®] 923 erzielte bei einer Konzentration von 36,5% in der organischen Phase und einem Volumsverhältnis von PYO zu organischer Phase von 1:1 einen Säuretransfer von 28,4% bei verhältnismäßig kleinem Massentransfer von anderen Komponenten. Bei höheren Cyanex[®] 923 Konzentrationen war der Massentransfer zu hoch. Das Experiment mit regeneriertem Extraktionsmittel zeigt, dass nach der zweiten Extraktionsstufe keine wesentliche Verminderung der Säurezahl mehr stattfand. Die Essigsäure konnte nur geringfügig durch Destillation vom Extraktionsmittel entfernt werden. Aus diesem Grund wurde eine zweistufige Extraktion im Kreuzstrom durchgeführt wodurch die Säurezahl von 80,8 auf 38,1 mgKOH/g reduziert werden konnte.

Mit dem essigsäurereduziertem PYO aus der Extraktion im Kreuzstrom wurde ein kontinuierliches HDO Experiment bei 300°C und 80 bar durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen von vorherigen Experimenten mit unbehandeltem PYO und gleichen Betriebsbedingungen verglichen.

Der Vergleich des Kohlenstofftransfers in die organische Phase zeigt, dass bei dem Experiment mit essigsäurereduziertem PYO deutlich weniger Kohlenstoff in die organische Phase transferiert wurde. Dabei muss erwähnt werden, dass bereits während der Extraktion 35,3% des Kohlenstoffs verloren gingen und dadurch der Kohlenstoffeinsatz beim Experiment mit Essigsäurereduziertem PYO niedriger war.

Des Weiteren konnte bei dem Experiment mit essigsäurereduziertem PYO ein vermehrtes Auftreten an Coking festgestellt werden. Mit 10,5% trat bei dem Experiment mit essigsäurereduziertem PYO fast doppelt so viel Coking auf wie bei den Experi-

menten mit unbehandeltem PYO. Durch die Extraktion im Kreuzstrom wurde die Zusammensetzung des PYO verändert. Die GC-MS Analyse zeigt, dass beispielsweise die Verbindungen Methoxyphenol und Methoxymethylphenol aus dem PYO entfernt wurden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Feed vermehrt Coking fördernde Verbindungen enthält.

Einige Ergebnisse des Experiments mit essigsäurereduziertem PYO deuten auf eine höhere Produktqualität hin. Das essigsäurereduzierte PYO enthielt folglich vermehrt Verbindungen, die sich gut hydrieren ließen.

Der Einfluss der Essigsäure auf die HDO ist schwer zu definieren, da sich die Zusammensetzung des Feeds durch die Extraktion grundlegend verändert hat. Um den Einfluss der Essigsäure auf die HDO besser erforschen zu können, müsste die Extraktion optimiert werden. Es müsste ein Extraktionsmittel eingesetzt werden, welches eine genügend hohe Selektivität aufweist, dass hauptsächlich Essigsäure extrahiert wird.

15 Anhang

15.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. B. Rasrendra *et al.*, "Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine," *Chem. Eng. J.*, vol. 176–177, pp. 244–252, 2011.
- [2] N. Schwaiger *et al.*, "BiomassPyrolysisRefinery Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 87, no. 6, pp. 803–809, 2015.
- [3] E. Biomasse, M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energien aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, 2. Auflage. Springer, 2009.*
- [4] Tobias Luthe: Die Erstellung vergleichender Energiebilanzen von Holzwerkstoffen für den ... Diplomarbeiten Agentur, 2007, ISBN 3-8366-0463-9, S. 40.
- [5] Michael Herrmann, Jürgen Weber: Öfen und Kamine: Raumheizungen fachgerecht planen und bauen. Beuth Verlag, 2011, ISBN 3-410-21307-4, S. 58.
- [6] H. Heinrich and B. Holzkunde, *Hans Heinrich Bosshard, Holzkunde: Band 2 Zur Biologie, Physik und Chemie des Holzes, 1974, p252.*
- [7] G. James Speight: The Chemistry and Technology of Petroleum. Marcel Dekker, 1999, ISBN 0-8247-0217-4, S. 215–216.
- [8] F. L. Yrolyse and B. E. Dukte, "Flüssigphase-Pyrolyse biogener Edukte," 2010.
- [9] H. Eierdanz, *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie herausgegeben.*
- [10] K. Treusch, J. Ritzberger, N. Schwaiger, P. Pucher, and M. Siebenhofer, "Diesel production from lignocellulosic feed : the bioCRACK process Subject Category : Subject Areas :," 2017.
- [11] R. Feiner, N. Schwaiger, H. Pucher, and M. Siebenhofer, 'A two step approach for producing liquid energy carriers based on lignocellulosic feed,' 2012.
- [12] Szernik, S., D. Johnson, S. Black, Stability of wood fast pyrolysis oil, *Biomass Bioenergy* 7 (1994) 187-192.
- [13] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy* 14 (1998) 103–113.
- [14] 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.
- [15] Zhao, H.Y., Li, D., Bui, P., Oyama, S.T., 2006. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. A* 39, 305–310.
- [16] Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 106, 4044–4098.

- [17] A. Degn, P. Arendt, and D. Version, "Mortensen, Peter Mølgaard; Jensen, Anker Degn; Grunwaldt, Jan-Dierk; Jensen, Peter Arendt Publication, Catalytic Conversion of Bio-oil to Fuel for Transportation Mortensen, 2013," 2013.
- [18] R.H.Venderbosch,A.R.Ardiyanti,J.Wildschut,A.Oasmaa,H.J.Heeres,J.Chem. Technol. Biotechnol. 85 (2010) 674–686.
- [19] P. Arnoldy, J. A. M. Van Den Heijkant, G. D. De Bok, and J. A. Moulijn, "Temperature-Programmed Sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 92, pp. 35–55, 1985.
- [20] D. Version, *Hydrodesulfurization catalysis and mechanism of supported transition metal sulfides Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor aan de commissie aangewezen door h.* 2000.
- [21] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 17–60, 2001.
- [22] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," *Catal. Today*, vol. 52, no. 4, pp. 381–495, 1999.
- [23] A. Fonseca, P. Zeuthen, and J.B. Nagy. Assignment of an average chemical structure to catalyst carbon deposits on the basis of quantitative ¹³C n.m.r. spectra. *Fuel*, 75:1413–1423, 1996.
- [24] A.W. Scaroni, R.G. Jenkins, J.R. Utrilla, P.L. Walker Jr., , *Fuel Process. Technol.* 9 (1983) 103.
- [25] G.M.K. Abotsi, A.W. Scaroni, *Fuel Process. Technol.* 22 (1989) 107.
- [26] W. G. Appleby, J. W. Gibson, and G. M. Good, "Coke Formation in Catalytic Cracking," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 1, pp. 102–110, 1962.
- [27] P.M. Mortensen, D. Gardini, H.W.P. de Carvalho, C.D. Damsgaard, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, J.B. Wagner, A.D. Jensen, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3672–3686.
- [28] Laurent E, Pierret C, Grange P, Delmon B. Control of the deoxygenation of pyrolytic oils by hydrotreatment. In: Proceedings of the 6th Conference on Biomass for Energy, Industry and Environment, Athens, Greece, 1991:665–671.
- [29] Dufresne P (2007) *Appl Catal A* 322:67–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>.
- [30] S. V. Budukva, O. V. Klimov, Y. A. Chesalov, I. P. Prosvirin, T. V. Larina, and A. S. Noskov, "Reactivation of CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts by Citric Acid," *Catal. Letters*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2018.
- [31] S. K. Tanneru, B. K. Mitchell, P. H. Steele, and C. U. Pittman, "Bio-Oil Upgrading to High Energy Biofuel by Olefination 257," vol. 3, no. 6, pp. 257–265, 2014.
- [32] A. R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, and H. J. Heeres, "Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a δ -Al₂O₃ support," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 105–117, 2012.

- [33] G. Kim *et al.*, "Two-step continuous upgrading of sawdust pyrolysis oil to deoxygenated hydrocarbons using hydrotreating and hydrodeoxygenating catalysts," *Catal. Today*, vol. 303, no. May 2017, pp. 130–135, 2018.
- [34] S. K. Tanneru and P. H. Steele, "Pretreating bio-oil to increase yield and reduce char during hydrodeoxygenation to produce hydrocarbons," *Fuel*, vol. 133, pp. 326–331, 2014.
- [35] A. Mersmann, Alfons, Kind, Matthias, Stichlmair, Johann, *Thermische Verfahrenstechnik, 2005.* .
- [36] T. M. Kurzrock, "Integrierte Reaktivextraktion zur Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure," pp. 1–242, 2010.
- [37] Jung, M., Schierbaum, B. & Vogel, H. Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol/Tri-n-Alkylamines. *Chem. Eng. Technol.* 23, 70–74 (2000).
- [38] Kertes, A. S. & King, C. J. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 269–282 (1986).
- [39] Schügerl, K.; Hansel, R.; Schlichting, E.; Halwachs, W : Reaktivextraktion, *Chem.-Ing.-Tech.* 58 (1986) Nr. 4, S. 308L317.
- [40] J. Hartl and R. Marr, "Dreiphasenextraktion zur Anreicherung bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion von Carbonsäuren," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 65, no. 7, pp. 810–818, 1993.
- [41] Schügerl, K.: Physical and Reactive Extraction of Carboxylic Acids, in: N.N. Li and H. Strathmann, Separation Technologies, Proc., Eng. Found. Conf., 1987, S. 336/347, Engineering Foundation, American Institute of Chemical Engineers, New York 1987.
- [42] King, C. J. & Sanchez, P. A. Process for Sorption Solute Recovery. U.S. Patent No. 4,670,155 (1987).
- [43] Cytec Industries Inc., "CYANEX 923 Extractant Datasheet," *Cytec Ind. Inc.*, p. 16, 2008.
- [44] N. K. Batchu, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, and K. Binnemans, "Non-aqueous solvent extraction of rare-earth nitrates from ethylene glycol to n-dodecane by Cyanex 923," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 174, pp. 544–553, 2017.
- [45] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. De Haan, "Glycolaldehyde co-extraction during the reactive extraction of acetic acid with tri-n-octylamine/2-ethyl-1-hexanol from a wood-based pyrolysis oil-derived aqueous phase," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 95, pp. 39–43, 2012.
- [46] 2009 report on china's acetic acid (aa) market, [http://www.marketavenue.cn/upload/ChinaMarketReports/REPORTS 1212.htm](http://www.marketavenue.cn/upload/ChinaMarketReports/REPORTS%2012.htm), 20-01-2009.
- [47] F. Mirasol, Acetic acid ICIS Chemical Business, vol. 275, 2009.
- [48] Bridgwater, A. V. (1999). 'An introduction to fast pyrolysis of biomass for fuels and chemicals,' in *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. Vol. 1. CPL Press, Newbury, UK. Pp. 1-13.
- [49] Agblevor, F. A., Besler, S., Montane, D., and Evans, R. J. (1995). 'Influence of inorganic compounds on char formation and quality of fast pyrolysis oils,' ACS

209th National Meeting, Anaheim, CA.

- [50] Czernik S. (1999). 'Environment, health, and safety,' in Fast Pyrolysis of Biomass. Vol. 1, CPL Press, Newbury, UK. pp 115-118.
- [51] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 95, pp. 133–143, 2015.
- [52] F. H. Mahfud, F. P. Van Geel, R. H. Venderbosch, and H. J. Heeres, "Acetic acid recovery from fast pyrolysis oil. An exploratory study on liquid-liquid reactive extraction using aliphatic tertiary amines," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 11–12, pp. 3056–3074, 2008.
- [53] Meindersma, G.W., Abdulkadir, M., Vitasari, C.R., de Haan, A.B., 2009. Production of discrete oxygenated target chemicals from pyrolysis oil. In: Proceeding of the 17th European Biomass Conference—From Research to Industry and Markets. ETA-Florence Renewab.
- [54] N. A. M. Salleh, B. Abdullah, and R. N. M. Kamil, "Extraction of Phenol and Acetic Acid from Synthetic Bio-Oil by Ammonium Sulfate Solution," *Key Eng. Mater.*, vol. 594–595, pp. 286–290, 2013.
- [55] H. Wang, Y. Zou, F. Yu, and H. Weng, "Research on the existence form of acidic compounds in used tire pyrolysis oil," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 7, pp. 792–801, 2014.
- [56] B. Sukhbaatar, P. H. Steele, L. L. Ingram, and M. G. Kim, "An exploratory study on the removal of acetic and formic acids from bio-oil," *BioResources*, vol. 4, no. 4, pp. 1319–1329, 2009.
- [57] T.P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils, *Science* 330 (2010) 1222–1227.
- [58] J.N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil, *Separation and Purification Technology* 24 (2001) 155–165.
- [59] C. Boutekedjiret, F. Bentahar, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation, *Flavour and Fragrance Journal* 18 (2003) 481–484.
- [60] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Separation of phenols from Eucalyptus wood tar, *Biomass & Bioenergy* 13 (1997) 25–37.
- [61] S.C. Cermak, T.A. Isbell, Pilot-plant distillation of meadowfoan fatty acids, *Industrial Crops and Products* 15 (2002) 145–154.
- [62] Z. Guo, S. Wang, Y. Gu, G. Xu, X. Li, and Z. Luo, "Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 76, no. 1, pp. 52–57, 2010.
- [63] Z. GUO, S. WANG, Y. ZHU, Z. LUO, and K. CEN, "Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 49–52, 2009.
- [64] A. Teella, G. W. Huber, and D. M. Ford, "Separation of acetic acid from the

- aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 378, no. 1–2, pp. 495–502, 2011.
- [65] Kawabata, N., Yasuda, S. & Yamazaki, T. Process for recovering a carboxylic acid. U.S. Patent No. 4,323,702 (1982).
- [66] R. Matissek, G. Steiner, and M. Fischer, *Lebensmittelanalytik*. 2014.
- [67] D. Staatlichen, D. Chromos, D. Vere, Z. Kenntnis, D. Vers, and L. Kaisers, *Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren.*, vol. 111, no. 3. 1934.
- [68] A. Furtado, E. Batista, I. Spohr, and E. Filipe, “Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and uncertainties,” *Inst. Port. da Qual.*, no. June, p. 3, 2009.
- [69] Antonpaar, “Prinzip des digitalen Dichtemessgerätes.” .
- [70] chemie.de/lexikon.’ [Online]. Available: <http://www.chemie.de/lexikon/GC%2FMS.html>. [Accessed: 14-Apr-2016].
- [71] N. SASAKI, K. TOMINAGA, and M. AOYAGI, “A Micro Gas Chromatograph,” *Nature*, vol. 186, p. 309, Apr. 1960.
- [72] Elementar Analysensysteme GmbH, “vario MACRO cube: Elementaranalysator I Elementar. <http://www.elementar.de/de/produkte/organische-elementaranalyse/vario-macro-cube.html>. Accessed 2 Jul 2017,” *Elementar*. pp. 1–4, 2016.
- [73] Hartl, J. & Marr, R. Dreiphasenextraktion zur Anreicherung bei der Flüssig/Flüssig- Extraktion von Carbonsäuren. *Chem.-Ing.-Tech.* 65, 810–818 (1993).
- [74] Schügerl, K. & Degener, W. Gewinnung niedermolekularer organischer Verbindungen aus komplexen wäßrigen Gemischen durch Extraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* 61, 796–804 (1989).
- [75] Marr, R. & Bart, H.-J. Metallsalz-Extraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* 54, 119–129 (1982).
- [76] J. Horiček and D. Kubička, “Bio-oil hydrotreating over conventional CoMo & NiMo catalysts: The role of reaction conditions and additives,” *Fuel*, vol. 198, pp. 49–57, 2017.
- [77] J. Ausserleitner, “Sulfidisierung von Übergangsmetallkatalysatoren für die Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasen- pyrolyseöl,” no. November, 2017.
- [78] B. Hammerschlag, “Simultane Hydrierung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Schwerölkomponenter zur Herstellung von biogenen Treibstoffen der zweiten Generation,” 2017.
- [79] J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum refining: technology and economics*, 4. ed. New York: Dekker, 2001.
- [80] “Norm DIN EN 590:2017-10 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren.” 2003.

- [81] P. Dk, "Produktspezifikation DK."
- [82] M. Lukasch, "Niederdruck- Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl," 2018.
- [83] www.gigkarasek.at/portfolio/duennschichttechnologie/kurzwegverdampfer.

15.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des gesamten Prozesses mit Reaktivextraktion und HDO.....	2
Abbildung 2: Massenbilanz der Flüssigphasenpyrolyse [10]	6
Abbildung 3: Chemische Reaktionen beim HDO Prozess [13].....	7
Abbildung 4: Schema der Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	14
Abbildung 5: Strukturformel von TOPO [43].....	16
Abbildung 6: Strukturformel von Tri-n-octylamin.....	16
Abbildung 7: Schema der zweistufigen Extraktion im Kreuzstrom [1].....	18
Abbildung 8: Schema eines Kurzwegverdampfers [82].....	22
Abbildung 9: Aufbau des Viskosimeters [68].....	26
Abbildung 10: Versuchsaufbau des Extraktionsexperiment in Schütteltrichter.....	31
Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der Phasenbildung.....	32
Abbildung 12: Säureverteilung bei unterschiedlichen Volumsverhältnissen von PYO zu organischer Phase.....	34
Abbildung 13: Säuretransfer bei unterschiedlichen Molverhältnissen.....	36
Abbildung 14: Massentransfer bei unterschiedlichen Molverhältnissen.....	37
Abbildung 15: Extraktion mit gekoppelter Regeneration [34].....	38
Abbildung 16: Schema der Extraktion mit zwischengeschalteter Regeneration.....	39
Abbildung 17 links: Laborschüttler; Mitte: Phasentrennung; rechts: Phasengrenze..	40
Abbildung 18 links: Destillation der organischen Phase mit Rotorvapor; rechts: Kopfproduktbehälter mit Zweiphasengemisch.....	41
Abbildung 19: Schema der Extraktion im Kreuzstrom.....	42
Abbildung 20: Säurezahl von PYO vor der Extraktion und Säurezahl der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und Extraktion im Kreuzstrom.....	43
Abbildung 21: Säurezahl der Raffinat Phase der Extraktion im Kreuzstrom vor und nach der Destillation.....	44
Abbildung 22: Säuretransfer bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom.....	46
Abbildung 23: Massentransfer der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom.....	47
Abbildung 24: Normierte Flächen von PYO und der Raffinat Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und der Extraktion im Kreuzstrom.....	49
Abbildung 25: Normierte Flächen der Extraktphase der Extraktion im Kreuzstrom...	50
Abbildung 26: Normierte Flächen von den Extrakt Phasen der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel.....	51
Abbildung 27: Aufbau der Versuchsanlage [76].....	52
Abbildung 28: Fraktionen des CoMo/Al ₂ O ₃ Katalysators nach dem Mahlen [77].....	56
Abbildung 29: Links: Aufbau zur Phasentrennung; Rechts: Phasen von HDO Experiment mit essigsäurereduziertem PYO.....	60
Abbildung 30: Massenbilanz des HDO Experiments mit essigsäurereduziertem PYO.....	63

Abbildung 31: Decarboxylierung und Hydrierung von Essigsäure [11].....	66
Abbildung 32: H/C-Verhältnis der organischen Produktphasen	68
Abbildung 33: Sauerstoffgehalt der organischen Produktphasen.....	69
Abbildung 34: Wassergehalt der organischen Produktphasen.....	70
Abbildung 35: Wassergehalt der wässrigen Produktphasen.....	71
Abbildung 36: Kohlenstoffgehalt der wässrigen Produktphasen.....	72
Abbildung 37: Kohlenstoffgehalt der organischen Produktphasen.....	73
Abbildung 38: Decarboxylierungsrate.....	74
Abbildung 39: Produktgaszusammensetzung ohne Wasserstoff.....	75
Abbildung 40: Vergleich des Kohlenstofftransfers.....	76
Abbildung 41: Kohlenstofftransfer in die organische Phase.....	77
Abbildung 42: Vergleich von Coking.....	78
Abbildung 43: Verlauf der Dichte der organischen Phase über die drei Abschnitte...79	
Abbildung 44: GC-MS Analyse des zweiten Abschnitts.....	80
Abbildung 45: Kohlenstoffbilanz über den gesamten Prozess.....	81

15.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Molekulare Zusammensetzung von Fichtenholz [3].....	3
Tabelle 2: Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Fichtenholz, Steinkohle und Erdöl [6] [3] [7].....	3
Tabelle 3: Vergleich von Wasser-, Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt von PYO und Pyrolyseöl aus der FP [2] [15].....	6
Tabelle 4: Geräteinformation von Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor.....	25
Tabelle 5: Geräteinformation GC-MS	27
Tabelle 6: Übersicht über die durchgeführten Experimente.....	30
Tabelle 7: Wichtige Daten der verwendete Chemikalien	30
Tabelle 8 Volumsverhältnisse und Massenanteile an TOA	31
Tabelle 9 Volumsverhältnisse und Massenanteile an Cyanex [®] 923.....	31
Tabelle 10 Molverhältnisse und entsprechende Cyanex [®] 923 Konzentrationen in der organischen Phase	35
Tabelle 11: Selektivität bei unterschiedlichen Molverhältnissen	37
Tabelle 12: Molverhältnisse und entsprechende Cyanex [®] 923 Konzentrationen zu Beginn von	40
Tabelle 13: Siedetemperaturen der relevanten Verbindungen	41
Tabelle 14: Molverhältnisse und Cyanex [®] 923 Konzentrationen in der organischen Phase zu Beginn.....	42
Tabelle 15: Selektivität bezüglich Essigsäure bei der Extraktion mit regeneriertem Extraktionsmittel und bei der Extraktion im Kreuzstrom	48
Tabelle 16: Zusammenfassung der Parameter der HDO Versuche	59
Tabelle 17: Vergleich der Massenbilanz der HDO Experimente PYO 1, PYO 2 und PYO Essigsäure red.	63
Tabelle 18: Vergleich von H/C Verhältnis und Elementaranalyse der organischen Produktphase.....	67
Tabelle 19: Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der organischen Produktphase im zweiten Abschnitt	70
Tabelle 20: Vergleich von Wassergehalt und Elementaranalyse der wässrigen Produktphase im zweiten Abschnitt.....	71