

# Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben: Entwicklung eines kombinierten Verfahrens zur Veredelung von Pyrolyseöl mit biogenen Alkoholen und Wasserstoff; Teilvorhaben 2 (Vorhabenteil T1)**

Zuwendungsempfänger:

**Johann Heinrich von Thünen-Institut  
Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald  
und Fischerei,  
Institut für Holzforschung**

Förderkennzeichen:

**22012013**

Laufzeit:

**01.11.2013 bis 31.10.2017**

Monat der Erstellung:

**04-06/2018**

Datum der Veröffentlichung:

**04.05.2021**



Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Ernährung  
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger und ausführende Stelle:

**Johann Heinrich von Thünen-Institut  
Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald  
und Fischerei,  
Institut für Holzforschung**

Kooperationspartner:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten  
Forschung e.V. (FhG),  
Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und  
Energietechnik (UMSICHT)**

Projektleitung:

**Dr.rer.nat. Dietrich Meier/Dr.rer.silv. Jörn Appelt**

Projektbearbeiter:

**Dipl.-Holzwirt Michael Windt  
Silke Radtke  
Ariane Hartmann  
Ingrid Fortmann  
Frauke Kurzbach  
Dipl.-Holzwirt Jan Ole Strüven**

Autoren:

Jörn Appelt  
Ingrid Fortmann  
Silke Radtke  
Michael Windt

## Inhaltsverzeichnis

I.	Ziele .....	7
	Kurze Darstellung .....	8
1	Aufgabenstellung .....	8
1.1	Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	12
1.2	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	14
2	Stand der Technik.....	19
3	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	21
II.	Ergebnisse .....	22
	Eingehende Darstellung .....	22
1	Erzielte Ergebnisse .....	22
1.1	Einbindung Industriepartner (AP 0).....	22
1.2	Katalysatorerprobung (AP 2.1) .....	22
1.2.1	<i>Experimentelles/Versuchsdurchführung und Vorversuche</i> .....	22
1.2.2	<i>Testung verschiedener Katalysatoren</i> .....	28
1.2.3	<i>Konversionstests in Edukt/Tetralinmischungen</i> .....	30
1.2.4	<i>Konversion mit zwei Temperaturstufen</i> .....	32
1.3	Hydrierung ausgewählter Produkte aus AP 1 (AP 1.4 und 2.2).....	37
1.4	Aufbau und Betrieb einer kontinuierlichen Hydrieranlage (AP 2.3) .....	39
1.4.1	<i>Beschaffung und Aufbau der kontinuierlichen Hydrieranlage</i> .....	39
1.4.2	<i>Betrieb der Anlage – Kalibrationen, Testläufe, Vorversuche</i> .....	44
1.5	Parameteroptimierung der kontinuierlichen Hydrieranlage (AP 2.4).....	52
1.6	Produktcharakterisierung und Aufstellung von Massenbilanzen (AP 2.5).....	56
1.6.1	<i>Testung verschiedener Katalysatormaterialien</i> .....	58
1.6.2	<i>Produktverteilungen bei Umsetzung von Edukt/Tetralinmischungen</i> .....	60

1.6.3	<i>Konversion von veresterten Edukten und mehrstufige Versuche (AP 1.4, 2.2)</i> .....	62
1.6.4	<i>Produktverteilungen bei Versuchen in der kontinuierlichen Hydrieranlage</i> .....	65
1.7	Literatur .....	70
2	Verwertung.....	73
3	Erkenntnisse von Dritten.....	75
4	Veröffentlichungen .....	76

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Fließschema zum Ablauf des Verbundprojektes .....	7
<b>Abbildung 2:</b> ursprünglicher Balkenplan im Teilvorhaben 2 des Verbundprojektes.....	15
<b>Abbildung 3:</b> aktualisierter Balkenplan zur Verlängerung der Projektlaufzeit .....	18
<b>Abbildung 4:</b> Laboraufbau mit Hochdruckrührautoklav (Fa. Parr, 50 ml, 450°C, 350 bar)....	23
<b>Abbildung 5:</b> Van–Krevelen–Diagramm für aufbereitetes (Autokatalyse) und nicht aufbereitetes Pyrolyseöl im Vergleich mit Pyrolyseöl aus Buchenholz (proFagus) und verschiedenen Energieträgern.....	25
<b>Abbildung 6:</b> Koksbildung im Reaktor bei den ersten Vorversuchen (300°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 10 Ma.-% Rotschlamm, proFagus-Öl).....	26
<b>Abbildung 7:</b> Beispielaufzeichnung der Parameter Temperatur und Druck in einem Versuchslauf (300°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 10 Ma.-% Rotschlamm, 30 ml proFagus-Öl)	26
<b>Abbildung 8:</b> Koksanteil im Produkt unter verschiedenen Prozessbedingungen (30 g proFagus-Öl, 10 Ma.-% Rotschlamm, 300°C, 100 bar H <sub>2</sub> ) .....	27
<b>Abbildung 9:</b> Einfluss des Katalysators auf die Verteilung der Produktfraktionen; Parameter: 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl; Rotschlamm: 320°C, 150 bar H <sub>2</sub> -Druck .....	28
<b>Abbildung 10:</b> Einfluss des Katalysators auf die Verteilung der Produktfraktionen; Parameter: 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, Flashpyrolyseöl (Pytec 23).....	30
<b>Abbildung 11:</b> Produktausbeuten in Abhängigkeit des Edukt/Tetralin-Verhältnisses bei 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (kalziniert), proFagus-Öl, tetralinfrei berechnet.....	31
<b>Abbildung 12:</b> Molmassenverhältnisse der Ölprodukte in Abhängigkeit des Edukt/Tetralin-Verhältnisses bei 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (kalziniert), proFagus-Öl .....	32
<b>Abbildung 13:</b> Produktausbeuten in Abhängigkeit des Katalysators im diskontinuierlichen Versuch bei 120°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator, proFagus-Öl.....	33
<b>Abbildung 14:</b> Ölprodukt nach Konversion von proFagus-Öl bei 120°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Raney-Nickel 4200 (Edukt <sub>wf</sub> ).....	34
<b>Abbildung 15:</b> Massenbilanz in Abhängigkeit des Katalysatoreinsatzes im diskontinuierlichen Versuch bei 120°C und 340°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 10 Ma.-% Katalysator, proFagus-Öl .....	34
<b>Abbildung 16:</b> H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Ölfraction in Abhängigkeit des Katalysatormaterials zweistufiger, diskontinuierlicher Versuche bei 120°C und 340°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 10 Ma.-% Katalysator (Edukt <sub>wf</sub> ), proFagus-Öl .....	35
<b>Abbildung 17:</b> Van–Krevelen–Diagramm für die wichtigsten nachwachsenden und fossilen Rohstoffquellen sowie einiger Zwischenprodukte zur Erzeugung kohlenstoffhaltiger Wertstoffe.....	36

<b>Abbildung 18:</b> Produktverteilung diskontinuierlicher Versuche mit veresterten Pyrolyseölen bei 150°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Edukt-/Tetralinmischung 1:1 (m/m), 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt <sub>wf</sub> ).....	37
<b>Abbildung 19:</b> H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Ölfraction veresteter Flashpyrolyseöle bei 150°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Edukt-/Tetralinmischung 1:1 (m/m), 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt <sub>wf</sub> ), wasser- und tetralinfrei.....	38
<b>Abbildung 20:</b> R&I-Fließbild einer möglichen kontinuierlichen Anlage zur Wasserstoffbehandlung vorveresteter Pyrolyseöle, Variante 1.....	39
<b>Abbildung 21:</b> Konzeptzeichnung für die zweistufige kontinuierliche Hydrieranlage.....	41
<b>Abbildung 22:</b> Montage eines Glasreaktors (Fa. Büchi) zur Bereitstellung des Eduktes.....	41
<b>Abbildung 23:</b> Vergleich der Bildung einer Suspension von Rotschlamm mit verschiedenen Dispergiermitteln.....	42
<b>Abbildung 24:</b> Erweiterung der Konzeptzeichnung durch ein zweites, unabhängiges Dosiersystem .....	43
<b>Abbildung 25:</b> Details der kontinuierlichen Hydrieranlage; (A) (B) Frontansicht Schaltschrank mit Touchscreen-Steuerung und Details im Schaltschrank; (C) Versorgungspumpen (von unten nach oben): Spritzenpumpe, HPLC-Pumpe, Kolbenpumpe; (D) Eduktbehälter mit Rührwerk (oben rechts) und Massenflusscontroller (oben links).....	44
<b>Abbildung 26:</b> Details der kontinuierlichen Hydrieranlage;(A) Hydrierreaktor 1 und 2; (B) Heißabscheider (li.), Festbettreaktor für Gasphasenhydrierung (M.), Kondensatoren (re.), Trommelgaszähler und Vordruckregler (o. li., o. re.); (C) Datenerfassung mittels Computer .....	44
<b>Abbildung 27:</b> Abhängigkeit des Gasflusses vom Stellwert am MFC zur Wasserstoffdosierung, aufgenommen mit Helium.....	45
<b>Abbildung 28:</b> Chromatogramm (Ausschnitt) zum Vergleich zwischen Edukt und Produkt des Stabilitätstests von Tetralin bei 180°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 120 min Reaktionsdauer .	46
<b>Abbildung 29:</b> Massenbilanz semikontinuierlicher Versuche mit Butanol-Guajakolmischung (10:1, V/V) bei R1: 270°C, R2: 20°C (350°C, m.K.), R3: 20°C (130°C, m.K.), 100 bar H <sub>2</sub> , ohne Katalysator und mit Raney-Nickel 4200; o.K. – ohne Katalysator, m.K. – mit Katalysator .....	47
<b>Abbildung 30:</b> Hochsiedende Konversionsprodukte des Guajakols: a) Cyclohexanol, b) Cyclohexanon, c) Methylcyclohexandiol .....	48
<b>Abbildung 31:</b> Strukturformeln von (a) Guajakol, (b) Eugenol .....	49
<b>Abbildung 32:</b> Massenbilanz semikontinuierlicher Versuche mit Butanol-Eugenolmischung (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , ohne Katalysator und mit Raney-Nickel 4200; o.K. – ohne Katalysator, m.K. – mit Katalysator .	49
<b>Abbildung 33:</b> Massenbilanz kontinuierlicher Versuch mit Mischung Butanol/proFagus (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , RN – Raney-Nickel 4200, RS – Rotschlamm, WA – Warmabscheider, KA - Kaltabscheider .....	53

<b>Abbildung 34:</b> Massenbilanz kontinuierlicher Versuch mit Mischung Butanol/verestertes Produkt (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Raney-Nickel 4200, WA – Warmabscheider, KA - Kaltabscheider.....	55
<b>Abbildung 35:</b> Katalysatorkorb für Gasphasenreaktion am Festbett in Reaktor 2.....	56
<b>Abbildung 36:</b> Fraktionierungs- und Analyseschema zur Untersuchung der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche.....	57
<b>Abbildung 37:</b> Ausbeuten an GC-gängigen Substanzklassen bei der diskontinuierlichen Umsetzung von proFagus-Öl mit verschiedenen Katalysatoren, 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator (Edukt <sub>wf</sub> ).....	58
<b>Abbildung 38:</b> Ausbeuten an GC-gängigen Substanzklassen bei der diskontinuierlichen Umsetzung von Flashpyrolyseöl mit verschiedenen Katalysatoren, 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator (Edukt <sub>wf</sub> ).....	59
<b>Abbildung 39:</b> Verteilung der Flüssigproduktzusammensetzung in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses Edukt/Tetralin bei 340°C, 100 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt <sub>wf</sub> ), tetralinfrei.....	60
<b>Abbildung 40:</b> Verteilung der Substanzklassen im Flüssigprodukt bei milder, diskontinuierlicher Hydrierung bei 120°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Katalysator (Edukt <sub>wf</sub> ), tetralinfrei .....	62
<b>Abbildung 41:</b> Verteilung der Substanzklassen im Flüssigprodukt bei zweistufiger, diskontinuierlicher Hydrierung bei 120°C und 340°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Katalysator (Edukt <sub>wf</sub> ), tetralinfrei.....	63
<b>Abbildung 42:</b> Verteilung der Flüssigproduktausbeuten vorveresterter Pyrolyseöle nach milder Hydrierung bei 150°C, 200 bar H <sub>2</sub> , 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt <sub>wf</sub> ), tetralinfrei .....	64
<b>Abbildung 43:</b> Verteilung der Flüssigproduktzusammensetzung in Abhängigkeit des Katalysatormaterials bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , RN – Raney-Nickel 4200, RS – Rotschlamm, WA Warmabscheider, KA - Kaltabscheider .....	65
<b>Abbildung 44:</b> Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus-Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Raney-Nickel 4200 .....	67
<b>Abbildung 45:</b> Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus-Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Rotschlamm .....	68
<b>Abbildung 46:</b> Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/verestertes Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H <sub>2</sub> , Raney-Nickel 4200 .....	69

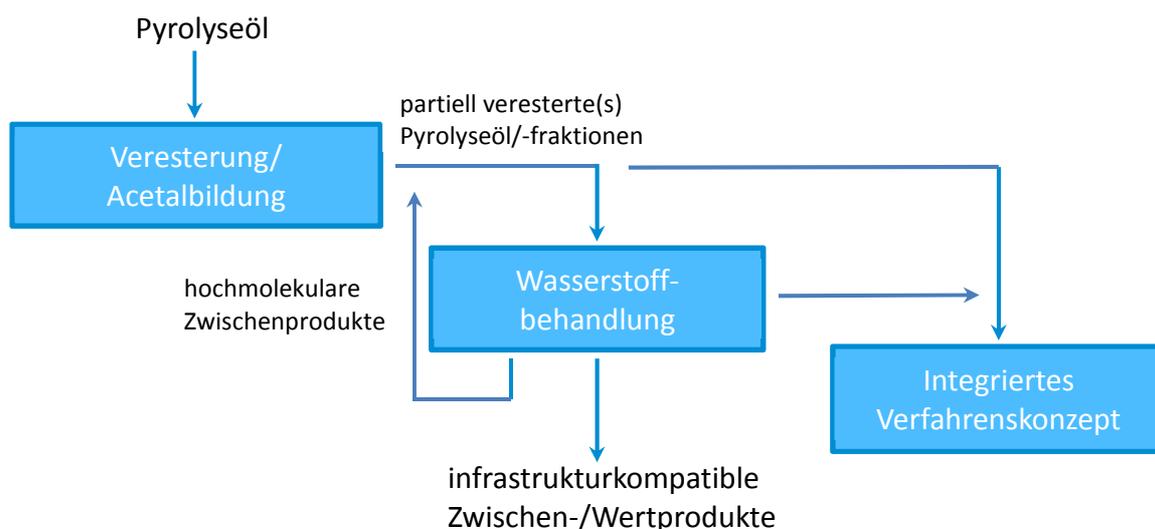
## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Beschreibung der Arbeitspakete (AP) im Verbundvorhaben.....	9
<b>Tabelle 2:</b> Projektmeetings während des Verbundvorhabens und Fälligkeit der jeweiligen Zwischenberichte .....	19
<b>Tabelle 3:</b> kommerziell verfügbare Katalysatoren zur Veredelung von Pyrolyseöl.....	24
<b>Tabelle 4:</b> wichtige Eigenschaften Rotschlamm (Fa. AOS), <sup>1</sup> Daten von AOS, <sup>2</sup> Daten am TI erhoben .....	24
<b>Tabelle 5:</b> Konversionsprodukte des Tetralin und deren Anteile bei der Umsetzung einer Butanol/Eugenolmischung mit Raney-Nickel 4200.....	50
<b>Tabelle 6:</b> Konversionsprodukte des Eugenols und deren Anteile bei der Umsetzung in Butanol mit Raney-Nickel 4200 .....	51

## I. Ziele

Das Ziel des Verbundprojektes „Entwicklung eines kombinierten Verfahrens zur Veredelung von Pyrolyseöl mit biogenen Alkoholen und Wasserstoff“ besteht in der Erzeugung von Produkten aus Rohpyrolyseöl mit verbesserten Eigenschaften. Diese Produkte sollen sich sowohl für die motorische Nutzung mit verbesserter Raffineriefähigkeit als auch als Quelle für Basischemikalien (Aromaten, Cycloalkane) verwenden lassen. Dabei sollen Säuregehalt, Wasseranteil und Viskosität der Rohpyrolyseöle vermindert sowie Heizwert und Lagerstabilität erhöht werden. Zusätzlich soll bei der Aufbereitung der Pyrolyseöle ein hoher Anteil der in der Biomasse gespeicherten Energie erhalten bleiben. Damit soll ein signifikanter Beitrag zum Ziel der Einsparung von 60 % der Treibhausgase im Bereich flüssiger Brenn- und Kraftstoffe geleistet werden. Daraus ergibt sich für trockene, biogene Reststoffe aus Land- und Forstwirtschaft ein langfristiger Absatzmarkt.

Um eine Verbesserung der Eigenschaften von Rohpyrolyseöl zu erreichen, soll dieses in einem mehrstufigen Verfahren gezielt aufbereitet und umgewandelt werden. Ein vereinfachtes Fließdiagramm zeigt Abbildung 1.



**Abbildung 1:** Fließschema zum Ablauf des Verbundprojektes

Für die Erreichung der Eigenschaftsverbesserung kommen grundsätzlich zwei verschiedene Vorgehensweisen in Betracht: die Veresterung/Acetalbildung und die Wasserstoffbehandlung. Ein zentrales Ziel des Vorhabens stellt die Kombination beider Verfahren dar. Bei der Veresterung bzw. Acetalbildung werden Carbonsäuren sowie Aldehyde und Ketone in unpolare und somit mit Wasser schlechter mischbare Verbindungen unter Einsatz höherer Alkohole ( $>C_3$ ) umgewandelt. Durch Wasserabspaltung wird der Sauerstoffgehalt vermindert und der Heizwert dementsprechend erhöht. Dabei können auch Eigenschaften wie Viskosität und Lagerstabilität positiv beeinflusst werden. Unter Wasserstoffdruck kann das veresterte Pyrolyseöl oder ausgewählte veresterte Fraktionen in Gegenwart eines Katalysators umgewandelt werden. Dabei werden vorrangig Katalysatoren

mit spaltenden Eigenschaften und einer metallischen Funktionalität zur Aktivierung des Wasserstoffs eingesetzt. Die Umsetzung kann bei relativ milden (100 ... 250°C, Hydrotreatment) oder bei höheren Temperaturen (350 ... 450°C, Hydrocracking) durchgeführt werden. Beide Schritte können in einer semikontinuierlichen Anlage nacheinander durchgeführt werden, deren Aufbau und Betrieb ebenfalls Ziel des Vorhabens ist. Schlussendlich soll ein Verfahren entwickelt werden, in welchem mittels Veresterung/Acetalbildung und Wasserstoffbehandlung Rohpyrolyseöle für die motorische Nutzung und als Quelle für Basischemikalien veredelt werden.

## Kurze Darstellung

### 1 Aufgabenstellung

Das Forschungsvorhaben war Bestandteil eines Verbundes bestehend aus den Institutionen: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT), Abteilung Chemische Energiespeicher, Oberhausen und Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei, Institut für Holzforschung, Hamburg (TI). Der Ablauf der Vorhaben erfolgte unter federführender Koordinierung von Fraunhofer UMSICHT. Die Arbeitsaufgaben sind in vier übergeordnete Arbeitspakete (AP) unterteilt wurden: AP 1 Veresterung und Acetalbildung, AP 2 Wasserstoffbehandlung vorveresterter Bioöle, AP 3 Erarbeitung eines integrierten Verfahrenskonzepts, AP 4 Energie- und THG-Bilanzen und Kostenschätzung (siehe auch Tabelle 1).

Die AP 1 und 2 wurden überwiegend von Fraunhofer UMSICHT bzw. vom Thünen-Institut bearbeitet. Die AP 3 und 4 wurden mehrheitlich gemeinschaftlich bearbeitet. Im AP 0 sollte die beratende und kostenneutrale Einbindung eines Industriepartners nach Vorliegen erster Ergebnisse aus AP 1.1 erreicht werden. Dabei sollen vorrangig potentielle Nutzer eines verbesserten Pyrolyseöls angesprochen werden. Das AP 1 verfolgte die Veresterung und Acetalbildung von Pyrolyseölen als Voraussetzung für die Forschungsarbeiten im AP 2. Hierzu bedurfte es einer Auswahl (AP 1.1) an geeigneten Reaktanden, v.a. der höhermolekularen Alkohole, da Ethanol aufgrund seiner Azeotropbildung mit Wasser für die Reaktionen wenig geeignet erscheint. Die Verfahren zur Gewinnung höherer Alkohole aus Biomasse sind bei Fraunhofer UMSICHT etabliert. Für die Auswahl geeigneter Katalysatoren wurden v.a. saure Feststoffe untersucht. Dabei waren neben der Zahl der aciden Zentren auch die Säurestärke von besonderem Interesse. Weitere Eigenschaften wie Porengröße und Stabilität gegen Verkleben und Ausbluten waren wesentliche Auswahlkriterien. Neben der Auswahl an Reaktanden spielt auch das Pyrolyseöl eine wesentliche Rolle beim Erfolg der Veresterung/Acetalbildung. Im AP 1.2 sollen neben holzbasierten Ölen auch Pyrolyseöle aus

**Tabelle 1:** Beschreibung der Arbeitspakete (AP) im Verbundvorhaben

<b>Arbeitspaket</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>0</b>	<b>Einbindung Industriepartner</b> Beratende und kostenneutrale Einbindung Industriepartner nach Vorliegen erster Projektergebnisse aus AP 1.1, Einbindung eines potentiellen Nutzers des Pyrolyseöls
<b>1</b>	<b>Veresterung und Acetalbildung</b>
1.1	Auswahl geeigneter Reaktanden und Katalysatoren, Prüfung von Verfügbarkeiten
1.2	Herstellung von Pyrolyseölen, Variation von Biomassen und Pyrolysebedingungen
1.3	Untersuchung und Optimierung der Veresterung und Acetalbildung, Variation von Pyrolyseölen, alkoholischer Komponenten, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen
1.4	Testung der Produkte, Analytik, Bewertung
1.5	Direktkondensation des Pyrolyseöls in eine Reaktionslösung, Ziel: prozessintegrierte Weiterverarbeitung
1.6	Aufteilung in Siedeschritte in Hinblick auf Zumischbarkeit zu Kraftstofffraktionen
<b>2</b>	<b>Wasserstoffbehandlung vorveresterter Bioöle</b>
2.1	Erprobung von Katalysatoren in Batch- und Kontroversuchen (zunächst Ni und Ru); Parametervariation: Temperatur, Zeit, Druck; Verwendung von Modellschubstanzen
2.2	Hydrierung ausgewählter Produkte aus AP 1, Ermittlung optimaler Versuchsparameter
2.3	Aufbau und Betrieb einer mehrstufigen, kontinuierlich betriebenen Hydrieranlage
2.4	Adaption und Optimierung der Parameter aus AP 2.3: Temperatur, Durchsatz, Wasserstofffluss, Druck, Katalysator
2.5	Produktcharakterisierung und Erstellung von Massenbilanzen
2.6	Überarbeitung Fraktionierungsansatz aus AP 1.6
<b>3</b>	<b>Erarbeitung eines integrierten Verfahrenskonzepts</b> Betrachtung von stand-alone- bzw. Annex-Konzepten in Abhängigkeit der Ergebnisse der AP 1-3
<b>4</b>	<b>Energie- und THG-Bilanzen und Kostenschätzung</b>
4.1	Aufstellung von Energiebilanzen für alle Verfahrensschritte und Vergleich mit anderen theoretisch bestehenden Verfahren
4.2	Kostenschätzung für AP 4

Halmgütern zum Einsatz kommen, die mit Eigensäuren aus der organikreichen, wässrigen Fraktion verestert/acetaliert werden. Optimierungsziel der Veresterung-/Acetalbildung ist die thermische Fraktionierbarkeit der Produkte und deren Zusammensetzung (AP 1.3).

Hierbei werden mit den Ergebnissen aus AP 1.1 und 1.2 Untersuchungen zu Reaktionstemperatur, Alkoholüberschuss und Reaktionsdauer vorgenommen. Auch unterschiedliche, gealterte Pyrolyseöle werden zu Untersuchungen herangezogen. Da die Edukte Pyrolyseöl sowie die daraus gewonnenen veresterten Produkte und Fraktionen sehr heterogene Stoffgemische darstellen, so werden vorrangig Summenparameter zu deren Charakterisierung erfasst (AP 1.4). Hierbei erlauben Parameter wie die Elementarzusammensetzung, die Säure- und Iodzahl sowie die Bestimmung der mittleren Molmasse quantitative Aussagen über den Erfolg der Veresterung/Acetalbildung. Methoden wie bspw. FTIR-Spektroskopie und simulierte Destillation liefern vorrangig strukturelle Informationen für die Bewertung. Ergänzt werden die Arbeiten zur Charakterisierung durch chromatographische Trennverfahren, die vorrangig der Aufklärung der Reaktionsverläufe dienen. Hierbei erfolgt eine enge Zusammenarbeit mit dem TI. Als Weiterentwicklung der Kondensation von Pyrolysedämpfen und nachfolgender Veresterung/Acetalbildung soll eine direkte Kondensation von Pyrolyseöl in einer Alkohol-/Katalysatorvorlage erfolgen (AP 1.5). Hierbei sollen leichtflüchtige polare Verbindungen nicht mitkondensieren sondern als organikreiche, wässrige Phase einer gesonderten Nutzung zugeführt werden. Neben der Direktkondensation mit gleichzeitiger Veresterung soll auch die Fraktionierung der Produkte in Siedeschritte untersucht werden (AP 1.6). Dabei werden Fraktionen gewonnen, die sich im Aromatengehalt oder C/H/O-Verhältnis unterscheiden. Die Einsatzmöglichkeiten der gewonnenen Fraktionen werden in Kooperation mit einem Raffineriebetreiber auf Einsatzmöglichkeiten im Raffinerieprozess untersucht.

Im AP 2.1 ist die Erprobung von Katalysatoren in diskontinuierlichen und semikontinuierlichen Versuchen der Untersuchungsgegenstand. Für die Screening-Versuche sollen vorrangig kommerziell erhältliche Katalysatoren auf der Basis von Alumosilikaten und Kohlenstoffträgern untersucht werden. Gegebenenfalls kann auch das bislang noch unkonventionelle Zirkoniumoxid zum Einsatz kommen. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auch auf den Einsatz von sog. „Einweg-Katalysatoren“ wie bspw. Rotschlamm als Rückstand der Aluminiumerzeugung. Diese können aufgrund ihres niedrigeren Preises einen wesentlichen Beitrag zur Wirtschaftlichkeit zukünftiger Verfahren leisten. Für die Etablierung der Datenbasis für die AP 2.3 und 2.4 werden Screening-Versuche in einem zu beschaffenden 50 ml-Rührautoklaven vorgenommen. Dabei steht die Untersuchung der Performance verschiedener Katalysatormaterialien bei der Hydrierung von Pyrolyseölen im Vordergrund. Hierbei werden Edukte aus verschiedenen Pyrolyseprozessen zum Einsatz kommen. Anhand von Modellsubstanzen oder Modellmischungen soll das Verhalten, v.a. des katalytischen Einflusses während der Reaktionen besser untersucht werden. Das Datenmaterial aus AP 2.1 bildet die Grundlage für die Versuche mit ausgewählten Produkten aus den AP 1.3 und 1.4 (AP 2.2). Die weitere Veredelung von veresterten Produktfraktionen erfordert geringere Wasserstoffmengen als bei der Veredelung vergleichbarer Rohpyrolyseöle. Daher ist es ein Ziel, eine Produktqualität der hydrierten und veresterten Produktfraktionen zu erzeugen, die in einem Raffinerieprozess mitverarbeitet werden können oder sogar mit Raffinerieprodukten mischbar sind. Als Referenzdatenbasis werden

die Ergebnisse mit hydrierten, nicht veresterten Pyrolyseölfractionen verglichen. Als Ergebnis können Betriebsparameter für einen optimalen Hydriererfolg gefunden werden. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich der Performance von kommerziellen Metallkatalysatoren mit preisgünstigen und robusten Industriekatalysatoren. Die gefundenen Parameterkombinationen bilden eine wichtige Entscheidungsgrundlage für das vorgesehene Versuchsprogramm der kontinuierlichen Anlage in den AP 2.3 und 2.4. Für die Weiterentwicklung der Veredelung von veresterten Pyrolyseölen in einen anwenderorientierten Maßstab soll eine mehrstufige, kontinuierlich betriebene Laborhydrieranlage gebaut und betrieben werden (AP 2.3). Die Versuchsanlage soll so flexibel gestaltet sein, dass damit zwei Varianten der Wasserstoffbehandlung veresterter Pyrolyseöle durchgeführt werden können. Bei Variante 1 soll in zwei Prozessstufen das veresterte Pyrolyseöl in einem Rohrreaktor (Festbett-Hydrotreater) an einem Katalysatorfestbett zuerst mild (100 ... 250°C) mit Wasserstoff behandelt werden, um reaktive Gruppen zu sättigen und die Neigung zu Rekombinationsreaktionen herabzusetzen. Die Veresterung soll dabei einen geringeren Wasserstoffverbrauch gegenüber der Hydrierung nichtveresterter Pyrolyseöle garantieren. In einer zweiten Zone des Reaktors werden höhere Temperaturen (350 ... 450°C) für die Spaltung der Verbindungen des Pyrolyseöls aufgewandt. Die gebildeten Radikale werden durch aktivierten Wasserstoff sofort abgesättigt, so dass stabile, niedermolekulare Verbindungen als Produkte abgeführt werden können. Zusätzlich können Heteroatome, wie Sauerstoff aus dem Produkt entfernt werden. Zu diesem Zweck soll die kontinuierliche Anlage wie folgt aufgebaut sein: Gasversorgung mit Wasserstoff und Inertgas für den kontinuierlichen Betrieb unter Druck; Pumpen für die Dosierung der Edukte unter Druck; Zweizonen-Hydrotreater (100 ... 250°C und 350 ... 450°C), redundante Druckabscheider für Parallelbetrieb (Kondensation und Probennahme); Erfassung und Probennahme gasförmiger Reaktionsprodukte; Steuerungs- und Überwachungseinrichtungen. In einer zweiten Variante kann der Zweizonen-Hydrotreater gegen einen Slurry-Reaktor getauscht werden, um die Umsetzung eines Slurries aus Rohpyrolyseöl und Rotschlamm mit nachfolgender Hydrierung an einem Katalysatorfestbett zu realisieren.

Die Versuchsanlage wird in enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern von Fraunhofer UMSICHT beschafft und dem TI für die Projektlaufzeit kostenneutral zur Verfügung gestellt. Nach dem Projektende übernimmt Fraunhofer UMSICHT die kontinuierliche Hydrieranlage und diese steht dort für zukünftige Arbeiten zur Verfügung.

Nach Inbetriebnahme und ersten Testversuchen an der kontinuierlichen Hydrieranlage werden im AP 2.4, auf Basis der Ergebnisse aus den AP 2.1 und 2.2, die Parameter für Umsetzungen im kontinuierlichen Betrieb optimiert. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf Untersuchungen zur Performance und Langzeitstabilität des Katalysatormaterials. Mit Hilfe dieser Daten und der Erfahrungen aus dem AP 2.3 können im AP 2.5 umfangreiche Massenbilanzen sowohl der Versuche der kontinuierlichen Anlage als auch der diskontinuierlichen Versuchskampagnen aufgestellt werden. Hierzu werden die Bilanzen aus den gravimetrischen Ergebnissen der einzelnen Fraktionen erstellt. Ergänzt werden diese Betrachtungen durch die Ermittlung der Elementarausstattung flüssiger und fester

Reaktionsprodukte. Mit deren Hilfe können anhand der H/C-bzw. O/C-Verhältnisse schnell auf verschiedene Reaktionspfade während der Umsetzung geschlossen werden. Neben der Erstellung von Massenbilanzen spielt auch die Produktcharakterisierung und -quantifizierung bei der Bewertung der Versuchskampagnen eine besondere Rolle. Hierfür stehen mehrere GC/MS-FID-Systeme mit variablen Probenaufgabesystemen zur Verfügung. Aufgrund der langjährigen Tätigkeit bei der Analytik von biomassestämmigen Probenmaterial liegt am Thünen-Institut ein reicher Erfahrungsschatz vor. Dieser findet Ausdruck in der Unterhaltung einer umfangreichen MS-Spektrenbibliothek von biogenen Konversionsprodukten. Mit deren Hilfe kann ein Großteil der vielfältigen Substanzen identifiziert und quantifiziert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit gasförmige Reaktionsprodukte durch weitere gaschromatographische Methoden zu bestimmen. Dies führt in der Konsequenz zur Erstellung von geschlossenen Massenbilanzen. Aus der Kenntnis der detaillierten Stoffgruppenzusammensetzung lassen sich erweiterte Ansätze für eine Fraktionierung von Edukten und Produkten sowie eine gezielte Hydrierung der einzelnen Fraktionen erarbeiten (AP 2.6). Hierbei sollen Fraktionen ausgewählt werden, die hinsichtlich der Hydrierungskinetiken, Aktivierungsenergien und der Drucksensitivitäten ähnlich sind.

Unter Federführung des Projektpartners Fraunhofer UMSICHT soll im AP 3 ein integriertes Verfahrenskonzept auf Basis der Ergebnisse aus den AP 1 und 2 erarbeitet werden. Dabei werden grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen. Zum einen kann eine stand-alone-Lösung betrachtet werden, währenddessen andererseits eine Integration von Prozessschritten in bestehende Raffineriekonzepte bewertet werden kann. Hierzu werden für die zu betrachtenden Verfahren eine Energiebilanz erstellt und diese anderen Konversionsverfahren für Biomasse gegenübergestellt. Zusätzlich wird für eine ganzheitliche Betrachtung die Wasserstoffbereitstellung, bspw. aus der Vergasung von Pyrolysekoks oder Biomasse einbezogen. Neben der Untersuchung der einzelnen Verfahrensschritte wird zusätzlich der Wärme- und Strombedarf für die Aufbereitung der Biomasse berücksichtigt. Hierbei soll der Detaillierungsgrad so gewählt werden, dass eine Schätzung der Investitionskosten möglich wird. Integral zur Untersuchung von Verfahrenskonzepten steht die Ermittlung von Energie- und Treibhausgasbilanzen (AP 4). Hierzu werden alle relevanten Energie- und Stoffströme erfasst und hinsichtlich ihrer Treibhausgasemissionen bewertet. Ergänzt durch Literaturstudien zur Biomassebereitstellung und Transport ergibt sich, je nach Szenario, ein Treibhausgasminderungspotential. Dieses wird ergänzt durch eine Untersuchung der produktspezifischen Konversionskosten einschließlich des Einsatzes von Additiven und möglicher Entsorgungskosten. Hieraus lassen sich die Gestehungskosten als Funktion des Biomassepreises abbilden.

## 1.1 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In den letzten Jahrzehnten hat sich forschungsseitig die Ansicht durchgesetzt, dass eine verstärkte energetische Nutzung fossiler Kohlenstoffträger zu einem signifikanten Anstieg des atmosphärischen Kohlenstoffdioxidgehaltes führt und dieser u.a. ursächlich für den prognostizierten Klimawandel ist. Hierzu soll die globale Erderwärmung bis 2050 auf deutlich

unter 2°C, möglichst auf 1,5°C gegenüber dem vorindustriellen Niveau begrenzt werden [1]. Aus diesem Grund muss die derzeit kohlenstoffdioxidintensive Wirtschaft in eine kohlenstoffdioxidarme Wirtschaft überführt werden. Derzeit ist die Mobilität, abgesehen von einem kleinen Biokraftstoffanteil, noch fast vollständig auf fossile Rohstoffe angewiesen. Aufgrund des hohen Anteils werden hierbei über 50 % der Erdölförderung verbraucht. Dabei entfallen fast ein Fünftel aller anthropogenen Kohlenstoffdioxidemissionen auf den Mobilitätssektor [2]. Da eine Abkehr vom Individualverkehr kurz- bis mittelfristig nur schwer zu erreichen ist, so ist auch in naher Zukunft mit einem erheblichen Bedarf an flüssigen Kraftstoffen zu rechnen. Daher ist es notwendig, fossile Brenn- und Kraftstoffe im Zuge der Energiewende durch alternative Formulierungen zu ersetzen. Seit längerem wird die Gewinnung von flüssigen, alternativen Energieträgern mit Hilfe von Pyrolyseverfahren als zweite Möglichkeit gegenüber den Synthesegasverfahren diskutiert. Dabei unterscheiden sich die erzeugten Pyrolyseöle sehr stark von den bisher etablierten, fossilen Produkten. Dabei ist v.a. ein hoher Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen, ein hoher Säuregehalt und ein relativ hoher Wassergehalt zu nennen. Aufgrund dieser Eigenschaften können Pyrolyseöle ohne Weiterbehandlung nicht in konventionellen Technologien eingesetzt werden. Mit dem Forschungsansatz sollen Möglichkeiten gefunden werden, wie biogene Pyrolyseöle derart verbessert werden können, dass sie in bestehende Technologiepfade eingefügt werden können. Dies würde eine deutliche Erweiterung der Nutzungsoptionen von biogenen Pyrolyseölen bedeuten, sowie die Rohstoffbasis für alternative Produkte erweitern. Schlussendlich führen diese alternativen Technologiepfade zu einer hohen Ressourceneffizienz und zu einer ganzheitlichen Verwertung von biogenen Einsatzstoffen.

Das Johann Heinrich von Thünen-Institut (TI) gehört als Bundesforschungseinrichtung für Ländliche Räume, Wald und Fischerei zum Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL). Das TI erarbeitet wissenschaftliche Grundlagen als Entscheidungshilfen für die Agrar-, Forst-, Fischerei- und Verbraucherschutzpolitik der Bundesregierung. Hierbei werden Themen, die von hoher gesellschaftlicher Relevanz sind und von denen erwartet werden kann, dass in der Zukunft politischer Beratungsbedarf entsteht, bearbeitet. Somit steht inhaltlich das gesellschaftspolitische Ziel im Vordergrund, die natürlichen Ressourcen nachhaltig und effizient zu nutzen. Die Forschung des Instituts für Holzforschung zielt auf die ökologisch und ökonomisch optimierte stoffliche Verwertung sowie eine nachhaltige Verwendung von Holz. Auf wissenschaftlicher Basis werden somit Grundlagen für die Forst- und Holzwirtschaftspolitik und angrenzender Politikbereiche im nationalen und internationalen Rahmen erarbeitet. Dabei stehen insbesondere die Qualitätssicherung von Holz und Holzprodukten sowie die Ausweitung des technischen Potentials zur Steigerung der Holzverwendung im Vordergrund. Ebenso werden verstärkt Technologien zur Optimierung biobasierter Grund- und Werkstoffe und zur Steigerung der Ressourceneffizienz sowie die Auswirkungen der Holznutzung auf Umwelt und Klima untersucht. Im Bereich der chemischen Holztechnologie verfügt der Zuweisungsempfänger über eine langjährige Erfahrung bei der wissenschaftlich-technischen Bearbeitung von Themen zu thermochemischen Konversionsverfahren von biogenen Roh- und Reststoffen

(Pyrolyse, hydrothermale Konversion, Hydrocracking, etc.). Für experimentelle Untersuchungen zu obengenannten Fragestellungen können diverse Anlagen, vornehmlich im Labor- und Technikumsmaßstab, genutzt werden. Diese reichen von klassischen, diskontinuierlichen Anlagen, im ml- bis l-Maßstab, über kontinuierliche Anlagen zur Erprobung mehrstufiger Verfahren und zu Performance-Tests verschiedener Katalysatormaterialien bis hin zu Technikumsanlagen für Untersuchungen im Rahmen von Maßstabsvergrößerungen. Moderne Analysetechnik, wie mehrere GC-Systeme sowie Systeme zur Flüssigchromatographie (HPLC und GPC), unterstützen die klassische Prozessanalytik maßgeblich. Die qualitative und quantitative Auswertung von v.a. flüssigen und gasförmigen Probenmaterialien wird maßgeblich erleichtert durch eine eigene, leistungsfähige Massenspektrenbibliothek thermischer Abbauprodukte biogenen Ursprungs. Die katalytische Umsetzung von Pyrolyseölen und Biomasse sowie die Extraktion und Veredelung von Pyrolyserohölen sind Gegenstand eigener langjähriger Forschung. Hierbei konnten umfangreiche Erfahrungen hinsichtlich der Aufarbeitung, Stofftrennung und – identifizierung gewonnen werden. Aufgrund dieser Expertise ist die Arbeitsgruppe bei verschiedenen Projekten als Analysenpartner eingebunden. Durch die enge Verzahnung des Institutes für Holzforschung mit dem Institut für Holzwissenschaften (IHW) der Universität Hamburg können neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der thermochemischen Konversion von Lignocellulosen schnell in aktuelle Lehrinhalte umgesetzt werden.

## 1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Entsprechend dem Projektantrag wurde das Forschungsvorhaben in vier übergeordnete und teilweise aufeinander aufbauende Arbeitspakete gegliedert (siehe Tabelle 1). Die Arbeit im Verbundvorhaben begann Anfang November 2013 bei den Projektpartnern Fraunhofer UMSICHT und Thünen-Institut für Holzforschung (TI) mit der Bearbeitung der AP 1.1 bzw. 2.1. In diesen beiden AP sollte zum einen die Auswahl geeigneter Reaktanden und Katalysatoren für die Veresterung/Acetalbildung bei Fraunhofer UMSICHT erfolgen, während am TI in diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchskampagnen kommerzielle Katalysatoren hinsichtlich ihrer mechanischen Langzeitstabilität und Aktivität erprobt werden sollten. In diesem frühen Stadium war bereits die Verwendung von Modellsubstanzen aus Veresterungsversuchen vorgesehen, die von Fraunhofer UMSICHT bereitgestellt werden sollten. Im zweiten Projektquartal (siehe Abbildung 2) war die Herstellung von Pyrolyseölen mit Variation der Ausgangsbiomassen und der Prozessparameter bei Fraunhofer UMSICHT vorgesehen, während am TI ausgewählte Produkte der in AP 1 hergestellten Pyrolyseöle zur weiteren Sauerstoffreduzierung hydriert wurden. Dabei konnte bei beiden Projektpartnern auf die Erfahrungen des ersten Projektquartals zurückgegriffen werden. Mit Beginn des dritten Projektquartals sollte zusätzlich im AP 0 die kostenneutrale und beratende Einbindung eines Industriepartners verfolgt werden. Hierzu sollten die ersten Ergebnisse herangezogen werden, um mögliche Industriepartner für eine Zusammenarbeit zu finden. Vorrangig sollten hierbei potenzielle Nutzer der veresterten Pyrolyseöle oder deren Fraktionen angesprochen werden.



Des Weiteren sollte auf Basis der ersten Ergebnisse aus den AP 1 und 2 ein optimierter Fraktionierungsansatz im AP 1.6 erarbeitet werden. In diesem Quartal wurden erste Arbeiten für eine weitere Ausgestaltung des Fraktionierungsansatzes in späteren Quartalen durchgeführt.

Mit Beginn des vierten Projektquartals sollten, neben der Erprobung von Edukten und Katalysatoren im diskontinuierlichen Betrieb, erste Arbeiten für den Aufbau der kontinuierlichen Hydrieranlage erfolgen. Diese beinhalten eine Erkundung des Marktes nach Anbietern für entsprechende Systeme und eine entsprechende Abschätzung der entstehenden Kosten. Nachfolgend sollten die Beschaffung und der Bau dieser Anlage eingeleitet werden.

Mit Beginn des fünften Projektquartals sollten parallel zum Aufbau der Anlage die ersten Optimierungsarbeiten hinsichtlich Temperatur, Druck, Katalysatorart, Durchsatzmenge und Wasserstofffluss erfolgen (AP 2.4). Umfangreiche Optimierungen sollten daher eher am Ende dieses Arbeitspaketes erfolgen, da umfangreiche Anpassungen erst bei einer komplett aufgebauten Anlage möglich sind, insbesondere Optimierungen die den Betrieb der Anlage betreffen. Parallel zu diesen Arbeiten sollte im AP 2.5 ein Aufarbeitungsansatz für die zu erwartenden Produkte der kontinuierlichen Anlage erarbeitet werden. Dieser beinhaltet die entsprechende Produktcharakterisierung mittels verschiedener instrumenteller Analysetechnik. Hierzu gehören die Analyse flüssiger Produkte mit GC-MS/FID-Systemen sowie die Ermittlung der Molmassenverteilung nicht GC-gängiger Produktfraktionen mittels GPC. Für die Erstellung von möglichst geschlossenen Massenbilanzen ist die Elementaranalyse der flüssigen und festen Produktfraktionen von entscheidender Bedeutung. Zusätzlich lassen sich durch Ermittlung der H/C-bzw. O/C-Verhältnisse der Produktfraktionen bestimmende Reaktionspfade während der Umsetzung schnell ermitteln. Diese sind hilfreich für die weitere Optimierung verschiedener Konversionsparameter. Zusätzlich können mit Elementbilanzen die Pfade der Elementverteilung während der Umsetzung verfolgt werden. Zu einer möglichst vollständigen Analytik gehört ebenso die gaschromatographische Analyse der jeweils gebildeten Gasfraktion. Die Ermittlung der Verteilung von organischen gasförmigen Produkten und Permanentgase ermöglicht die Darstellung geschlossener Bilanzen und die Berechnung entsprechender Bilanzfehler. Diese erlauben Aussagen über die Qualität der durchgeführten Versuchskampagnen und sichern diese entsprechend statistisch ab.

Mit Abschluss des zweiten Projektjahres sollten die Versuchskampagnen zur Veresterung und Acetalisierung sowie zum Katalysatorscreening für eine nachfolgende Hydrierung abgeschlossen sein. Des Weiteren soll der Aufbau der kontinuierlichen Hydrieranlage abgeschlossen sowie die ersten Optimierungen erfolgt sein. Neben der Erarbeitung der entsprechenden Datensätze sollten im AP 4.1 schon erste Arbeiten zur Berechnung von Energiebilanzen unternommen werden. Dabei sollten die ersten Verfahrensschritte mit anderen etablierten Verfahren verglichen werden. Im zweiten Projektjahr sollten bei Fraunhofer UMSICHT Verfahren zur prozessintegrierten Weiterverarbeitung von Produktfraktionen erprobt werden (AP 1.5). Neben der Weiterverarbeitung spielt auch die

Fraktionierung der erzeugten Produkte in Siedeschnitte eine besondere Rolle, insbesondere hinsichtlich einer Zumischung der separierten Produkte zu konventionellen Kraftstofffraktionen.

Zu Beginn des dritten Projektjahres sollten vorrangig die Arbeitspakete zur prozessintegrierten Weiterverarbeitung der Pyrolyseölprodukte sowie der Auftrennung in Siedeschnitte bei Fraunhofer UMSICHT verfolgt werden, während am TI die Arbeiten im AP 2.4 zur Optimierung der Versuchsparameter der kontinuierlichen Hydrieranlage weitergeführt werden sollten. Ebenso sollten im AP 2.2 weitere neue Produkte von Fraunhofer UMSICHT hinsichtlich ihrer Hydrierfähigkeit und der Sauerstoffentfernung getestet werden. Dieses AP sollte zur Mitte des dritten Projektjahres abgeschlossen sein. Prozessbegleitend soll dabei die Arbeit im AP 2.5 zur begleitenden Produktcharakterisierung fortgeführt werden. Im letzten Projektjahr sollten auch vorrangig, auf Basis der erzielten Ergebnisse der Projektpartner, die AP zur Erarbeitung eines integrierten Verfahrenskonzeptes (AP 3) und die Erstellung von Energie- und THG-Bilanzen sowie die Kostenschätzung für eine Verfahrensentwicklung bearbeitet werden.

Im Laufe des Vorhabens wurde deutlich, dass der ambitionierte Zeitplan aufgrund verschiedener Verzögerungen bei der Beschaffung von Anlagenkomponenten und beim Bau der kontinuierlichen Hydrieranlage angepasst und optimiert werden musste, um die gestellten Ziele zu erreichen (siehe auch Erfolgskontrollbericht). Aus diesem Grund wurde in einem Gespräch bei der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (FNR) am 27.04.2016, gemeinsam mit allen Projektpartnern, eine Verlängerung der Projektlaufzeit mit einer finanziellen Aufstockung des Budgets zur Erreichung der gemeinsamen Zielstellung angestrebt. Diese Option wurde wenig später von den Projektpartnern beantragt, wobei die Zeitplanung dementsprechend angepasst werden musste. Der daraus folgende Balkenplan (siehe Abbildung 3) stellt die Zeitplanung für das vierte Projektjahr, wie folgt, dar.

Die letzten Arbeiten beim Aufbau der kontinuierlichen Hydrieranlage sollten bis zum Start des vierten Projektjahres abgeschlossen sein. Parallel dazu sollten bis zum 36. Projektmonat die Arbeiten zur Testung von Produkten gemeinsam mit Fraunhofer UMSICHT abgeschlossen sein. Damit bildeten die Untersuchungen zur Wasserstoffbehandlung vorveresterter Pyrolyseöle in der kontinuierlichen Hydrieranlage den Schwerpunkt der Arbeiten im vierten Projektjahr. Zu Beginn (Projektmonat 35 ... 38) sollten die semikontinuierlichen Versuche zur Ermittlung erster Parameterkombinationen weitergeführt werden. Aus der zu erwartenden Komplexität der Anlage ist zu ersehen, dass diesen Arbeitspaketen ein größerer Zeitraum eingeräumt werden musste. Die semikontinuierlichen Versuche sollten zuerst Versuchsfahrten mit jeweils einem Reaktor unter milden und harschen Bedingungen umfassen, um das entsprechende Heizregime der jeweiligen Reaktoren unter Praxisbedingungen zu bestimmen. Zusätzlich sollten gleichzeitig Erfahrungen mit der Dosierung der Eduktlösung und des Reaktionsgases gesammelt werden.

Mit Hilfe dieser Versuche sollte ebenfalls eine Prozedur für eine umfassende und dabei doch effiziente Aufarbeitung der Produkte sowie dessen Bilanzierung erarbeitet werden. Bei den

	2016						2017								
Quartal	3		4				1			2			3		4
Projektmonat	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
AP															
1.4															
2.1															
2.2															
2.3															
2.4															
Optimierung Parameter aus AP 2.3															
semikontinuierliche Versuche															
kontinuierliche Versuche															
Optimierung Versuchsparameter															
2.5															
Produktcharakterisierung, Aufstellen von Massenbilanzen															
2.6															
3															
4.1															
4.2															

**Abbildung 3:** aktualisierter Balkenplan zur Verlängerung der Projektlaufzeit

ersten Versuchsfahrten konnten Modellsubstanzen zum Einsatz kommen, die eine einfache Aufarbeitung und Bilanzierung ermöglichen. Auf Basis der Daten und Erfahrungen dieser Versuche sollten vom Projektmonat 39 ... 44 kontinuierliche Versuche mit der gesamten Anlage durchgeführt werden. Hierzu sollten die Einflüsse verschiedener Parameter wie Temperatur- und Temperaturgradienten, Druck und Katalysatoreinfluss auf die Umsetzung von Pyrolyseölen bzw. -fraktionen untersucht werden. Im Ergebnis sollten dabei verschiedene Parameterkombinationen gefunden werden mit denen eine weitere Optimierung in den Projektmonaten 45 ... 48 unternommen werden konnte. Schlussendlich sollte mit optimierten Parameterkombinationen die Wasserstoffbehandlung vorveresterter Pyrolyseöle in der kontinuierlichen Anlage untersucht werden. Mit Hilfe der im vierten Projektjahr gewonnenen Ergebnisse sollte die Bearbeitung der AP 3 und 4 gelingen.

Unter Federführung von Fraunhofer UMSICHT und der Bereitstellung von Datenmaterial durch das TI sollte ein integriertes Verfahrenskonzept erstellt und dieses anhand von

Energie- und THG-Bilanzen sowie einer ersten Kostenschätzung mit konventionellen und bereits existierenden Verfahren verglichen werden.

Diese Zeitplanung lag dem Antrag auf Verlängerung der Projektlaufzeit und Aufstockung des Budgets zugrunde. Die Aufstockung wurde mit einem Schreiben vom 31.05.2016 bei der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) beantragt. Dieser Antrag wurde mit Schreiben vom 25.10.2016 positiv beschieden, so dass die entsprechenden Arbeitspakete nahtlos bearbeitet werden konnten.

Im Rahmen des gemeinsamen Projektmanagements wurde mit Beginn der Projektlaufzeit ein Auftaktmeeting am 24.01.2014 in Hamburg durchgeführt. In der Folge wurden in regelmäßigen Abständen Projektmeetings durchgeführt, bei denen die aktuellen Arbeitsstände in den jeweiligen AP präsentiert und die gewonnenen Ergebnisse bewertet und diskutiert wurden (siehe Tabelle 2). Zusätzlich erfolgte ein Abgleich der Arbeitsstände mit den Planungen in der Vorhabensbeschreibung. So konnten Verzögerungen oder Abweichungen schnell festgestellt und Maßnahmen zur Behebung rechtzeitig ergriffen werden.

**Tabelle 2:** Projektmeetings während des Verbundvorhabens und Fälligkeit der jeweiligen Zwischenberichte

Datum	Veranstaltung	Ort	Fälligkeit Zwischenberichte	
			Nr.	Datum
24.01.2014	Auftaktmeeting	Hamburg	1	30.04.2014
09.07.2014	Projektmeeting	Oberhausen	2	31.10.2014
28.04.2015	Projektmeeting	Hamburg	3	30.04.2015
16.10.2015	Projektmeeting	Oberhausen	4	31.10.2015
07.12.2016	Projektmeeting	Oberhausen	5	30.04.2016
			6	30.04.2017

## 2 Stand der Technik

Zum Themengebiet der Wasserstoffbehandlung vorveresterter Pyrolyseöle existiert bislang noch wenig Literatur, so dass davon auszugehen ist, dass in der Wissenschaftsgemeinschaft dieser Aspekt der Veredelung von Pyrolyseölen bisher wenig Beachtung gefunden hat und daher einen gewissen Neuheitswert besitzt. Dabei verbindet dieser Ansatz zwei bislang gut dokumentierte Verfahrenswege der Veredelung von Pyrolyserohölen: die Veresterung und Wasserstoffbehandlung.

Bei den ersten Anfängen der Veredelung von Rohpyrolyseölen kamen klassische Katalysatoren aus der Erdölraffination, meist Kobalt (Co) und Molybdän (Mo) in ihrer

sulfidischen Form zum Einsatz [3]. Wichtige Forschungsgegenstände waren hierbei die Präparationstechnik der Katalysatoren sowie die Einflüsse des Kohlenstoffträgermaterials und die Partialdrücke des Schwefelwasserstoffs [4 ... 6]. Die Untersuchungen wurden vorwiegend in diskontinuierlichen Autoklavensystemen mit dementsprechend langer Aufheizphase, verbunden mit geringen Aufheizraten und ebenso langen Abkühlungsphasen, durchgeführt. Diese Ergebnisse lassen sich nur bedingt auf kontinuierliche Anlagen übertragen. Die Notwendigkeit eines zweistufigen Prozesses zur Veredelung von Rohpyrolyseölen wurde dabei erkannt. Bei einer zweistufigen Produktveredelung soll durch Absättigung reaktiver Doppelbindungen eine Stabilisierung erfolgen, während das Hydrocracken der ligninstämmigen Strukturen in einer zweiten Stufe erfolgt [7]. Für einen sulfidischen CoMo-Katalysator konnte die höchste Aktivität bei diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuchen zur Umsetzung von Modellsubstanzen und Öl aus einer Direktverflüssigungsanlage für Biomasse ermittelt werden. Zum Einsatz kamen dabei verschiedene kommerzielle Katalysatoren (z.B.: CoMo, NiMo, NiW, Pd) [8, 9]. Dabei wurde festgestellt, dass für eine effektive Umsetzung von Pyrolyseölen niedrige Raumgeschwindigkeiten notwendig sind. Dies führt bei geringen Durchsätzen zu langen Reaktionszeiten [10]. Auch bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen konnten mit sulfidischen NiMo-Katalysatoren hohe Standzeiten ohne deren Desaktivierung ermittelt werden [11, 12].

Ein weiterer Forschungsgegenstand ist die Verwendung von biomassestämmigen Zwischenprodukten für ein Co-Processing in konventionellen Erdölraffinerien. Hierbei besteht das Ziel darin keine marktauglichen Endprodukte zu erzeugen, sondern Zwischenprodukte zu generieren die nur ein bestimmtes Maß an Hydrodeoxygenierung für ein entsprechendes Co-Processing erreichen [13 ... 17]. Wichtig ist hierbei, dass reaktive Spezies, die unter Raffineriebedingungen bevorzugt zur Koksbildung neigen, vor der Raffination entfernt werden [18]. Dabei konnte festgestellt werden, dass schon geringe Temperaturen von ca. 80°C ausreichen, um eine Stabilisierung der Pyrolyseöle durch Hydrierung zu erreichen, bevor harsche Bedingungen zur Anwendung kommen. Um unerwünschte Polymerisierungsreaktionen zu vermeiden, wurden Katalysatoren mit kleinen Partikelgrößen eingesetzt [19]. Dieser Prozessschritt kann in einer Raffinerie durchaus vor die eigentliche Fraktionierung geschaltet werden, um die Wirtschaftlichkeit des Co-Processings zu erhöhen. Bislang existiert noch keine Variante des Fluid-Catalytic-Cracking-Verfahrens (FCC) um biomassestämmige Rohöle in infrastrukturkompatible Produkte zu überführen [20, 21]. Die katalytische Transformation von biomassestämmigen Ölen wurde schon vielfach an sauren Festbettkatalysatoren wie HZSM-5, HY, HMOR, an Silikaten und Alumosilikaten im Temperaturbereich von 290 ... 450°C untersucht. HZSM-5 liefert bei diesen Untersuchungen die besten Ergebnisse in Bezug auf Koksbildung (< 10 %), Bildung destillierbarer Produkte (ca. 30 %) und Anteil an Aromaten am destillierbaren Produkt (ca. 79 %) [22, 23].

Hinsichtlich des Aspektes der Nachhaltigkeit sind für die Prozesskette Biomasseerzeugung, pyrolytische Konversion und anschließendes Hydrotreatment Untersuchungen zur

Wasserstoffherzeugung und zur Ökobilanzierung vorgenommen wurden. Dabei haben die Vorbehandlung der Biomasse, die Dampfreformierung zur Wasserstoffherzeugung und die Flashpyrolyse an sich den höchsten Einfluss auf die Ausgestaltung der Ökobilanz [24]. Aufgrund der Vielgestaltigkeit der thermochemischen Konversionspfade für Erzeugung und Veredelung von biomassestämmigen Ölen können je nach Anforderungsprofil verschiedene Verfahrenswege mit entsprechender Komplexität kombiniert werden. Dabei besteht der zentrale Zielkonflikt im erreichten Kohlenstoffgehalt, der Stufen an thermochemischer Behandlung und damit der Komplexität des gewählten Szenarios. Eine Erhöhung der Zahl an thermochemischen Konversionsschritten erlaubt zwar eine verbesserte Feinabstimmung zwischen den Schritten, erhöht aber auch die Komplexität des Gesamtprozesses und der Prozesskosten. Dabei ist die Integration von Veredelungsschritten für mehrere Fraktionen günstiger als die Veredelung einzelner Fraktionen unabhängig voneinander [25].

### **3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Während der Laufzeit des Projektes wurde insbesondere mit Fachfirmen für Verfahrenstechnik, Steuerung und Automatisierung zusammengearbeitet. Dabei ergab sich ein reger Erfahrungsaustausch mit den Firmen: HDT Mothes Hochdrucktechnik bei der Beschaffung der Reaktoren und des Heißabscheiders, Fa. Estanit bei der Beschaffung der Rührwerke sowie der zugehörigen Motoren, Fa. Ostermann Elektrotechnik bei der Entwicklung der Steuerung und Automatisierung der kontinuierlichen Anlage und der Fa. AOS bei der Beschaffung des Rotschlammes. An dieser Stelle bedanken wir uns bei allen Partnern für die geleistete Zusammenarbeit.

## II. Ergebnisse

### Eingehende Darstellung

#### 1 Erzielte Ergebnisse

##### 1.1 Einbindung Industriepartner (AP 0)

Im Arbeitsumfang des Projektes war auch ein Arbeitspaket zur Einbindung von Industriepartnern enthalten. Mit ersten Ergebnissen sollten potentielle Partner hinsichtlich einer, vorerst beratenden, Mitarbeit gewonnen werden. Aufgrund der Verzögerungen bei der Bearbeitung des Projektes konnten erst in einem fortgeschrittenen Projektstadium belastbare Ergebnisse erzielt werden. Daher konnte erst 2016 ein Vorstoß zur Einbindung von Industriepartnern vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde ein Treffen in der BP Raffinerie in Lingen mit Frau Dr. Beiermann durchgeführt. Dabei wurde das Interesse an alternativen und neuen Konzepten bekräftigt. Insbesondere im Hinblick auf eine mögliche nachlassende Nachfrage nach konventionellen Ölprodukten ist eine Diversifizierung der Produkte notwendig. Zukünftig können hierbei Schnittstellen für ein Co-Processing herausgearbeitet werden und Kundenanforderungen an die Produkte stärker berücksichtigt werden.

Weitere mögliche Industriepartner wäre die proFagus GmbH als Hersteller von Holzkohle und Verwerter der Nebenprodukte der Holzkohleherstellung (z.B.: Essigsäure). Eine zusätzliche, alternative Verwertung des Pyrolyseöls könnte zu einer Erhöhung der Wertschöpfung und zu einer effektiveren Einbindung von Kohlenstoff in Verwertungspfade führen. Ebenfalls hat die Fa. Binné & Sohn GmbH Interesse an der Verwertung von biogenen Pyrolyseölprodukten oder hochmolekularen Rückständen als Substitut zur Herstellung von Dachversiegelungen (Bitumensubstitut) bekundet, da zwischenzeitlich sehr hohe Marktpreise für entsprechende fossile Produkte erreicht wurden sind.

##### 1.2 Katalysatorerprobung (AP 2.1)

###### 1.2.1 Experimentelles/Versuchsdurchführung und Vorversuche

Für die Erprobung von Katalysatoren im diskontinuierlichen Maßstab zur Veredelung von Pyrolyseölen wurde ein 50-ml-Rührautoklav der Fa. Parr beschafft. Mit diesem Autoklav lassen sich, über einen zugehörigen Controller, Versuche mit Temperaturen bis zu 450°C und mit Drücken bis zu 350 bar durchführen. Zur besseren Verfolgung des Versuchsablaufs wurde ein Teststand mit einem PC für die Aufzeichnung und Dokumentation errichtet (siehe Abbildung 4).

Für die Veredelung von Pyrolyseölen sind aus der Literatur v.a. Katalysatoren auf Übergangsmetallbasis wie z.B. Platin, Ruthenium, Rhodium und Palladium bekannt. Zu Beginn der Projektlaufzeit wurde verschiedene Katalysatoren beschafft (siehe Tabelle 3).

Naturgemäß haben die hohen Kosten solcher Katalysatoren einen Einfluss auf die Realisierbarkeit eines Veredelungsprozesses. Insofern sah die Planung im Projekt vor, dass auch kostengünstige Industriekatalysatoren wie Raney-Nickel oder Rotschlamm geprüft werden sollen. Hierzu wurde lufttrockener Rotschlamm (RS) aus der Produktion der Fa. AOS (Stade) in größerer Menge (ca. 60 kg) bereitgestellt. Der Einsatz der Katalysatoren erfolgte meist ohne umfangreiche Vorbehandlung. Der Rotschlamm musste allerdings in einem Aufbereitungsschritt zerkleinert werden. In späteren Versuchen sollte der Rotschlamm auch modifiziert zum Einsatz kommen. Neben verschiedenen Schritten zur physikalischen Behandlung (Mahlung, Trocknung, Waschung) kamen auch Kalzinierung (im Muffelofen bei 200 °C bzw. 400°C, 5 h) und Sulfonierung in Betracht.



**Abbildung 4:** Laboraufbau mit Hochdruckrührautoklav (Fa. Parr, 50 ml, 450°C, 350 bar)

**Tabelle 3:** kommerziell verfügbare Katalysatoren zur Veredelung von Pyrolyseöl

Nr.	Katalysator	Beladung	Trägerstruktur	Hersteller
1	Palladium	5 %	Aktiv-Kohle	Sigma-Aldrich
2	Palladium	5 %	Aktiviertes Aluminiumpulver	Sigma-Aldrich
3	Palladium Escat 16	0,5 %	Aluminium Kugeln	BASF
4	Kupferchromit	100 %	-	Sigma-Aldrich
5	Raney 4200 Nickel	10 ... 20 %	Aufschlammung in Wasser	Sigma-Aldrich
6	Rotschlamm	-	Abfallprodukt der Aluminiumproduktion	Bergbau Essen

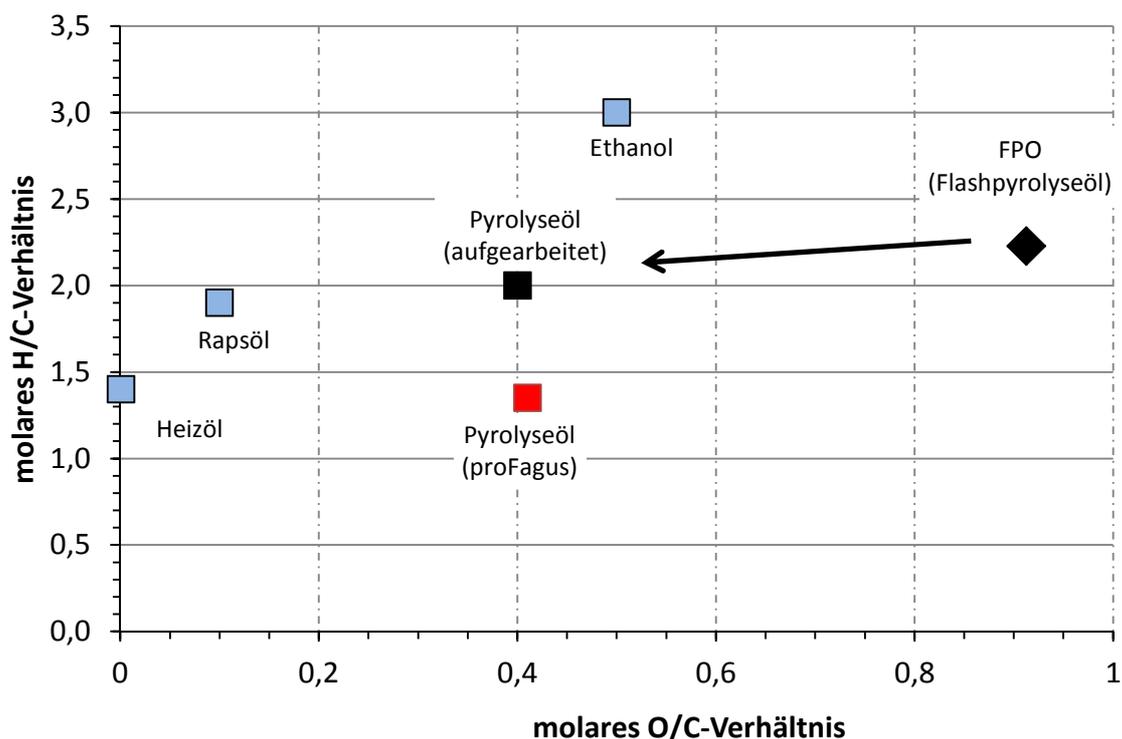
Die Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Eigenschaften des, von der Firma AOS, bereitgestellten Rotschlamm.

**Tabelle 4:** wichtige Eigenschaften Rotschlamm (Fa. AOS), <sup>1</sup> Daten von AOS, <sup>2</sup> Daten am TI erhoben

Parameter	Einheit	Werte
<b>Glühverlust<sup>1</sup></b> 1100°C	Ma.-%	7 ... 9
<b>Gehalte<sup>1</sup></b>	Ma.-%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12 ... 15
SiO <sub>2</sub>		6 ... 8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		46 ... 52
TiO <sub>2</sub>		10 ... 12
CaO		4 ... 6
Na <sub>2</sub> O <sub>ges.</sub>		4 ... 6
Na <sub>2</sub> O <sub>wl.</sub>		0,5 ... 1,0
<b>Wassergehalt<sup>2</sup></b>	Ma.-%	19,2 ... 20,5
<b>Masseverlust<sup>2</sup></b>	Ma.-%	
200°C		21,2 ... 22,22
400°C		25,8 ... 29,9
<b>pH-Wert<sup>2</sup></b>		11,04
Calciniierung		
200°C		10,57
400°C		10,75

Für die ersten Screeningversuche wurde zunächst auf Buchenholzteer aus langsamer Pyrolyse der Fa. proFagus (Bodenfelde) zurückgegriffen. Zurzeit ist dieses Produkt das einzige in industriellem Maßstab verfügbare Pyrolyseöl aus heimischer Produktion (ca. 30.000 t/a). Der Buchenholzteer von proFagus wurde u. a. deshalb ausgewählt, weil er in ausreichender Menge und gleichmäßiger Qualität verfügbar ist. Zudem zeigten Elementaranalysen (vergl. Abbildung 5), dass das molare H/C- bzw. O/C-Verhältnis deutlich günstiger ist, als das eines typischen Flashpyrolysesöls. Es weist ähnliche elementaren Eigenschaften auf, wie sie schon in den Voruntersuchungen zu diesem Projekt durch Veresterung und Acetalbildung an Flash-Pyrolyseöl erreicht wurden (vergl. Schlussbericht Projektpartner Fraunhofer UMSICHT).

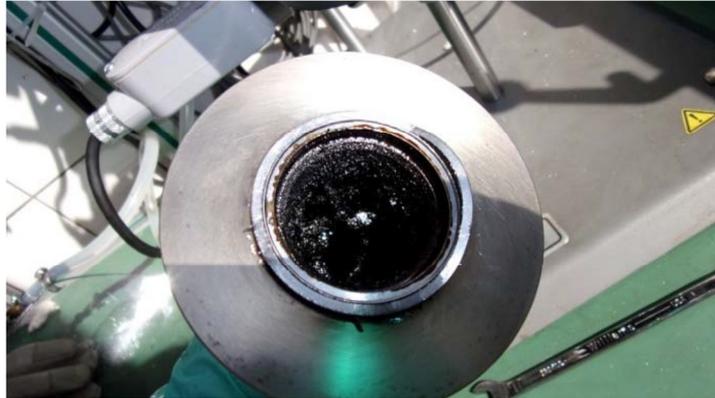
Nach Aufbau und Einrichtung der Anlage konnten die ersten Vorversuche gestartet werden. Dabei wurde das Pyrolyseöl und der Katalysator im Reaktor auf Reaktionstemperatur erhitzt und nach definierter Reaktionsdauer rasch abgekühlt. Eine Durchmischung erfolgte durch das Rührwerk im Reaktor. Zur Inertisierung wurde der verschlossene Reaktor mehrfach mit Wasserstoff gespült und anschließend mit einem definierten Wasserstoffdruck (100 ... 200 bar) beaufschlagt. Die Veränderungen der wesentlichen Parameter im Versuchsverlauf wurden mit einer Software aufgezeichnet.



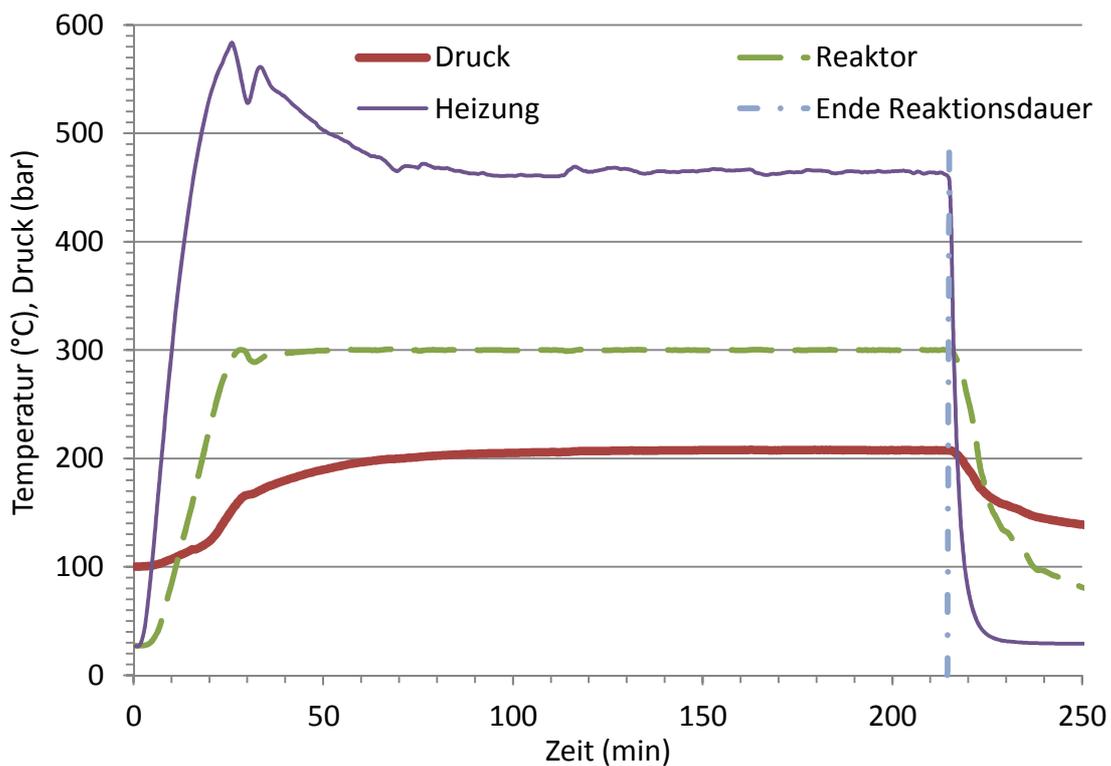
**Abbildung 5:** Van-Krevelen-Diagramm für aufbereitetes (Autokatalyse) und nicht aufbereitetes Pyrolyseöl im Vergleich mit Pyrolyseöl aus Buchenholz (proFagus) und verschiedenen Energieträgern

Wie aus Abbildung 6 ersichtlich, bestanden die ersten erzeugten Produkte zu einem deutlichen Anteil aus Koks, der in der gesamten Versuchsapparatur an den metallischen

Oberflächen, stark verkrustet, anfiel. Der Koks erwies sich nicht nur als hinderlich bei der Probennahme, es bestand auch die Befürchtung, dass die aufgezeichneten Temperaturwerte nicht immer der Realität entsprachen, wobei insbesondere durch die Verkrustung des Thermoelementes falsche Messwerte ermittelt würden.



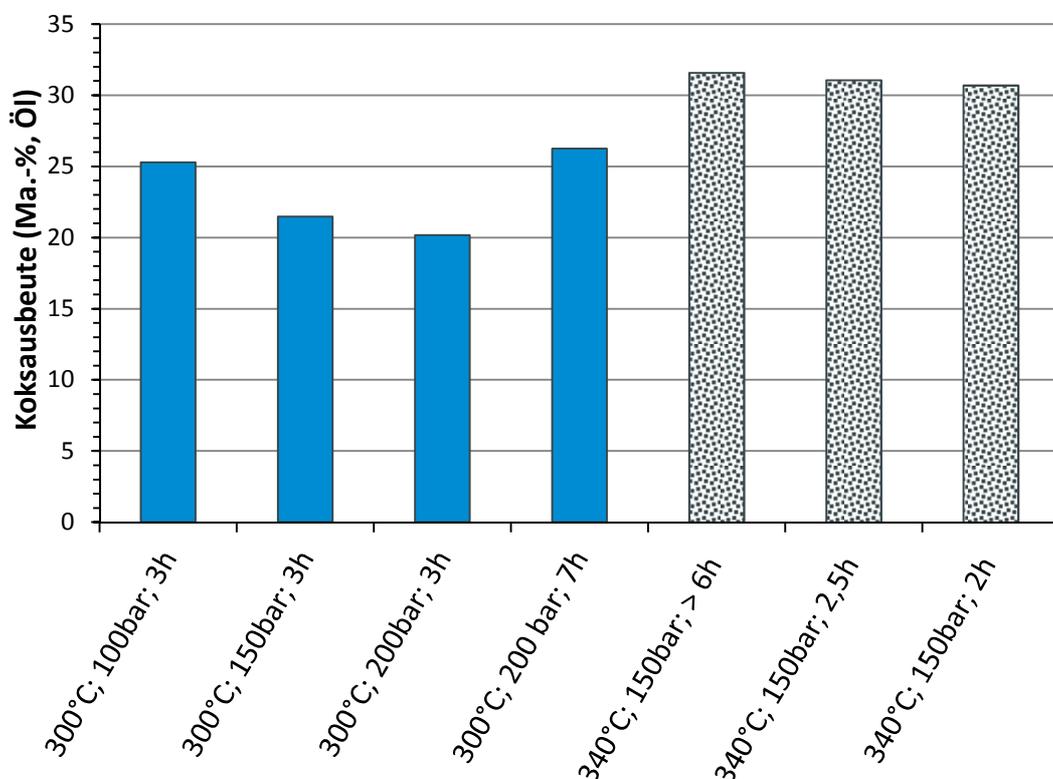
**Abbildung 6:** Koksbildung im Reaktor bei den ersten Vorversuchen (300°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 10 Ma.-% Rotschlamm, proFagus-Öl)



**Abbildung 7:** Beispielaufzeichnung der Parameter Temperatur und Druck in einem Versuchslauf (300°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 10 Ma.-% Rotschlamm, 30 ml proFagus-Öl)

In Abbildung 7 wird das Verhalten der wichtigsten Prozessparameter beispielhaft während eines Versuchslaufs dokumentiert. Es lässt sich entnehmen, dass für das Erreichen einer Reaktionstemperatur von 300°C eine Aufheizzeit von etwa 30 Minuten benötigt wurde. Die Abbildung zeigt einen insgesamt gleichmäßigen Versuchsablauf, was aus dem relativ kontinuierlichen Verlauf der Kurven von Heizungs- und Reaktortemperatur, sowie Druck ablesbar ist. Versuche mit höheren Reaktionstemperaturen zeigen etwas stärkere

Schwankungen der Heizungs- und Reaktortemperatur. Dies ist vermutlich durch eine nicht immer optimale Wärmeübertragung zwischen Heizung und Reaktor bedingt. Untermauert wird dies weiterhin durch eine vermehrte Koksbildung bei den ersten Vorversuchen (siehe Abbildung 8). Dabei ist zu beobachten, dass ein höherer Wasserstoffdruck bei einer Temperatur von 300°C zu einer geringfügigen Abnahme der Koksbildung führt. Dies ist vermutlich auf das höhere Wasserstoffangebot zurückzuführen, welches für eine bessere Absättigung von Radikalen zur Verfügung steht, die sonst zu Polymerisationsreaktionen neigen. Eine längere Verweilzeit von mehr als drei Stunden führt zu einer Erhöhung des Koksanteils auf knapp über 25 Ma.-%. Wird die Temperatur auf 340°C erhöht, so ist eine Zunahme der Koksbildung auf über 30 Ma.-% zu beobachten. Dabei ist die Verweilzeit kein entscheidender Faktor mehr, da selbst schon bei zwei Stunden ein ähnlich hoher Koksanteil wie bei einer Reaktionszeit von über sechs Stunden erreicht wird.

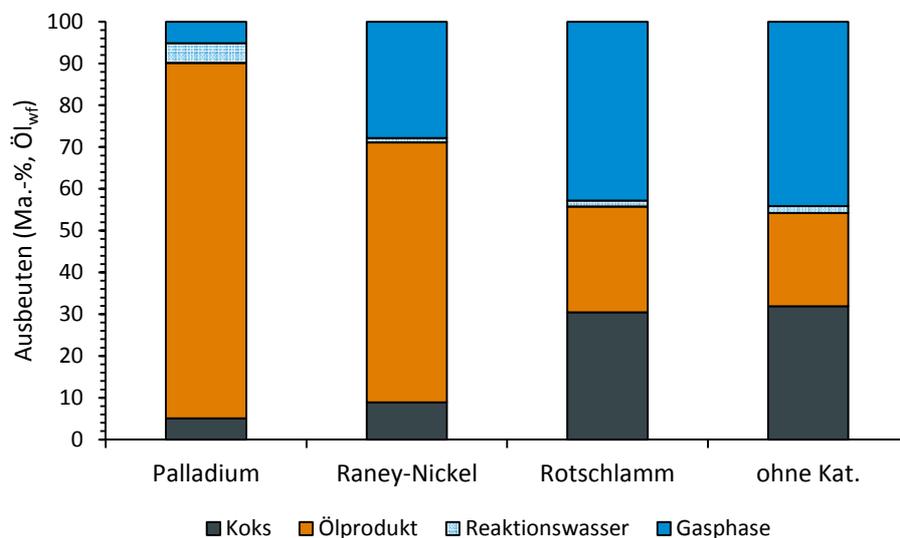


**Abbildung 8:** Koksanteil im Produkt unter verschiedenen Prozessbedingungen (30 g proFagus-Öl, 10 Ma.-% Rotschlamm, 300°C, 100 bar H<sub>2</sub>)

Als Alternative wurden nachfolgend Versuche mit einem Gemisch (1:1) aus proFagus-Öl und einem Anreibeöl aus einem prozessfremden Kohlenwasserstoff (Tetrahydronaphthalin, Tetralin®) durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist ohnehin Standard in der klassischen Kohlehydrierung und führte insgesamt zu deutlich gleichmäßigeren Reaktionsbedingungen. Dies ging zudem einher mit einem Rückgang der Koksbildung. Überwiegend blieben alle metallischen Oberflächen im System frei von Anhaftungen, so dass das Produktgemisch nach Versuchsende nahezu vollständig für die weiteren Analysen entnommen werden konnte.

### 1.2.2 Testung verschiedener Katalysatoren

Aus der Literatur sind verschiedene Katalysatoren bekannt, die für die Veredelung von Pyrolyseölen bzw. deren Fraktionen herangezogen werden können. Für die Aufgabenstellung im Verbundprojekt kamen die in Tabelle 3 aufgelisteten Katalysatoren in Frage. Für die Untersuchung der Katalysatorperformance wurde ein einfacher Versuchsaufbau in einer diskontinuierlichen Versuchsanlage gewählt. Dazu wurde im 50-ml-Autoklaven eine Versuchskampagne bei 340°C und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Zum Screening der einzelnen Katalysatoren wurde das proFagusöl aus der langsamen Pyrolyse sowie ein Flashpyrolyseöl von Fraunhofer UMSICHT (pytec 23) verwendet. Tetralin als Anreibemedium kam in dieser Versuchskampagne nicht zum Einsatz. In der Regel wurden zehn Massenprozent, bezogen auf die Edukteinwaage, an Katalysatormaterial eingesetzt. In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Katalysatormaterialien Palladium, Raney-Nickel und Rotschlamm hinsichtlich ihrer Performance gegenübergestellt. Als Referenz wurde ein Versuch ohne Katalysator durchgeführt.



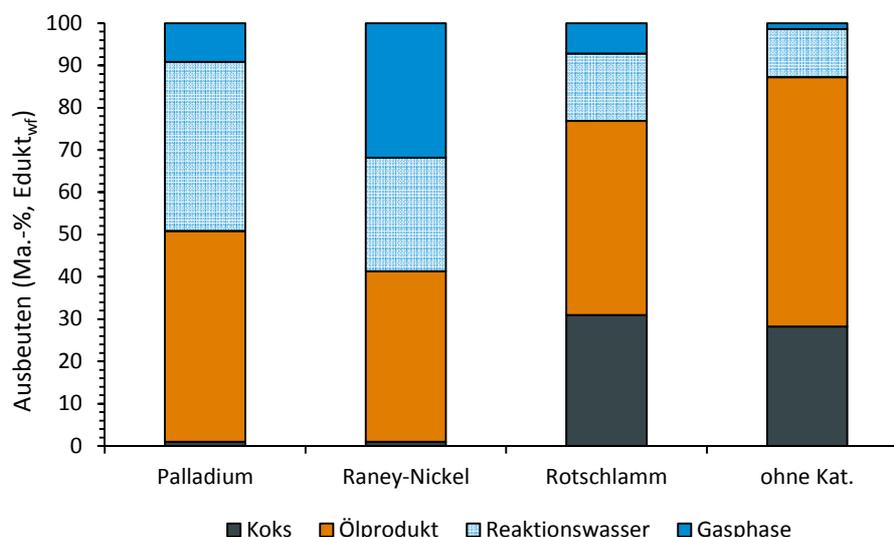
**Abbildung 9:** Einfluss des Katalysators auf die Verteilung der Produktfraktionen; Parameter: 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl; Rotschlamm: 320°C, 150 bar H<sub>2</sub>-Druck

Mit Einsatz des proFagus-Öls zeigt sich im Referenzversuch eine starke Neigung zur Koksbildung. Fast ein Drittel des eingesetzten Öls wird während der Reaktion in ein festes Reaktionsprodukt (Koks) überführt. Lediglich 22,3 Ma.-% des eingesetzten Eduktes können beim Referenzversuch ohne Katalysator als flüssiges Produkt gewonnen werden. Die Bildung von Reaktionswasser kann bei der Umsetzung fast vernachlässigt werden. Die Differenz zwischen den Massenanteilen der Produkte und dem eingesetzten Edukt lässt sich den gasförmigen Produkten zuschreiben. Dabei wird im Referenzversuch fast die Hälfte des eingesetzten Pyrolyseöls als gasförmiges Produkt freigesetzt. Das Ergebnis aus dem Referenzversuch kann durch die Zugabe von zehn Massenprozent Rotschlamm als Katalysator nicht wesentlich verbessert werden. Die Koksausbeute ist ungefähr ähnlich dem Referenzversuch. Gleiches gilt für die übrigen Produkte. Etwas mehr Ölprodukt kann mit

dem Einsatz von Rotschlamm erzeugt werden (25,3 Ma.-% gegenüber 22,3 Ma.-%). Da auch der Anteil des gebildeten Reaktionswassers annähernd gleichbleibt, so fällt die daraus abgeleitete Gasfraktion im Katalysatorversuch etwas geringer aus. Dabei muss hinzugefügt werden, dass die Verteilung der Produktfraktionen noch keinen Hinweis auf die Qualität der einzelnen Fraktionen liefert. Genauere Informationen über die Zusammensetzung der flüssigen Produktfraktionen sind im Kapitel 1.7 zu finden. Setzt man bei der Konversion des proFagus-Öls Übergangsmetalle als Katalysatoren ein, so ändert sich die Verteilung der Produktfraktionen grundlegend. Bei dem Einsatz von Raney-Nickel, einem typischen heterogenen Katalysator für Hydrierungen, kann die Koksausbeute auf unter zehn Massenprozent gesenkt werden. Dies bedeutet gegenüber dem Referenzversuch eine Absenkung um mehr als zwanzig Prozentpunkte. Auch bei der Umsetzung mit Raney-Nickel wird kaum Reaktionswasser gebildet. Der Hauptteil der Fraktionen wird zu fast zwei Drittel aus dem flüssigen Ölprodukt gebildet. Resultierend daraus kann die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte um fast die Hälfte gegenüber dem Referenzversuch gesenkt werden. Setzt man als weiteren Katalysator Palladium, ebenfalls ein weit verbreiteter Hydrierkatalysator, ein, so kann die Ausbeute an flüssigem Ölprodukt nochmals auf 85 Ma.-% des eingesetzten Edukts gesteigert werden. Gleichzeitig konnte die Bildung von Koks weiter reduziert werden, auf einen Wert von fünf Massenprozent. Darüber hinaus ist auch die Freisetzung von gasförmigen Reaktionsprodukten auf ein Minimum reduziert wurden (5,12 Ma.-%). Damit zeigt Palladium von allen eingesetzten Katalysatoren die beste Performance im Hinblick auf die Verteilung der Produktfraktionen. Auf die quantitative Zusammensetzung der Ölfraktion wird in Kapitel 1.7 näher eingegangen.

Führt man die Umsetzungen statt mit einem Öl aus einer langsamen Pyrolyse mit einem Öl aus einer Flashpyrolyse durch, so ergeben sich hinsichtlich der Ausbeuten der einzelnen Produktfraktionen einige Verschiebungen (siehe Abbildung 10). Im Referenzversuch zeigt sich eine deutlich höhere Ausbeute an Ölprodukt gegenüber dem Versuch mit proFagus-Öl. Nichtsdestotrotz wird etwas weniger als ein Drittel des eingesetzten Pyrolyseöls in Koks überführt. Weiterhin ist festzustellen, dass eine etwas größere Menge an Reaktionswasser gebildet wird (> 10 Ma.-%). Aus dieser Fraktionenverteilung resultiert eine deutliche geringere Gasfreisetzung gegenüber den Versuchen mit proFagus-Öl. Mit Zusatz eines Katalysators wird die Ausbeute an Ölprodukt nicht unbedingt positiv beeinflusst. Wird Rotschlamm als Katalysator eingesetzt, so sinkt die Ausbeute an Ölprodukt deutlich auf unter 50 Ma.-% des eingesetzten Edukts. Gleichzeitig werden fast 31 Ma.-% des eingesetzten Flashpyrolyseöls in Koks überführt. Durch die höhere Freisetzung von Reaktionswasser ergibt sich eine deutlich niedrigere Gasfreisetzung. Diese charakteristische Verteilung der Produktausbeuten setzt sich auch bei Einsatz von Palladium und Raney-Nickel fort. Hierbei ist zu bemerken, dass die Ausbeuten an Ölprodukt hinter der des Referenzversuches zurückbleiben. Mit Palladium kann eine etwas höhere Ausbeute (49,8 Ma.-%) als mit Raney-Nickel (40,32 Ma.-%) erzeugt werden. Positiv zu bemerken ist, dass bei der Umsetzung von Flashpyrolyseöl mit Übergangsmetallkatalysatoren kaum Koks (ca. 1 Ma.-%) gebildet wird.

Dafür wird allerdings ein nicht unbeträchtlicher Teil an Reaktionswasser während der Umsetzungen gebildet.



**Abbildung 10:** Einfluss des Katalysators auf die Verteilung der Produktfraktionen; Parameter: 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, Flashpyrolyseöl (Pytec 23)

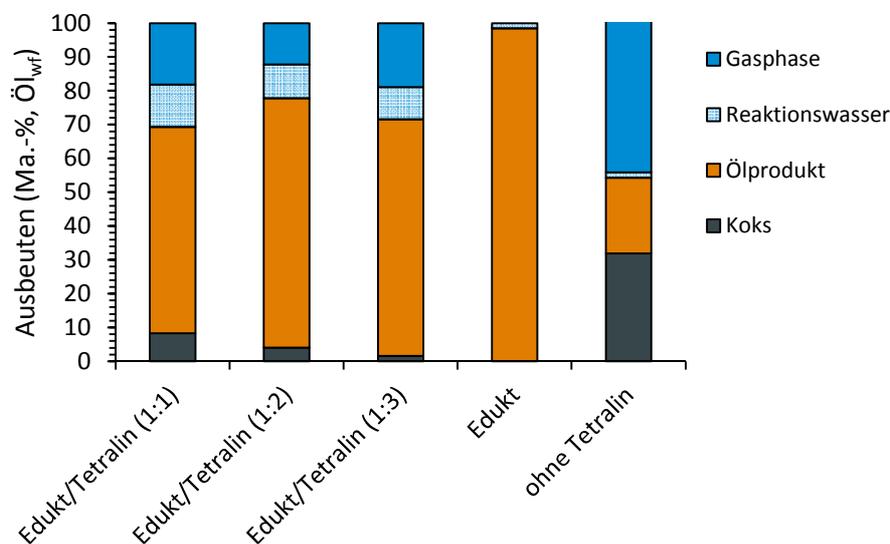
Bei Palladium sind dies sogar 40 Ma.-% des eingesetzten Edukts. Aus diesem Grund ist auch die Fraktion der Gasphase bei Einsatz von Raney-Nickel deutlich größer als bei Einsatz von Palladium. Abschließend kann festgestellt werden, dass sich der Einfluss der Übergangsmetalle Palladium und Raney-Nickel positiv auf die Umsetzung von Pyrolyseölen in Form einer Koksreduzierung niederschlägt. Die Qualität der erzeugten Ölprodukte kann nur durch gaschromatographische Untersuchungen näher bestimmt werden. Soll in einem späteren Verfahren Rotschlamm als günstiger Industrie- und Once-through-Katalysator eingesetzt werden, so sind weitere Optimierungen notwendig um die starke Koksbildung zu reduzieren. Diese kann durch die Verwendung eines Anreibemediums, analog zur Kohlehydrierung nach dem Bergius-Pier-Verfahren verringert werden. Hierfür kann Tetrahydronaphthalin (Tetralin®) als Wasserstoffdonator während der Reaktion eingesetzt werden. Hierzu wurden verschiedene Versuchskampagnen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

### 1.2.3 Konversionstests in Edukt/Tetralinmischungen

Bei den Vorversuchen (vgl. 1.3.1) zeigte sich, dass die Durchführung von Hydrierversuchen in Tetralin als Anreibemedium sehr erfolgsversprechend ist. Da Tetralin auch in der kontinuierlichen Versuchsanlage in der milden Hydrierstufe zum Einsatz kommen soll, so wurden in einer weiteren Versuchsreihe Mischungsverhältnisse zwischen Edukt und Tetralin untersucht. Das Anreibeöl übernimmt während der Versuche die Funktion eines Lösungsmittels für die Stoffgruppen des eingesetzten Edukts. Während der Umsetzungen werden die Bindungen zwischen Clustern der kondensierten aromatischen Strukturen und Hydroringen des Eduktes unter Bildung von freien Radikalen gespalten. Die Stabilisierung

der freien Radikale erfolgt zum einen durch die Abspaltung von Wasser durch Addition von Wasserstoff, entweder aus dem Lösungsmittel oder aus wasserstoffreichen Komponenten des Edukts. Zum anderen können die Radikale durch die Eliminierung eines Restes durch Rekombination mit einer dazugehörigen Gruppe oder durch die Umlagerung zu einem stabilen Rest stabilisiert werden. Um die Donorkapazität des Lösungsmittels aufrechtzuerhalten, sind hohe Wasserstoffdrücke erforderlich, da die Löslichkeit von Wasserstoff zu dessen Temperatur umgekehrt proportional ist.

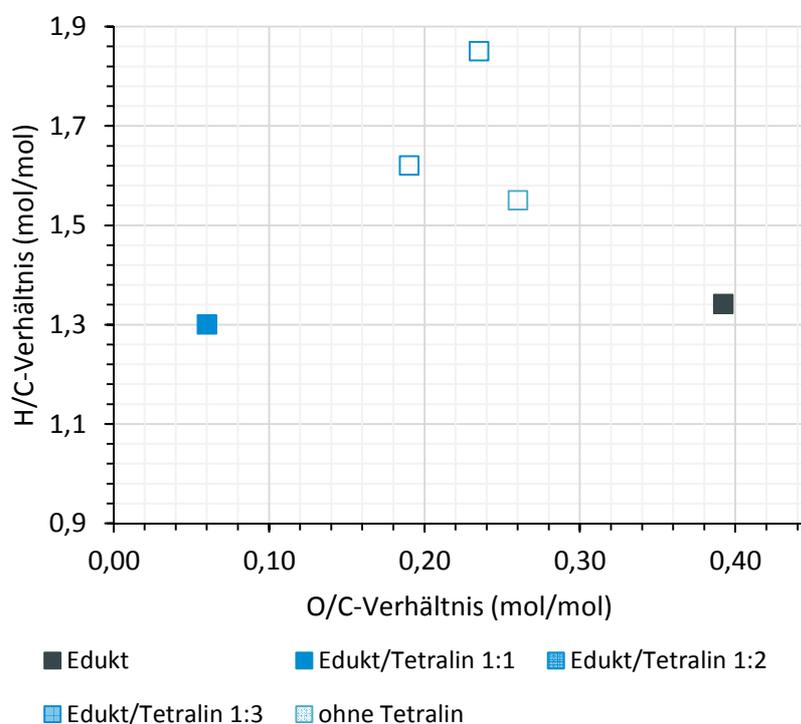
In Abbildung 11 sind die Produktausbeuten der Umsetzung mit einer Edukt/Tetralinmischung in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses zwischen Edukt und Tetralin dargestellt. Dabei wurde im Vorgriff auf die Umsetzungen in der kontinuierlichen Anlage Rotschlamm als Katalysator verwendet.



**Abbildung 11:** Produktausbeuten in Abhängigkeit des Edukt/Tetralin-Verhältnisses bei 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (kalziniert), proFagus-Öl, tetralinfrei berechnet

Es ist dabei ersichtlich, dass die Umsetzungen ohne Tetralin als Anreibemedium zu einem erhöhten Anteil an Koks führen. Diese Koksbildung geht vorrangig zu Lasten der Bildung eines verwertbaren Ölproduktes, so dass nur ein geringer Anteil des eingesetzten Öles in ein ebenso flüssiges Produkt gewandelt werden kann. Des Weiteren konnte eine verstärkte Bildung von Reaktionswasser beobachtet werden. Damit ging ebenfalls eine starke Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte einher, die zu den anderen Fraktionen summarisch zu 100 % beschrieben werden kann. Mit dem Einsatz des Anreibemediums verschiebt sich die Verteilung der Fraktionen deutlich zur Bildung eines Ölproduktes. Wird Tetralin zum Edukt im Verhältnis von 1:1 zugegeben, so steigt die Ausbeute an einem Ölprodukt auf 60 Ma.-% (tetralinfrei). Gleichzeitig kann die Bildung von Koks auf unter 10 Ma.-% reduziert werden. Ebenso geht die Bildung von Reaktionswasser und der Gasphase zurück. Bei einer Erhöhung des Tetralinanteils kann eine weitere Verringerung der Koksbildung um fast sieben Prozentpunkte bei einem Mischungsverhältnis von 1:3 (Edukt/Tetralin) erreicht werden. Durch gleichzeitige weitere Verringerung der Ausbeuten an Reaktionswasser und Gasphase

steigt die Ausbeute des Ölproduktes auf über 70 Ma.-% des eingesetzten Eduktes. Eine weitere Erhöhung des Tetralinanteils hat nur eine geringe Änderung der Ausbeutenverteilung zur Folge.



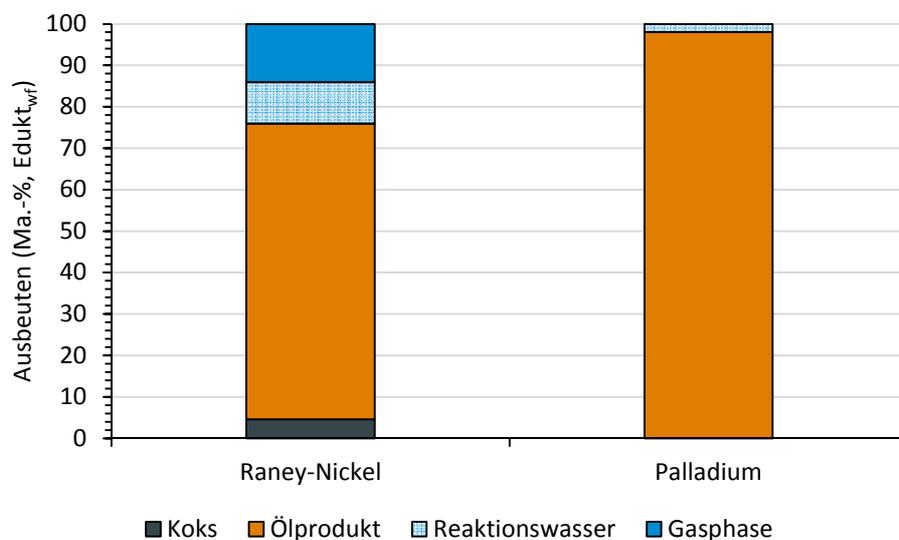
**Abbildung 12:** Molmassenverhältnisse der Ölprodukte in Abhängigkeit des Edukt/Tetralin-Verhältnisses bei 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (kalziniert), proFagus-Öl

Verfolgt man gleichzeitig die Veränderung der molaren H/C- und O/C-Verhältnisse des Ölprodukts in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von Edukt und Tetralin (vgl. Abbildung 12), so kann mit Einsatz des Anreibemediums eine deutliche Deoxygenierung erreicht werden. Diese wird meist durch die Abspaltung von Wasser aus dem Edukt erreicht. Stärkere Effekte durch die Hydrierung werden erst ab einen größeren Tetralinanteil festgestellt. Selbst ohne Anreibemedium kann eine Erhöhung des H/C-Verhältnisses erreicht werden. Allerdings ist der Deoxygenierungsgrad schlechter zu beurteilen. Mit Zunahme des Anteils von Tetralin kann eine deutliche Erhöhung des H/C-Verhältnisses erreicht werden. Allerdings nimmt der Grad an Deoxygenierung ab. Möglicherweise tritt mit einem zunehmenden Tetralinanteil die Deoxygenierung in Form von Wasserabspaltung (vgl. Abbildung 11) gegenüber von Rekombinationen bzw. Umlagerungen von Radikalresten zu stabilen Strukturen zurück. Diese Ausführungen können durch die Analysendaten gaschromatographischer Messungen relevanter Stoffgruppen im Ölprodukt noch vertieft werden (vgl. Kapitel 1.6.2).

#### 1.2.4 Konversion mit zwei Temperaturstufen

Bereits in der Literatur wird von einer Stabilisierung von Pyrolyseölen berichtet, wenn diese bei niedrigen Temperaturen einer Wasserstoffbehandlung unterzogen werden [8]. Diese

Beobachtung konnte auch bei einigen Vorversuchen gemacht werden. Daher wurde nach Absprache mit Fraunhofer UMSICHT eine Versuchskampagne zur milden Wasserstoffbehandlung bei 120°C aufgelegt. Dabei kamen gleiche Katalysatoren wie beim Katalysatorscreening zum Einsatz. Abbildung 13 zeigt die Produktausbeuten einiger exemplarischer Versuche mit Raney-Nickel und Palladium. Versuche mit Rotschlamm wurden auch unternommen, allerdings erwies sich das erzielte Produkt als sehr viskos und konnte nur unter großen Substanzverlusten aus dem Autoklav entfernt werden. Unter diesen Umständen ist eine Massenbilanz von geringem Aussagewert und deswegen wurde hier darauf verzichtet. Eine GC-Analyse konnte von dem Produkt allerdings angefertigt werden. Für die Ergebnisse sei auf den Abschnitt 1.6.3 verwiesen.



**Abbildung 13:** Produktausbeuten in Abhängigkeit des Katalysators im diskontinuierlichen Versuch bei 120°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator, proFagus-Öl

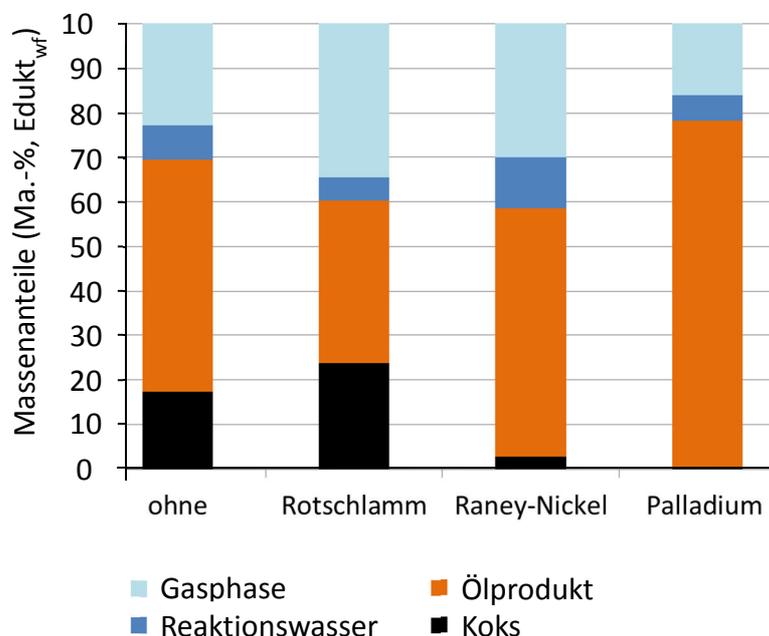
Unter Einsatz von Palladium und Raney-Nickel konnten schon bei 120°C erste Umsetzungen beobachtet werden. Dabei wurden geringe Ausbeuten an Koks und Reaktionswasser festgestellt. Bei Raney-Nickel fallen die Ausbeuten an Koks und Reaktionswasser etwas größer aus als bei Palladium. Ebenso konnte eine vermehrte Gasbildung bei Raney-Nickel beobachtet werden. Nichtsdestotrotz kann ein Ölprodukt in hohen Ausbeuten erreicht werden. Entscheidend hierbei ist allerdings die Zusammensetzung der entsprechenden Ölprodukte. Die Abbildung 14 zeigt einen ersten Eindruck, wie ein solches Ölprodukt aussehen kann. Aus einem undurchsichtigen, schwarzen Pyrolyseöl konnte mit Hilfe von Raney-Nickel ein orangefarbenes, durchsichtiges und aromatisch riechendes Öl erzeugt werden. Dieses Produkt konnte auch ohne Einsatz von Tetralin erzeugt werden. Vermutlich wird dieses Produkt durch eine katalysierte Veresterung der Säure- und Alkoholbestandteile des Pyrolyseöls erreicht. Dieses Ergebnis stellt eine Verbindung her zu den Veresterungsversuchen von Fraunhofer UMSICHT. Es kann durchaus möglich sein, dass mit einer milden Stufe der Wasserstoffbehandlung das Pyrolyseöl schon zum Teil verestert

werden kann um dann unter harschen Bedingungen in ein verwertbares Produkt überführt zu werden.

Zusätzliche Versuche mit Butanol und proFagus-Öl zeigten denselben Effekt. Hier konnten anhand von GC-Analysen deutlich höhere Ausbeuten an Estern festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde die kontinuierliche Anlage auch zweistufig, mit einer Wasserstoffbehandlung unter milden und harschen Bedingungen, ausgelegt. In einem zweiten Schritt wurde in der diskontinuierlichen Anlage ein zweistufiges Versuchsregime untersucht, um den geschilderten Effekt für die kontinuierliche Anlage zu simulieren. Bei dieser Versuchskampagne wurde auf die bisher bekannten Katalysatoren zurückgegriffen. Diese Versuche wurden ohne Tetralin als Anreibemedium ausgeführt.



**Abbildung 14:** Ölprodukt nach Konversion von proFagus-Öl bei 120°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Raney-Nickel 4200 (Edukt<sub>wf</sub>)

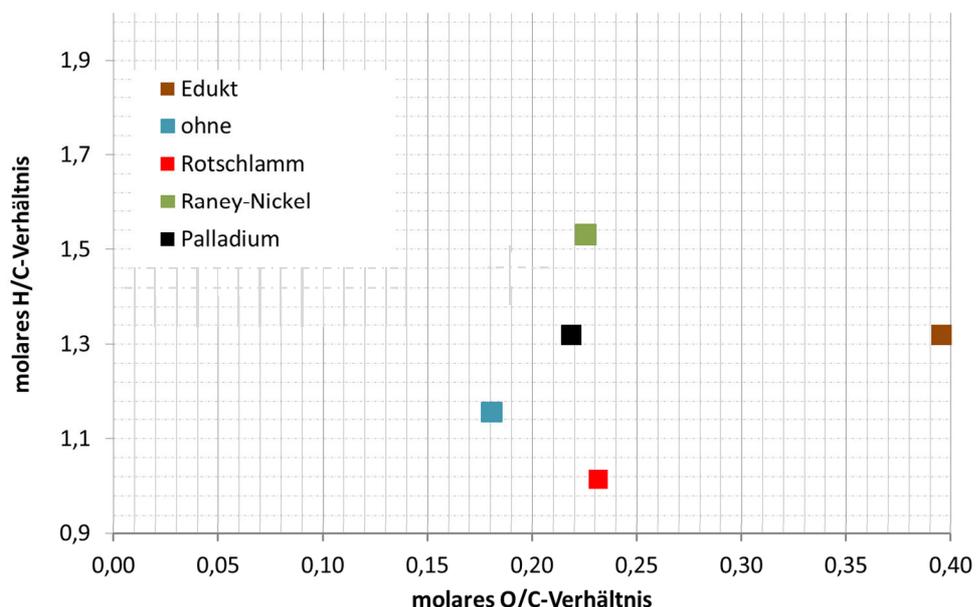


**Abbildung 15:** Massenbilanz in Abhängigkeit des Katalysatoreinsatzes im diskontinuierlichen Versuch bei 120°C und 340°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 10 Ma.-% Katalysator, proFagus-Öl

Bei der Verteilung der Massenanteile der einzelnen Fraktionen kann dieselbe Beobachtung gemacht werden wie bei den diskontinuierlichen Versuchen bei 340°C ohne Tetralineinsatz.

Die eingesetzten Katalysatoren tragen zu einer starken Diversifizierung der Produktfraktionen bei. Ohne Katalysator und mit Einsatz von Rotschlamm wird auch in einem zweistufigen Versuch eine entsprechend große Menge an Koks produziert. Dabei ist der Anteil beim Versuch mit Rotschlamm noch größer. Weiterhin wird noch eine entsprechend große Menge an gasförmigen Produkten freigesetzt. Diese beiden Umstände führen somit zu einer Reduzierung der Ausbeuten an Flüssigprodukt. Damit werden ohne Katalysator und beim Einsatz von Rotschlamm bevorzugt Reaktionen unterstützt die zur Ausbildung von hochmolekularen Rückständen führen oder die Zwischenprodukte werden soweit gespalten, dass gasförmige Endprodukte entstehen. Eine Stabilisierung der Zwischenprodukte durch den Wasserstoffeinfluss scheint offenbar nicht in einem ausreichenden Maß stattzufinden. Ein anderes Bild zeigt dabei die Verteilung der Massenanteile bei Verwendung von Palladium und Raney-Nickel. Auch in einem zweistufigen Versuch wurde nur wenig Koks und gasförmige Reaktionsprodukte erzeugt. Die Bildung von Reaktionswasser ist in etwa mit den einstufigen Versuchen vergleichbar. Daher sind auch die Flüssigausbeuten vergleichbar. Eine nähere Betrachtung der Zusammensetzung der Ölprodukte erfolgt in Abschnitt 1.6.3.

Für eine erste Einschätzung bezüglich des Erfolges der Umsetzung können die Ergebnisse der Elementaranalyse herangezogen werden. Dabei ist das Ausmaß der Sauerstoffentfernung aus dem Ölprodukt ist hier von besonderem Interesse. Abbildung 16 zeigt die molaren H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Ölprodukte in Abhängigkeit des gewählten Katalysators.

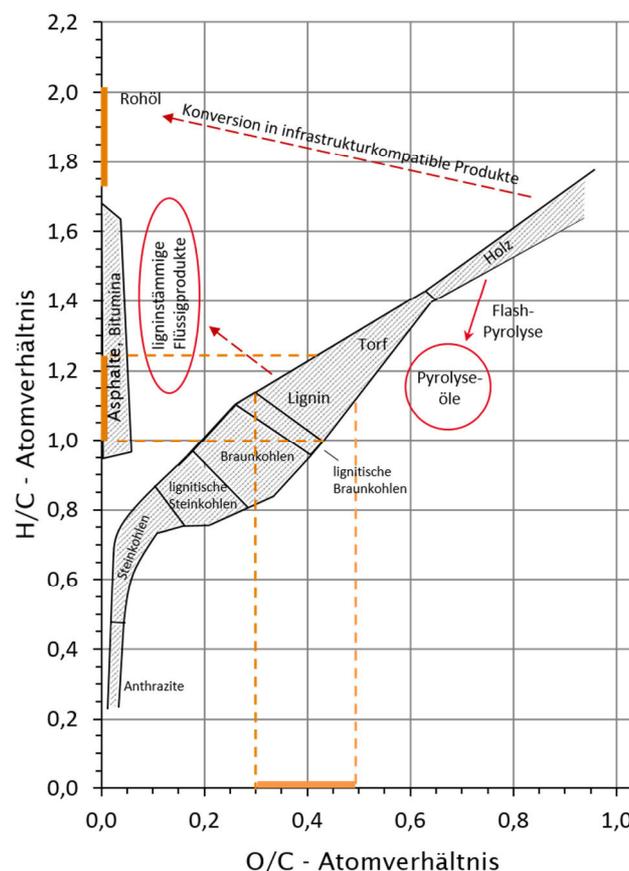


**Abbildung 16:** H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Ölfraktion in Abhängigkeit des Katalysatormaterials zweistufiger, diskontinuierlicher Versuche bei 120°C und 340°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 10 Ma.-% Katalysator (Edukt<sub>wf</sub>), proFagus-Öl

Dabei ist festzustellen, dass das proFagus-Öl als relativ sauerstoffreich, mit einem O/C-Verhältnis von 0,38, eingestuft werden kann. Weiterhin ist das H/C-Verhältnis mit ungefähr 1,3 relativ hoch, so dass schon von einem hohen Grad aliphatischer Verbindungen

ausgegangen werden kann. Der Einsatz von Palladium und Raney-Nickel führt zu einer deutlichen Absenkung des Sauerstoffgehaltes im Ölprodukt. Zusätzlich kann bei Raney-Nickel noch eine Erhöhung des H/C-Verhältnisses beobachtet werden. Neben einer effizienten Desoxygenierung kann hier von einem Hydriereffekt gesprochen werden. Wird hingegen das proFagus-Öl ohne Katalysator oder mit Rotschlamm umgesetzt, so kann ebenfalls eine Desoxygenierung beobachtet werden. Diese nimmt sogar dasselbe Ausmaß an wie beim Einsatz von Palladium oder Raney-Nickel. Ohne Katalysator konnte sogar der meiste Sauerstoff entfernt werden. Allerdings führt die Umsetzung auch zu einem größeren Verlust an Wasserstoff gegenüber Kohlenstoff aus der Matrix des Pyrolyseöls. Dieser Verlust mündet in der Bildung hochmolekularer Rückstände wie Koks. Aus diesem Grund ist eine übermäßige Koksbildung während der Umsetzungen zu vermeiden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Desoxygenierung offenbar auf rein thermischer Spaltung beruht und unabhängig vom Katalysatormaterial abläuft. Eine wirkliche Hydrierung der Pyrolyseölstrukturen konnte nur durch den Einsatz von Raney-Nickel erfolgen. Sollen aus den umgesetzten Pyrolyseölen Wertstoffe für die motorische oder stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie erzeugt werden, so ist die Anhebung des H/C-Verhältnisses ein erster Schritt wie Abbildung 17 verdeutlicht.

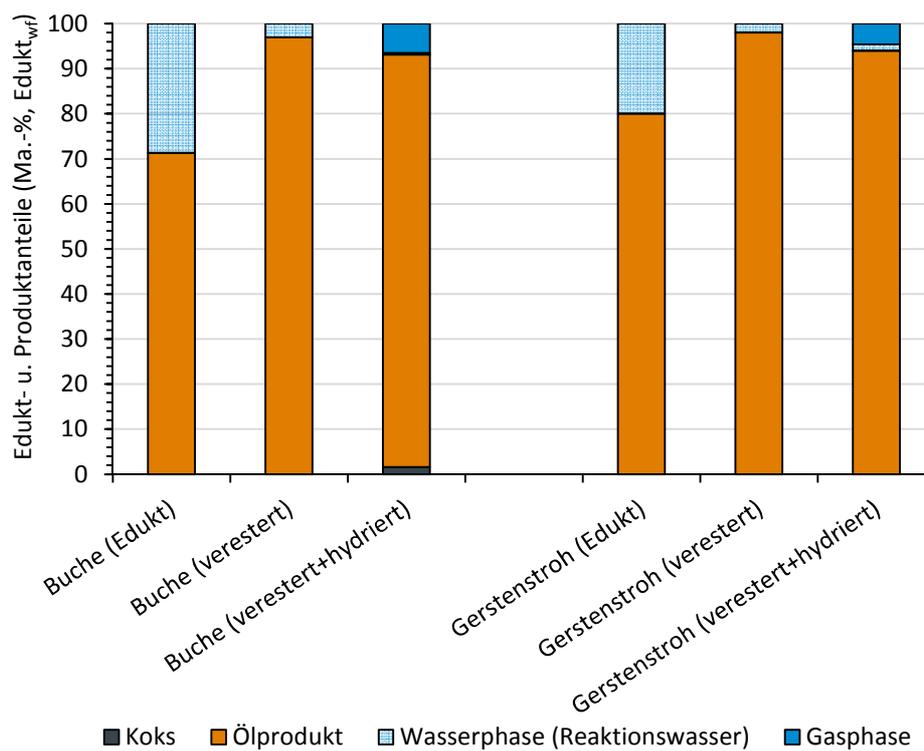


**Abbildung 17:** Van-Krevelen-Diagramm für die wichtigsten nachwachsenden und fossilen Rohstoffquellen sowie einiger Zwischenprodukte zur Erzeugung kohlenstoffhaltiger Wertstoffe

Für die Erzeugung von kohlenstoffhaltigen und infrastrukturkompatiblen Wertstoffen ist ein geringer Sauerstoffgehalt bei einem gleichzeitigen hohen Sättigungsgrad der Komponenten mit Wasserstoff erforderlich.

### 1.3 Hydrierung ausgewählter Produkte aus AP 1 (AP 1.4 und 2.2)

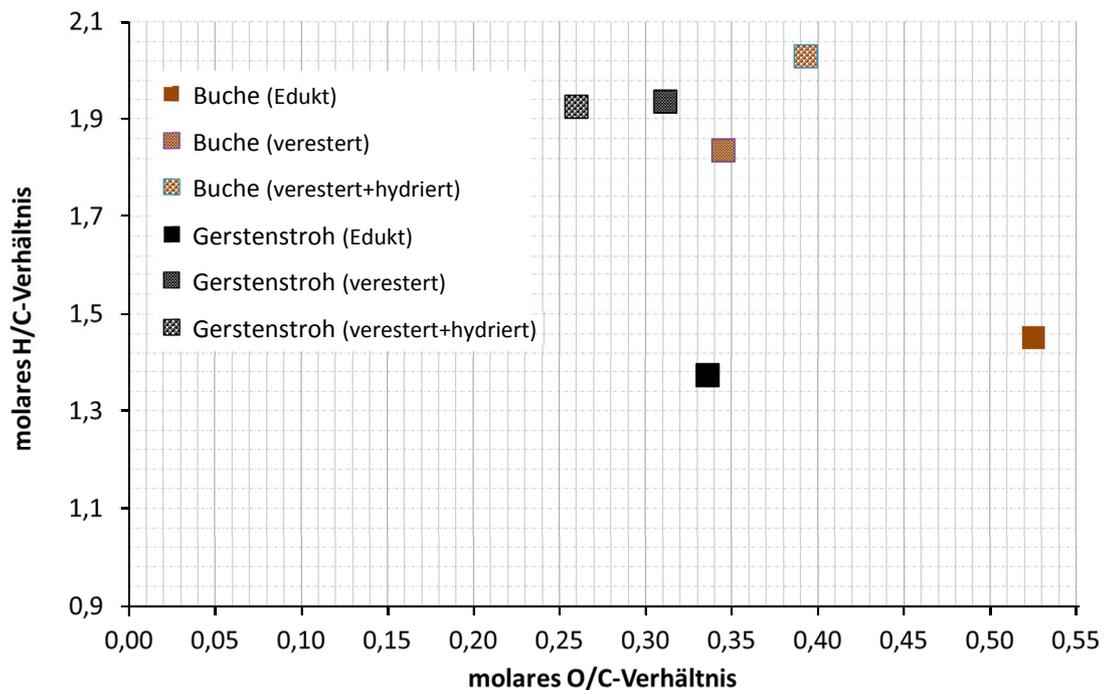
Im Projektplan war u.a. vorgesehen, vorverestertes Probenmaterial vom Projektpartner Fraunhofer UMSICHT in die Versuchskampagnen einzubeziehen. Deshalb sollte untersucht werden, in wie weit sich eine milde Hydrierung auf die veresterten Materialien auswirkt. Für diese Versuchsreihe wurde ein Pyrolyseöl aus der ablativen Pyrolyse von Buchenholz (Flashpyrolyse), sowie ein, mit dem Katalysator „AMB 36“, verestertes Produkt eingesetzt. Zum Vergleich wurde ein Produkt aus der ablativen Pyrolyse von Gerstenstroh (Flashpyrolyse) und dessen verestertes Produkt verwendet. Die Hydrierversuche wurden bei einer Temperatur von 150°C und einem Wasserstoffdruck von 100 bar durchgeführt. Zusätzlich wurde Tetralin als Anreibemedium im Verhältnis von 1:1 (Edukt<sub>wf</sub>) eingesetzt. Nach der Umsetzung wurde ein zweiphasiges Produkt gefunden, welches aus einer viskosen Ölphase und nahezu reinem Tetralin bestand.



**Abbildung 18:** Produktverteilung diskontinuierlicher Versuche mit veresterten Pyrolyseölen bei 150°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Edukt-/Tetralinmischung 1:1 (m/m), 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt<sub>wf</sub>)

Abbildung 18 zeigt die Verteilung der Produktfraktionen. Bei 150°C kann festgestellt werden, dass bei Umsetzung der Flashpyrolyseöle wenig Koks gebildet wird. Weiterhin können bei der Umsetzung auch nur geringe Mengen an gebildeten Produktgasen festgestellt werden. Die Ausgangsprodukte weisen die für Flashpyrolyseöle typischen hohen Wassergehalte auf. Nach der Veresterung kann ein relativ geringer Wassergehalt eingestellt werden, der auch

nach der Umsetzung nicht wesentlich erhöht wird. Daher wird der Anteil des Ölproduktes auch nach der Umsetzung nicht wesentlich reduziert. In wieweit die Umsetzung erfolgreich war, kann erst durch eine Elementar- und GC-Analyse geklärt werden.



**Abbildung 19:** H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Ölfraktion veresterteter Flashpyrolyseöle bei 150°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Edukt-/Tetralinmischung 1:1 (m/m), 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt<sub>wf</sub>), wasser- und tetralinfrei

Abbildung 19 zeigt die Verteilung der H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der originären Flashpyrolyseprodukte, der veresterten Produkte sowie der Produkte nach milder Wasserstoffbehandlung. Es kann festgestellt werden, dass das Gerstenstrohedukt ein deutlich geringeres O/C-Verhältnis aufweist als das Buchenholzedukt. Hinsichtlich des H/C-Verhältnisses sind beide Edukte in etwa gleich. Schon nach der Veresterung kann festgestellt werden, dass ein Großteil des Sauerstoffs beim Buchenholzprodukt entfernt wurden ist. Aufgrund des geringeren Sauerstoffgehaltes des Gerstenstroheduktes konnte kein Effekt beobachtet werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass durch Einbringung der Esterfunktionalitäten das H/C-Verhältnis beider Produkte in Richtung der gewünschten H/C-Verhältnisse verschoben wurden ist (siehe auch Abbildung 17). Durch die milde Wasserstoffbehandlung konnte eine weitere leichte Erhöhung des H/C-Verhältnisses beim Buchenholzprodukt beobachtet werden, einher geht dies allerdings mit einer leichten Erhöhung des O/C-Verhältnisses. Beim Gerstenstrohprodukt konnte keine weitere Erhöhung des H/C-Verhältnisses festgestellt werden. Dafür wurde während der Umsetzung das O/C-Verhältnis leicht verringert. Somit ergeben die molaren H/C- bzw. O/C-Verhältnisse der Edukte und Produkte ein recht indifferentes Bild ab. Weitere nähere Details kann die GC-Analyse liefern (siehe Kap. 1.6.3)

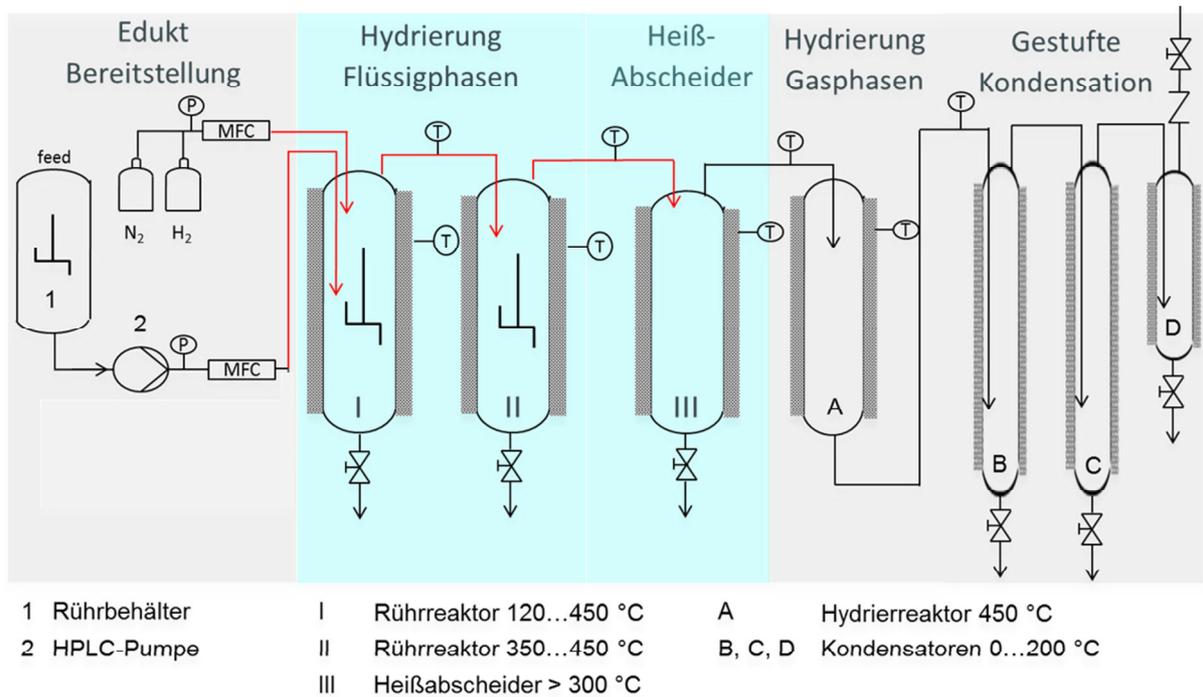


Eine erste, gemeinsame Planung für die Versuchsanlage wurde beim Auftaktmeeting am 24.01.2014 in Hamburg eingeleitet. Grundsätzlich sollte ein System auf Basis der oben genannten Variante 2 realisiert werden. Durch eine Markterkundung hinsichtlich geeigneter Fachfirmen konnten die folgenden Unternehmen für den Bau der kontinuierlichen Anlage identifiziert werden:

- Mothes Hochdrucktechnik GmbH, Berlin
- AP Miniplant, Lindewerra
- ILS Integrated Lab Solution, Berlin
- DMT GmbH &Co. KG, Essen

Aus Kostengründen konnten gegebenenfalls nur Teilleistungen beauftragt werden und die Anlage musste in Eigenregie und mit Eigenmitteln aufgebaut werden. Aus diesem Grund wurde vorerst eine Realisierung dieser Anlage auf Basis eines, am TI vorhandenen, 1l-Harshawreaktors in Betracht gezogen. Dieser Grundbaustein konnte gegebenenfalls durch weitere Druckgefäße für spezielle Anwendungen ergänzt werden. Mit einem entsprechend konfiguriertem Dosiersystem sollte der entsprechende Reaktor zu einer kontinuierlichen Anlage erweitert werden. Voraussetzung für eine Erweiterung zur kontinuierlichen Anlage sollte eine erfolgreiche Prüfung des 1l-Reaktors durch den TÜV sein. Bauartbedingt erlangte der Reaktor allerdings keine Zulassung, so dass Alternativen für die Errichtung der kontinuierlichen Anlage geprüft werden mussten. Als kurzfristige Alternative hätte ein 250 ml-System zur Erreichung der anstehenden Projektziele eingesetzt werden können.

Aufgrund dieser Sachlage musste das Konzept der kontinuierlichen Anlage gemeinsam mit allen Projektpartnern neu überdacht werden. Unter Berücksichtigung der bisher in diskontinuierlichen Versuchsläufen erzielten Ergebnisse wurde ein Konzept, basierend auf einem zweistufigen Prozess mit gekoppelten Rührreaktoren, entwickelt. In einem ersten Rührreaktor soll unter milden Bedingungen das Hydrotreatment erfolgen, während im zweiten Reaktor hochmolekulare Verbindungen mittel Hydrocracking unter harschen Bedingungen gespalten werden sollen (siehe Abbildung 21). Um weitere Zeitverzögerungen zu vermeiden, wurde mit einem Aufbau in Teilschritten begonnen. Parallel dazu wurde die Beschaffung der Bauteile für die Flüssigphasenhydrierung und der Heißabscheider begonnen. Aufgrund mehrmonatiger Lieferfristen und notwendiger administrativer Vorgaben (Ausschreibungen, etc.) verzögerte sich die Beschaffung der oben genannten Bauteile. Zwischenzeitlich konnte die Eduktdosierung und –bereitstellung mit den bereits erworbenen Bauteilen fertiggestellt werden. Entsprechend Abbildung 22 wurde ein Glasreaktor mit einem Fassungsvermögen von ca. 3l in ein entsprechendes Gestell vormontiert. Die Umwälzung des Slurries wird durch einen Rührer mit obenseitig montierten Rührmotor gewährleistet. Einige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dosierung eines Slurries aus Pyrolyseöl, Alkohol und festem Katalysator mit einer HPLC-Pumpe in dem gewünschten Maß nicht durchführbar war.

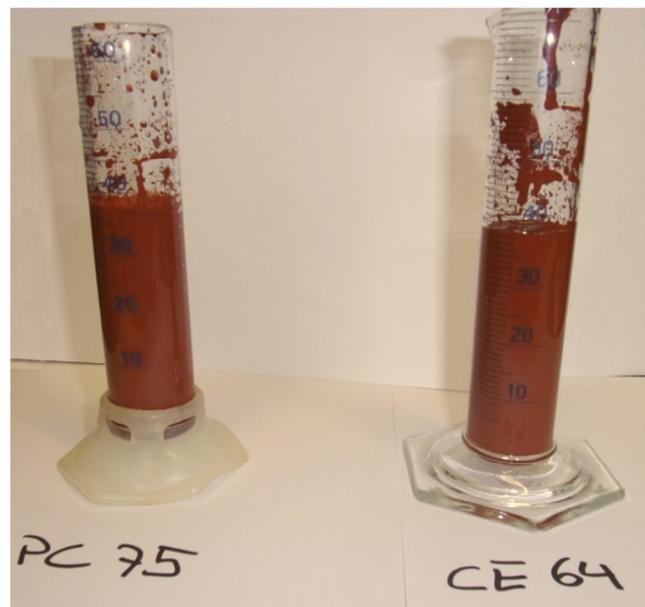


**Abbildung 21:** Konzeptzeichnung für die zweistufige kontinuierliche Hydrieranlage



**Abbildung 22:** Montage eines Glasreaktors (Fa. Büchi) zur Bereitstellung des Eduktes

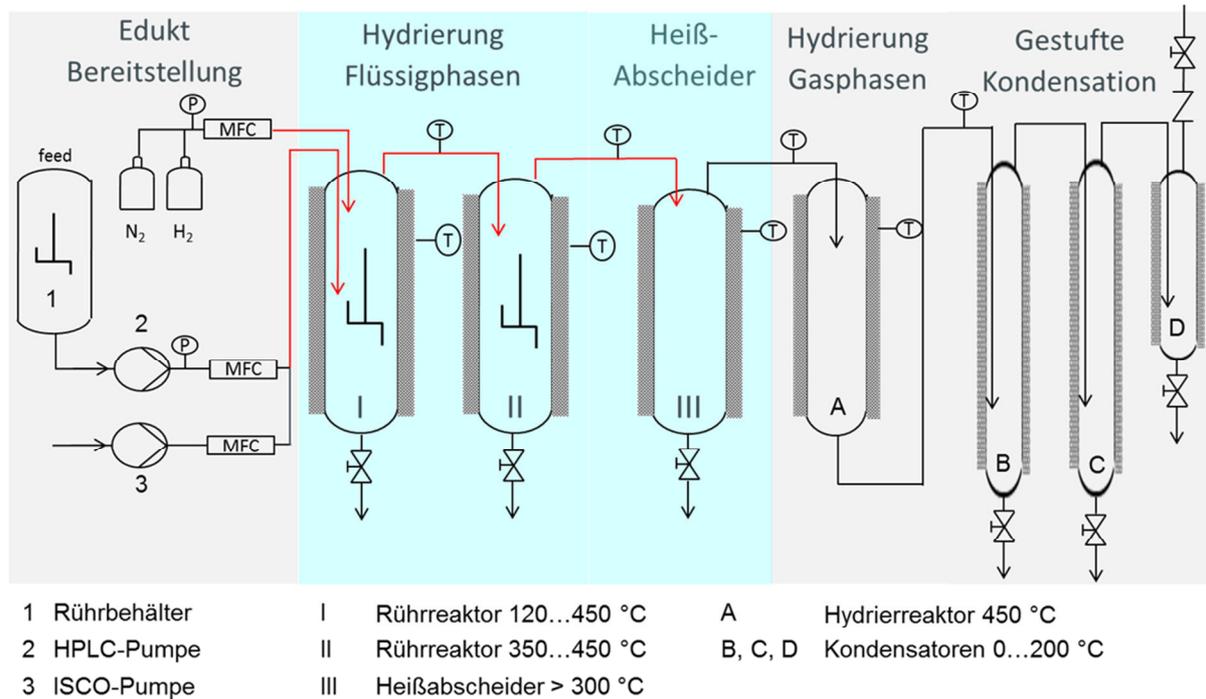
Detaillierte Recherchen sind zu dem Ergebnis gelangt, dass hierzu spezielle Pumpen notwendig wären, welche in der Lage sind, ein Slurry mit variablen Feststoffanteil unter Hochdruckbedingungen zuverlässig und repräsentativ zu dosieren. Die Beschaffung einer solchen Pumpe hätte das bisherige Budget über Gebühr belastet, so dass das Konzept mit einer Dosierpumpe verworfen werden musste. Daher wurde für die Bereitstellung der Edukte und des Katalysators ein Alternativsystem, basierend auf zwei unabhängigen Dosierungen, erarbeitet. Die Suspension aus Pyrolyseöl und Alkohol kann problemlos mit einer HPLC-Pumpe gefördert werden, wie einige durchgeführte Handversuche gezeigt haben. Die Dosierung des festen Katalysators muss dagegen durch ein zweites, unabhängiges System erfolgen. Die Wahl fiel auf eine Spritzenpumpe der Fa. Teledyne Isco, die am Institut bereits vorhanden war. Mit einem Fassungsvermögen von 500 ml ist die Pumpe in der Lage den benötigten Katalysator über mehrere Stunden bereitzustellen. Dies sollte einen kontinuierlichen Versuchsbetrieb im Labor gewährleisten, da die Pumpe nur diskontinuierlich befüllt werden kann. Allerdings können mit der Pumpe keine Feststoffe dosiert werden, so dass der Katalysator in eine pumpfähige Form überführt werden musste. Anhand einer kleinen Versuchsreihe wurden verschiedene Dispergiermittel, beispielhaft an Rotschlamm, untersucht. Eine, über mehrere Tage, stabile Suspension konnte mit DOLAPIX CE 64 (Fa. Zschimmer & Schwarz) erreicht werden (Mischungsverhältnis 1 ml Dispergiermittel/1 g Rotschlamm) (siehe Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Vergleich der Bildung einer Suspension von Rotschlamm mit verschiedenen Dispergiermitteln

In Abbildung 24 wird das Fließbild der kontinuierlichen Anlage um die Spritzenpumpe (Nr. 3) erweitert. Zum Ende des Jahres 2015 konnte die Ausschreibung zur Beschaffung der Hydrierreaktoren und des Heißabscheiders erfolgreich beendet, sowie die Freigabe der entsprechenden Mittel erreicht werden. Die Beschaffung der genannten Bauteile und wesentlicher weiterer Elemente der kontinuierlichen Anlage begann Anfang des Jahres 2016. Für die Aufnahme der Hydrierreaktoren und des Heißabscheiders musste ein

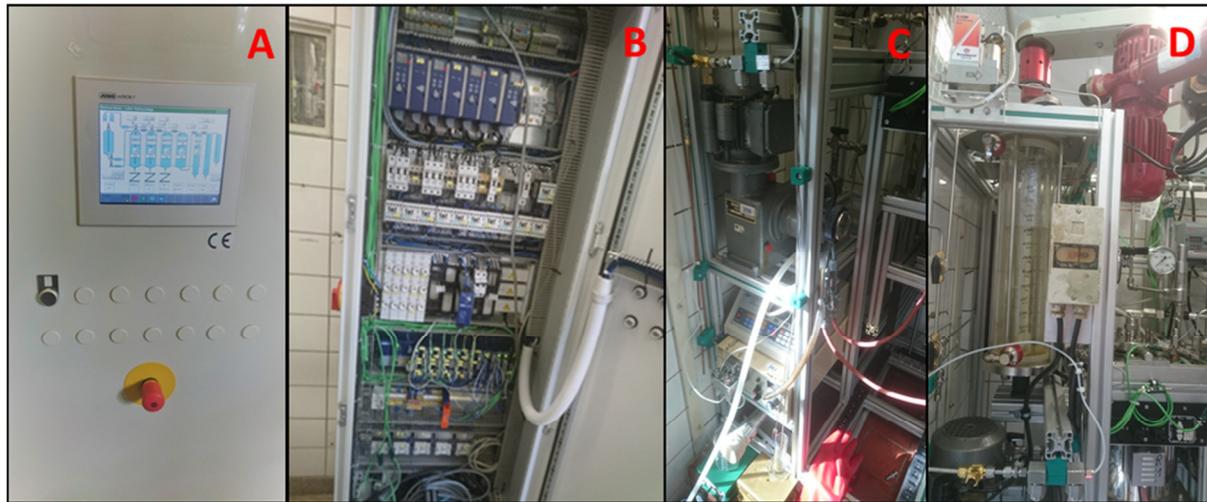
entsprechendes Anlagengestell beschafft werden. Dieses Anlagengestell wurde in Eigenregie mit Rahmenteilen der Fa. Item erstellt. Aufgrund der besonderen Raumverhältnisse am



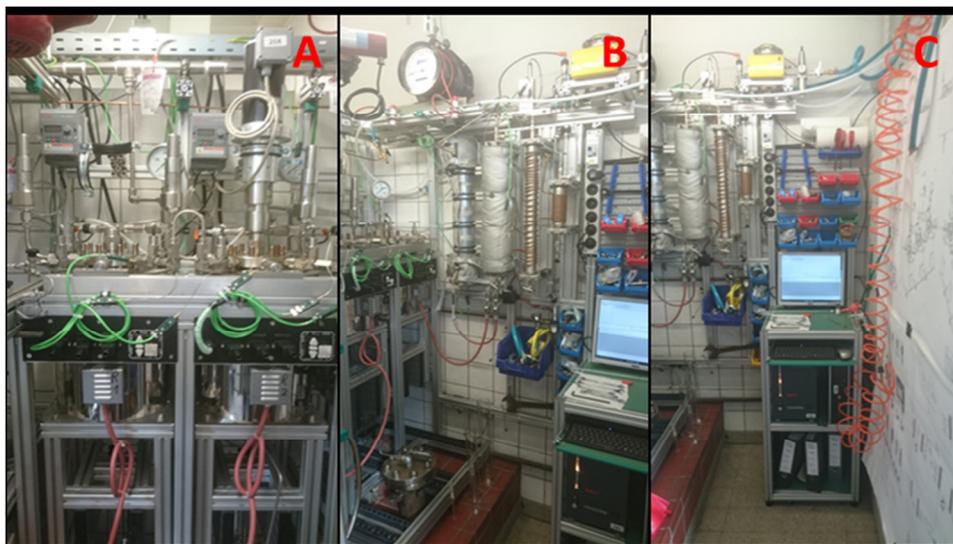
**Abbildung 24:** Erweiterung der Konzeptzeichnung durch ein zweites, unabhängiges Dosiersystem

Standort des TI in Hamburg-Bergedorf musste das Anlagengestell passgenau ausgeführt werden. Der dafür erforderliche Montageaufwand bedeutete einen erheblichen zeitlichen Mehraufwand. Da aufgrund der baulichen Ausführung der Hydrierreaktoren und des Heißabscheiders diese sehr schwer sind und nicht mehr manuell bewegt werden können, so war die Installation eines entsprechenden Liftsystems an der Anlage notwendig. Im Rahmen der Planungs- und Vorarbeiten gelang es, aus kommerziell erhältlichen Standardbauteilen, ein angepasstes Liftsystem zu entwickeln, welches eine Bewegung der Reaktoren in horizontaler wie vertikaler Richtung ermöglicht. Weitere zeitliche Verzögerungen traten durch die Auslieferung fehlerbehafteter Rührwerke und Antriebsmotoren ein. Zusätzlich mussten die Frequenzumrichter an den Motoren der Rührwerke zeitaufwändig an die Gegebenheiten der kontinuierlichen Anlage angepasst werden. Neben der entsprechenden baulichen Ausstattung der Anlage benötigte diese noch eine abgestimmte Prozesssteuerung. Aufgrund der Budgetrestriktionen konnte eine konfektionierte Prozesssteuerung mit einem entsprechenden professionellen Engineering nicht realisiert werden. Aus diesem Grund wurden auch hier die Arbeiten teilweise in Eigenregie ausgeführt. Dabei wurde der Aufbau der Prozesssteuerung von der Fa. Ostermann Elektrotechnik übernommen. Die Beschaffung der entsprechenden Gerätetechnik wurde vom TI übernommen. Bei der Erstellung der Prozesssteuerung mussten zusätzliche Herausforderungen hinsichtlich der Parametrierung und Vernetzung der einzelnen Bauteile bewältigt werden. Aus diesem Grund konnten Teile der Anlage nur zeitverzögert in Betrieb genommen werden. Die Abbildung 25 und Abbildung

26 zeigen Details der kontinuierlichen Anlage zum Abschluss der wesentlichen Arbeiten und vor Beginn der Testläufe und Vorversuche.



**Abbildung 25:** Details der kontinuierlichen Hydrieranlage; (A) (B) Frontansicht Schaltschrank mit Touchscreen-Steuerung und Details im Schaltschrank; (C) Versorgungspumpen (von unten nach oben): Spritzenpumpe, HPLC-Pumpe, Kolbenpumpe; (D) Eduktbehälter mit Rührwerk (oben rechts) und Massenflusscontroller (oben links)

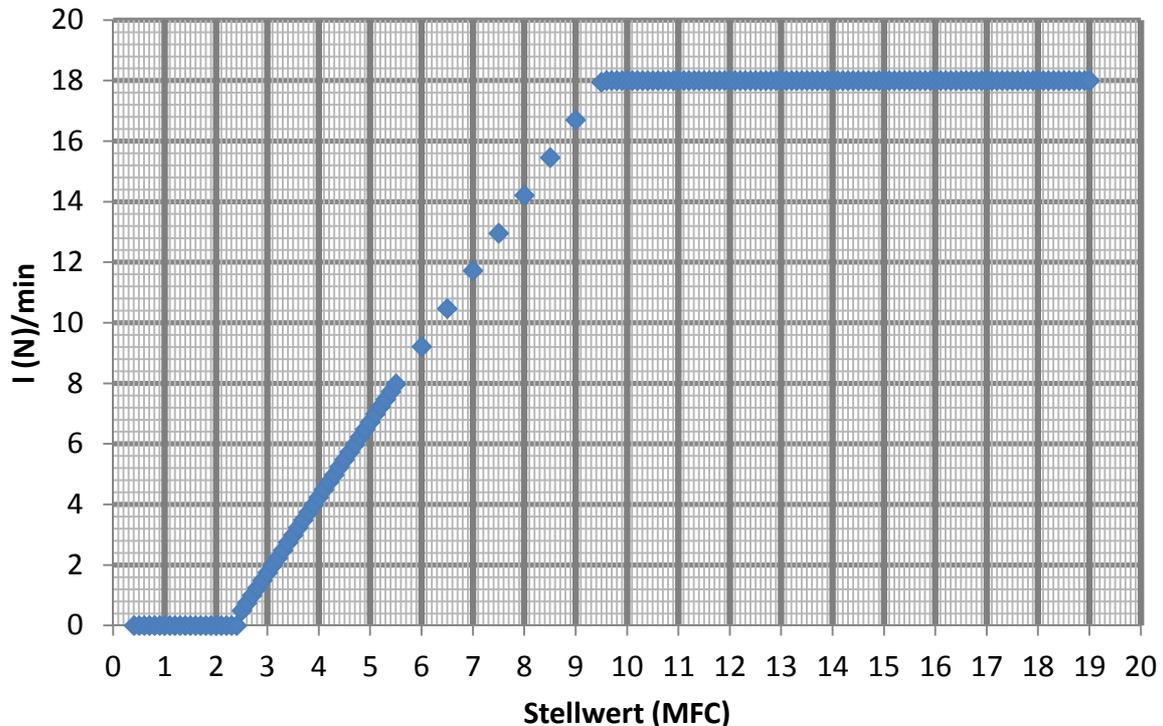


**Abbildung 26:** Details der kontinuierlichen Hydrieranlage;(A) Hydrierreaktor 1 und 2; (B) Heißabscheider (li.), Festbettreaktor für Gasphasenhydrierung (M.), Kondensatoren (re.), Trommelgaszähler und Vordruckregler (o. li., o. re.); (C) Datenerfassung mittels Computer

### 1.4.2 Betrieb der Anlage – Kalibrationen, Testläufe, Vorversuche

Mit Abschluss der meisten Arbeiten zum Aufbau der kontinuierlichen Hydrieranlage konnte mit den ersten Testläufen und notwendigen Kalibrierungen einiger Anlagenteile begonnen werden. Vor Beginn von Versuchskampagnen ist es hilfreich, Pumpen zur Eduktdosierung

und Massenflusscontroller (MFC) für Gase hinsichtlich ihrer Kennlinie zu überprüfen. Aus diesem Grund wurden einige Voruntersuchungen an der Steuerelektronik und an den Pumpen durchgeführt. Hierzu wurde mit Helium die Kennlinie des MFC für die Wasserstoffdosierung aufgenommen.

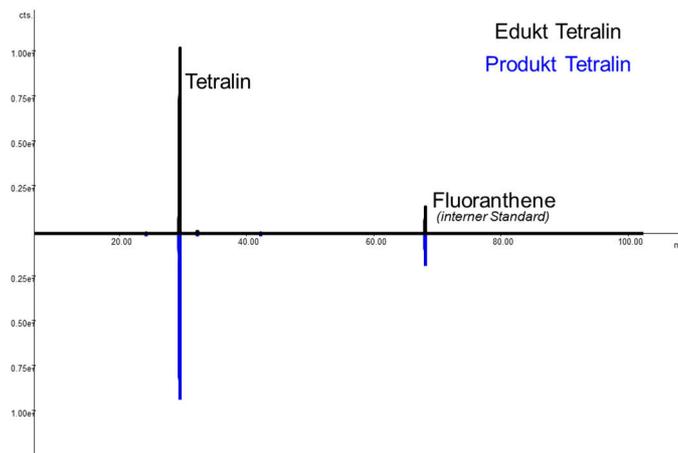


**Abbildung 27:** Abhängigkeit des Gasflusses vom Stellwert am MFC zur Wasserstoffdosierung, aufgenommen mit Helium

Abbildung 27 zeigt die Abhängigkeit des Anzeigewertes am MFC vom Stellwert. Dabei ist festzustellen, dass gerade bei niedrigen Stellwerten nicht immer ein Gasfluss am MFC zu registrieren ist. Erst ab einem Stellwert von 2,5 konnte ein geringer Gasfluss registriert werden. Genauso verhält es sich bei großen Gasflüssen. Ab einem Stellwert von 9,5 werden maximal 18 l(N)/min dosiert. Dieser Wert wird bei größeren Flüssen nicht überschritten. Daher ergibt sich ein Fenster mit Stellwerten von 2,5 ... 9,5 in welchem variable Volumenflüsse eingestellt werden können. Innerhalb dieses Fenster verhält sich der Volumenfluss linear gegenüber dem Stellwert, so dass mit einer präzisen und repräsentativen Dosierung des Reaktionsgases zu rechnen ist. Für die Dosierung der flüssigen Edukte stand eine HPLC-Pumpe (LATEK P400) zur Verfügung. Hierfür wurden Kalibrierläufe mit Butanol im drucklosen Zustand durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei einer Einstellung von 50 Skalenteilen (skt) ein Volumenfluss von 6,6 ml/min gefördert wird. Der Einfachheit halber wurde diese Einstellung für die ersten Versuchsläufe beibehalten.

Im weiteren Verlauf der Voruntersuchen wurden auch Tests hinsichtlich der Stabilität der eingesetzten Reaktionsmedien durchgeführt. Mit Hilfe dieser Untersuchungen soll das

Verhalten der Reaktionsmedien wie Tetralin und Butanol während der Umsetzung ermittelt werden. Hierbei ist auch das Auftreten möglicher Spaltprodukte für die Bilanzierung der Versuchsfahrten von Interesse. Für diese Untersuchungen wurde ca. 200 ml Flüssigkeit in Reaktor 1 vorgelegt und bei 100 bar Wasserstoffdruck eine Temperatur von 180°C für 120 min gehalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass Tetralin ohne Katalysatoreinfluss fast vollständig in Reaktor 1 verbleibt und gleichzeitig keine Zersetzungsprodukte gebildet werden (vgl. Abbildung 28).

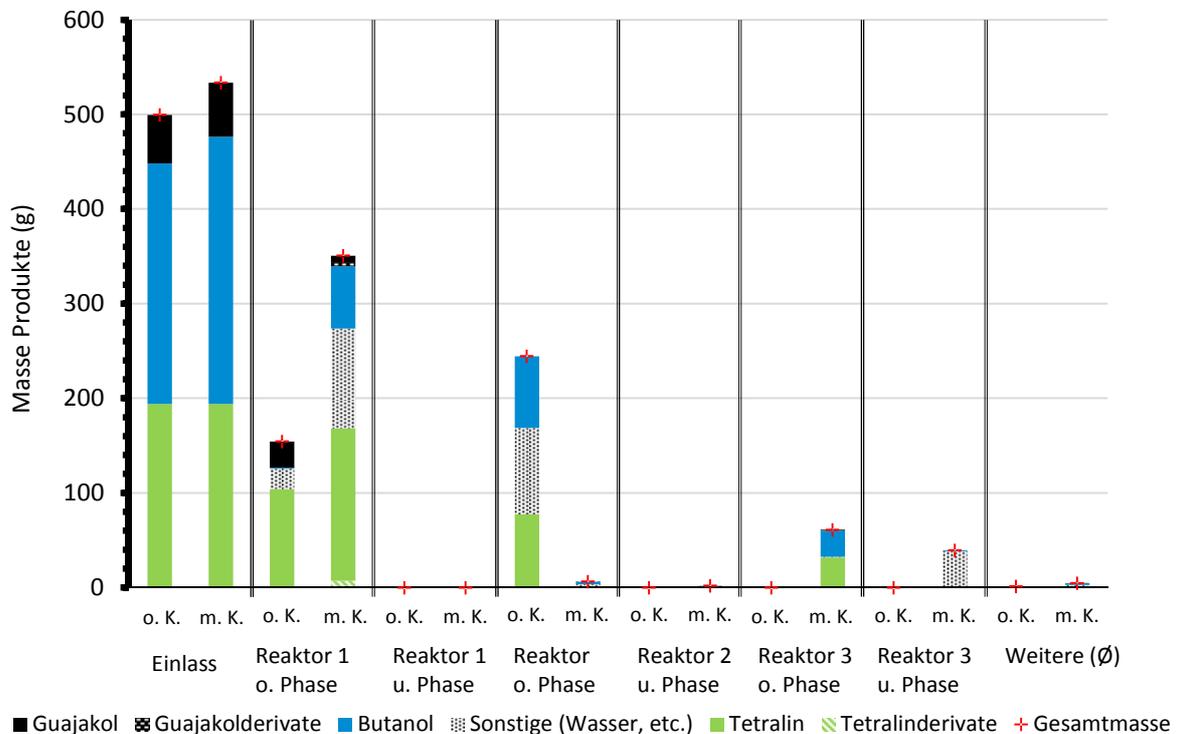


**Abbildung 28:** Chromatogramm (Ausschnitt) zum Vergleich zwischen Edukt und Produkt des Stabilitätstests von Tetralin bei 180°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 120 min Reaktionsdauer

Während bei den Versuchen mit Tetralin keine nennenswerten Veränderungen zu beobachten waren, so waren die Versuche mit Butanol weniger eindeutig. Ein großer Teil der Flüssigkeit konnte, aufgrund des geringen Siedepunktes (117°C) nicht mehr in Reaktor 1 gefunden werden. In Reaktor 2 wurde ein Produkt, bestehend aus reinem Butanol, gefunden. Allerdings konnte bis zu 50 % des eingesetzten Butanols in der Anlage nicht mehr gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass Butanol in gasförmige Komponenten zersetzt wurden ist und/oder mit dem Wasserstoffstrom ein nicht geringer Teil des Butanols ausgetragen wurde.

Erste weiterführende Versuche wurden mit einer Mischung aus Butanol und Guajakol im Verhältnis von 10:1 (V/V) durchgeführt. Dieses Mischungsverhältnis sollte auch bei den späteren Versuchen mit Pyrolyseöl gewählt werden. Dieser Versuch wurde semikontinuierlich durchgeführt d.h. dass die Umsetzung nur in Reaktor 1 (R1) stattfand und die anderen Reaktoren als Kondensator fungierten. In Reaktor 1 wurde eine Temperatur von 270 °C gewählt, die übrigen Reaktoren verblieben bei Raumtemperatur. In Reaktor 1 wurde 200 ml Tetralin vorgelegt und dann mit einem Volumenstrom von 6,6 ml/min die Butanol/Guajakol-Mischung ca. 54 min dosiert. Bei diesem ersten Versuch dient Guajakol als einfache Modellsubstanz für ligninstämmige Phenole, die Bestandteile der Pyrolyseöle sind. Abbildung 29 stellt eine erste Massenbilanz des geschilderten Versuches dar. Dabei ist zu erkennen, dass Tetralin auch bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 270°C zu 93 Ma.-% im System erhalten bleibt. Ca. 39 Ma.-% sind während des Versuchs durch Verdampfung und mit dem Wasserstoffstrom in Reaktor 2 befördert wurden. Abbauprodukte des Tetralins

konnten nur in Spuren nachgewiesen werden (< 1 Ma.-%). Eine Bilanzlücke von 6 Ma.-%, bezüglich der Einsatzmenge des Tetralins, kann als tolerabel betrachtet werden. In Reaktor 1 kann nach dem Versuch ca. 54 Ma.-% des eingesetzten Guajakols wiedergefunden werden, während Butanol in Reaktor nicht gefunden wird. Ca. 30 Ma.-% des eingesetzten Butanols

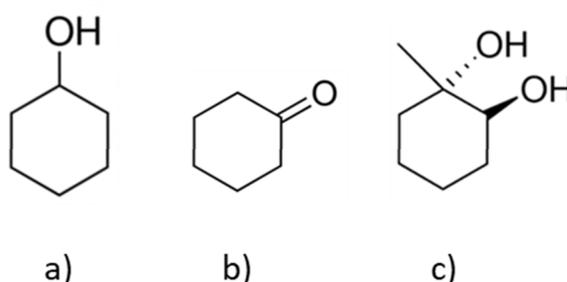


kann in Reaktor 2 wiedergefunden werden, neben 39 Ma.-% des eingesetzten Tetralins. Ein

**Abbildung 29:** Massenbilanz semikontinuierlicher Versuche mit Butanol-Guajakolmischung (10:1, V/V) bei R1: 270°C, R2: 20°C (350°C, m.K.), R3: 20°C (130°C, m.K.), 100 bar H<sub>2</sub>, ohne Katalysator und mit Raney-Nickel 4200; o.K. – ohne Katalysator, m.K. – mit Katalysator

nicht unerheblicher Teil des Produktes in Reaktor 2 (18 Ma.-%) kann keinem der Einsatzstoffe zugeordnet werden. Es steht zu vermuten, dass dieser Produktteil überwiegend aus Wasser und nicht GC-gängigen Substanzen besteht. Da kein Wasser der Eduktmischung zugegeben wurden ist, so kann eine Wassererzeugung aus dem Butanol angenommen werden. Durch Protonierung des Alkohols und Bildung eines Oxoniumions wird die Hydroxylgruppe des Butanols in Form von Wasser abgespalten. Das nachfolgende Carbeniumion wird durch Abspaltung eines Protons stabilisiert. Bei dieser Reaktion entsteht Ethen als zweites Reaktionsprodukt. Dieses kann die Anlage als gasförmiges Produkt verlassen. Diese Reaktion läuft normalerweise bei ca. 180°C und unter Zusatz eines Katalysators ab. Unter den gegebenen Bedingungen in Reaktor 1, v.a. unter Anwesenheit eines Wasserstoffdonators, könnte die Eliminierung durchaus ablaufen. Dies würde die Differenz zum gefundenen Butanol sowie die Anwesenheit von Wasser in Reaktor 2 erklären. Mit Einsatz des Katalysators Raney-Nickel 4200 wird die Ausbeutenstruktur etwas verändert.

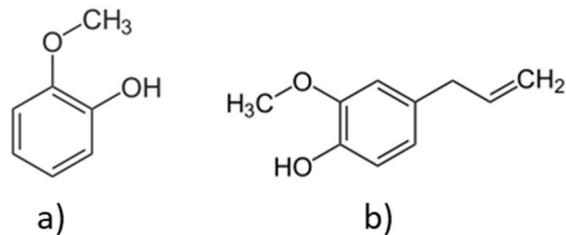
Erstmals können zweiphasige Produkte in den Reaktoren 2 und 3 erfasst werden. Dieser Umstand beruht auf einer größeren Menge an Wasser die während der Umsetzung gebildet wurden ist und/oder mit Applikation des Katalysators (Raney-Nickel in wässriger Suspension) in das System eingebracht wurde. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass Tetralin auch in Anwesenheit des Katalysators bei den gewählten Reaktionsbedingungen stabil ist und nahezu vollständig in der Bilanz erfasst werden kann. Darüber hinaus lassen sich mit GC-Analysen ca. 5 Ma.-% an Konversionsprodukten des Tetralins nachweisen. Das eingesetzte Butanol konnte zu 35 Ma.-% in den jeweiligen Reaktoren wiedergefunden werden. Derivate wurden dabei nicht identifiziert. Eine Hydrierung des Alkohols und eine damit verbundene Bildung von gasförmigen Produkten kann somit angenommen werden. Weiterhin konnte eine Konversion des Guajakols beobachtet werden, da ca. 13 Ma.-% an Produkten des Guajakols gefunden wurden sind. In Verbindung mit 9 Ma.-% an Guajakolderivaten muss davon ausgegangen werden, dass ein Hauptteil einer Konversion unterlegen ist. Mit GC-Analysen konnten auch hochsiedende Konversionsprodukte des Guajakols identifiziert werden (siehe Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Hochsiedende Konversionsprodukte des Guajakols: a) Cyclohexanol, b) Cyclohexanon, c) Methylcyclohexandiol

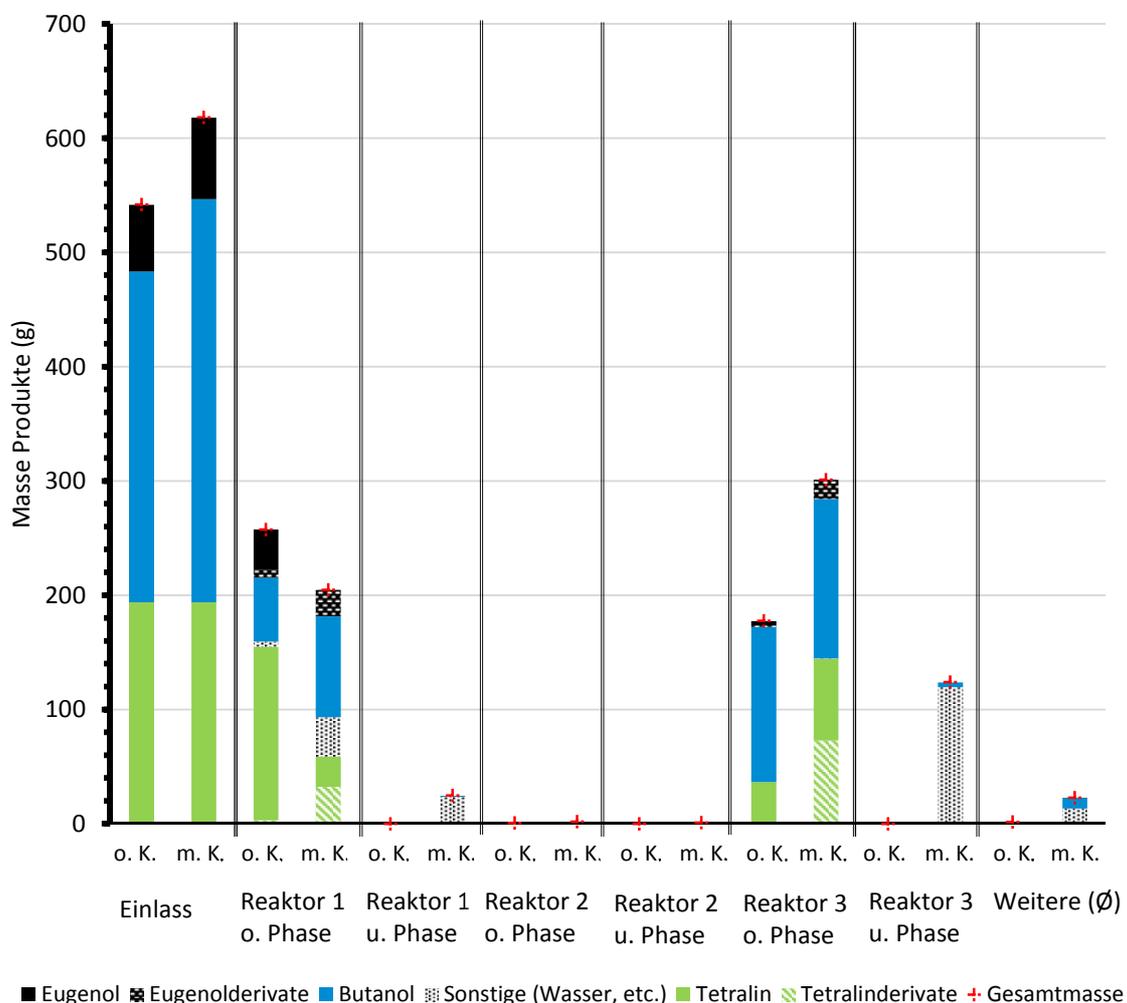
Da die Siedepunkte der dargestellten Substanzen deutlich über 100°C liegen: Cyclohexanol (160°C), Cyclohexanon (156°C), Methylcyclohexandiol (> 121°C), ist momentan noch nicht klar, ob die Substanzen nicht auch einem hochsiedenden Rückstand der Hydrierprodukte des Guajakols entstammen können. Niedrigsiedende Substanzen konnten mit der bisherigen Konfiguration der Anlage nicht gefunden werden. Damit wäre auch die geringe Wiederfindung von Reaktionsprodukten hinreichend erläutert.

In einem nächsten Schritt wurde Eugenol als weitere Modellsubstanz für ligninstämmige Strukturen in einer Butanollösung umgesetzt. Eugenol zeichnet sich gegenüber Guajakol durch eine weitere aliphatische Seitenkette mit einer Doppelbindung am  $\beta$ -C-Atom aus (siehe Abbildung 31).



**Abbildung 31:** Strukturformeln von (a) Guajakol, (b) Eugenol

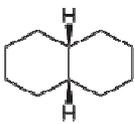
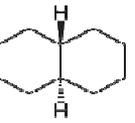
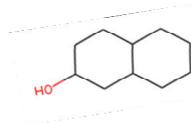
Aufgrund dieser Konfiguration sollte Eugenol für eine Hydrierung an der Seitenkette leichter zugänglich sein, möglicherweise auch ohne Katalysator. Wie die Abbildung 32 zeigt, sind die Produktverteilungen der eingesetzten Medien Tetralin und Butanol vergleichbar den



**Abbildung 32:** Massenbilanz semikontinuierlicher Versuche mit Butanol-Eugenolmischung (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, ohne Katalysator und mit Raney-Nickel 4200; o.K. – ohne Katalysator, m.K. – mit Katalysator

Versuchen mit Guajakol. Tetralin ist unter den gewählten Bedingungen stabil und kann nahezu vollständig erfasst werden. Butanol kann zu 66 Ma.-% wiedergefunden werden, ohne das Derivate identifiziert werden konnten. Zusätzlich konnte in den nachfolgenden Reaktoren keine Produkte identifiziert werden, die unter „Sonstige“ summiert werden (u.a Wasser). Dies ist möglicherweise auf die erhöhten Temperaturen zurückzuführen, die eine Kondensation von Wasser verhindern. Eugenol konnte zu 67 Ma.-% in den Reaktoren gefunden werden. Zusätzlich wurde ca. 7 Ma.-% Derivate aus der Hydrierung des Eugenols gefunden. Dieses Produkt bestand hauptsächlich aus 4-Propylguajakol. Wie zu erwarten war, wurde die Seitenkette an der Doppelbindung hydriert. Ansonsten erwies sich, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, die aromatische Struktur als stabil, da keine weiteren Derivate gefunden wurden. Unter Einfluss von Raney-Nickel 4200 und höheren Temperaturen in den Reaktoren 2 und 3 (R2: 330°C, R3: 130°C) konnte ein deutlich verändertes Bild der Produktverteilung in den einzelnen Anlagenteilen beobachtet werden. Erstmals konnte eine deutliche Konversion des Tetralins beobachtet werden. 51 Ma.-% des eingesetzten Tetralins konnten wiedergefunden werden. Zudem ließen sich, mittels GC-Analysen, 54 Ma.-% an Konversionsprodukten des Tetralins identifizieren (siehe Tabelle 5).

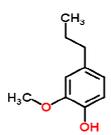
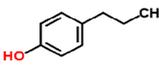
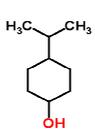
**Tabelle 5:** Konversionsprodukte des Tetralin und deren Anteile bei der Umsetzung einer Butanol/Eugenolmischung mit Raney-Nickel 4200

Name	Struktur	Siedepunkt (°C)	Anteil (Ma.-%)
cis-Decahydronaphthalin		196	58
trans-Decahydronaphthalin		187	30
Decahydronaphthalenol		109	12

Vermutlich hat eine Erhöhung der Katalysatormenge (30 g vs. 100 g) zu einer Konversion des Tetralins beigetragen. Da Raney-Nickel nur als Suspension verwendbar ist, so wurde, statt einen Teil einer Verpackungseinheit Raney-Nickel (VE: 100 g) zu verwenden, eine ganze Einheit für die Versuche verwendet. Dadurch verkehrte sich das Edukt/Katalysatorverhältnis von 2:1 (Guajakol:Raney-Nickel, m/m) in 1:1,4 (Eugenol/Raney-Nickel, m/m). Dabei muss beachtet werden, dass sich diese Verhältnisse erst mit Beendigung der Dosierung einstellen. Üblicherweise wurde Raney-Nickel im Reaktor 1 vorgelegt und die Eduktmischung dosiert. Damit liegt der Katalysator überwiegend im Überschuss gegenüber dem gewählten Edukt

vor. Durch Konversion des Edukts und Austragung der Reaktionsprodukte mit dem Wasserstoffstrom kann zu keinem Zeitpunkt des Versuches ein exaktes Edukt/Katalysatorverhältnis bestimmt werden. Nach Beendigung des Versuches kann somit nur ein summarisches Edukt/Katalysatorverhältnis auf Basis des dosierten Eduktes angegeben werden. Die identifizierten Konversionsprodukte des Tetralins konnten schon bei den entsprechenden diskontinuierlichen Versuchen gefunden werden. Wie schon bei den anderen Versuchsfahrten beobachtet, konnte Butanol mit einem Anteil von 69 Ma.-% ohne Derivate wiedergefunden werden. Eugenol wurde unter Einfluss von Raney-Nickel komplett umgesetzt. Dabei wurden 56 Ma.-% des eingesetzten Eugenols in entsprechenden Derivaten gefunden (siehe Tabelle 6). Parallel zu diesen Produkten konnten noch Benzol, Cyclohexan und Propylcyclohexanon mit zusammen 2 Ma.-% der Konversionsprodukte gefunden werden. Im Gegensatz zu den anderen Versuchen konnten diesmal auch leichter flüchtige Substanzen detektiert werden. Weiterhin wurden in den verschiedenen Anlagenteilen auch

**Tabelle 6:** Konversionsprodukte des Eugenols und deren Anteile bei der Umsetzung in Butanol mit Raney-Nickel 4200

Name	Struktur	Siedepunkt (°C)	Anteil (Ma.-%)
4-Propylguajakol		250	60
4-Propylphenol		224 ... 226	7
4-Isopropylcyclohexanol		123 ... 124	18
Cyclohexanol		81	13

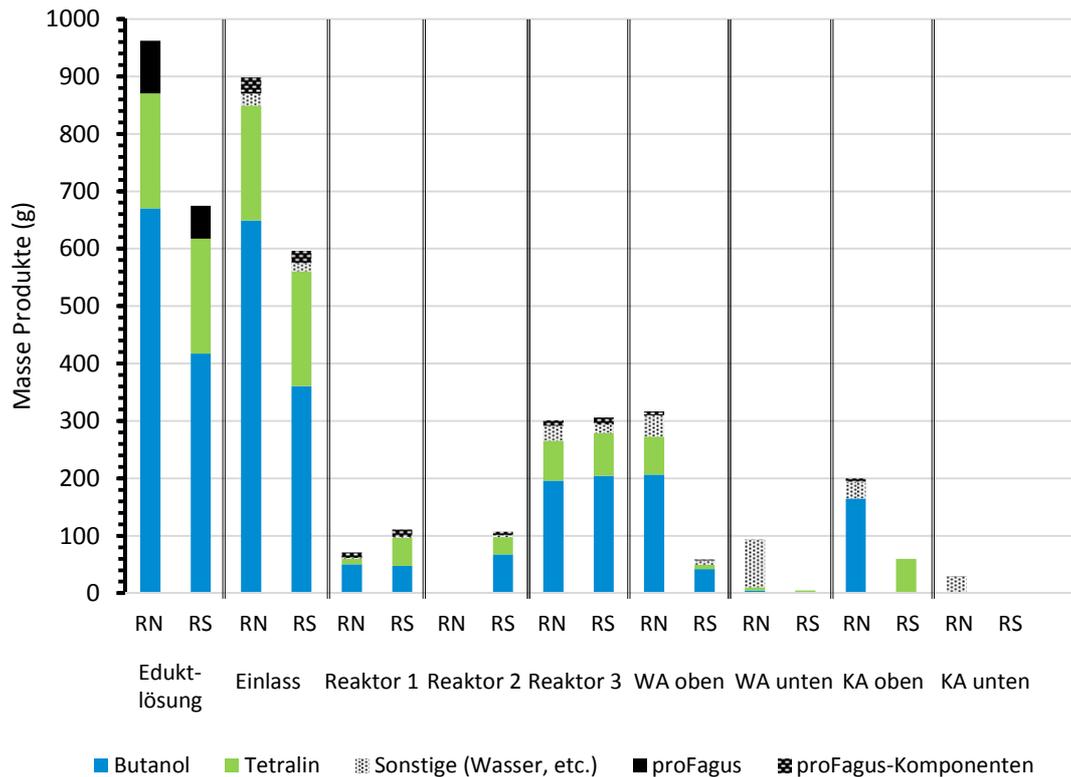
Fraktionen gefunden, die den „Sonstigen“ zugeordnet werden können. Dabei wird der überwiegende Teil aus Reaktionswasser bestehen. Zusätzlich konnten auch Fraktionen in den nachgeschalteten Produktabscheidern der Anlage gefunden werden (ca. 25 ml). Die Versuche mit Modellsubstanzen haben die Verteilung der Reaktionsprodukte in den verschiedenen Anlagenteilen gezeigt. Es konnten erste Parametereinstellungen identifiziert werden, die für die nachfolgenden Versuche als Grundlage dienen. Ebenso wurde deutlich,

dass durch eine volumetrische Erfassung und Substanzidentifizierung der Gasphase eine Bilanzlücke geschlossen werden kann.

### 1.5 Parameteroptimierung der kontinuierlichen Hydrieranlage (AP 2.4)

Im Zuge der Vorversuche konnten schon erste Erkenntnisse hinsichtlich einer Parameteroptimierung gewonnen werden. Es konnte festgestellt werden, dass sich eine Temperaturabstufung von etwa 150 K (R1: 200°C, R2: 350°C) und eine Warmabscheidertemperatur von 130°C auf den gewünschten Prozess nicht negativ auswirken. Des Weiteren konnte durch Vorversuche erste Einstellungen für die Eduktdosierung und Wasserstoffdosierung gefunden werden. Führt man diese Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich eine Parameterkombination die in begrenzten Umfang schon aussagefähige Ergebnisse geliefert hat. Für eine umfassende Untersuchung der Auswirkungen der verschiedenen Parameter wären grundlegende Versuchskampagnen auf Basis faktorieller Versuchspläne notwendig. Aufgrund der aufgelaufenen Verzögerungen bei der Errichtung der kontinuierlichen Anlage und trotz der Verlängerung der Projektlaufzeit war die Umsetzung derartiger umfangreicher Kampagnen nicht mehr möglich. Damit aber, für spätere Untersuchungen, aussagefähige Daten zur Verfügung stehen, so wurde auf eine Variation der Anlagenparameter verzichtet und dafür die Variation von Versuchsparametern unternommen. Ein entscheidender Parameter bei der Wasserstoffbehandlung von Pyrolyseölen, der schnell und in einem begrenzten Versuchsumfang untersucht werden kann, ist die Wahl des Katalysators. Basierend auf den Versuchen in der diskontinuierlichen Anlage wurde für diese Kampagne Rotschlamm (RS) als günstiger Industrie- und Einwegkatalysator und Raney-Nickel als bekannter und wirkungsvoller Hydrierkatalysator ausgewählt. Da der Katalysator vorerst in Reaktor 1 mit jeweils 100 g vorgelegt wurden ist, ist es nicht möglich ein effektives Edukt/Katalysatorverhältnis einzustellen. Je nach Dosierrate des Eduktes und der Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte verändert sich dieses. Für spätere Untersuchungen kann das Ziel sein, die Einstellung eines dynamischen Verhältnisses zu erreichen, welches die Dosierrate ebenso berücksichtigt wie die Freisetzung gasförmiger Komponenten in Abhängigkeit der Katalysatoraktivität.

Abbildung 33 zeigt die Verteilung der einzelnen Fraktionen während der kontinuierlichen Versuche unter Variation des Katalysators bei der Umsetzung von proFagus-Öl. Wie oben schon dargelegt, wurden die Anlagenparameter aus den Vorversuchen entsprechend übernommen: R1: 200°C, R2: 350°C, WA: 130°C, 100 bar Wasserstoffdruck.



**Abbildung 33:** Massenbilanz kontinuierlicher Versuch mit Mischung Butanol/proFagus (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, RN – Raney-Nickel 4200, RS – Rotschlamm, WA – Warmabscheider, KA - Kaltabscheider

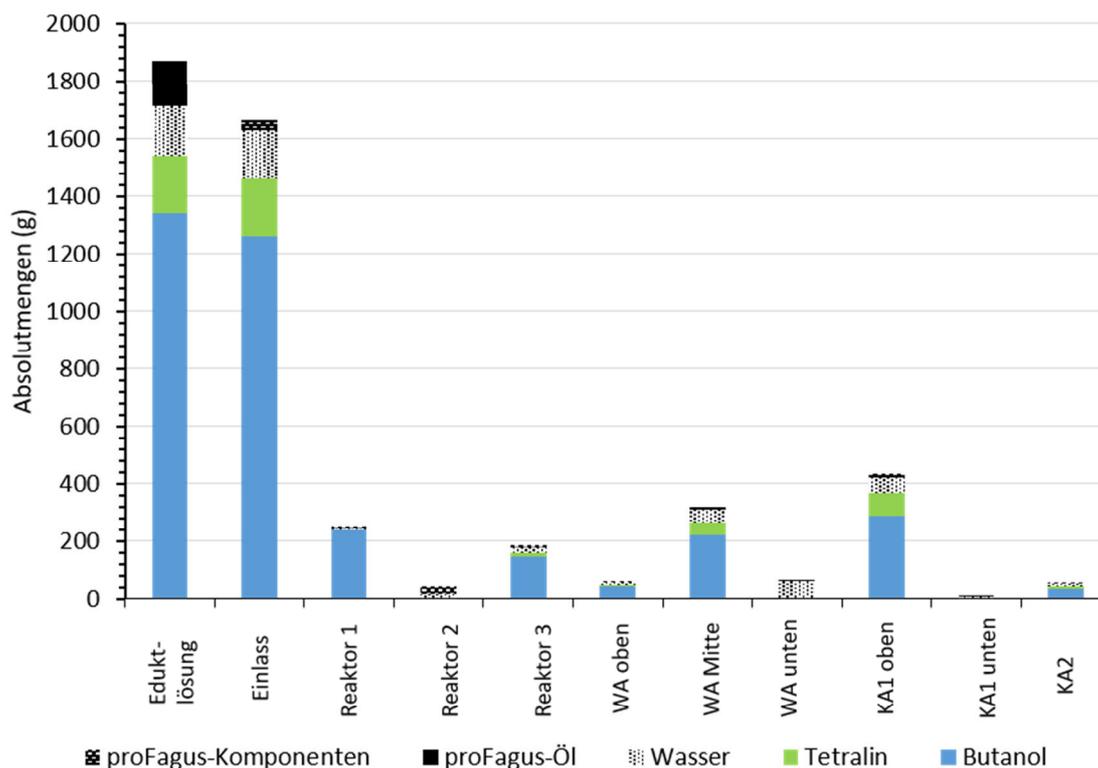
In Reaktor 1 wurde Katalysator vorgelegt und Reaktor 2 fungierte als Reaktionsgefäß bei höheren Temperaturen für die gasförmigen Komponenten. Es konnte festgestellt werden, dass in allen Teilen der Anlage Mischungen aus allen Reaktionspartnern gefunden wurden. Eine Entmischung bzw. Fraktionierung konnte erst einmal nicht beobachtet werden. Aufgrund der Vorgehensweise besteht das eingesetzte Gemisch zu einem Hauptteil aus Butanol als Reaktionsmedium und Lösungsvermittler und dem umzusetzenden Pyrolyseöl. Im Reaktor 1 kommt zu dieser Mischung noch Tetralin als Anreibemedium dazu. Nach Abkühlen der Reaktoren 1 und 2 konnte festgestellt werden, dass zwischen 7 und 11 Ma.-% bzw. 0 und 16 Ma.-% des eingesetzten Butanols in den beiden Reaktoren wiedergefunden wurden ist. In Reaktor 1 wurde ein höherer Anteil an Tetralin bei Einsatz von Rotschlamm gefunden. Wurde Raney-Nickel verwendet, so wurde Tetralin vermehrt in den Abscheidern gefunden. Dies korrespondiert zu den Ergebnissen aus den ersten Vorversuchen mit Tetralin. An Komponenten, die originär aus dem Pyrolyseöl stammen, konnten in den ersten Reaktoren zwischen 10 und 20 Ma.-% gefunden werden. Weitere Schwerpunkte der Kondensation bilden Reaktor 3 und der Wärmeabscheider. Bei Einsatz von Rotschlamm konnten hier noch einmal ca. 25 Ma.-% des eingesetzten Edukts, gegenüber 17 Ma.-% bei Einsatz von Raney-Nickel, gefunden werden. Vergleicht man die Verteilung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Katalysatoreinsatzes, so ist festzustellen, dass mit Einsatz von Raney-Nickel die Reaktionsprodukte deutlich heterogener verteilt sind als bei Rotschlamm. Weiterhin kann festgestellt werden, dass nach dem Versuch mit Rotschlamm ca. 95 Ma.-% des eingesetzten Edukts in den Produktmischungen wiedergefunden werden

kann. Raney-Nickel scheint einen deutlich größeren Anteil des Eduktes zu gasförmigen Produkten zu spalten, die auch nicht durch eine gestufte Kondensation gewonnen werden können (ev. Permanentgase). Nach dem Versuch konnten ca. 66 Ma.-% des eingesetzten Edukts als Produkt gefunden werden.

Zur Bilanzierung gehören ebenfalls die Verbleibe der Reaktionsmedium Tetralin und Butanol. Unabhängig des Katalysators war die Wiederfindungsrate für beide Reaktionsmedien sehr hoch. Im Falle von Butanol konnten mehr als 95 Ma.-% wiedergefunden werden. Im Falle von Tetralin ist die Wiederfindung beim Einsatz von Raney-Nickel sogar bei fast 100 Ma.-%, während bei Rotschlamm 80 Ma.-% des Tetralins wiedergefunden wurden sind. Wiederfindungsraten nahe oder über 100 Ma.-% können auch mit einer leichten Überstimmung durch GC-Analysen hervorgerufen werden.

Ungeachtet dessen können hier zwei Schlüsse gezogen werden. Zum einen können die Wege einzelner Fraktionen in der Anlage gut verfolgt und am Beispiel von Tetralin und Butanol können die Reaktionsmedien auch ohne große Verluste eingesetzt werden. Andererseits kann auch auf noch nicht optimale Reaktionsführung geschlossen werden. Soll Tetralin als Wasserstoffdonator eingesetzt werden, so sollte eine Konversion in Naphthalin und Naphthalinderivate beobachtet werden. Bislang konnten in den GC-Analysen nur große Anteile an Tetralin und nur geringe Mengen an Naphthalinprodukten gefunden werden (siehe Tabelle 5). Vielleicht ist es sogar möglich, dass sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen der Dehydrierung von Tetralin sowie dessen Regeneration einstellt, ein Wasserstoffshuttle-Effekt. Die vollständige Hydrierung von Tetralin zu Decalin ist nur unter energischen Bedingungen möglich und daher in ihrem Ausmaß wahrscheinlich zu vernachlässigen [26]. Diesem Sachverhalt sollte in weiteren Studien nachgegangen werden. Weiterführend Ergebnisse hinsichtlich der GC-Analysen sind im Kapitel 1.6.4 zu finden.

Während der Untersuchungen zur Parameteroptimierung konnte auch ein verestertes Produkt vom Projektpartner Fraunhofer UMSICHT in der kontinuierlichen Anlage umgesetzt werden. Dabei wurden die gleichen Versuchsbedingungen angewandt wie in den Versuchen zur Parameteroptimierung. Als Katalysator kam Raney-Nickel 4200 zum Einsatz (siehe Abbildung 34). Die Verteilung der Produktfraktionen in den einzelnen Anlagenteilen ist den Versuchen zur Parameteroptimierung vergleichbar. Auch bei diesem Versuch konnten in den Reaktoren und Abscheidern Mischungen aus allen Reaktionsmedien gefunden werden. Eine Separierung war nicht zu beobachten. Butanol konnte in allen Abscheidern (Warm- und Kaltabscheider) und Reaktoren in entsprechend großen Mengen gefunden werden. Tetralin wurde ebenfalls über die Anlage verteilt gefunden, allerdings in deutlich geringeren Mengen.

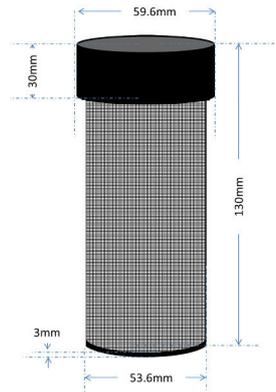


**Abbildung 34:** Massenbilanz kontinuierlicher Versuch mit Mischung Butanol/verestertes Produkt (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Raney-Nickel 4200, WA – Warmabscheider, KA - Kaltabscheider

Die Wiederfindungsraten sind beim Tetralin und beim Butanol ähnlich (78 bzw. 77,5 %). Es kann festgestellt werden, dass gegenüber den anderen Versuchen in der kontinuierlichen Anlage ca. ein Viertel der eingesetzten Betriebsstoffe nicht wiedergefunden werden können. Genauere Hinweise auf die Umsetzung können die GC-Analysen der Produkte geben (siehe Kap. 1.6.4)

Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Wasserstoffbehandlung in der kontinuierlichen Anlage prinzipiell möglich ist. Wird allerdings nur Reaktor 1 mit Katalysator und Anmischmedium beschickt, so finden Reaktionen unter harschen Bedingungen in Reaktor 2 offensichtlich kaum statt. Eine flüssige Phase wäre als Anreibemedium für die Umsetzung unter harschen Bedingungen ein wünschenswertes Element. Aus diesem Grund wurden hierfür zwei mögliche Szenarien entworfen. Im ersten Szenario gilt es, ein Anreibemedium mit ähnlichen Eigenschaften des Tetralins zu finden, allerdings mit der Ausnahme, dass der Siedepunkt über 300 ... 350°C liegen sollte (Tetralin: 208°C). Bei der klassischen Kohlehydrierung nach Bergius-Pier wurde hierfür Steinkohlenteer eingesetzt [27]. Aufgrund der besseren Identifizierung von Reaktionsprodukten wurde auf eine Verwendung von heterogenen Einsatzstoffen verzichtet. Daher wurde eine Flüssigkeit gesucht, die diese Funktion auch bei höheren Temperaturen erfüllen kann. Nach Literaturrecherchen konnte Dibenzyltoluol als eine solche Substanz identifiziert werden. Dibenzyltoluol kann als flüssiger, organischer Wasserstoffshuttle (Liquid Organic Hydrogen Carrier, LOHC) eingesetzt werden [28]. Die Dehydrierungsreaktion läuft allerdings bei

Umgebungsdruck und Temperaturen von 270 ... 310°C ab. Hierfür sind entsprechende Katalysatoren notwendig [28]. Inwieweit Dibenzyltoluol für eine Wasserstoffbehandlung geeignet ist, müssen erste Testläufe in näherer Zukunft zeigen. Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung von Reaktionsbedingungen in Reaktor 2 unter harschen Bedingungen wäre die Reaktion der gasförmigen Komponenten an einem Festbettkatalysator. Zu diesem Zweck wurde ein Katalysatorkorb beschafft, in dem Rotschlamm als Pulvermaterial eingebracht werden kann (siehe Abbildung 35). Erste Erfahrungen mit der Reaktion der Gasphase am Festbett unter harschen Bedingungen stehen noch aus.



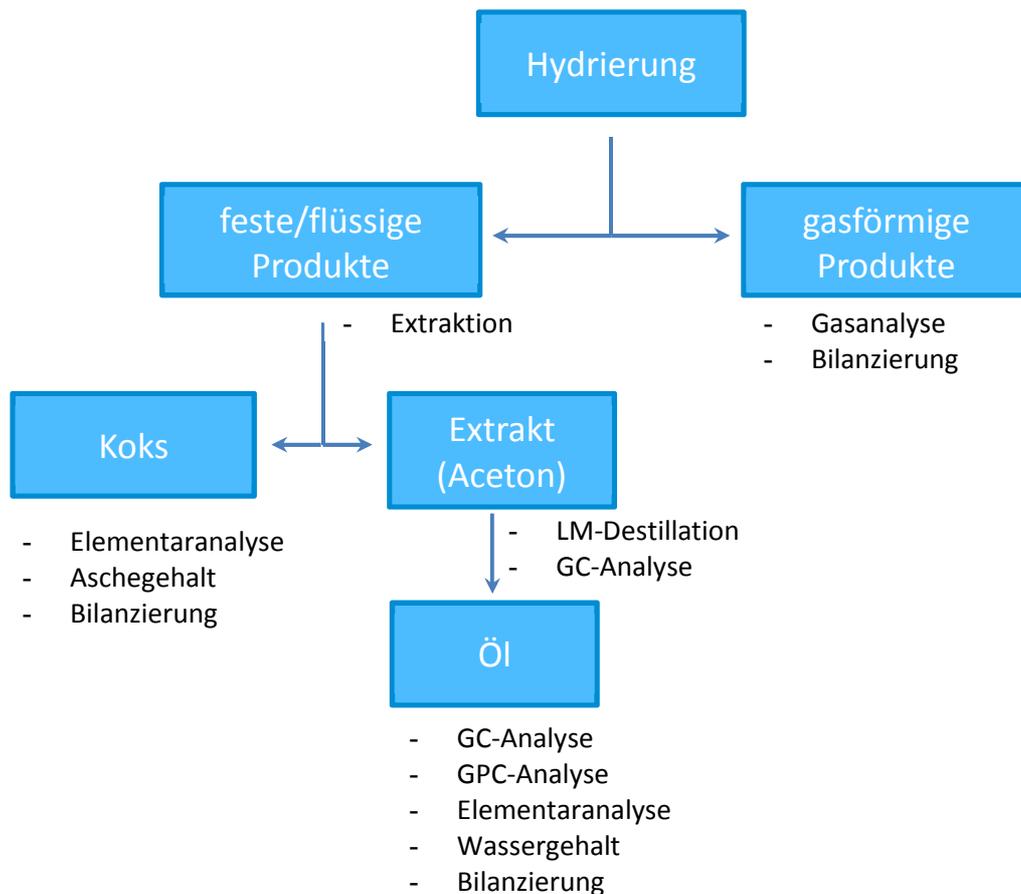
**Abbildung 35:** Katalysatorkorb für Gasphasenreaktion am Festbett in Reaktor 2

Aus den bisherigen Ausführungen zum Betrieb der kontinuierlichen Versuchsanlage konnte ersichtlich werden, dass während des Projektes Erfahrungen zum Versuchsbetrieb gesammelt werden konnten. Darauf aufbauend ist ein entsprechendes Versuchsprogramm notwendig, um das grundlegende Verständnis für die Reaktionsabläufe in der Anlage zu vertiefen. Diese Arbeiten konnten in der Projektlaufzeit nur ansatzweise begonnen werden und sollen in naher Zukunft fortgeführt und vertieft werden, auch mit Hilfe externer Partner und Fördermittelgeber.

## 1.6 Produktcharakterisierung und Aufstellung von Massenbilanzen (AP 2.5)

Die Produktcharakterisierung ist für die Bewertung der Versuche zur Wasserstoffbehandlung von Pyrolyseölen von großer Bedeutung. Neben der eigentlichen instrumentellen Analytik wie Gaschromatographie, Gelpermeationschromatographie oder Elementaranalyse muss das Probenmaterial für die Analysemethoden entsprechend vorbereitet werden. Da die diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche mit einer Vielzahl an Reaktionskomponenten durchgeführt werden, so sind die gewonnenen Produkte auch derart vielgestaltig. Daher lassen sich diese Produkte nicht ohne Weiteres analysieren, sondern bedürfen einer Vorbehandlung. Das typische Reaktionsprodukt eines diskontinuierlichen Versuches ist in der Regel flüssig, meist jedoch mit unterschiedlicher Viskosität und kann auch mehrphasig auftreten. Mehrphasige Flüssigkeiten können relativ einfach per Separation voneinander getrennt werden. Treten einphasige Flüssigprodukte auf, so ist die Trennung deutlich schwieriger, teilweise gar nicht möglich. Werden feste

Katalysatoren eingesetzt, so enthalten die Flüssigprodukte einen Anteil Feststoff der bei der Probenvorbereitung entsprechend abgetrennt werden muss.



**Abbildung 36:** Fraktionierungs- und Analyseschema zur Untersuchung der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche

Abbildung 36 zeigt ein Fraktionierungs- und Aufarbeitungsschema für die diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche. Die gasförmigen Proben lassen sich relativ einfach erfassen und per Gaschromatographie analysieren. Das gewonnene Flüssigprodukt kann dann mit einer Soxhletextraktion (Aceton) vom Koks befreit werden. Der getrocknete Koks kann gravimetrisch erfasst und für die Erstellung einer Kohlenstoffbilanz elementaranalytisch vermessen werden. In der Regel besteht der Koks zu großen Teilen aus Katalysatormaterial verbunden mit geringen Anteilen an kohlenstoffhaltigen Polymerisationsprodukten.

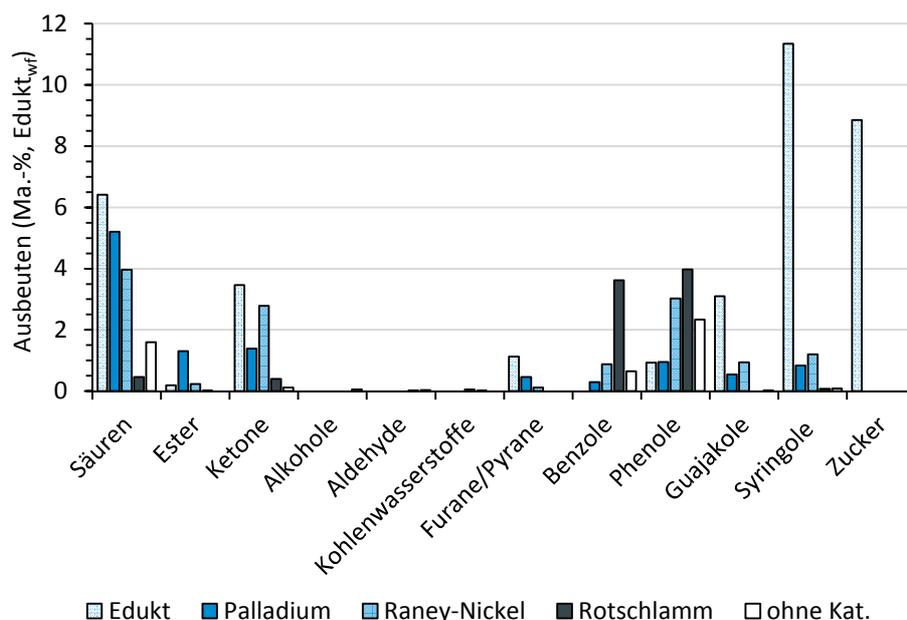
Der Extrakt kann dann destillativ vom Lösemittel befreit und für GC-Analysen vorbereitet werden. Hierzu zählt die Bestimmung des Wassergehaltes mittels Karl–Fischer–Titration, um die Analyseergebnisse bezüglich des wasserfreien Eduktes berechnen zu können. Bei der GC-Analyse werden dann Einzelsubstanzen anhand ihrer MS-Spektren identifiziert und im Vergleich mit Standards quantifiziert. Der besseren Übersichtlichkeit halber werden die Substanzen zu Substanzklassen zusammengeschlossen. Des Weiteren werden insbesondere die eingesetzten Reaktions- bzw. Extraktionsmedien wie Butanol, Tetralin und Aceton quantifiziert. Erst die Kenntnis der Gehalte dieser Substanzen am Flüssigprodukt ermöglicht

eine rechnerische Korrektur der erhaltenen Ergebnisse und ermöglicht die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse. Für die Erstellung von Kohlenstoff- und weiteren Elementbilanzen wurden Elementaranalysen des organischen Materials durchgeführt.

In den folgenden Abschnitten werden vorrangig die Ergebnisse der GC-Analysen der diskontinuierlichen sowie kontinuierlichen Versuche besprochen, da diese für die Bilanzierung der einzelnen Versuchsläufe relevant sind. Die Abfolge der Abschnitte entspricht in etwa der des vorigen Kapitels.

### 1.6.1 Testung verschiedener Katalysatormaterialien

Im Ablauf der Versuchskampagnen wurden zuerst Versuche unternommen, um die Performance verschiedener Katalysatoren gegenüber zweier Pyrolyseöle (proFagus-Öl, langsame Pyrolyse und Pytec 23, Flashpyrolyse) zu untersuchen. Diese Untersuchungen wurden ohne Anreibemedium unternommen. Die Abbildung 37 zeigt die Verteilung der GC-gängigen Substanzklassen nach der diskontinuierlichen Umsetzung von proFagus-Öl mit verschiedenen Katalysatoren. Dabei ist das Edukt gekennzeichnet durch einen vergleichsweise hohen Anteil an Syringolen sowie an Säuren. Weitere Substanzklassen wie Zucker oder Guajakole weisen Anteile auf, die für Öle aus einer langsamen Pyrolyse typisch sind. Dieses Öl zeichnet sich auch durch einen sehr niedrigen Wassergehalt aus. Zu Vergleichszwecken wurde eine Umsetzung des Öls unter Wasserstoffatmosphäre ohne Katalysatoreinsatz durchgeführt. Somit sind die erzielten GC-Resultate Ergebnisse der thermischen Spaltung des Öls. Dabei kann festgestellt werden, dass nach der thermischen Behandlung die Anteile an Syringolen sowie die der Kohlenhydrate vollkommen verschwunden sind. Ebenso wurde der Anteil an Säuren um zwei Drittel des Ausgangswertes gesenkt. Als Folge der thermischen Spaltung der pyrolysestämmigen Strukturen kann ein

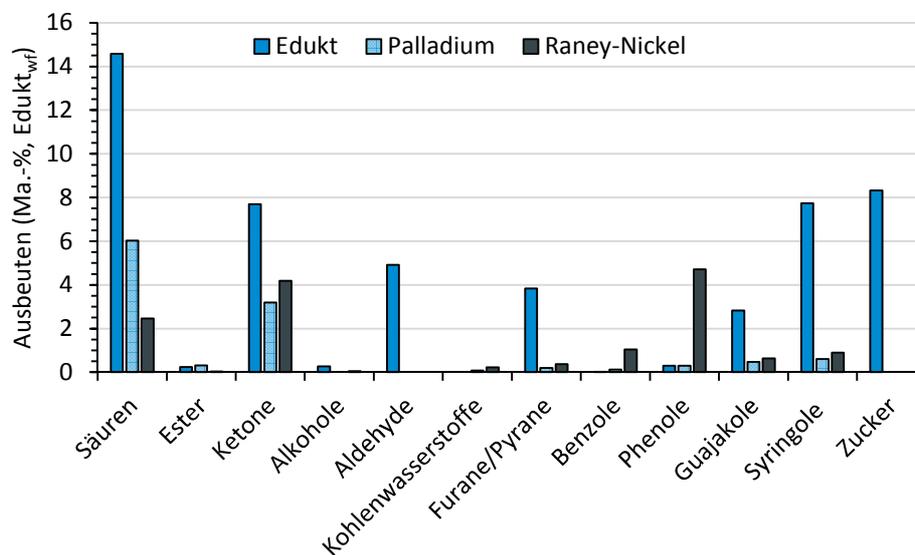


**Abbildung 37:** Ausbeuten an GC-gängigen Substanzklassen bei der diskontinuierlichen Umsetzung von proFagus-Öl mit verschiedenen Katalysatoren, 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator (Edukt<sub>wf</sub>)

geringer Anstieg an Benzolen sowie ligninbasierender Phenole festgestellt werden. Insgesamt gesehen wird der Anteil an niedermolekularen Strukturen während der thermischen Umsetzung reduziert. Dies korrespondiert auch sehr gut mit den Ausbeuten an Koks sowie gasförmigen Substanzen. Während der Umsetzung kommt es vorrangig zur Bildung von Koks und der Freisetzung von Reaktionsgasen.

Begleitende GPC-Untersuchungen zeigen eine Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu größeren molaren Massen. Ähnlich Ergebnisse können für die Umsetzungen mit Rotschlamm gemacht werden. Gegenüber dem Edukt kann eine deutliche Zunahme an Benzolen und Phenolen beobachtet werden. Weiterhin kann der Anteil an Säuren auf sehr geringe Werte reduziert werden. Die katalytische Aktivität von Rotschlamm verschiebt die Verteilung der Substanzklassen vermehrt zu Benzolen und Phenolen, welche unter dem Gesichtspunkt der weiteren Verwertung durchaus positiv ist. Allerdings ist die starke Koksbildung ein unerwünschter Effekt sowie die Reduzierung des Flüssigproduktfraktion durch vermehrte Bildung gasförmiger Produkte.

Hinsichtlich der Ausbeuten bewirken Palladium und Raney-Nickel nur eine geringe Koksbildung sowie eine geringe Freisetzung gasförmiger Produkte. Dafür nehmen die Anteile an Benzolen und Phenolen teilweise deutlich geringer zu als bei der Verwendung von Rotschlamm. Lediglich Raney-Nickel zeigt bei den Phenolen eine ähnliche Ausbeute wie Rotschlamm. Die Anteile an Säuren oder Ketone werden von Palladium und Raney-Nickel deutlich weniger als von Rotschlamm reduziert.



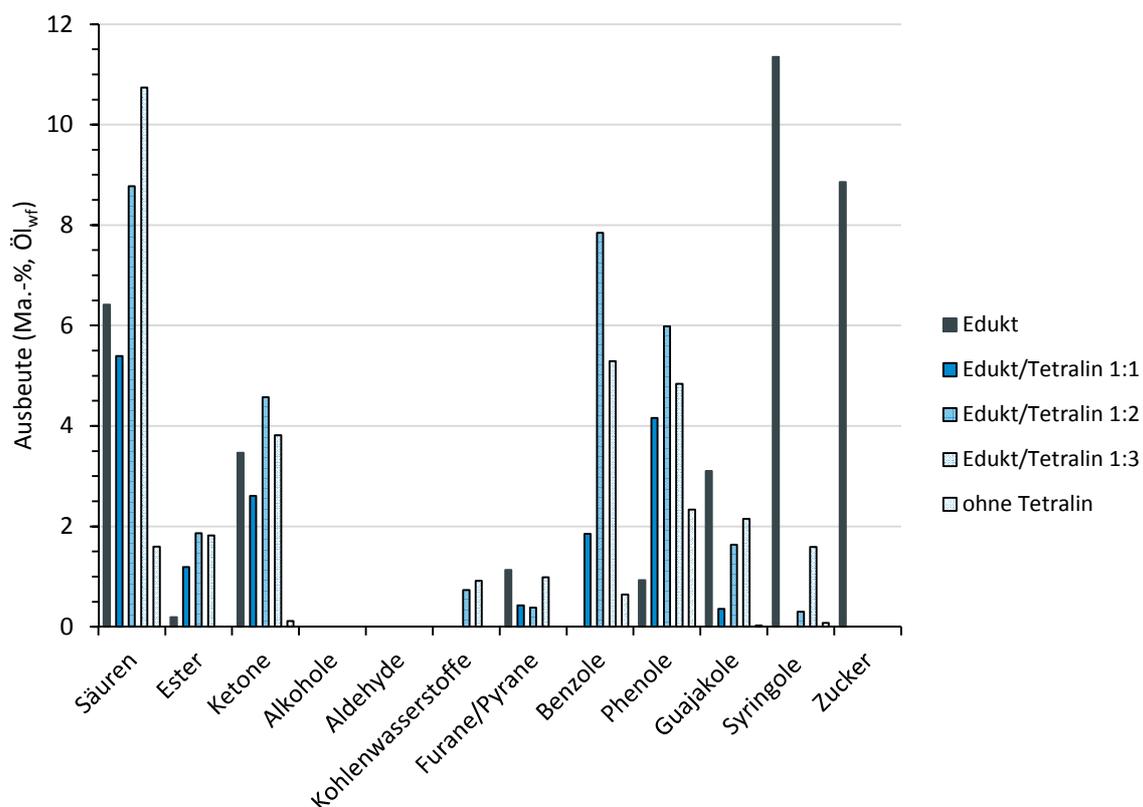
**Abbildung 38:** Ausbeuten an GC-gängigen Substanzklassen bei der diskontinuierlichen Umsetzung von Flashpyrolyseöl mit verschiedenen Katalysatoren, 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Katalysator (Edukt<sub>wrf</sub>)

Ein ähnliches Bild liefert die katalytische Umsetzung des Flashpyrolyseöls (siehe Abbildung 38). Allerdings ist die Abbildung nur bedingt aussagekräftig, da Vergleichsversuche ohne Katalysator und mit Rotschlamm fehlen. Aufgrund der besonderen Eigenschaften des

Flashpyrolyseöls waren diese Versuche nicht repräsentativ und reproduzierbar durchzuführen. Daher wurde auf eine Präsentation der Ergebnisse verzichtet. Es kann festgestellt werden, dass Palladium und Raney-Nickel eine ähnliche Verschiebung der Substanzklassen hervorrufen wie beim Einsatz von proFagus-Öl. Die Anteile an Säuren können reduziert werden, ebenso wie die Anteile an Ketonen. Die Anteile an Benzolen und Phenolen können durch Raney-Nickel wirksam erhöht werden, wobei Palladium keinen derartigen Effekt hervorruft. Anhand dieser Ergebnisse mussten weitere Anstrengungen unternommen werden, um eine Modifizierung der Produktzusammensetzung im Sinne der Zielstellung zu erreichen. Insbesondere bei der Verwendung von Rotschlamm als Katalysator müsste der Koksanteil signifikant reduziert werden um zu vergleichbaren Aussagen wie bei den Versuchen mit Palladium und Raney-Nickel zu kommen.

### 1.6.2 Produktverteilungen bei Umsetzung von Edukt/Tetralinmischungen

Aus den Untersuchungen zur Kohlehydrierung ist bekannt, dass die Umsetzung deutlich effektiver erfolgt, wenn ein Anreibemedium als Wasserstoffshuttle zur Verfügung steht [27]. Daher wurden weiterführende Versuche mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen Edukt und Tetralin unternommen. Dabei kamen das proFagus-Öl sowie Rotschlamm als Katalysator unter denselben Versuchsbedingungen zum Einsatz.



**Abbildung 39:** Verteilung der Flüssigproduktzusammensetzung in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses Edukt/Tetralin bei 340°C, 100 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt<sub>wf</sub>), tetralinfrei

Das Mischungsverhältnis zwischen Edukt und Tetralin wurde im Verhältnis von 1:1 (m/m) bis zum Verhältnis von 1:3 (m/m) variiert. Den Ergebnissen wurde als Referenz die Produktverteilung ohne Tetralineinsatz gegenübergestellt (siehe Abbildung 39). Die GC-Analysen zeigen ein deutlich anderes Bild als bei Versuchen ohne Anreibemedium. Der Referenzversuch zeigt eine Abnahme der Anteile der meisten Substanzklassen, bis auf Phenole und Benzole. Unter thermolytischen Bedingungen können die Anteile dieser Substanzklassen am Produkt erhöht werden. Im Allgemeinen wird der Anteil an niedermolekularen Verbindungen ohne Tetralin allerdings verringert.

Setzt man jetzt Tetralin als Wasserstoffshuttle und Lösungsvermittler ein, so ist festzustellen, dass sich, bis auf einige Ausnahmen, die Anteile der GC-gängigen Substanzklassen erhöhen. Diese Entwicklung ist bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 noch nicht unbedingt festzustellen. Vielmehr ist zu beobachten, dass die Anteile der meisten Substanzklassen erst ein wenig zurückgehen. So z.B. geschehen bei den Anteilen an Säuren, Ketonen und Furanen. Syringole und Zucker können nach der Umsetzung, unabhängig vom Mischungsverhältnis gar nicht mehr oder in nur geringen Anteilen identifiziert werden. Zunahmen können dahingegen bei Substanzklassen wie den Estern, Benzolen und Phenolen festgestellt werden. Hier nehmen die Anteile teilweise bis zum Doppelten (Benzole) oder Dreifachen (Phenole) des Eduktes zu. Die Zunahme an Ester kann auf eine autokatalysierte Veresterung zwischen den Substanzgruppen, zumal eine hohe Anzahl an Säuren vorhanden ist, beobachtet werden. Veresterungsprodukte waren z.B.: Propan- und Butansäuremethylester. Dieser Effekt wird bei einem Mischungsverhältnis von 1:2 (Edukt/Tetralin) noch einmal verstärkt. Offenbar konnte hiermit ein günstiges Reaktionsmilieu für die Umsetzung zu niedermolekularen Produkten gefunden werden.

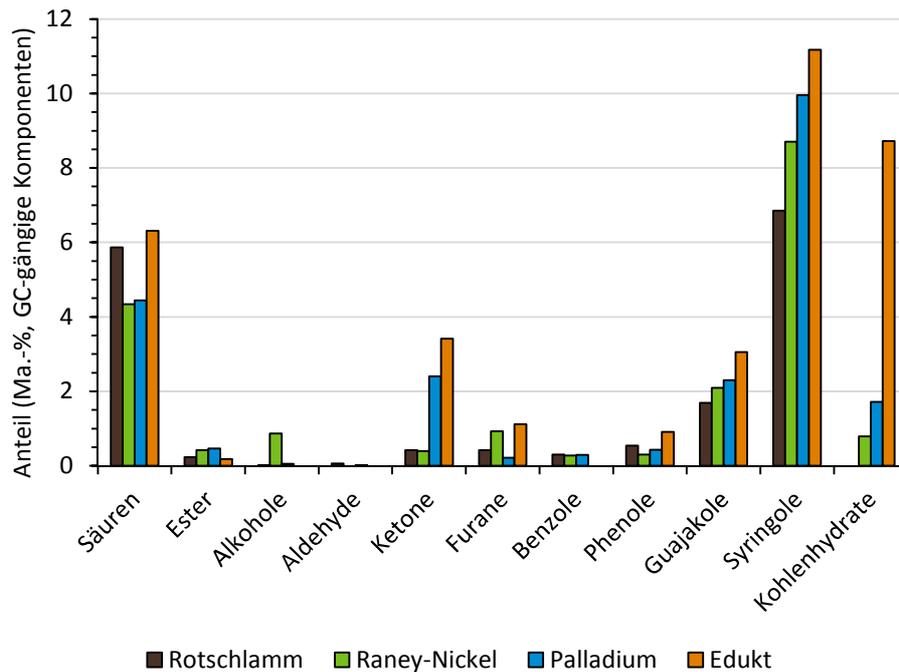
Die Ausbeuten an Benzolen oder Phenolen konnten noch einmal um das Vierfache (Benzole) oder um das Eineinhalbfache (Phenole) gegenüber der Umsetzung im Mischungsverhältnis von 1:1 gesteigert werden. Ähnlich verhält es sich mit weiteren Substanzklassen wie Säuren, Ester, Ketone. Allein die Anteile an Guajakolen und Syringolen nehmen während der Umsetzungen teilweise rapide ab. Möglicherweise werden Verbindungen aus diesen Substanzklassen während der Umsetzungen vorrangig abgebaut. Tetralin unterstützt die Reaktion von Guajakolen in Phenole und deren Derivate [29, 30]. Ähnliches kann von den Syringolen angenommen werden. Wird der Anteil an Tetralin weiter erhöht, so treten nicht unbedingt weitere Erhöhungen der Anteile einzelner Substanzklassen auf. Vielmehr kann beobachtet werden, dass die Anteile geringfügig zurückgehen, insbesondere bei Benzolen und Phenolen. Erstaunlicherweise sind auch Syringole und Guajakole zu identifizieren. Bei den Guajakolen beträgt der Anteil sogar 69 % des Anteils im Edukt. Vermutlich kommt bei höheren Mischungsverhältnissen zwischen Edukt und Tetralin ein Verdünnungseffekt zustande, der bewirkt dass nicht mehr alle Substanzen effektiv umgesetzt werden können.

Abschließend kann festgestellt werden, dass der Einsatz von Tetralin zu einer Erhöhung der Anteile an niedermolekularen Produkten im Öl geführt hat. Besonders hervorzuheben ist die signifikante Erhöhung der Anteile an Phenolen und Benzolen. Dies ist auch hervorzuheben

durch die Erhöhung der Ausbeute an Ölprodukt und der Minimierung der Koksbildung durch Tetralineinsatz (siehe Abbildung 11).

### 1.6.3 Konversion von veresterten Edukten und mehrstufige Versuche (AP 1.4, 2.2)

Entsprechend der dargelegten Ergebnisse der Versuchsfahrten unter milden Bedingungen und mit zwei Temperaturstufen (siehe Kap. 1.2.4) sollen hier die Ergebnisse der GC-Analysen der Produkte vorgestellt werden. Zuerst wurde eine Kampagne zur milden Wasserstoffbehandlung unternommen (siehe Abbildung 40).

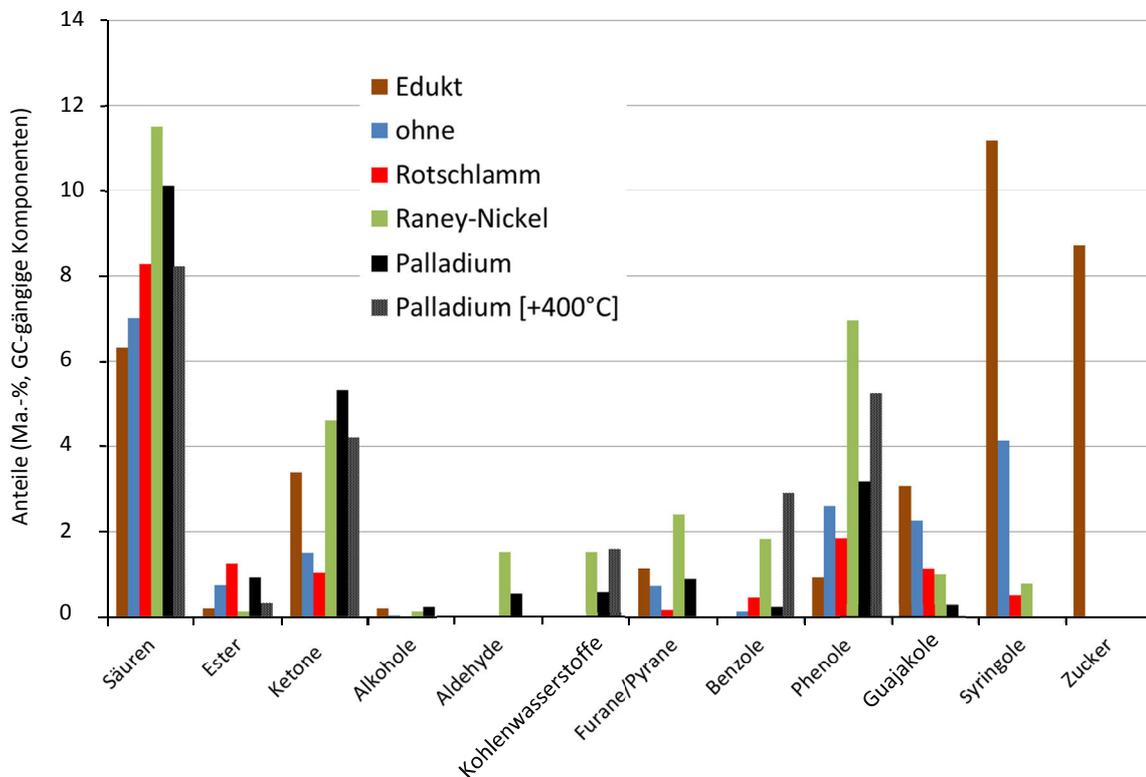


**Abbildung 40:** Verteilung der Substanzklassen im Flüssigprodukt bei milder, diskontinuierlicher Hydrierung bei 120°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Katalysator (Edukt<sub>wf</sub>), tetralinfrei

Trotz der milden Bedingungen können an der Zusammensetzung des Flüssigproduktes einige Veränderungen festgestellt werden. Dabei gehen die Anteile einiger Substanzklassen zurück. Einen besonderen Rückgang kann bei der Klasse der Kohlenhydrate beobachtet werden. Ebenso gehen Syringole und Guajakole zurück, wenn auch in einem geringeren Ausmaß. Leichte Zunahmen werden bei den Substanzklassen der Ester, Alkohole und Benzole verzeichnet. Mit Einsatz von Rotschlamm gehen die Anteile an Kohlenhydraten bis auf null zurück. Ebenso können die Anteile von Syringolen und Guajakolen am stärksten reduziert werden. Der Anteil an Säuren geht nur unmerklich zurück und wird durch Palladium und Raney-Nickel am stärksten reduziert.

Kombiniert man diese erste Stufe der milden Hydrierung mit harschen Hydrierbedingungen in einer zweiten Stufe, so sind die Ergebnisse noch etwas eindeutiger. Die Abbildung 41 zeigt

die Ausbeutenverteilung der Substanzklassen bei einer zweistufigen, unter milden und harschen Bedingungen, Versuchsdurchführung in der diskontinuierlichen Anlage. Damit soll ein mehrstufiger Betrieb nachgestellt werden.

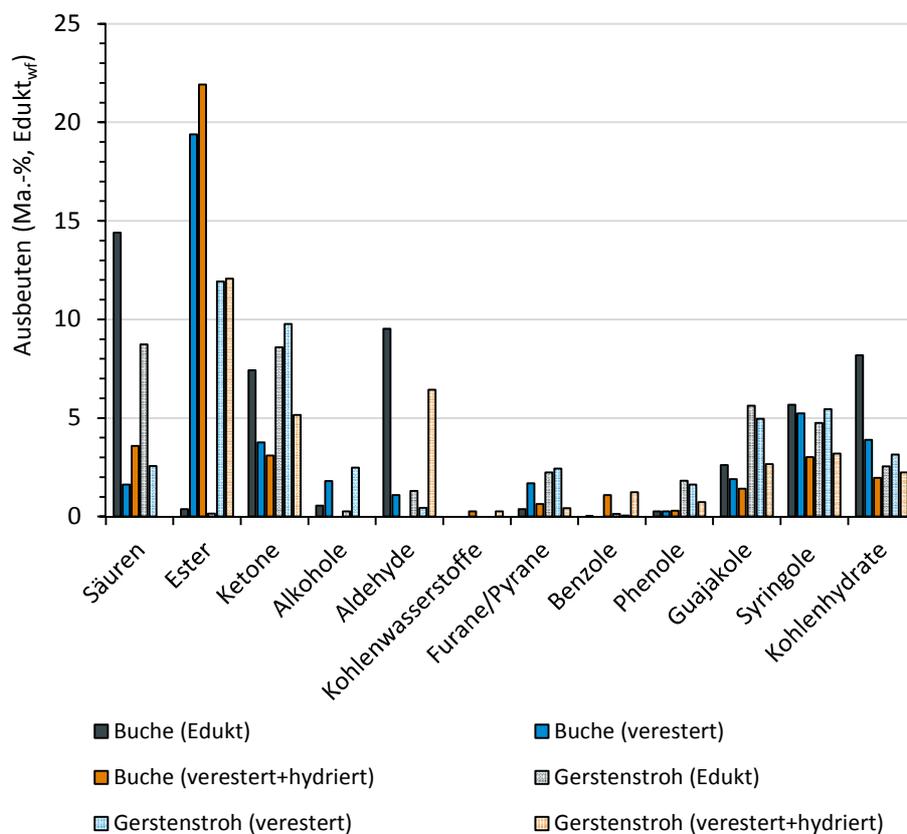


**Abbildung 41:** Verteilung der Substanzklassen im Flüssigprodukt bei zweistufiger, diskontinuierlicher Hydrierung bei 120°C und 340°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, proFagus-Öl 10 Ma.-% Katalysator (Edukt<sub>wf</sub>), tetralinfrei

Auch ein mehrstufiger Betrieb zeigt die ähnlichen Auswirkungen auf die Substanzklassen wie eine einstufige Fahrweise. Die Klassen der Kohlenhydrate, Syringole und Guajakole werden, in Abhängigkeit des Katalysators, in ihren Anteilen mehr oder weniger effektiv reduziert. Dafür nehmen vorrangig die Anteile an Phenolen und Benzolen zu. Eine weitere Zunahme kann bei den Klassen der Säuren und Ester verzeichnet werden. Beim Einsatz von Rotschlamm ist eine effektive Reduzierung der Kohlenhydrate und Syringole zu verzeichnen. Dafür ist die Zunahme an Benzolen und Phenolen nur schwach ausgeprägt. Teilweise fällt sie auch hinter der Zunahme des Referenzversuches ohne Katalysator (Phenole) zurück. Auch bei der Zunahme der Säuren zeigt Rotschlamm ein mittleres Niveau. Wie schon aus den einstufigen Versuchen bekannt, können Raney-Nickel und Palladium die Ausbeuten an Benzolen und Phenolen um ein Mehrfaches wirksam erhöhen. Dies trifft ebenso auf die Klasse der Säuren und Ketone zu. Generell können mit den Übergangsmetallkatalysatoren die Anteile an niedermolekularen Produkten wirksam erhöht werden. Allerdings geschieht dies recht unspezifisch. Beispielsweise sind höhere Anteile von Säuren in den Produkten der

Verarbeitung zu infrastrukturkompatiblen Wertstoffen nicht förderlich. Daher bedarf es weiterer Untersuchungen um die Zielgenauigkeit der Umsetzungen zu erhöhen.

In Abschnitt 1.3 wurde die Umsetzung vorveresterter Pyrolyseöle vom Projektpartner UMSICHT unter milden Bedingungen vorgestellt. Dabei konnten höhere Ausbeuten an Ölprodukt bei sehr geringer Bildung von Koks und Reaktionsgasen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist für eine milde Umsetzung nicht anders zu erwarten, so dass die Zusammensetzung der Flüssigproduktfraktion von besonderer Bedeutung ist. Die Abbildung 42 zeigt die Zusammensetzung der Flüssigprodukte der Pyrolyse aus Buchenholz und Gerstenstroh, sowie deren Veresterungs- und Hydrierungsprodukten.



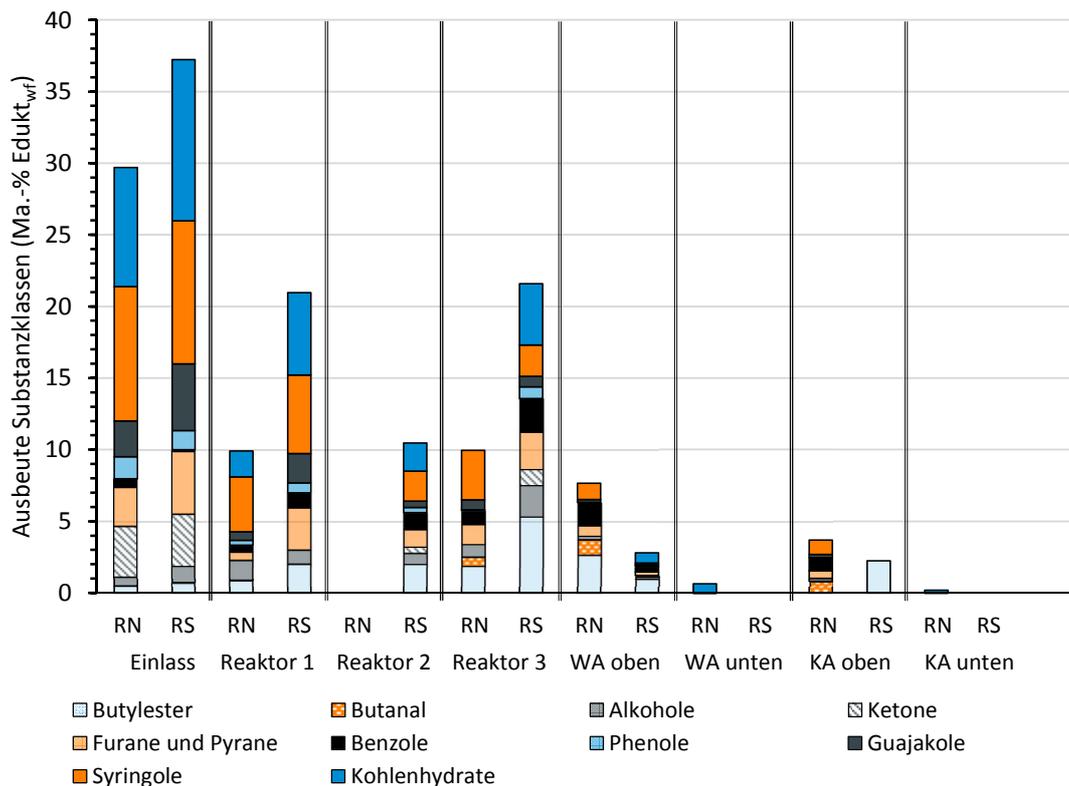
**Abbildung 42:** Verteilung der Flüssigproduktausbeuten vorveresterter Pyrolyseöle nach milder Hydrierung bei 150°C, 200 bar H<sub>2</sub>, 60 min Reaktionszeit, 10 Ma.-% Rotschlamm (Edukt<sub>wf</sub>), tetralinfrei

Auch bei Einsatz von Rotschlamm können an den veresterten Produkten einige Grundzüge der katalytischen Wasserstoffbehandlung beobachtet werden, die auch schon bei anderen Versuchskampagnen, wenn auch nur im bescheidenen Rahmen, aufgetreten sind. Die Anteile der Kohlenhydrate, Syringole und Guajakole können auch bei den veresterten Produkten reduziert werden. Gleiches trifft auch auf die Säuren zu, die sogar bei 150°C sehr wirkungsvoll auf wenige Prozentpunkte des Ausgangsgehaltes reduziert werden können. Die wirkungsvollste Reduzierung der Säureanteile wird schon durch die Veresterung erreicht. Dementsprechend steigt auch der Anteil an Estern im Pyrolyseöl an. Der hohe Anteil an Alkoholen ist auch auf die Veresterung zurückzuführen. Dieser Anteil wird durch eine milde

Hydrierung auch nicht wirkungsvoll reduziert. In Verbindung mit der Verteilung der H/C- und O/C-Verhältnisse kann eine leichte Hydrierung und Desoxygenierung der Komponenten bei milden Bedingungen festgestellt werden. Für die Verwendung als infrastrukturkompatible Einsatzstoffe müssen noch weitere Untersuchungen vorgenommen werden, um den Umfang der Veredelung noch zu erhöhen.

#### 1.6.4 Produktverteilungen bei Versuchen in der kontinuierlichen Hydrieranlage

Wie schon in Abschnitt 1.6 beschrieben, konnte die Parameteroptimierung nur in einem kleinen Teilbereich durchgeführt werden, der Variation des Katalysatoreinsatzes.



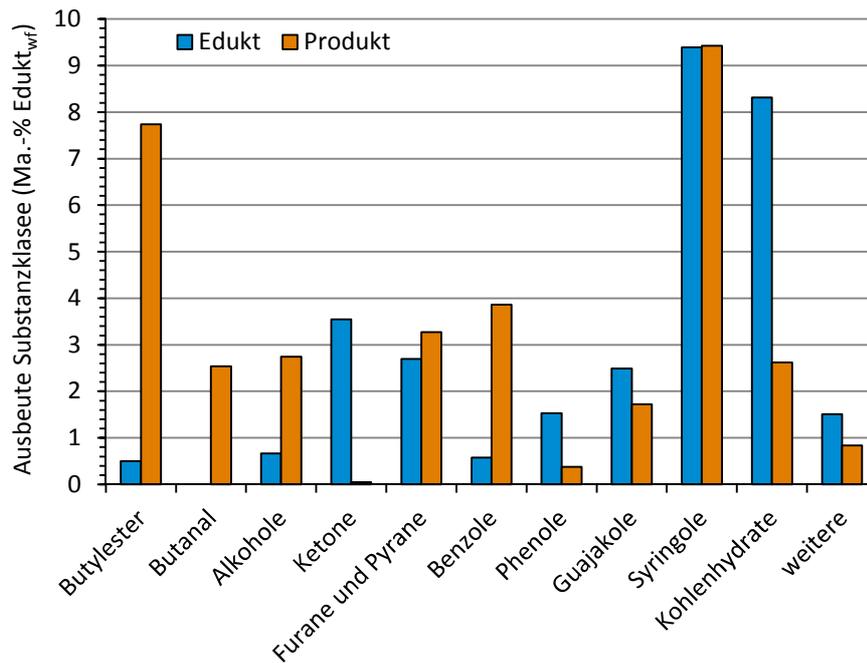
**Abbildung 43:** Verteilung der Flüssigproduktzusammensetzung in Abhängigkeit des Katalysatormaterials bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, RN – Raney-Nickel 4200, RS – Rotschlamm, WA Warmabscheider, KA - Kaltabscheider

Die Abbildung 43 zeigt die Zusammensetzung und Ausbeute der GC-gängigen Komponenten in verschiedenen Teilen der Anlage bezüglich der Zusammensetzung des Eduktes. Wie schon andere Darstellungen zeigten, besteht das Edukt aus vielen verschiedenen Substanzklassen mit durchaus unterschiedlichen Anteilen. Dominiert wird die GC-gängige Fraktion des proFagus-Öls von Substanzklassen der Syringole und der Kohlenhydrate, beides klassische Produkte der Pyrolyse von Laubholz. Weitere Pyrolyseprodukte wie Gujakole und Phenole nehmen aufgrund ihrer etwas geringeren Anteile im Buchenholz auch im Pyrolyseöl weniger Anteile ein. Säuren konnten diesmal nicht detektiert werden, sie kommen im proFagus-öl auch nur mit einem kleinen Anteil vor. Dafür konnte ein geringer Anteil an Butylester

festgestellt werden. Vermutlich kommt es bei Zugabe von Butanol (Hauptbestandteil der Eduktmischung) zur autokatalysierten Veresterung mit den Säuren des Pyrolyseöls unter Bildung von Butylestern.

Es ist auch festzustellen, dass sich die Verteilungen der Substanzklassen bei beiden Mischungen doch etwas unterscheiden, obwohl dieselbe Charge an proFagus-Öl eingesetzt wurde. Gegenüber der Mischung für die Umsetzung mit Raney-Nickel sind in der Mischung für die Umsetzung mit Rotschlamm geringfügig höhere Anteile an Guajakolen und Syringolen festzustellen. Analog der Verteilung der einzelnen Produktfraktionen aus Abbildung 33 kann eine solche Verteilung auch bei den GC-gängigen Substanzklassen beobachtet werden. Unter Einsatz von Rotschlamm werden große Teile der Pyrolyseölfractionen in Reaktor 1 und 3 gefunden. Deutlich geringere Anteile wurden in den entsprechenden Abscheidern gefunden. Bei Einsatz von Raney-Nickel können die eduktstämmigen Substanzklassen in deutlich mehr Anlagenteilen gefunden werden als beim Einsatz von Rotschlamm. In Reaktor 1 werden beim Einsatz von Rotschlamm höhere Anteil an GC-gängigen Komponenten gefunden als beim Einsatz von Raney-Nickel. Dabei ist zu beobachten, dass sich die qualitative Zusammensetzung der Produkte nicht wesentlich ändert. Auch im Produkt von Reaktor 1 können, unabhängig des Katalysators, Syringole, Kohlenhydrate und Guajakole gefunden werden. Die Temperatur im Reaktor 1 (200°C) reicht noch nicht aus, um die Anteile dieser Substanzklassen effektiv zu reduzieren. In Reaktor 2 (350°C) konnte bei Einsatz von Raney-Nickel kein Produkt gefunden werden, bei Einsatz von Rotschlamm wurde ein eduktstämmiges Produkt mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie in Reaktor 1 gefunden, allerdings mit einem höheren Anteil an Butylestern. Die Bildung von Butylestern aus dem vorgelegten Butanol und den pyrolyseölstämmigen Säuren ist eine Nebenreaktion, die schon bei vorangegangenen Versuchen beobachtet wurde. In Reaktor 3 konnten bei Einsatz von Rotschlamm wieder höhere Anteile an Kohlenhydraten, Syringolen sowie Butylestern gefunden werden. Die Anteile für Benzole nehmen ebenfalls zu. Bei Einsatz von Raney-Nickel konnten in Reaktor 3 und den nachfolgenden Abscheidern keine Kohlenhydrate festgestellt werden. Dafür allerdings noch Anteile an Syringolen und Guajakolen, obwohl diese Anteile mit zunehmender Zahl an Abscheidern auch abnehmen. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Anteile der Benzole in den Fraktionen der Abscheider (Warm- und Kaltabscheider), relativ gesehen, zu nehmen.

Fasst man diese Ergebnisse der Fraktionen in den einzelnen Anlagenteilen zusammen, so erhält man für jede Substanzklasse einen Summenparameter und kann diesen mit dem Edukt vergleichen. Abbildung 44 und Abbildung 45 zeigen die Summenparameter der einzelnen Substanzklassen in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators. Dabei können einige Gemeinsamkeiten zu den Versuchen in der diskontinuierlichen Anlage als auch einige Unterschiede festgestellt werden. Auffällig ist, dass, unabhängig vom eingesetzten Katalysator, ein großer Anteil an Estern gefunden werden. Auch bei den diskontinuierlichen Versuchen wurden Ester als Reaktionsprodukt zwischen Butanol und den pyrolyseestämmigen



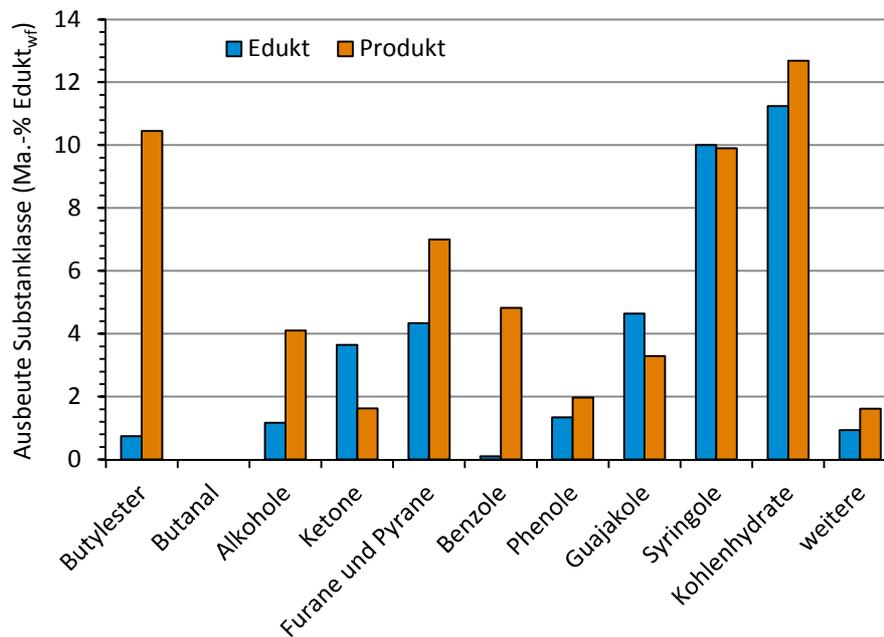
**Abbildung 44:** Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus-Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Raney-Nickel 4200

Alkoholen festgestellt. Allerdings ist der Anteil bei den kontinuierlichen Versuchen deutlich höher. Dies kann vermutlich daran liegen, dass die Esterbildung hauptsächlich im Reaktor 1 erfolgt, da dieser mit milden Bedingungen vorrangig die Stabilisierung reaktiver Strukturen ermöglichen soll. Korrespondierend dazu können bei beiden Katalysatoren auch hohe Anteil an Alkoholen gefunden werden, die in diskontinuierlichen Versuchen nicht beobachtet wurden sind. Diese stellen somit auch ein Reaktionsprodukt der Veresterungen dar. Die höchsten Anteile an Alkoholen konnten in Reaktor 1 und 3 gefunden werden. Zusätzlich konnte ein Anstieg der Anteile an Benzolen beobachtet werden, der in seinem Ausmaß allerdings nicht an die Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche heranreicht.

Unterschiede zwischen den Katalysatoren als auch zwischen den diskontinuierlichen Versuchen ergeben sich, wenn man die Substanzklassen der Kohlenhydrate, Syringole, Guajakole und Phenole betrachtet. In beiden Versuchskampagnen sind die Anteile der Syringole, unabhängig vom Katalysator, nicht reduziert wurden. Dies konnte bei den diskontinuierlichen Versuchen nicht beobachtet werden.

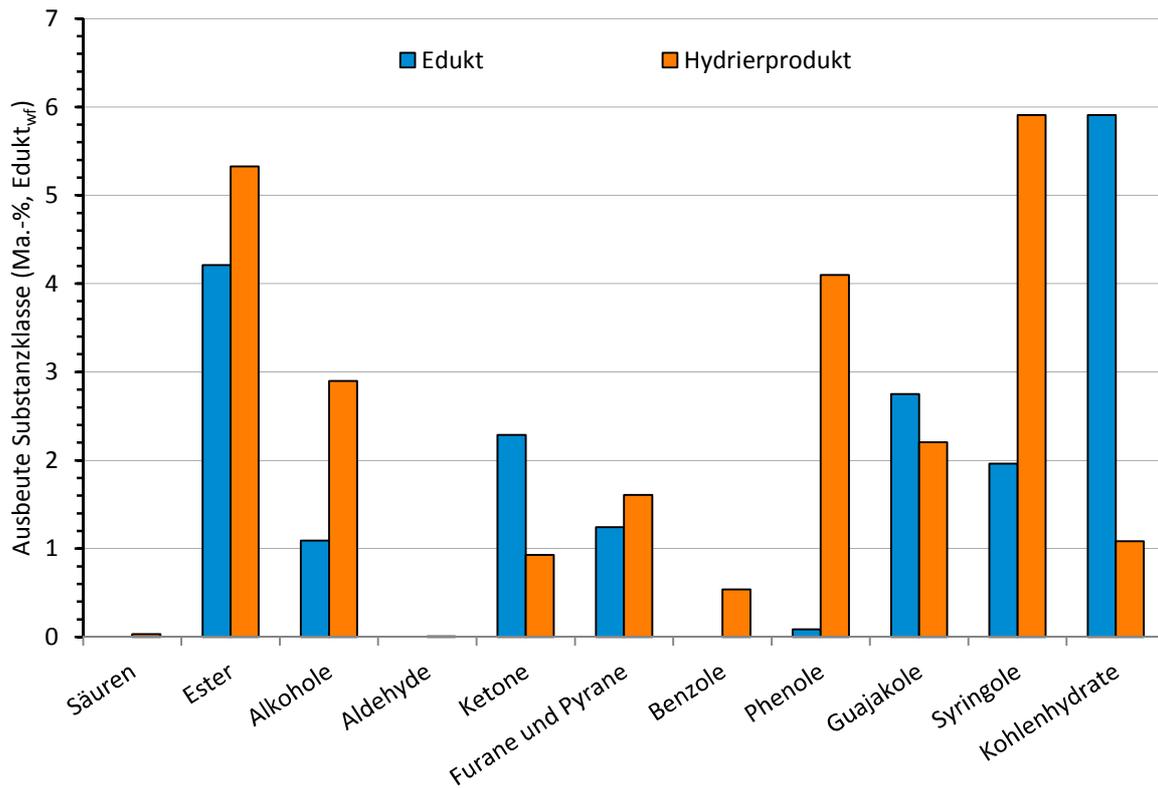
Bei Einsatz von Raney-Nickel konnte der Anteil an pyrolysestämmigen Kohlenhydraten um fast 69 % gesenkt werden, während dieser Anteil bei Rotschlamm gleichblieb. Der etwas höhere Anteil, der nach der Umsetzung gefunden wurden ist, kann auf kleine Überbestimmungen bei jeder einzelnen der vielen Fraktionen zurückgeführt werden. Dies betrifft ebenso die Substanzklasse der Guajakole. Bei Einsatz beider Katalysatoren wurden die Anteile um 30,9 (Raney-Nickel) bzw. 28,9 % (Rotschlamm) gesenkt. Die Anteile der

Benzole konnten bei beiden Katalysatoren um das Sechsfache (Raney-Nickel) bzw. weit über das Zehnfache (Rotschlamm) erhöht werden.



**Abbildung 45:** Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/proFagus-Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Rotschlamm

Vergleicht man die Zusammensetzung der Produktfraktionen aus der Umsetzung der proFagus-Öle mit denen der veresterten Flashpyrolyseöle, so lassen sich einige Gemeinsamkeiten feststellen. Auch bei Einsatz von veresterten Flashpyrolyseölen lassen sich unter Einsatz von Raney-Nickel die bereits bekannten Mechanismen erkennen (siehe Abbildung 46). Die katalytische Hydrierung begünstigt die Bildung von Phenolen und Benzolen bei gleichzeitiger Abnahme der pyrolyseölstämmigen Kohlenhydrate, Guajakole sowie Syringole. Im veresterten Produkt können, wie erwartet, keine Säuren nachgewiesen werden, dafür deren entsprechende Ester, die nach der Hydrierung noch zunehmen. Es steht zu vermuten, dass neu gebildete Säuren während der Umsetzung gleich mit den alkoholischen Komponenten verestern. Aus der Reihe fällt die Zunahme der Syringole bei der Wasserstoffbehandlung, zumal die Zunahme fast das Dreifache des Anteils im Edukt darstellt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes sollen noch weitere grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden.



**Abbildung 46:** Ausbeuten der GC-gängigen Substanzklassen bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen mit der Mischung Butanol/verestertes Öl (10:1, V/V) bei R1: 200°C, R2: 350°C, R3: 130°C, 100 bar H<sub>2</sub>, Raney-Nickel 4200

Abschließend kann festgestellt werden, dass mit den ersten kontinuierlichen Versuchen einige Beobachtungen aus den diskontinuierlichen Versuchen mit Tetralineinsatz bestätigt werden konnten. Mit Einsatz der Katalysatoren Raney-Nickel und Rotschlamm konnte eine vermehrte Freisetzung von Benzolen aus dem Pyrolyseöl festgestellt werden. Eine Reduzierung der Anteile an Syringolen und Kohlenhydrate konnte allerdings nur zum Teil beobachtet werden. Dafür wurden vermehrt Produkte von Seitenreaktionen der einzelnen Mischungspartner beobachtet (Butylester). Somit sind hiermit schon Ansätze gegeben, um die Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche auch im kontinuierlichen Maßstab nachzuvollziehen. Eine Änderung der Substanzverteilungen im Produkt kann schon erreicht werden, wenn auch im Reaktor 2 ein wasserstoffübertragendes Medium vorgelegt werden kann. Aufgrund des geringeren Siedepunktes von Tetralin (209°C) ist zu erwarten, dass während eines kontinuierlichen Versuches beträchtliche Teile von Tetralin durch den Wasserstoffstrom ausgetragen werden. Aus diesem Grund konnte in der diskontinuierlichen Anlage eine andere Produktzusammensetzung erzielt werden, da hier das Tetralin einem geschlossenen System unterworfen war. Diesem Aspekt soll in weiteren Versuchskampagnen nachgegangen werden.

## 1.7 Literatur

- [1] Deutsche Bundesregierung (Hrsg.), Der Klimaschutzplan 2050 – Die deutsche Klimalangfriststrategie. Berlin, 14.11.2016, abgerufen am 12.06.2018, <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/klimaschutzplan-2050/>
- [2] ProcessNet Arbeitskreis „Alternative Brenn- und Kraftstoffe“ (Hrsg.), Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel, Positionspapier des Arbeitskreises „Alternative Brenn- und Kraftstoffe“ der ProcessNet. Frankfurt am Main, 2017.
- [3] Maggi R, Delmon B. Characterization and upgrading of bio-oils produced by rapid thermal processing. *Biomass Bioenergy* 1994; 7:245-249.
- [4] Ferrari M, Lahousse C, Centeno A, Maggi R, Grange P, Delmon B. Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions. *Preparation of Catalysts VII.*, Elsevier Science Publ B V, Amsterdam, 1998, 505-515.
- [5] Ferrari M, Bosmans S, Maggi R, Delmon B, Grange P. Influence of the hydrogen sulfide partial pressure on the hydrodeoxygenation reactions over sulfided CoMo/Carbon catalysts. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Elsevier Science Publ B V, Amsterdam. 1999, 85-95.
- [6] Ferrari M, Maggi R, Delmon B, Grange P. Influences of the hydrogen sulfide partial pressure and of a nitrogen compound on the hydrodeoxygenation activity of a CoMo/carbon catalyst. *Journal of Catalysis* 2001; 198:47-55.
- [7] Grange P, Laurent E, Maggi R, Centeno A, Delmon B. Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study. *Catalysis Today*, 1996, 29:297-301.
- [8] Elliott DC, Beckman D, Bridgwater AV, Diebold JP, Gevert SB, Solantausta Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy & Fuels*, 1991, 5:399-410.
- [9] Elliott DC. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuel*, 2007, 21:1792-1815.
- [10] Baker EG, Elliott DC. Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. *ACS Symposium Series*, 1988, 376:228-240.
- [11] Conti L, Scano G, Boufala J, Mascia S. Bio-crude oil hydrotreating in a continuous bench-scale plant. In: Bridgwater AV, Boocock DGB. (Hrsg.) *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, Dordrecht, 1997, 622-632.
- [12] Conti L, Scano G, Boufala J, Mascia S. Experiments of bio-oil hydrotreating in a continuous bench-scale plant. *Bio-Oil Production and Utilization*, 1996, 198-205.
- [13] Wildschut J, Arentz J, Rasrendra CB, Venderbosch RH, Heeres HJ. Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil: Model Studies on Reaction Pathways for the

- Carbohydrate Fraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28:450-460.
- [14] Wildschut J, Mahfud FH, Venderbosch RH, Heeres HJ. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48:10324-10334.
- [15] Venderbosch RH, Ardiyanti AR, Wildschut J, Oasmaa A, Heeres HJ. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, 85:674-686.
- [16] Wildschut J, Iqbal M, Mahfud FH, Cabrera IM, Venderbosch RH, Heeres HJ. Insights in the hydrotreatment of fast pyrolysis oil using a ruthenium on carbon catalyst. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3:962-970.
- [17] Ardiyanti AR, Khromova SA, Venderbosch RH, Yakovlev VA, Heeres HJ. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2012, 117:105-117.
- [18] Mercader FM, Groeneveld MJ, Kersten SRA, Way NWJ, Schaverien CJ, Hogendoorn JA. Production of advanced biofuels: Co-Processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 96:57.
- [19] Mercader FD, Koehorst PJJ, Heeres HJ, Kersten SRA, Hogendoorn JA. Competition between hydrotreating and polymerization reactions during pyrolysis oil hydrodeoxygenation. *AIChE Journal*, 2011, 57:3160-3170.
- [20] French RJ, Stunkel J, Baldwin RM. Mild Hydrotreating of Bio-Oil: Effect of Reaction Severity and Fate of Oxygenated Species. *Energy Fuels*, 2011, 25:3266-3274.
- [21] Graça I, Lopes JM, Cerqueira HS, Ribeiro MF, Bio-Oils upgrading for second generation biofuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52:275-287.
- [22] Adjaye JD, Bakhshi NN. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass Bioenergy*, 1994, 7:201-211.
- [23] Adjaye JD, Bakhshi NN. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology*, 1995, 45:161-183.
- [24] Iribarren D, Peters JF, Dufour J. Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis. *Fuel*, 2012, 97:812-821.
- [25] Herron JA, Vann T, Duong N, Resasco DE, Crossley S, Lobban LL, Maravelias CT. A systems-level roadmap for biomass thermal fractionation and catalytic upgrading strategies. *Energy Technology*, 2017, 5:130-150.
- [26] Beyer H, Walter W. *Lehrbuch der organischen Chemie*. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988, S. 628.
- [27] Mehnert E, Krzack S. Verflüssigung In: Schmalfeld J. (Hrsg.) *Die Veredelung und Umwandlung von Kohle Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland*. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für erdöl, erdgas und Kohle e.V., Hamburg, 2008, S. 633-634

- [28] Müller K, Aslam R, Fischer A, Stark K, Wasserscheid P, Arlt W. Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(47):22097-22103
- [29] Jegers HE, Klein MT. Primary and secondary lignin pyrolysis reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Process*, 1985, 24:173-183.
- [30] Afifi AI, Chornet E, Thring RW, Overend RP. The aryl ether bond reactions with H-donor solvents: guaiacol and tetralin in the presence of catalysts. *Fuel*, 1996, 75(4):509-516.
- [31] Zhang X, Chen L, Kong W, Wang T, Zhang Q, Long J, Xu Y, Ma L. Upgrading of bio-oil to boiler fuel by catalytic hydrotreatment and esterification in an efficient process. *Energy* 2015, 84:83-90.
- [32] Ardiyanti AR, Bykova MV, Khromova SA, Yin W, Venderbosch RH, Yakovlev VA, Heeres HJ. Ni-based catalysts for the hydrotreatment of fast pyrolysis oils. *Energy & Fuels* 2016, 30:1544-1554.
- [33] Ciddor L, Bennett JA, Hunns JA, Wilson K, Lee AF, catalytic upgrading of bio-oils by esterification. *Journal of Chemical technology & Biotechnology* 2015, 90:780-795.
- [34] Sundquist T, Oasmaa A, Koskinen A. Upgrading fast pyrolysis bio-oil quality by esterification and azeotropic water removal. *Energy & Fuels* 2015, 29:2527-2534.

## 2 Verwertung

Auf der Basis der durchgeführten Untersuchungen kann festgehalten werden, dass die Hydrierung von Pyrolyseölen (langsame Pyrolyse und Flashpyrolyse) in diskontinuierlicher sowie in kontinuierlicher Fahrweise unter Auswahl verschiedener Katalysatoren möglich ist. Ebenso konnte gezeigt werden, dass auch veresterte und vorveresterte Pyrolyseöle sich für eine Wasserstoffbehandlung eignen. Zum Zwecke einer kontinuierlichen Umsetzung von Pyrolyseölen wurde im Rahmen des Projektes eine kontinuierliche Versuchsanlage entworfen und aufgebaut. Erste Versuche zur Parameteroptimierung konnten durchgeführt werden. Schon jetzt konnte gezeigt werden, dass mit der kontinuierlichen Versuchsanlage Pyrolyseöle sowie deren Ester derart effektiv veredelt werden können, dass diese Produkte für die Herstellung infrastrukturkompatibler Wertstoffe eingesetzt werden können. Somit stellen diese Produkte einen ersten Schritt zur Nutzung biomassebasierter Zwischenprodukte für die Erzeugung von Basischemikalien oder für die motorische Nutzung dar.

Eine wirtschaftliche Verwertung der Projektergebnisse war zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht Gegenstand des Verbundvorhabens. Ziel des Verbundvorhabens war die Untersuchung einer Konversion von Pyrolyseölen zu Zwischenprodukten, die in konventionelle Verwertungspfade der chemischen Industrie integriert werden können. Mit den erzielten Ergebnissen kann das Vorhaben vollumfänglich in bestehende Konzepte zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe für Zumischungen biogener Wert- und Kraft in eine fossile Rohstoffbasis eingeordnet werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse Möglichkeiten der alternativen Nutzung von Nebenströmen u.a. der Holzkohleerzeugung (Öl der langsamen Pyrolyse) auf, indem eine höhere Wertschöpfung als durch eine thermische und energetische Verwertung erreicht werden kann. Zusätzlich besteht für die Nutzung biogener Reststoffe der Land- und Forstwirtschaft eine weitere Alternative zur Erzielung einer höheren Wertschöpfung. Die erreichten Ergebnisse versetzen die Projektpartner in die Lage, gezielt Industriepartner im Bereich der Pyrolyseölbereitstellung sowie deren Verwertung für eine mögliche Beteiligung an Folgeuntersuchungen anzusprechen. Weiterhin können gezielt Katalysatorhersteller und Industriepartner im Anlagenbau angesprochen werden, die wertvolle Unterstützung für eine mögliche Etablierung alternativer Konversionspfade außerhalb des Labormaßstabes liefern können. Schlussendlich können auch Raffinerien oder Verwerter von petrostämmigen Fraktionen der chemischen Industrie beteiligt werden, die Untersuchungen zur Beimischung von biogenen Komponenten zu ihrer fossilen Eduktbasis unternehmen.

Das Thünen-Institut für Holzforschung strebt eine Fortsetzung der Arbeiten durch ein mögliches Folgevorhaben an. Dabei soll, nach Durchführung der ersten experimentellen Arbeiten an der kontinuierlichen Anlage, ein grundlegendes Versuchsprogramm aufgelegt werden, um den Prozess der Wasserstoffbehandlung noch weiter zu optimieren. Dabei konnten die Projektpartner während der Arbeit in allen AP noch weiteres Optimierungs- und Innovationspotential entdecken. Dies erstreckt sich auf Innovationen und Optimierungen bei

der Prozessführung sowie einer breiteren Katalysatorauswahl für eine noch effektivere Wasserstoffbehandlung. Ein weiteres, mögliches Ziel könnte die Weiterentwicklung eines Verfahrenskonzeptes für bestehende oder neu zu errichtende Anlagen sein. Dieses Konzept könnte dann dynamisch durch neue experimentelle Ergebnisse fortwährend aktualisiert und verfeinert werden.

Das Thünen-Institut für Holzforschung strebt momentan eine überwiegend wissenschaftliche Verwertung der erzielten Ergebnisse an. Die erreichten Ergebnisse werden in Publikationen und auf Tagungen dem interessierten Fachpublikum zugänglich gemacht. Das Thünen-Institut für Holzforschung strebt weiterhin eine Zusammenarbeit mit Fraunhofer UMSICHT an. Durch weitere Vorhaben kann die Thematik noch tiefgreifender bearbeitet werden und die Thematik würde im europäischen Kontext weiterhin sichtbar bleiben. Durch die bisher erzielten Ergebnisse und die noch möglichen Folgevorhaben kann der Fokus der Wissenschaftsgemeinschaft verstärkt auf die Nutzung von biomassestämmigen Pyrolyseölen für die Substitution petrostämmiger Produkte oder Fraktionen gelenkt werden. Die Etablierung alternativer Verwertungsmöglichkeiten sollte zwangsläufig zu einer höheren Wertschöpfung bisher wenig genutzter Ressourcen und Rohstoffquellen beitragen.

### 3 Erkenntnisse von Dritten

Die fortwährende Literaturrecherche ergab während der Projektlaufzeit einen begrenzten Umfang an neuen Erkenntnissen Dritter in Bezug auf die Veresterung und anschließenden Wasserstoffbehandlung von Pyrolyseölen oder anderweitiger flüssiger Edukte biogenen Ursprungs. Bei der Umsetzung [31] eines Flashpyrolyseöls aus Reisspelzen mit Bioethanol und unter Einsatz verschiedener Katalysatoren (Ni-dotiertes HZSM-5, Ni-dotiertes  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , etc.) konnte unter Wasserstoffdruck (15 bar) und langer Reaktionszeit (5 h) Flüssigprodukte in hoher Ausbeute gewonnen werden. Allerdings zeigte ein Ni/HZSM-5-Katalysator auch eine hohe Koksbildung. Die Zusammensetzung des Flüssigproduktes änderte sich dergestalt, dass die Gehalte an Säuren deutlich abnahmen und die entsprechenden Ester zunahmen. Die Zu- und Abnahmen konnten mit dem Verhältnis von Ethanol zum Edukt in Verbindung gebracht werden. Mit Zunahme der Temperatur konnte ein Maximum der Esterbildung bei ca. 280°C gefunden werden. Bei 300°C wurde vermehrt Koksbildung beobachtet und die Ausbeuten an Estern gehen leicht zurück. Mit Hilfe der Veresterung konnte eine Anhebung des pH-Wertes und des Heizwertes erreicht werden. Bei der Umsetzung von Flashpyrolyseölen in einem mehrstufigen, diskontinuierlichen Prozess bei 150°C und 350°C (200 bar Wasserstoff) konnte mit neuartigen Nickel-Palladium-Katalysatoren bzw. Nickel-Kupfer-Katalysatoren eine hohe Hydrierungsrate bei Temperaturen unter 200°C beobachtet werden. Generell neigen die Katalysatoren zu einer geringen Koksproduktion sowie einer überschaubaren Gasproduktion. Mit Hilfe der Katalysatoren kann eine wirksame Desoxygenierung durchgeführt werden. Allerdings kann eine Anhebung der H/C-Verhältnisse gegenüber dem Ausgangsprodukt nicht beobachtet werden [32]. Zum Themengebiet der Veresterung von Bioölen zum Zwecke der Veredelung gibt Ciddor et al. [33] einen guten Überblick. Dabei werden verschiedene Möglichkeiten der Veresterung von Bioölen vorgestellt. Besonderes Augenmerk wird dabei auf unterschiedliche Katalysatoren gelegt, wie z.B.: Zeolite, mesoporöses Silicagel, feste saure Katalysatoren auf Basis von Aktivkohle, etc., sowie spezielle Herausforderungen der Prozessführung. Für eine effektive Umsetzung von Flashpyrolyseöl durch Veresterung hat sich eine azeotrope Wasserentfernung als hilfreich erwiesen. Dafür wurde der Reaktionsmischung Heptan oder Petrolether als Hilfsstoff zugegeben. Die Umsetzung mit festen, sauren Katalysatoren läuft mit Methanol besser ab als mit Butanol [34].

## 4 Veröffentlichungen

Die Ergebnisse des Teilvorhabens werden in naher Zukunft auf Tagungen in Form von Vorträgen oder Postern dem interessierten Fachpublikum zugänglich gemacht. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass aufgrund der langen Aufbauphase der Anlage erste verwertbare Ergebnisse erst in der Schlussphase des Projektes erzielt werden konnten. Diese Ergebnisse konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht publiziert werden. Dies soll in der zweiten Jahreshälfte 2018 nachgeholt werden. Geplant sind dabei Veröffentlichungen der Ergebnisse in Fachjournalen sowie im internationalen Newsletter des IEA Bioenergy Task 34. Während der Projektlaufzeit wurde im Jahr 2015 eine Masterarbeit mit dem Thema: „Catalytic Hydrocracking of HTC-Coal“ durchgeführt. Diese Arbeit beleuchtet einen weiteren Aspekt der Nutzung von biomassestämmigen Restprodukten. Durch Anwendung gleicher oder ähnlicher Versuchsparameter sowie Betriebsstoffe konnte die Arbeit einen wesentlichen Erkenntnisgewinn liefern. Zusätzlich konnte ein weiteres Einsatzgebiet für die kontinuierliche Hochdruckanlage erschlossen werden.

Zusätzlich wurde das Projektvorhaben auf folgenden Tagungen oder in Vorträgen vorgestellt:

- Tagung des IEA Bioenergy Task 34, 07.-08.11.2016 in Rotorua, Neuseeland
- wissenschaftliches Kolloquium am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), eingeladener Vortrag 30.01.2017, Karlsruhe
- 86. Sitzung des DGMK-Arbeitskreis Kohlen- und Biomasseveredelung, eingeladener Vortrag, 31.03.2017, Dortmund
- Tagung des IEA Bioenergy Task 34 „Direct Thermal Liquefaction“, 27.11.-01.12.2017 in Ottawa
- DGMK-Tagung „Konversion von Kohlenstoffträgern“, 24.-25.05.2019 in Dresden

Das Vorhaben wurde auch auf der Internetpräsenz des Thünen-Institutes vorgestellt (<https://www.thuenen.de/index.php?id=3445&L=0>).