

Dipl.-Ing. Verena Mertlitz

**FLÜSSIGPHASEN-PYROLYSE BIOGENER EDUKTE  
(GRUNDLAGEN)**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der  
technischen Wissenschaften

erreicht an der

Technische Universität Graz

in Zusammenarbeit mit BDI – BioDiesel International AG

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 15.6.2010

Verena Steublitz

(Unterschrift)

### Statutory Declaration

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

15.6.2010

date

Verena Steublitz

(signature)

## DANKSAGUNG

Im Folgenden möchte ich jenen Personen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit einen maßgeblichen Beitrag geleistet haben.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer, dem Betreuer meiner Dissertation, für seine große Hilfsbereitschaft, die wissenschaftlichen Anregungen und die unzähligen netten Gespräche.

Der Firma BDI-BioDiesel International AG, für die Möglichkeit industrielle Berufserfahrung und wissenschaftliche Weiterbildung zu kombinieren.

Dem Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, der Technischen Universität Graz, für die Unterstützung bei meinen Analysen.

Dem BDI-F&E-Team für die unzähligen Anregungen, Ideen und lustigen Stunden während der Anfertigung dieser Dissertation. Vor allem in äußerst stressigen Zeiten konnte die „Mittagstisch-Runde“ den Tag erhellen.

Herrn Dr. Edgar Ahn für seine immer hilfreichen Ratschläge und die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Herrn Dr. Peter Pucher für sein aufhellendes Gemüt und seine gewinnbringenden Kommentare.

Herrn Dipl.-Ing. Nikolaus Schwaiger und Frau Anna Prettner für ihre Hilfsbereitschaft, ihren Eifer und die langjährige Freundschaft.

Frau Kerstin Zahel für ihr Engagement, ihren Ehrgeiz und ihre Freundschaft. Ohne ihre Hilfe wäre die wissenschaftliche Untersuchung nicht in diesem Ausmaß möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich in allen meinen Entscheidungen stets unterstütz und getragen hat, sowie meinem Freund Georg, für seinen unbezahlbaren Humor, sein Verständnis, seine Ehrlichkeit und seine konstruktive Kritik.

Glaube denen,  
die die Wahrheit suchen,  
und zweifle an denen,  
die sie gefunden haben.

(Andrè Gide)

# INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis .....	1
Publikationen im Rahmen dieser Arbeit.....	5
Kurzfassung.....	7
Abstract.....	8
1. Allgemeiner Teil .....	9
1.1. Einleitung.....	9
1.2. Lignozellulose (Biopolymere).....	10
1.2.1. Zellulose .....	11
1.2.2. Hemizellulosen.....	11
1.2.3. Lignin .....	12
1.3. Verwertung von Lignozellulose .....	14
1.3.1. Vergasung.....	14
1.3.2. Direktverflüssigung.....	15
1.3.3. Bio-Chemische Verwertung.....	16
1.4. Pyrolyse .....	17
2. Aufgabenstellung.....	21
3. Grundlagen.....	22
3.1. Thermodynamik.....	22
3.1.1. Standard- und Bezugszustand .....	22
3.1.2. Zusammenhang der Größen Enthalpie, Entropie, Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante.....	23
3.1.3. Temperaturabhängigkeit.....	23
3.1.4. Aussagekraft von Standardreaktionsenthalpie und Freier Standardreaktionsenthalpie .....	24
3.1.5. Ermittlung der Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f H^0$ ) und der Freien Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f G^0$ ) .....	27

3.2.	<i>Kinetik der Pyrolyse</i> .....	28
3.3.	<i>Wärmetransport</i> .....	30
3.3.1.	vereinfachtes Modell [47] .....	31
3.3.2.	Graphische Lösung der instationären Wärmeleitung [48] .....	32
4.	<i>Thermodynamik der Pyrolyse</i> .....	35
4.1.	<i>Vergleich und Diskussion der unterschiedlichen Inkrementenmethoden</i> .....	35
4.2.	<i>Abbau von Zellulose</i> .....	39
4.3.	<i>Abbau von Hemizellulosen</i> .....	45
4.4.	<i>Abbau von Lignin</i> .....	49
5.	<i>Wärmetransport</i> .....	51
5.1.	<i>Anwendung vereinfachtes Modell</i> .....	51
5.2.	<i>Graphische Auswertung</i> .....	53
5.3.	<i>Vergleich der Auswertemethoden</i> .....	55
6.	<i>Experimentelle Umsetzung</i> .....	57
6.1.	<i>Experimenteller Aufbau</i> .....	57
6.2.	<i>Versuchsdurchführung und Produktpalette</i> .....	62
6.3.	<i>Charakterisierung der Edukte</i> .....	65
6.3.1.	Wärmeträgeröle .....	65
6.3.2.	Biomassen .....	66
6.4.	<i>Versuchsreihen</i> .....	68
6.4.1.	Einfluss unterschiedlicher Wärmeträgeröle .....	68
6.4.1.1.	Zusammenfassung .....	77
6.4.2.	Einfluss unterschiedlicher Biomassen.....	78
6.4.2.1.	Zusammenfassung .....	88
6.4.3.	Einfluss der Reaktortemperatur.....	89
6.4.3.1.	Zusammenfassung .....	100
6.4.4.	Einfluss der Gasraumtemperatur.....	101
6.4.4.1.	Zusammenfassung .....	106
6.4.5.	Kinetik der Flüssigphasen-Pyrolyse .....	108

6.4.5.1.	Versuchsdurchführung .....	108
6.4.5.2.	Kinetik der wässrigen Phase.....	110
6.4.5.3.	Kinetik der öligen Phase.....	114
6.4.5.4.	Zusammenfassung .....	119
6.4.6.	Thermodynamik .....	121
6.4.6.1.	Zusammenfassung .....	126
6.4.7.	Kontinuierliche Versuchsführung .....	128
6.4.7.1.	Zusammenfassung .....	143
7.	Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse .....	144
7.1.	<i>Einleitung</i> .....	144
7.2.	<i>Ergebnisse</i> .....	145
7.2.1.	Wärmeträgeröle .....	145
7.2.2.	Biomassen .....	145
7.2.3.	Temperatur .....	147
7.2.4.	Kontinuierliche Versuchsführung .....	148
7.2.5.	Kinetik .....	149
7.2.6.	Thermodynamik .....	150
7.3.	<i>Erkenntnisse</i> .....	150
8.	Anhang.....	154
8.1.	<i>Nomenklatur</i> .....	154
8.2.	<i>Analytik</i> .....	157
8.2.1.	Gaschromatographische Analysen .....	157
8.2.1.1.	GC-FID/WLD .....	157
8.2.1.2.	GC-MS .....	157
8.2.1.3.	GC-SimDis .....	160
8.2.2.	Wasserwertbestimmung .....	160
8.2.3.	Elementaranalyse .....	161
8.2.3.1.	Heizwertberechnung.....	161
8.2.4.	Aschegehalt .....	161
8.2.5.	Iodzahlbestimmung .....	161
8.2.6.	<sup>14</sup> C-Altersbestimmung.....	162

8.2.7.	Dichte .....	162
8.2.8.	Kinematische Viskosität.....	162
8.2.9.	pH-Wert.....	162
8.3.	<i>Abbildungsverzeichnis</i> .....	163
8.4.	<i>Tabellenverzeichnis</i> .....	167
8.5.	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	169

## PUBLIKATIONEN IM RAHMEN DIESER ARBEIT

### Fachzeitschriften:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte*. In: Chemie Ingenieur Technik 81 (2009), Nr. 8, S. 1050.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer:

*Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte*. In: Tagungsband Minisymposium Verfahrenstechnik 5 (2009), S. 54.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:

*Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte*. In: Tagungshandbuch Jahrestreffen Reaktionstechnik (2010), S. 75.

in Vorbereitung:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:

*Thermische Biomassedegradation*. In: Chemie Ingenieur Technik (2010).

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Feste und flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse*. In: Chemie Ingenieur Technik (2010).

### Konferenzbeitrag:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:

*Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock*. In: AIChE Annual Meeting 2009, Conference proceedings (2009), CD.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis*. In: AIChE Annual Meeting 2009, Conference proceedings (2009), CD.

### Vorträge bei wissenschaftlichen Veranstaltungen:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer, E. Ahn:

*Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock*. In: AIChE Annual Meeting, Nashville, USA, 8.-13. November 2009.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis*. In: AIChE Annual Meeting, Nashville, USA, 8.-13. November 2009.

in Vorbereitung:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Process Design Data for Liquid Phase Pyrolysis of Biogenic Feedstock*, 13<sup>th</sup> Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES2010), Prag, 28. August - 01. September 2010.

## Publikationen

---

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Liquid Products of Liquid-Phase Pyrolysis*, 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Prag, 28. August - 01. September 2010.

N. Schwaiger, V. Mertlitz, P. Pucher, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Feste und flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse*. ProcessNet Jahrestagung, Aachen, 21.-23. September 2010.

## Posterpräsentationen:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, E. Ahn, M. Siebenhofer:

*Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte*. ProcessNet Jahrestagung, Mannheim, 8.-10. September 2009.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, P. Pucher, M. Siebenhofer:

*Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte*. 5. Minisymposium der Verfahrenstechnik, Wien, 24.-25. Juni 2009.

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:

*Thermische Biomassedegradation*. ProcessNet Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 10.-12. Mai 2010.

in Vorbereitung:

V. Mertlitz, N. Schwaiger, M. Siebenhofer:

*Thermische Biomassedegradation*. ProcessNet Jahrestagung, Aachen, 21.-23. September 2010.

## **KURZFASSUNG**

Die Dissertation wurde im Rahmen einer Kooperation zwischen der Technischen Universität Graz und der Firma BDI-BioDiesel International AG erstellt.

Die Firma BDI-BioDiesel International AG ist seit 2007 zu 70 [%] Anteilseigner an der Firma Lignosol Technologie GmbH & Co KG. In einer strategischen Partnerschaft beschäftigt man sich mit der Entwicklung einer Flüssigphasen-Pyrolyse von biogenen Edukten. Der Prozess wird bereits in einer Technikumsanlage (100 [l] Reaktor) erfolgreich betrieben. Wirtschaftliches Ziel des Auftraggebers ist die großtechnische Umsetzung des Prozesses.

Ziel dieser Arbeit war die wissenschaftliche Begleitung der Prozessentwicklung. Es konnten die thermodynamischen Randbedingungen und die reaktionstechnischen Grundlagen der Makrokinetik des Prozesses geklärt werden. Dafür wurde der Einfluss der Parameter Wärmeträgeröl, Biomasse, Reaktortemperatur und Gasraumtemperatur untersucht. Die Erkenntnisse stellen die Grundlagen für das Anlagendesign und die Optimierung des Prozesses der Flüssigphasen-Pyrolyse dar.

## **ABSTRACT**

This PhD thesis is the result of a collaboration between Graz University of Technology and BDI-BioDiesel International AG.

In 2007 BDI-BioDiesel International AG acquired 70 [%] of Lignosol Technologie GmbH & Co KG, with the aim of developing commercial scale liquid phase pyrolysis techniques for biogenic feedstock.

Objective of this thesis is the evaluation of technical and economic viability of liquid phase pyrolysis on industrial scale. It analyzes the fundamental thermodynamics and kinetics of liquid phase pyrolysis of biogenic feedstock and the influence of the liquid heat carrier, type of biomass and temperature in liquid and gas phase on the process. These operation parameters are prerequisites for plant design, scale-up and process optimization.

# 1. ALLGEMEINER TEIL

Diese Arbeit befasst sich mit der Flüssigphasen-Pyrolyse biogener Edukte. Im Folgenden soll der Wissensstand der Verwertung von lignozellulosehaltiger Biomasse dargestellt werden.

## 1.1. Einleitung

Diese Dissertation ist im Rahmen einer Kooperation zwischen der Technischen Universität Graz und der Firma BDI-BioDiesel International AG entstanden. Das Kerngeschäft der BDI-BioDiesel International AG befasst sich mit der Planung und dem Bau von BioDieselanlagen. Neben der Verwertung von Reststoffen (Tierfett, Fettabscheiderfett, Altspeiseöl usw.) in der BioDieselproduktion widmet sich die Firma BDI-BioDiesel International AG in der Forschung der Veredelung von jeglichen biogenen Reststoffen zu vorzugsweise flüssigen Energieträgern. [1]

Vor dem Hintergrund steigender Ölpreise und des zunehmenden Klimabewusstseins kommt es zu einer immer größer werdenden Nachfrage an erneuerbaren Energieträgern, welche neben der Unabhängigkeit von Öl- und Gasimporten auch eine Ressourcenschonung und eine Reduktion der Treibhausgasemissionen mit sich bringen sollen.

In der Europäischen Union entfallen 30 [%] des Gesamtenergieverbrauchs auf den Transportsektor. 98 [%] dieser Energie werden aus fossilen Rohstoffen gewonnen, welche zum größten Teil importiert werden müssen. Aus heutiger Sicht ist der Transportsektor der Hauptgrund, sollte die Europäische Union die geforderten Ziele des Kyoto-Protokolls nicht erreichen. [2]

In der EU-Direktive 2009/28/EC hat die Europäische Kommission ehrgeizige Ziele gesetzt. Der Ausstoß an Treibhausgasen soll bis 2020 um mindestens 20 [%] reduziert werden. Dazu soll erstens der Anteil an erneuerbaren Energieträgern zumindest 20 [%] des Marktes einnehmen und zweitens soll der Gesamtverbrauch an Energie um 20 [%] verringert werden. Darüber hinaus haben sich die Mitgliedsstaaten der EU darauf verständigt, dass 10 [%] der Kraftstoffe im Jahr 2020 aus nachwachsenden Rohstoffen stammen sollen. [3]

Eine nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Chemikalien kann durch die Umwandlung von Biomasse erreicht werden, da es sich dabei um eine nachhaltige Quelle an biogenem Kohlenstoff handelt.

Einen wichtigen Beitrag zur Ressourcenschonung kann die Gesamtpflanzennutzung liefern, da sie gegenüber den bereits bestehenden Technologien zur alternativen Kraftstoffproduktion (z.B. der BioDieselproduktion) einen erhöhten Hektarertrag ermöglicht. Auf lange Sicht wird Biomasse vor allem in der Treibstoff- und Chemikalienherstellung Verwendung finden, wohingegen andere alternative Verfahren (Solar, Windenergie...) für die Wärme- und Elektrizitätserzeugung genutzt werden. [4]

Geht man von einer Gesamtpflanzennutzung aus so muss man sich mit dem Aufbau von lignozellulosehaltiger Biomasse beschäftigen.

## 1.2. Lignozellulose (Biopolymere)

Lignozellulose ist per Definition eine Kombination von Zellulose, Hemizellulosen und Lignin und bildet das Stützgerüst von pflanzlichen Zellwänden. In Abbildung 1 ist der Aufbau von Lignozellulose schematisch dargestellt.

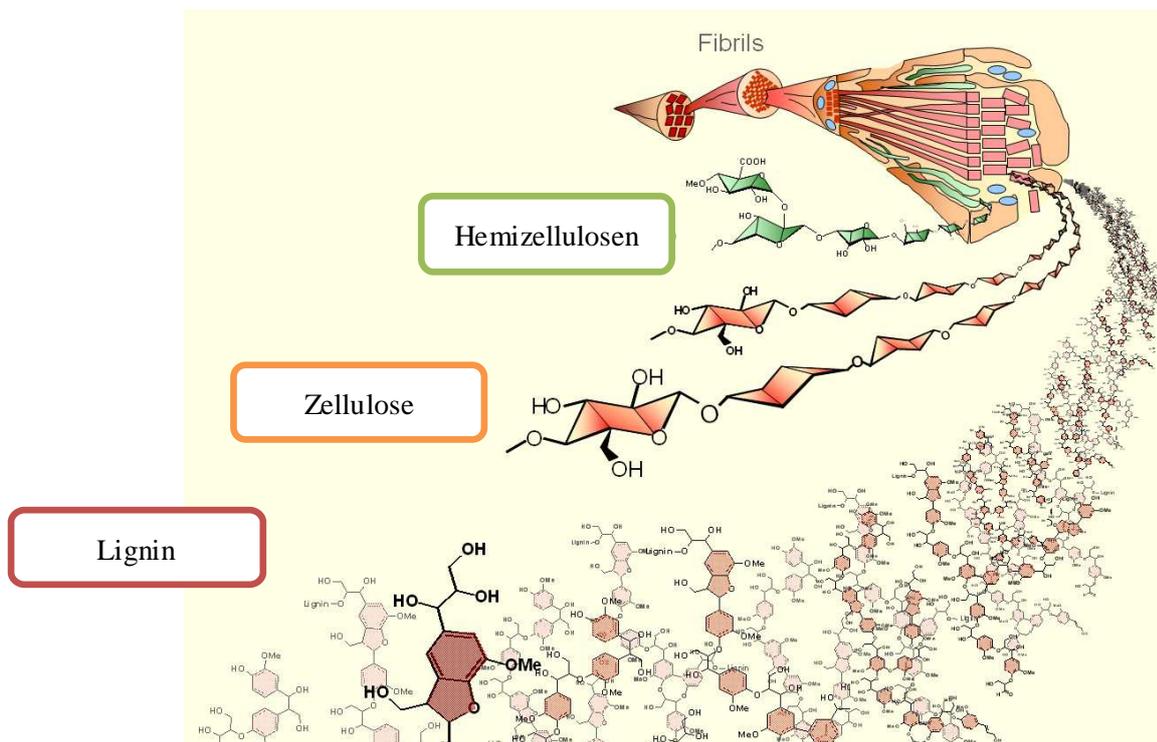


Abbildung 1: Aufbau von lignozellulosehaltiger Biomasse [5]

Lignozellulose ist kein einheitliches Polymer und variiert in der Zusammensetzung. Je nach Pflanzenart besteht sie aus unterschiedlichen Teilen der drei Hauptkomponenten, sowie einem geringen Anteil an Extraktstoffen (z.B.: Terpene) und anorganischen Bestandteilen. Einen groben Überblick zeigt Tabelle 1.

Die Pyrolyse von biogenen Ausgangsmaterialien zeichnet sich durch eine Vielzahl von komplexen simultan, parallel und aufeinanderfolgenden Reaktionen aus, wobei die Pyrolyse-eigenschaften hauptsächlich auf die drei Hauptkomponenten: Zellulose, Hemizellulosen und Lignin zurückzuführen sind. [6]

Tabelle 1: Analyse der Biomassezusammensetzung nach Shafizadeh, F. [6]

Art	Asche [Gew.-%]	Zellulose [Gew.-%]	Hemizellulosen [Gew.-%]	Lignin [Gew.-%]
Weichholz	0,4	41,0	24,0	27,8
Hartholz	0,3	39,0	35,0	19,5
Weizenstroh	6,6	39,9	28,2	16,7
Reisstroh	16,1	30,2	24,5	11,9
Bagasse	1,6	38,1	38,5	20,2

Lignozellulose ist im Gegensatz zu stärkehaltiger Biomasse (z.B.: Zuckerrohr) schwerer zugänglich und kann nicht mit einfachen bekannten Mitteln (z.B.: Vergärung) umgesetzt werden. Im Sinne der energetischen Verwertung von Ganzpflanzen muss man jedoch Wege finden um Lignozellulose umzusetzen.

Die Zahl der Abbauprodukte bei der trockenen Holzdestillation wurde bereits 1952 mit 213 isolierbaren Substanzen angegeben [7]. Einen vereinfachten Zugang zum komplexen Problem des Abbaus von Biopolymeren liefert die getrennte Betrachtung der Komponenten Zellulose, Hemizellulosen und Lignin.

### 1.2.1. Zellulose

Die Grundbausteine der Zellulose sind  $\beta$ -D-Glucopyranose Moleküle, welche 1-4- $\beta$ -glykosidisch verbunden sind (siehe Abbildung 2). Die native Zellulose kann einen Polymerisationsgrad (n) von bis zu 14.000 erreichen. Zellulose ist für sich ein einheitliches Polymer, das sich aber im Polymerisationsgrad, der Quellfähigkeit und in der Kristallinität unterscheidet. [8]

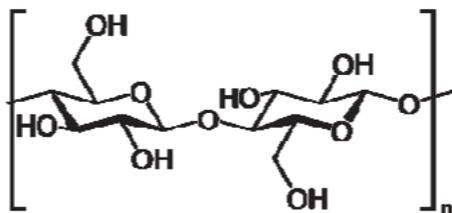


Abbildung 2: Zellulose

### 1.2.2. Hemizellulosen

Der saccharidische Anteil von Biomasse besteht neben dem homogenen Zellulosepolymer aus einer Vielzahl von linearen Polysacchariden mit einer geringeren relativen Molmasse und kurzen Seitenketten. Der Polymerisationsgrad liegt im Vergleich zur Zellulose nur bei ca. 150. Diese Polysaccharide haben seit 1891 den Namen Hemizellulosen.

Sie stellen den thermisch instabilsten Teil der Lignozellulose dar und beginnen sich bei etwa

200 - 260 [°C] zu zersetzen. [8-11]

Die wesentlichsten Grundbausteine der Hemizellulosen sind in Abbildung 3 dargestellt:

D-Glucose, D-Galactose, D-Mannose, D-Xylose, L-Arabinose und 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure.

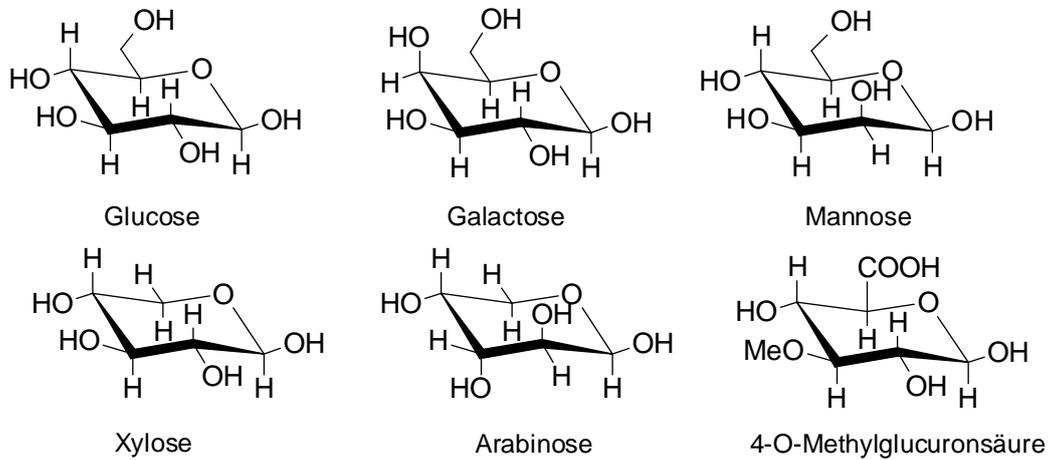


Abbildung 3: Grundbausteine der Hemizellulosen [8, 9]

Die Benennung der Hemizellulosen erfolgt nach den Hauptkomponenten, welche das Polysaccharid bilden. Diese unterscheiden sich je nach Pflanzenart. So ist Hartholz reich an Xylan und enthält kleine Mengen an Glucomannan, wohingegen Weichholz hauptsächlich aus Galactomannan besteht. [8, 9]

### 1.2.3. Lignin

Lignin ist neben Zellulose die zweithäufigste organische Substanz weltweit. Aufgrund der hohen Komplexität ist die genaue Struktur von Lignin noch immer Forschungsgegenstand. Allgemein gelten die drei Grundstrukturen in Abbildung 4 als anerkannt.

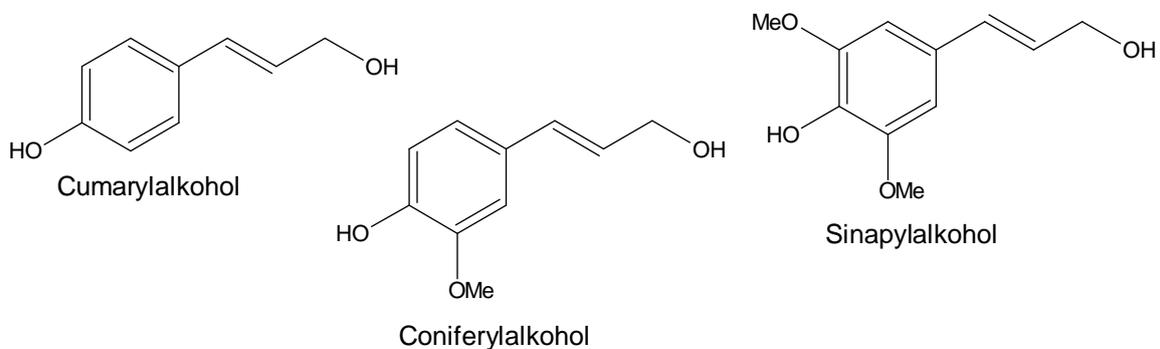


Abbildung 4: Lignin Grundstrukturen [12]

Der Aufbau der Ligninstruktur ist abhängig von der Pflanzenart. Charakteristisch für Weichholz ist Guajacol-Lignin (G-Lignin), welches hauptsächlich aus Coniferylalkoholeinheiten besteht. Guajacol-Syringyl-Lignin (SG-Lignin) ist typisch für Hartholz und besteht vor allem aus Coniferyl- und Sinapylalkohol. Eine Kombination aus Coniferyl-, Sinapyl- und geringeren Mengen an Cumarylalkohol ist im Lignin von einjährigen Pflanzen (z.B.: Gras, Stroh) dominant. [12]

Da es sich bei Lignin um ein komplexes Molekül handelt wird es mit Modellsubstanzen beschrieben. Das älteste Model ist in Abbildung 5 gezeigt und wurde 1968 von Freudenberg und Neish erstellt. Bis heute wurde es nur geringfügig modifiziert. [12]

Dieses Modell liefert eine erste Näherung der komplexen Ligninstruktur. Eine exakte Aufklärung der Struktur eines so verzweigten und inhomogenen Moleküls ist mit den gängigen analytischen Mitteln bis heute schwer möglich. Dies liegt unter anderem daran, dass sich eine Isolierung des Lignins aus dem Biopolymer nicht ohne Beschädigung der einzelnen Strukturen durchführen lässt. [13]

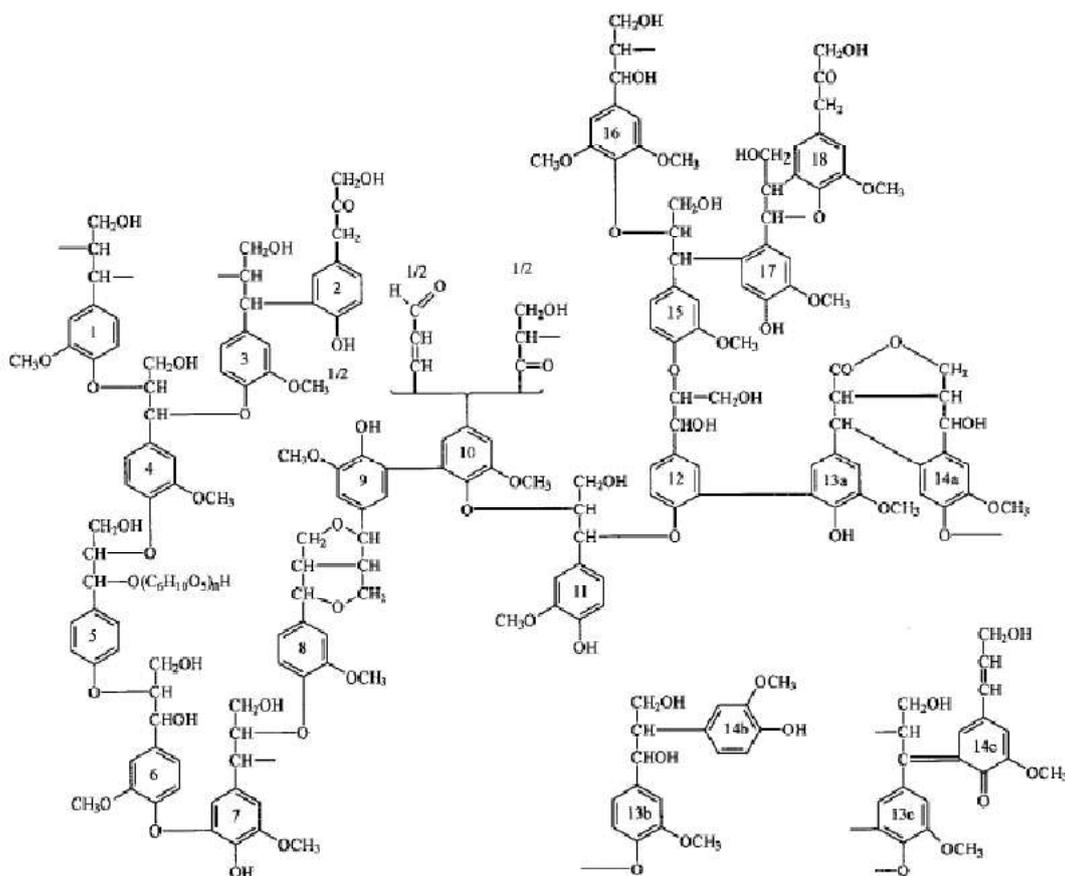


Abbildung 5: Vorgeschlagene Struktur von Fichtenlignin nach Freudenberg und Neish (1968) [12]

### 1.3. Verwertung von Lignozellulose

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, um lignozellulosehaltige Biomasse umzusetzen. Abbildung 6 zeigt einen Überblick. Die Verfahren können grundsätzlich in zwei Prozessarten eingeteilt werden [4, 14, 15]:

- Thermo-Chemischer Prozess (Vergasung, Pyrolyse, Direktverflüssigung)
- Bio-Chemischer Prozess (Hydrolyse)

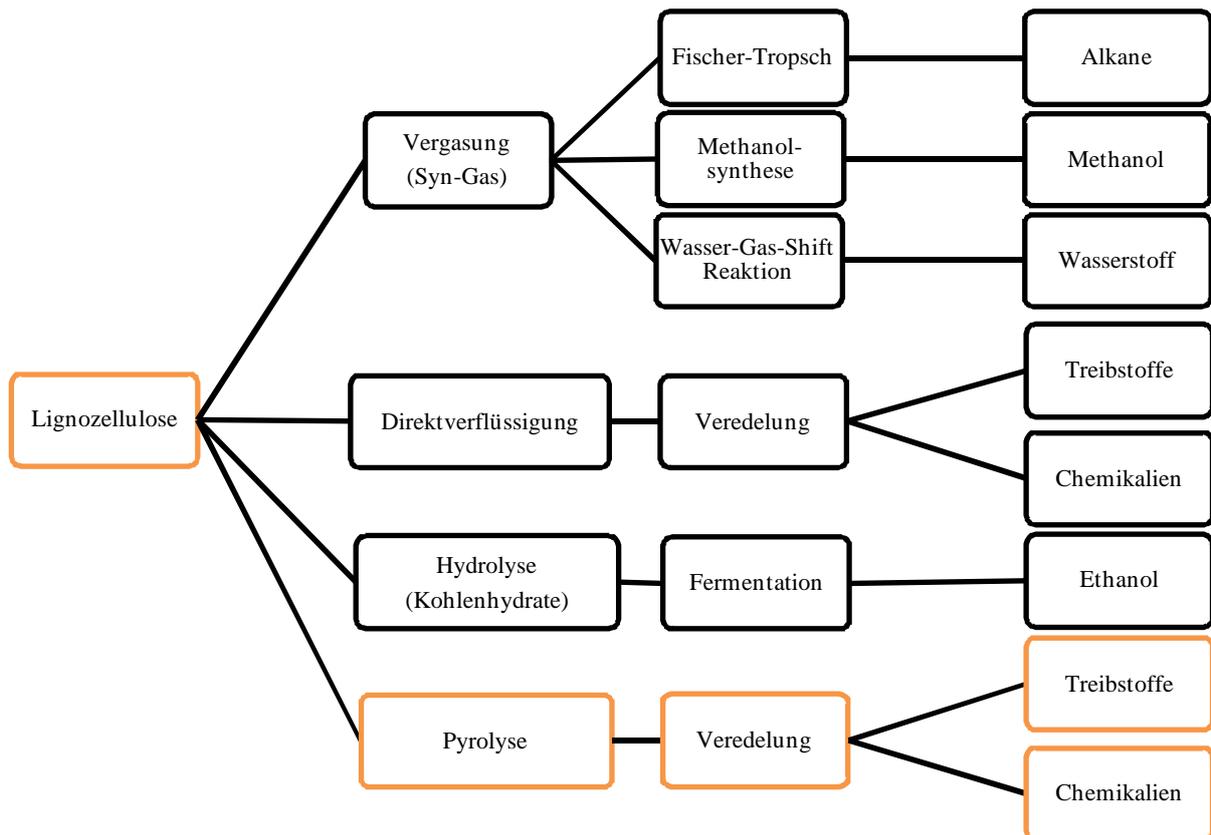


Abbildung 6: Strategien zur Verarbeitung von lignozellulosehaltiger Biomasse [4]

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Flüssigphasen-Pyrolyse. Aus diesem Grund wird auch nur auf den Verwertungspfad Pyrolyse näher eingegangen. Die anderen Verwertungsmöglichkeiten werden kurz erläutert.

#### 1.3.1. Vergasung

Bei dem Prozess der Vergasung wird festes oder flüssiges kohlenstoffhaltiges Material (z.B.: Biomasse, Kohle, Erdöl) mit Luft, Sauerstoff oder Dampf bei Temperaturen zwischen 850 und 1000 [°C] zu CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> umgesetzt. Mit der Wahl der Versuchsparameter kann die Zusammensetzung und somit die Qualität des Gases variiert werden. Zumeist entsteht bei der Vergasung mit Luft ein stickstoffhaltiges Gas, welches zur Produktion von Strom oder Elektrizität genutzt wird. Qualitativ hochwertiger ist das sogenannte Synthesegas (Syn-Gas), welches nach der Aufbereitung nur aus CO und H<sub>2</sub> besteht und Ausgangspunkt für

weitere Synthesen ist. [4, 14]

Die Hauptanwendung des Synthesegases ist die Wasserstoffproduktion mit Hilfe der Wasser-Gas-Shift Reaktion. Je nach verwendetem Katalysator findet die Reaktion zwischen 200 - 500 [°C] statt. Wasserstoff findet hauptsächlich in der Ammoniaksynthese und in petrochemischen Prozessen Verwendung. Er kann aber auch direkt in Brennstoffzellen als Treibstoff eingesetzt werden. Bei allen Überlegungen aus Biomasse treibstoffähnliche Komponenten herzustellen ist Wasserstoff von Bedeutung, da Biomasse ein ungünstiges C/H/O-Verhältnis aufweist. [4]

Methanol kann mit Hilfe der Methanol-Synthese aus Synthesegas hergestellt werden. Bei der Verwendung von auf Cu/ZnO basierten Katalysatoren ist eine Arbeitstemperatur von 220 - 330 [°C] und ein Druck von 50 - 100 [bar] erforderlich. Methanol ist Ausgangsverbindung für eine Reihe von Treibstoffkomponenten und Chemikalien, unter anderem Dimethylether (DME) und Methyl-*tert*-butylether (MTBE). MTBE wird zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften als Zusatzstoff bei Ottokraftstoffen verwendet. DME findet als Ersatz für Dieselmotoren Verwendung. [4]

Eine weitere Möglichkeit zur Verwendung von Synthesegas ist die Fischer-Tropsch-Synthese. Ziel dieser Synthese ist die Produktion von Alkanen. Derzeit ist man jedoch nicht in der Lage selektiv eine bestimmte Gruppe an Alkanen zu produzieren, vielmehr erhält man eine statistische Verteilung von Produkten, die sowohl leicht flüchtige als auch langkettige Alkane (Wachse) enthält. Daher ist das heutige Ziel von Fischer-Tropsch-Anlagen die Produktion von langkettigen Wachsen, welche dann durch Cracken in Diesel- bzw. Ottokraftstoffe übergeführt werden. Ein Vorteil dieses Prozesses ist, dass das Produkt allen bestehenden Normen gerecht wird und ohne Probleme mit der vorhandenen Infrastruktur (Autos, Tankstellen, Logistik...) kompatibel ist. Als Nachteil erweisen sich jedoch die enormen Investitionskosten (Vergasung, Gasaufbereitung, Fischer-Tropsch-Reaktor, Crackreaktor) und die geringen Ausbeuten. So wird die maximal erzielbare Energieeffizienz mit 46,2 [%] angegeben, wobei 4,4 [%] auf elektrische Energie entfallen. [4, 16]

### **1.3.2. Direktverflüssigung**

Direktverflüssigung ist die Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen bei moderaten Temperaturen (250-450 [°C]) hohem Druck (50-200 [bar]) und Wasserstoffatmosphäre. Sie geht auf die Erzeugung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohle zurück. [4, 14, 15, 17-19]

Die Gewinnung von Kraftstoffen ist prinzipiell über eine Vergasung mit einer nachgeschalteten Fischer-Tropsch-Synthese möglich (siehe 1.3.1). Energetisch sinnvoller wäre jedoch ein einstufiges Verfahren, welches direkt aus biogenen Bestandteilen, ohne den Zwischenschritt der Vergasung, einen Treibstoff liefert. Die derzeitigen Ansätze für Verfahren zur Direktverflüssigung von Biomasse mit dem Ziel einen flüssigen Energieträger zu erhalten sind in der Literaturstudie von Behrendt [17] zusammengefasst.

Die durch die Direktverflüssigung erzeugten Öle sind in ihrer Produktspezifikation noch weit von Treibstoffen entfernt und ähneln den bei der Pyrolyse entstehenden Pyrolyseölen (Kapitel 1.4). Erst durch eine weiterführende Veredelung können sie zu Treibstoffen oder Chemikalien verarbeitet werden. [4, 17]

Aufgrund der hohen Arbeitsdrücke ist bei den Anlagen mit hohen Investitionskosten zu rechnen. [4]

### **1.3.3. Bio-Chemische Verwertung**

Das Problem der bio-chemischen Umwandlung von lignozellulosehaltiger Biomasse ist, dass Mikroorganismen, wie sie z.B.: bei der Fermentation zur Ethanolerzeugung zum Einsatz kommen, keine Lignozellulose verarbeiten können. Daher muss der saccharidische Anteil der Lignozellulose erst durch säurekatalysierte enzymatische Hydrolyse zugänglich gemacht werden. Der Anteil an Lignin in der Biomasse kann nach dem heutigen Stand der Wissenschaft und Technik nicht biochemisch umgesetzt werden. [4]

## 1.4. Pyrolyse

Pyrolyse ist der thermische Abbau von organischen Verbindungen unter Sauerstoffausschluss [20].

Der Vorgänger der Pyrolyse ist die Holzverkohlung, die bereits seit Tausenden von Jahren bekannt ist.

*„Die Gewinnung von Kohle durch Erhitzen von Holz bei beschränktem Luftzutritt ist ebenso wie die Gewinnung der Metalle schon in den ältesten Zeiten der Menschheit bekannt gewesen und wurde ursprünglich in Gruben, später in Meilern („Köhlerei“) durchgeführt. ... Zweck der Holzverkohlung war bis zum Jahre 1800 fast ausschließlich die Erzeugung der Kohle. ... Nur die spezifischen Produkte ... Essigsäure und der Holzgeist sind es gewesen, die ihr eine für die moderne chemische Industrie wichtige Stellung verschafft haben.“ [21]*

Die Holzverkohlung, auch trockene Holzdestillation genannt, diente zur Gewinnung von Holzessig, Aceton, Methanol, Terpentinöl, Holzteer und Holzkohle. [21]

Im Gegensatz zur schon lange betriebenen Verschwelung (Holzverkohlung) von Biomasse findet die Pyrolyse unter Luft- und Sauerstoffausschluss statt. Dadurch wird bei der Pyrolyse weniger organische Substanz zerstört und es bildet sich ein kokshaltiger Rückstand. Dies ist auf eine nicht vollständige Umsetzung der Biomasse zurückzuführen.

Die Pyrolyse bietet im Vergleich zur Verbrennung oder Vergasung nach Kaminsky [22] gewisse Vorteile:

- Kohlenwasserstoffstrukturen bleiben erhalten
- Gewinnung von heizwertreichen Gasen
- Gewinnung von petrochemisch nutzbaren Ölen und Teeren
- Erzeugung von Aktivkohle
- Einbindung von Schadstoffen (Schwermetallen) in die Kohlenstoffmatrix des Pyrolysekokes
- Günstiges Elutionsverhalten der zu deponierenden Rückstände
- Starke Reduzierung des Abfallvolumens (z.B.: bei Klärschlamm)

Generell gibt es verschiedenste Pyrolysemethoden. Grob kann man diese nach drei Gesichtspunkten unterteilen.

- Betriebsweise (Verweilzeit, Aufheizrate, Temperatur, Druck, Katalysator...)
- Apparatetechnischer Aufbau des Reaktors [23, 24] (stationäre bzw. zirkulierende Wirbelschicht, Doppelschnecke usw.)
- Wärmeträgermedium (ablativ, Wärmeträger fest (z.B.: Sand), gasförmig (z.B.: Stickstoff), flüssig (z.B.: Wärmeträgeröle))

Mohan, D., C.U. Pittman und P.H. Steele [9] liefern eine grobe Aufteilung der Pyrolyseverfahren, unterteilt nach den Kriterien Verweilzeit, Aufheizrate und Endtemperatur (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Verschiedene Pyrolyseverfahren unterteilt nach Verweilzeit, Aufheizrate und Endtemperatur [9]

Verfahren	Verweilzeit	Aufheizrate	Temperatur [°C]	Hauptprodukt
<b>Verkohlung</b>	Tage	sehr langsam	400	Kohle
<b>konventionelle Pyrolyse</b>	5-30 [min]	langsam	600	Pyrolyseöl, Gas, Kohle
<b>schnelle Pyrolyse</b>	0,5-5 [s]	schnell	650	Pyrolyseöl
<b>Flash-Pyrolyse</b>	< 1 [s]	schnell	< 650	Pyrolyseöl
<b>Ultra-Pyrolyse</b>	< 0,5 [s]	sehr schnell	1000	Chemikalien, Gas
<b>Vakuum-Pyrolyse</b>	2-30 [s]	mittel	400	Pyrolyseöl
<b>Hydro-Pyrolyse</b>	< 10 [s]	schnell	< 500	Pyrolyseöl
<b>Methanol-Pyrolyse</b>	< 10 [s]	schnell	> 700	Chemikalien

Die Pyrolyse kann je nach Wahl der genannten Parameter zu unterschiedlichsten Produktzusammensetzungen und -verteilungen führen. Eine typische Produktverteilung für eine Flash-Pyrolyse zeigt Abbildung 7.

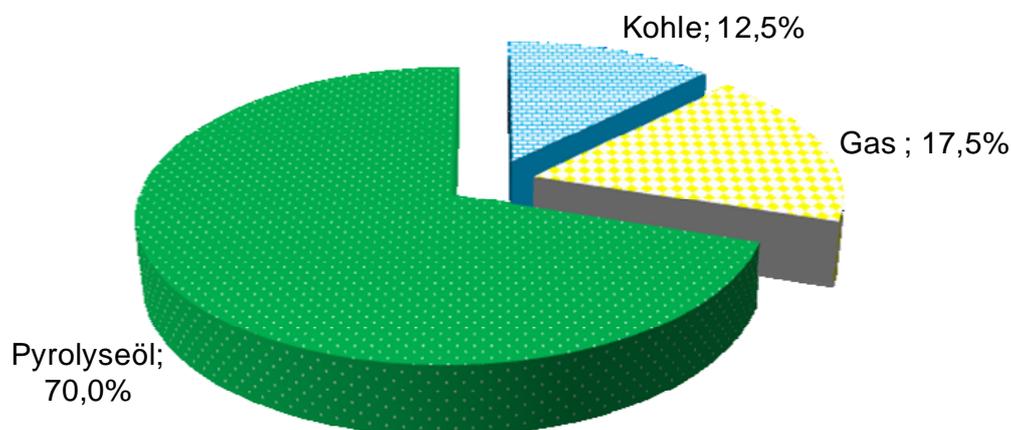


Abbildung 7: Produktverteilung der Flash-Pyrolyse (Temperatur 475 [°C]; Verweilzeit 1 [s]) [17]

Die üblichen Produkte der Pyrolyse sind Öle, genannt Pyrolyse- oder Bio-Öl, sowie feste Produkte, Biomassekoks oder Bio-Kohle genannt [23]. Eine Gegenüberstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Pyrolyseöl und fossilen Heizölen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Flash-Pyrolyseölen und Erdölprodukten [23]

		<b>Pyrolyseöl</b>	<b>leichtes Heizöl</b>	<b>schweres Heizöl</b>
<b>Wassergehalt</b>	in [Gew.-%]	15 - 30	0,025	max. 7
<b>pH</b>		2,0 - 3,5	-	-
<b>Dichte</b>	in [g/cm <sup>3</sup> ]	1,1 - 1,3	0,83	0,9 - 1,02
<b>Viskosität</b>	in [cSt] bei 50 [°C]	13 - 80	6	140 - 380
<b>Heizwert</b>	in [MJ/kg]	16 - 19	42,8	ca. 40
<b>Aschegehalt</b>	in [Gew.-%]	0,01 - 0,20	0,01	0,1
<b>Kohlenstoffgehalt</b>	in [Gew.-%]	32 - 49	90	90
<b>Wasserstoffgehalt</b>	in [Gew.-%]	6 - 8	10	10
<b>Sauerstoffgehalt</b>	in [Gew.-%]	44 - 60	0,01	0,01
<b>Schwefelanteil</b>	in [Gew.-%]	0,0 - 0,6	0,18	1,0

Die Verwendung von Pyrolyseölen wird intensiv untersucht, einen Überblick liefert Abbildung 8. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass ohne weiterführende Veredelungsschritte Pyrolyseöl nicht als Automobilkraftstoff eingesetzt werden kann. Der Einsatz in robusteren Brenneröfen und Heizkesseln wurde jedoch bereits erfolgreich getestet.

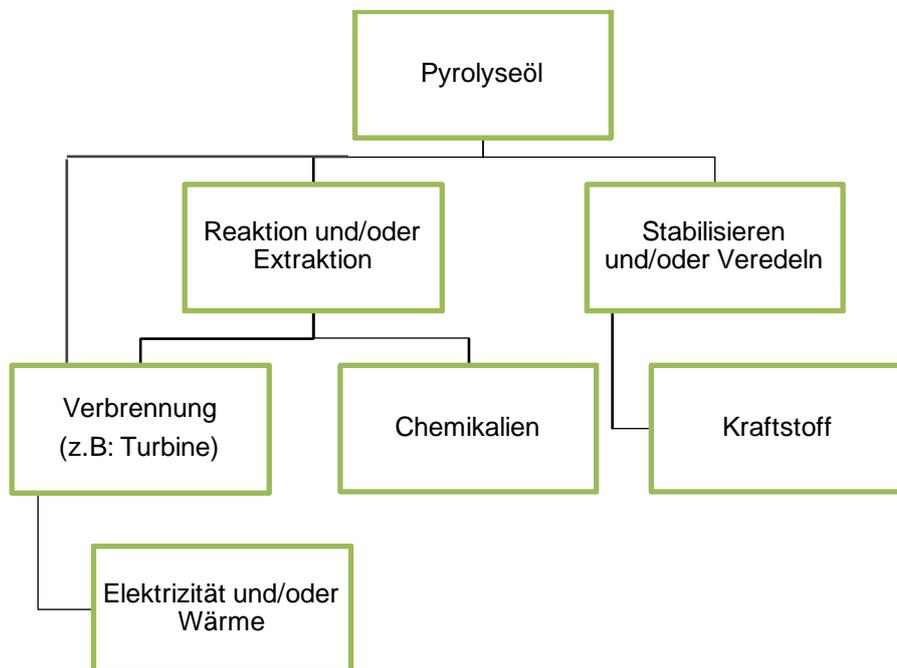


Abbildung 8: Verwendungsmöglichkeiten für Pyrolyseöle nach Bridgewater [25]

Ein großer Vorteil ist, dass die Pyrolyseöle lagerfähig und leicht zu transportieren sind. Es müssen aber noch viele Herausforderungen überwunden werden, bevor Pyrolyseöle als Energiequelle rentabel genutzt werden können [4, 26]:

- Pyrolyseöle kosten zwischen 10 - 100 [%] mehr als fossile Treibstoffe.
- Die Qualität der Pyrolyseöle variiert je nach Verfahren und Rohstoff.
- Pyrolyseöle können nicht mit fossilen Treibstoffen gemischt werden und benötigen ein separates Vertriebssystem.
- Pyrolyseöle sind in der Beurteilung von Konsumenten negativ besetzt und stoßen auf wenig Akzeptanz.

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung ist die Gewinnung von Chemikalien aus dem Pyrolyseöl um diese z.B.: als Raucharoma für die Lebensmittelindustrie zu verwenden [26].

Ein großer Vorteil bei der Bildung von festen Produkten ist die energetische Verdichtung. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial Holz weist die gewonnene Holzkohle in etwa den doppelten Heizwert pro Masse auf [23]. Ein weiterer Denkansatz zur Verwertung der Bio-Kohle ist die Einbringung in Böden unter anderem werden die bodenverbessernden Eigenschaften und die Kohlenstoffbindung diskutiert [27].

In der vorliegenden Arbeit wird die Flüssigphasen-Pyrolyse untersucht. Dabei wird das Pyrolysematerial mit einem flüssigen Wärmeträger erhitzt. Aufgrund der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln ermöglicht die Flüssigphasen-Pyrolyse gegenüber gasgetragenen Verfahren einen verbesserten Energie- und Wärmetransport vom Wärmeträger in das zu pyrolysierende Material. Tabelle 4 zeigt den Vergleich mit Luft.

Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität von Luft und Wärmeträgermedium bei 350 [°C] [28]

	<b>Wärmeleitfähigkeit [W/mK]</b>	<b>Wärmekapazität [kJ/kgK]</b>
<b>Wärmeträgeröl</b>	~0,1	2,45
<b>Luft</b>	0,047	1,06

## **2. AUFGABENSTELLUNG**

Diese Dissertation ist im Rahmen einer Kooperation zwischen der Technischen Universität Graz und der Firma BDI-BioDiesel International AG entstanden.

Die Firma BDI-BioDiesel International AG hat aufgrund einer strategischen Erweiterung ihrer Produktpalette 70 [%] an der Firma Lignosol Technologie GmbH & Co KG erworben. Gemeinsam beschäftigt man sich mit der Entwicklung einer Flüssigphasen-Pyrolyse im technischen Maßstab. Wirtschaftliches Ziel des Auftraggebers ist die großtechnische Umsetzung des Prozesses.

Aufgabenstellung für diese Arbeit ist die wissenschaftliche Begleitung der Prozessentwicklung. Sie umfasst die Klärung der Reaktionsmechanismen, die Beschreibung der thermodynamischen Randbedingungen und der reaktionstechnischen Grundlagen, insbesondere der Kinetik, des Prozesses. Diese Erkenntnisse sind für das Anlagendesign und die Optimierung des Prozesses unumgänglich.

### 3. GRUNDLAGEN

Im folgenden Kapitel sollen die grundlegenden Werkzeuge zur Lösung der Aufgabenstellung dargestellt werden.

#### 3.1. Thermodynamik

Die Thermodynamik ist die Lehre der Umwandlung von Energie. Mit ihrer Hilfe können Reaktionen quantitativ ausgewertet werden. [29]

Zu den thermodynamischen Größen zählen die kalorischen Größen Enthalpie (H), Entropie (S), Wärmekapazität (c), innere Energie (U) und Freie Enthalpie (G). Des Weiteren die Bildungsgrößen Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f H^0$ ) und Freie Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f G^0$ ), sowie die daraus berechenbaren Gleichgewichtskonstanten (K). [30]

##### 3.1.1. Standard- und Bezugszustand

Um mit thermodynamischen Größen rechnen zu können ist die Definition eines Bezugszustandes, auf welchen sich alle Größen beziehen unabdingbar.

Es ergeben sich vier Möglichkeiten zur Festlegung des Standardzustandes [30]:

- Ideales Gas des betreffenden Stoffes bei  $p^0 = 1$  [atm].
- Ideale Flüssigkeit des betreffenden Stoffes bei  $p^0 = 1$  [atm].
- Idealer Kristall (der angegebenen Modifikation) des betreffenden Stoffes bei  $p^0 = 1$  [atm].
- Bei  $p^0 = 1$  [atm] vorliegender Grundzustand der jeweiligen Elemente, aus denen der Stoff gebildet ist.

Um zwischen den einzelnen Zuständen umrechnen zu können werden die entsprechenden Größen des Phasenüberganges benötigt.

$$\Delta_f H^0_{(\text{gasförmig})} = \Delta_f H^0_{(\text{flüssig})} + \Delta H^0_{\text{vap}} \quad (1)$$

$$\Delta_f H^0_{(\text{flüssig})} = \Delta_f H^0_{(\text{fest})} + \Delta H^0_{\text{melt}} \quad (2)$$

$$\Delta_f H^0_{(\text{gasförmig})} = \Delta_f H^0_{(\text{fest})} + \Delta H^0_{\text{sub}} \quad (3)$$

In der vorliegenden Arbeit ist der Bezugszustand das ideale Gas des betreffenden Stoffes bei  $p^0 = 1$  [atm].

### 3.1.2. Zusammenhang der Größen Enthalpie, Entropie, Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstante

Bei den Größen Entropie, Enthalpie und Freie Enthalpie handelt es sich um Zustandsfunktionen. Sie sind somit nur vom Zustand eines Systems abhängig (Temperatur, Druck, Zusammensetzung etc.) und unabhängig vom Weg auf dem sie erreicht werden. [29]

Der allgemeine Zusammenhang der drei Größen ist über die Gibbs-Helmholz-Gleichung gegeben:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \cdot \Delta S(T) \quad (4)$$

Dieser Zusammenhang gilt analog auch für die Standardbildungs- und Standardreaktionsgrößen.

$$\Delta_f G^0(T) = \Delta_f H^0(T) - T \cdot \Delta_f S^0(T) \quad (5)$$

$$\Delta_R G^0(T) = \Delta_R H^0(T) - T \cdot \Delta_R S^0(T) \quad (6)$$

Über die Freie Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R G$ ) ist die Gleichgewichtskonstante (K) einer Reaktion zugänglich:

$$\Delta_R G(T) = \Delta_R G^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (7)$$

Im Gleichgewicht folgt:

$$\Delta_R G(T) = 0 \text{ und somit ergibt sich } \Delta_R G^0(T) = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (8)$$

### 3.1.3. Temperaturabhängigkeit

Die Größen Standardbildungsenthalpie, Standardbildungsentropie und Freie Standardbildungsenthalpie unterliegen einer Temperaturabhängigkeit. Diese ist durch die spezifische Wärmekapazität zugänglich.

Die spezifische Wärmekapazität ist ein Maß für die Energiespeicherfähigkeit eines Moleküls. Es muss zwischen der spezifischen isobaren Wärmekapazität  $c_p$  (bei konstantem Druck) und der spezifischen isochoren Wärmekapazität  $c_v$  (bei konstantem Volumen) unterschieden werden. Die beiden Größen sind über Gleichung 9 verknüpft. [30]

$$c_v = c_p - R \quad (9)$$

Für die weitere Ausführung wird nur die isobare Wärmekapazität benötigt. Sie ist selbst auch eine temperaturabhängige Größe und steigt mit der Temperatur monoton an. Eine gute Näherung für den  $c_p$ -Verlauf lässt sich mit einem Polynom 3. Ordnung erzielen. Man muss sich aber bewusst sein, dass die Extrapolationsfähigkeit bei niedrigeren Temperaturen schlecht ist. [30]

$$c_p^0(T) = f(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (10)$$

Kennt man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität können über die Gleichungen 5, 10, 11 und 12 die thermodynamischen Größen bei jeder Temperatur berechnet werden. [30]

$$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT \quad (11)$$

$$\Delta_f S^0(T) = \Delta_f S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (12)$$

Betrachtet man eine Reaktion so ergibt sich die Standardreaktionsenthalpie zu [31]:

$$\Delta_R H^0(T) = \sum \Delta_f H^0(T)_{\text{Produkte}} - \sum \Delta_f H^0(T)_{\text{Edukte}} \quad (13)$$

Das gleiche gilt für die Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta_R G^0(T) = \sum \Delta_f G^0(T)_{\text{Produkte}} - \sum \Delta_f G^0(T)_{\text{Edukte}} \quad (14)$$

Trifft man die Annahme, dass sich während einer Reaktion die  $c_p$ -Werte der Edukte und Produkte gleichermaßen verändern, kann man annehmen, dass sich die Standardreaktionsentropie, sowie die Standardreaktionsenthalpie nicht ändern. Dies ist bei Reaktionen mit organischen Verbindungen annähernd der Fall.

So ergibt sich durch Kombination der Gleichungen 6 und 8 bei zwei verschiedenen Temperaturen durch Umformen die Korrelation:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (15)$$

Somit ist man in der Lage, bei Kenntnis der Standardbildungsenthalpien und der Freien Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte einer Reaktion, näherungsweise die Gleichgewichtskonstanten und Freien Standardreaktionsenthalpien einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen. [31]

### 3.1.4. Aussagekraft von Standardreaktionsenthalpie und Freier Standardreaktionsenthalpie

Die Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0$ ) ergibt sich nach Gleichung 13 aus den Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte. Sie beschreibt den Energieumsatz einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck. [32]

Ist  $\Delta_R H^0$  negativ spricht man von einer exothermen Reaktion. Es wird gewöhnlich Wärme frei und man beobachtet eine Wärmetönung. Ist  $\Delta_R H^0$  positiv nimmt die Reaktion Wärme aus ihrer Umgebung auf und es handelt sich um eine endotherme Reaktion. Die Freie Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R G^0$ ) gibt Auskunft darüber, ob eine Reaktion freiwillig abläuft:

*Chemische Reaktionen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verlaufen genau dann freiwillig, wenn sie mit einer Abnahme der Freien Enthalpie verbunden sind. [29]*

Aus der Gibbs-Helmholz-Gleichung (Gleichung 4) ergeben sich vier Möglichkeiten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Einfluss der Vorzeichen von Enthalpie und Entropie auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion. [31]

$\Delta_R H$	$\Delta_R S$	Reaktion
negativ	negativ	exotherm reversibel
negativ	positiv	irreversibel produktbezogen (exergonisch)
positiv	negativ	irreversibel eduktbezogen (endergonisch)
positiv	positiv	endotherm reversibel

Bei einer irreversiblen Reaktion hat die Temperatur keinen Einfluss darauf ob eine Reaktion exergon ( $\Delta_R G^0 < 0$ ) oder endergon ( $\Delta_R G^0 > 0$ ) verläuft. Hingegen kann mit Hilfe einer Temperaturveränderung bei reversiblen Reaktionen das Gleichgewicht (siehe Gleichung 4 und 8) zwischen Produkt- und Eduktseite verschoben werden [29].

Ein Beispiel für eine exotherm reversible Reaktion ist die Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid (Abbildung 9). Bis zu einer Temperatur von 1060 [K] ist die Standardreaktionsenthalpie negativ und das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf der Seite des Produktes. Ab einer bestimmten Temperatur, welche Ceiling-Temperatur genannt wird, ist  $\Delta_R G^0$  positiv und die Reaktion in Richtung  $SO_3$  findet nicht mehr freiwillig statt. Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich auf die Eduktseite.

Die Boudouard-Reaktion (Abbildung 10) ist eine endotherm reversible Reaktion. Bis zu einer Temperatur von 980 [K] ist die Freie Standardreaktionsenthalpie positiv und das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf Seite der Edukte. Ab einer bestimmten Temperatur, welche Bottom-Temperatur genannt wird, ist  $\Delta_R G^0$  negativ und die Reaktion in Richtung Kohlenmonoxid findet freiwillig statt. Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich auf die Produktseite.

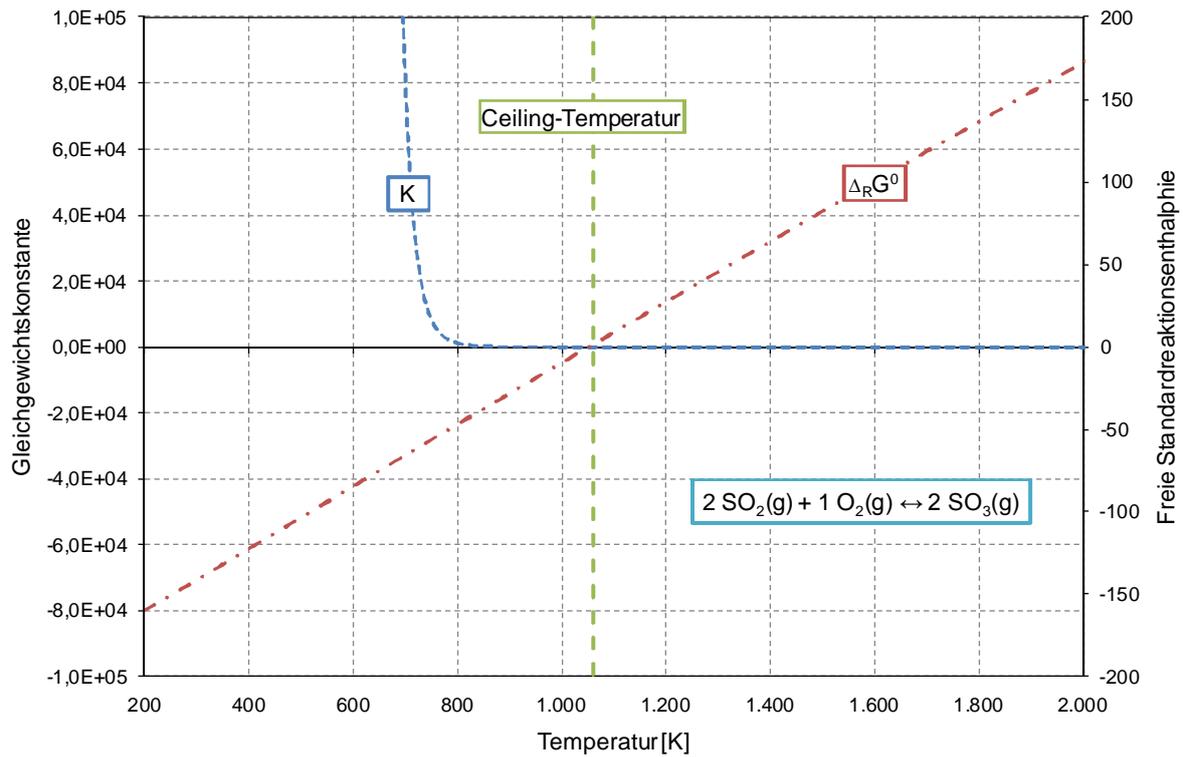


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante - exotherm reversible Reaktion (Beispiel: SO<sub>3</sub>-Gewinnung). [33]

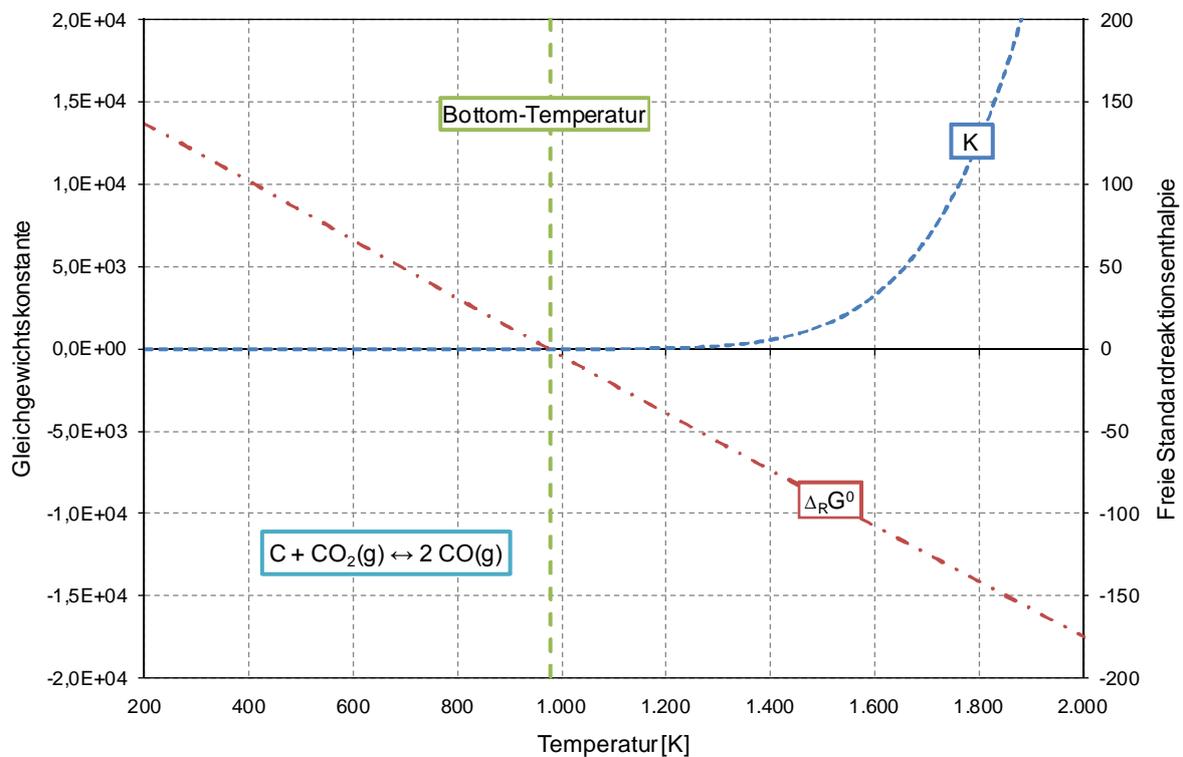


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante - endotherm reversible Reaktion (Beispiel: Boudouard-Reaktion). [33]

### 3.1.5. Ermittlung der Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f H^0$ ) und der Freien Standardbildungsenthalpie ( $\Delta_f G^0$ )

Alle thermodynamischen Zustandsgrößen sind nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig und somit unabhängig davon auf welchem Weg sie erreicht werden. Es gilt somit der Satz von Hess:

*„Wenn sich die Reaktionsgleichung für eine Reaktion durch Linearkombination der Reaktionsgleichungen zweier (oder mehrerer) anderer Reaktionen ausdrücken lässt, dann ergibt sich die Zustandsgröße aus derselben Linearkombination der Zustandsgrößen dieser anderen Reaktionen.“ [32]*

Auf diese Art und Weise sind unbekannte  $\Delta_f H^0$  und  $\Delta_f G^0$ -Werte für einfachere Verbindungen durch Kombination von Reaktionen mit bekannten  $\Delta_f H^0$  und  $\Delta_f G^0$ -Werten zugänglich. Einfache Beispiele dazu findet man bei Mortimer [31].

Für eine Vielzahl von Verbindungen sind die Werte für  $\Delta_f H^0$  und  $\Delta_f G^0$  sowie die Konstanten zur Berechnung von  $c_p$  bereits tabelliert vorhanden, siehe dazu Tabelle 6. Dabei ist immer der Bezugszustand zu beachten. Eine gute Datenbasis liefert auch die Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST), welche online verfügbar ist [34].

Tabelle 6: Literaturstellen  $\Delta_f H^0$ ,  $\Delta_f G^0$  und Konstanten zur  $c_p$  Bestimmung

$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$c_p$ -Konst.	Bezugssystem	Literaturquelle
x	x	x	Ideales Gas; 298,15 [K]	[30, 35]
x	x	-	Ideales Gas; 298,15 [K]	[36]
x	x	-	Idealer Kristall, ideale Flüssigkeit und ideales Gas bei 298,15 [K]	[37]

Eine Gegenüberstellung an umfassend untersuchten Substanzen und tabellierten Werten liefert Tabelle 7. Aus den Daten ist zu erkennen, dass die Literaturstellen, wie erwartet, größtenteils gut übereinstimmen. Es gibt jedoch Ausnahmen, zum Beispiel liefert Perry's Chemical Engineers' Handbook [36] zu tiefe Werte für Säuren und die Verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden [30] zeigen eine Abweichung bei Formaldehyd.

Wie in Tabelle 6 ersichtlich ist, ist über einschlägige Literatur eine Vielzahl an Daten zugänglich. Im Bereich der Pyrolyse gibt es jedoch Verbindungen für die keine Stoffwerte dokumentiert sind (z.B.: Levoglucosan). In diesem Fall kann man über Inkrementenmethoden aus den Strukturformeln der Moleküle zu den gewünschten Größen gelangen.

Tabelle 7: Gegenüberstellung an  $\Delta_f H^0$  und  $\Delta_f G^0$  aus verschiedenen Literaturquellen (Bezugszustand ideales Gas 298,15 [K], 1[atm])

Literaturquelle / Substanz	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]			$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]		
	[30]	[36]	[37]	[30]	[36]	[37]
H <sub>2</sub> O	-241,80	-241,81	-241,83	-229,00	-228,59	-228,58
CO	-110,50	-110,53	-110,53	-137,00	-137,15	-137,17
CO <sub>2</sub>	-393,50	-393,51	-393,51	-394,00	-394,37	-394,37
CH <sub>4</sub>	-74,85	-74,52	-74,60	-50,84	-50,49	-50,53
Ethanol	-234,80	-234,95	-234,80	-168,00	-167,85	-167,90
Essigsäure	-432,00	-461,10	-432,25	-377,00	-403,00	-374,25
Ameisensäure	-378,90	-405,50	-378,70	-351,00	-377,80	-
Formaldehyd	-115,90	-108,60	-108,60	-110,00	-102,60	-102,50
Acetaldehyd	-166,40	-166,64	-166,20	-133,00	-133,30	-133,00
Aceton	-217,10	-215,70	-217,10	-153,00	-151,30	-152,70
Decan	-249,70	-249,46	-249,50	33,22	33,18	-

### 3.2. Kinetik der Pyrolyse

Die Kinetik der Pyrolyse ist maßgeblich von den Eigenschaften der drei Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulosen und Lignin bestimmt. Die meisten Arbeiten gehen vereinfachend davon aus, dass es zu keiner Wechselwirkung zwischen den Komponenten kommt.

Hosoya, T. et al. [38] hat in seiner Studie, welche sich mit der Pyrolyse von Holz bei Vergasungstemperaturen beschäftigt, jedoch eine Wechselwirkung festgestellt. Es wurde eine gegenseitige Beeinflussung von Lignin und Zellulose beobachtet. Lignin inhibierte die Bildung von Levoglucosan aus Glucose und erhöhte die Bildung von kurzkettigen Abbauprodukten, darüber hinaus wurde weniger Kohle gebildet. Zellulose wiederum reduzierte die Kohlebildung aus Lignin und erhöhte die Ausbeute an Ligninabbauprodukten (z.B.: Guajacol, 4-Methylguajacol). Zwischen den Komponenten Zellulose und Hemizellulosen wurde eine vergleichsweise geringe Wechselwirkung festgestellt, welche vernachlässigt werden kann.

Nach den Untersuchungen von Yang, H. et al. [39] sind Hemizellulosen am instabilsten und werden zwischen 220 und 315 [°C] abgebaut, wobei der größte Massenverlust bei 268 [°C] auftritt. Über einer Temperatur von 900 [°C] sind noch 20 [Gew.-%] der Hemizellulosen als Kohlerückstand vorhanden. Die Pyrolyse der Zellulose findet im Temperaturbereich von 315 bis 400 [°C] statt und hat ihr Maximum an Gewichtsverlust bei 355 [°C]. Über 400 [°C] ist kaum noch Zellulose vorhanden und es bildet sich nur wenig Rückstand. Lignin ist am schwierigsten zu zersetzen. Der Abbau ist sehr langsam und findet über den gesamten

Temperaturbereich bis 900 [°C] statt. Der aus Lignin gebildete Rückstand ist mit 46 [Gew.-%] der höchste.

Bei der Bestimmung von kinetischen Daten ist zu berücksichtigen, dass diese von vielen Größen beeinflusst werden [40], unter anderem:

- Versuchsdurchführung (Reaktorsystem, Aufheizrate, Wärmeübertragung, Endtemperatur)
- Biomassebeschaffenheit (Korngröße, Feuchte, anorganische Bestandteile)

Dies erklärt die große Anzahl an unterschiedlichsten publizierten kinetischen Daten für die Untersuchung und Analyse derselben Aufgabenstellung.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über publizierte Aktivierungsenergien ( $E_A$ ), prä-exponentielle Faktoren ( $k_0$ ) und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) gegeben werden. Diese stehen über die Gleichung von Arrhenius im Zusammenhang.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (16)$$

Arseneau, D.F. [41] beschreibt den Abbau von Zellulose als zweistufigen Mechanismus mit zwei unterschiedlichen Temperaturstufen. Zwischen 250 und 280 [°C] wird eine Dehydrierungsreaktion mit  $E_A = 151,6$  [kJ/mol] und eine Depolymerisationsreaktion mit  $E_A = 190,5$  [kJ/mol] beschrieben. Bei höheren Temperaturen 285 bis 320 [°C] werden zwei Reaktionen mit  $E_A = 142,4$  [kJ/mol] und  $E_A = 165,0$  [kJ/mol] beobachtet.

Orfão, J.J.M., F.J.A. Antunes und J.L. Figueiredo [42] beschreiben den Abbau von Zellulose mit einer Reaktion 1.Ordnung, für die sie die kinetischen Daten  $E_A = 201 \pm 7$  [kJ/mol] und  $k_0 = (6,83 \pm 2,42) \cdot 10^{16}$  [1/min] angeben.

Di Blasi, C. und M. Lanzetta [43] beschäftigten sich mit der Kinetik des Abbaus von Xylan. Eine gute Näherung lieferte die Annahme eines zweistufigen Mechanismus. Bei einer Temperatur kleiner 523 [K] wurden  $E_A = 76,6$  [kJ/mol] und  $k_0 = 3,62 \cdot 10^5$  [1/s] ermittelt. Oberhalb von 523 [K] sind  $E_A = 54,8$  [kJ/mol] und  $k_0 = 3,83 \cdot 10^2$  [1/s].

Várhegyi, G., et al. [44] untersuchten den Abbau von Zellulose, Hemizellulosen und Lignin. Der Abbau von Zellulose wurde mit einer Reaktion 1.Ordnung beschrieben. Die Aktivierungsenergie wurde mit  $E_A = 238 \pm 10$  [kJ/mol] ermittelt. Der Abbau von Hemizellulosen wurde mit der Annahme von zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen 1.Ordnung beschrieben. Die kinetischen Daten der ersten Reaktion sind  $E_A = 193$  bis 194 [kJ/mol] und  $k_0 = 7,9 \cdot 10^{16}$  bis  $1,0 \cdot 10^{17}$  [1/s]. Für die zweite Reaktion ergaben sich  $E_A = 81$  bis 84 [kJ/mol] und  $k_0 = 3,16 \cdot 10^5$  bis  $1,0 \cdot 10^{17}$  [1/s]. Für den Abbau von Lignin wurde eine Reaktion pseudo 1.Ordnung angenommen ( $E_A = 34$  bis 65 [kJ/mol]).

Van de Velden, M., et al. [45] nutzten unter anderem die Erkenntnisse von Bilbao, R., A. Millera, und J. Arauzo [46], welche die Kinetik der Abbaureaktion der Biomasse Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulosen und Lignin untersuchten. Aus den Berechnungen ergeben sich für Zellulose  $E_A = 195$  bis  $213$  [kJ/mol], für Hemizellulosen  $E_A = 105$  bis  $111$  [kJ/mol] und für Lignin  $E_A = 34$  bis  $65$  [kJ/mol].

In der Veröffentlichung von Van de Velden, M., et al. [45] befindet sich eine Auflistung kinetischer Daten von verschiedenen Biomassen (siehe Tabelle 8).

Es hat sich gezeigt, dass die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) spezifisch für die jeweilige Art an Biomasse ist. Der präexponentielle Faktor ( $k_0$ ) und damit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ( $k$ ) werden maßgeblich durch die Aufheizrate des Pyrolyseverfahrens beeinflusst.

Tabelle 8: Daten von verschiedenen Biomassen, bei einer Aufheizrate von  $100$  [K/min] [45]

Biomasse	$E_A$ [kJ/mol]	$k_0$ [1/s]	$k$ [1/s] bei $500$ [°C]
Fichte	68,4	$3,47 \cdot 10^4$	0,82
Pappel	54,1	$1,00 \cdot 10^3$	0,22
Eiche	106,5	$2,47 \cdot 10^6$	0,16
Buche	95,4	$2,40 \cdot 10^5$	0,16
Hartholz	89,5	$1,48 \cdot 10^6$	1,31
Sägespäne	75,8	$9,12 \cdot 10^4$	0,68
Eukalyptus	86,4	$1,06 \cdot 10^6$	1,52
Stroh	76,3	$3,16 \cdot 10^5$	2,21
Getreide	77,0	$2,55 \cdot 10^5$	1,59
Sonnenblumen	63,9	$2,48 \cdot 10^4$	1,19

### 3.3. Wärmetransport

Wird ein Partikel schlagartig erhitzt, zum Beispiel durch das Einbringen in ein Wärmeträgeröl, ist der Wärmetransportvorgang im Partikel instationär.

Dies ist durch eine Abhängigkeit der Temperatur im Inneren eines Körpers von Ort und Zeit (Gleichung 17) charakterisiert [47].

$$T = f(x, y, z, t) \tag{17}$$

### 3.3.1. vereinfachtes Modell [47]

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass der betrachtete Körper eine ideale Kugel ist und keine Wärmequellen und –senken im Körper vorhanden sind. Der Körper nimmt somit nur über seine Oberfläche Wärme aus der Umgebung auf, oder gibt diese an die Umgebung ab. Dies geschieht solange, bis die Körpertemperatur der Umgebungstemperatur entspricht (Abbildung 11).

Es gilt:

$$\alpha \cdot A \cdot (T_u - T_t) \cdot dt = m \cdot c_p \cdot dT \quad (18)$$

$$\text{mit } dT = d(T_t - T_u) \quad (19)$$

Die angenommenen Vereinfachungen dürfen nur bei bestimmten Bedingungen angewandt werden. Die Grenzen werden durch die Biot-Zahl (Gleichung 20) und die Fourier-Zahl (Gleichung 21) definiert.

Die Biot-Zahl gibt das Verhältnis von Konvektion an der Oberfläche des Körpers zur Wärmeleitung im Körper an. Für kleine Biot-Zahlen ( $Bi < 1$ ) ergibt sich eine gute Annäherung an die exakte Lösung.

Das Verhältnis von Wärmeleitung zu Wärmespeicherung eines Körpers ist durch die Fourier-Zahl ( $Fo$ ) gegeben. Für die Gültigkeit des vereinfachten Modells muss  $Fo > 1$  sein.

$$Bi = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (20)$$

$$Fo = \frac{a \cdot t}{L^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (21)$$

Für die charakteristische Länge gilt:

$$L = \frac{V}{A} [m] \quad (22)$$

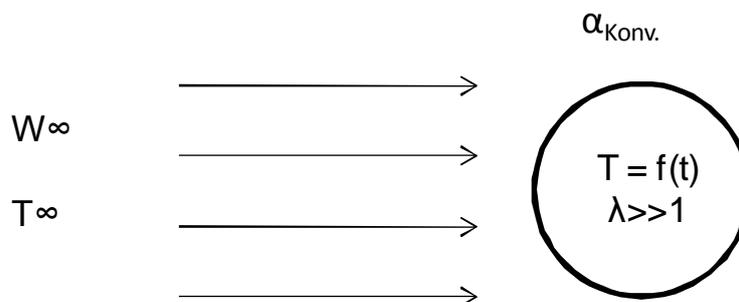


Abbildung 11: Vereinfachte instationäre Wärmeleitung in einem idealen sphärischen Partikel

Durch Umformen der Gleichung 18 wird Gleichung 23 erhalten.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha \cdot A \cdot (T_u - T_t)}{m \cdot c_p} \quad (23)$$

Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$\frac{(T_t - T_o)}{(T_o - T_u)} = e^{\left(\frac{\alpha \cdot A}{m \cdot c_p} \cdot t\right)} \quad (24)$$

Durch Gleichung 24 ist der Zusammenhang zwischen der mittleren Teilchentemperatur ( $T_t$ ) und der Verweilzeit ( $t$ ) gegeben.

### 3.3.2. Graphische Lösung der instationären Wärmeleitung [48]

Unter der Voraussetzung, dass im betrachteten Körper keine Wärmequellen und -senken vorhanden sind und die Werte für Umgebungstemperatur ( $T_u$ ), Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ), Wärmeübergangskoeffizient ( $\alpha$ ), Dichte ( $\rho$ ) und Wärmekapazität ( $c_p$ ) konstant sind, wurden für einfache geometrische Körper (Platte, Zylinder und Kugel) allgemein gültige Berechnungen durchgeführt und grafisch aufgetragen.

Technisch interessante Temperaturbereiche - Temperaturänderung an der Oberfläche und im Kern, sowie mittlere Körpertemperatur - sind somit zugänglich.

Mit Abbildung 12 bis Abbildung 14 können für einen sphärischen Körper die Temperaturänderung an der Oberfläche und im Kern, sowie die mittlere Körpertemperatur ermittelt werden.

Zur Auswertung wird der Übertragungsgrad ( $\varphi_{L,t}$ ) benötigt, welcher eine Funktion der Biot und der Fourier-Zahl ist, wobei für die charakteristische Länge der Radius ( $r$ ) des Partikels herangezogen wird.

$$\varphi_{L,t} = \frac{T_t - T_o}{T_u - T_o} \quad \varphi_{L,t} = f(Fo, Bi) \quad T_t = \varphi_{L,t} \cdot (T_u - T_o) + T_o \quad (25)$$

$$Bi = \frac{\alpha \cdot r}{\lambda} \quad (26)$$

$$Fo = \frac{a \cdot t}{r^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (27)$$

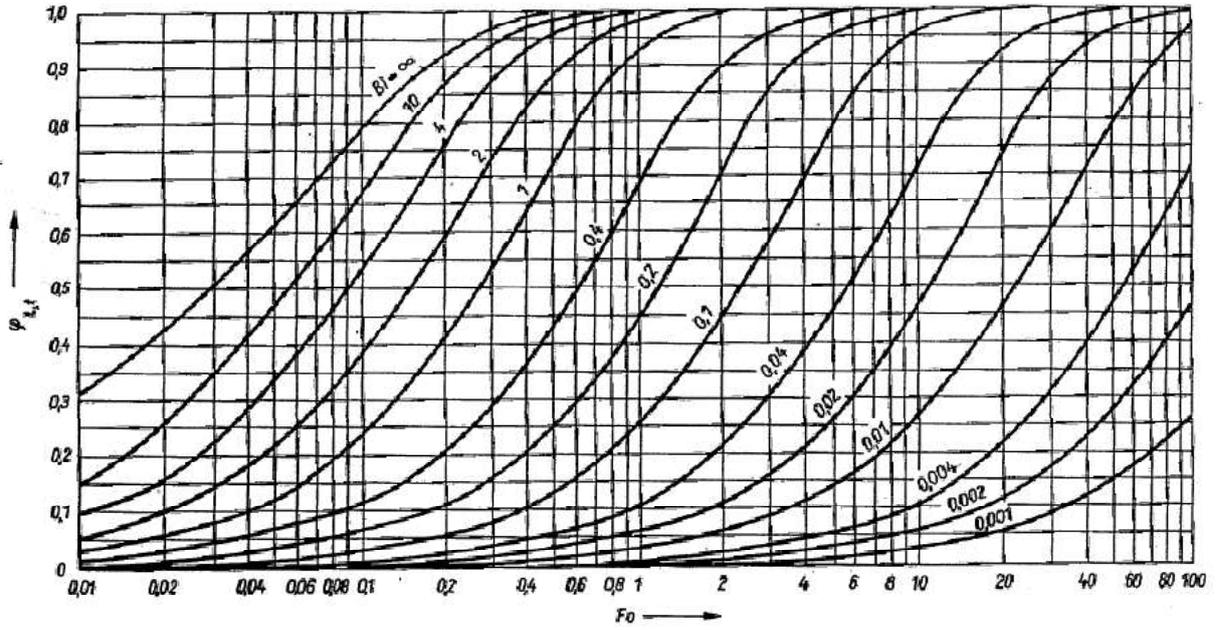


Abbildung 12: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel – mittlere Körpertemperatur [48]

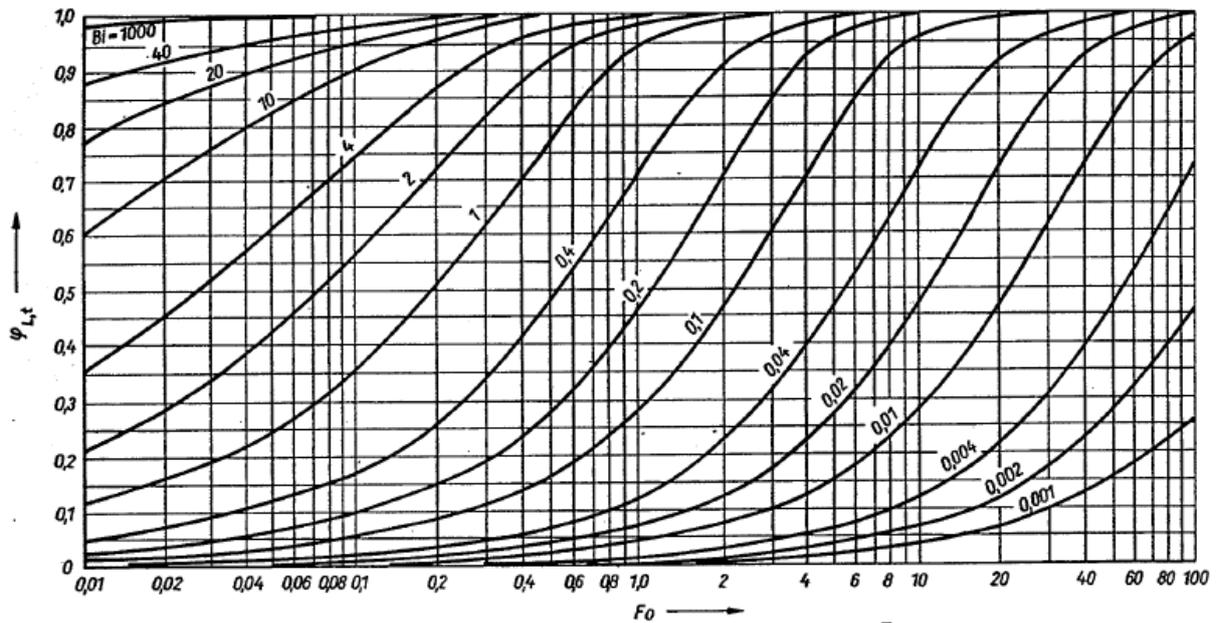


Abbildung 13: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel - Oberflächentemperatur [48]

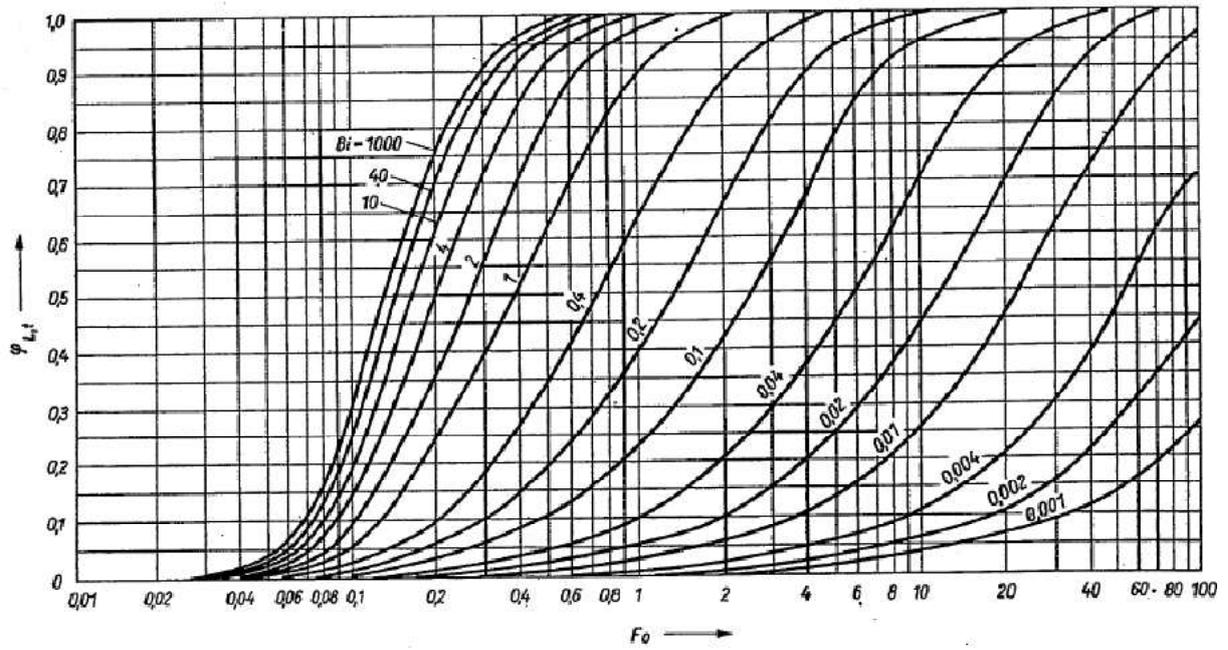


Abbildung 14: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel - Kerntemperatur [48]

Durch die Fourier-Zahl ( $Fo$ ) ist die benötigte Verweilzeit ( $t$ ) zur Erreichung einer gewünschten Partikeltemperatur ( $T_t$ ) zugänglich.

## 4. THERMODYNAMIK DER PYROLYSE

In unzähligen Literaturstellen gibt es Anhaltspunkte oder vorgeschlagene Reaktionsmechanismen für den Abbau von Biomasse [7, 11, 49, 50], insbesondere von Holz und dessen Hauptkomponenten Zellulose [51-58], Hemizellulosen [59, 60] und Lignin [61-66] unter pyrolytischen Bedingungen.

Mit den Grundlagen und durch Anwendung von Inkrementenmethoden kann die Thermodynamik der Pyrolyse von biogenen Edukten (Zellulose, Hemizellulosen und Lignin) beschrieben werden.

Im folgenden Kapitel sollen einzelne Mechanismen aufgrund ihrer thermodynamischen Größen bewertet werden.

### 4.1. Vergleich und Diskussion der unterschiedlichen Inkrementenmethoden

Berechnungsmethoden, die thermodynamische Größen aufgrund der Molekülstruktur von Verbindungen berechnen, nennt man Inkrementenmethoden. Diese Berechnungen sind möglich, da alle thermodynamischen Größen von idealen Gasen nur von der Molekülstruktur der betrachteten Substanz abhängen. [30]

Eine Auswahl an Inkrementenmethoden, unter anderem zur Bestimmung von  $\Delta_f H^0$ ,  $\Delta_f G^0$  und den  $c_p$ -Konstanten, ist in Tabelle 9 aufgelistet. Bei den Methoden nach Benson und Domalski-Hearing ist  $\Delta_f G^0$  über die Bestimmung von  $S^0$  zugänglich. Die Methode nach van Krevelen-Chermin ist eine direkte Näherungsmethode für  $\Delta_f G^0$ .

Tabelle 9: Anerkannte Inkrementenmethoden

Methode nach:	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	$c_p$ -Konstanten	Literatur
<b>Benson</b>	x	-	x	[30, 35, 67]
<b>Joback</b>	x	x	x	[35, 68]
<b>Constaninou-Gani</b>	x	x	x	[35, 68]
<b>Domalski-Hearing</b>	x	-	x	[35, 36]
<b>van Krevelen-Chermin</b>	-	x	-	[30, 69, 70]

Die Methode nach Benson wurde im Jahre 1958 von Benson und Buss entwickelt. Sie hat bis heute Gültigkeit und wurde über die Jahre weiterentwickelt. Besonders hervorzuheben ist dabei die Methode von Domalski-Hearing, welche neben dem Bezugszustand des idealen Gases auch die Stoffdaten der idealen kondensierten Phasen liefert. Diese zwei Methoden

beziehen die Wechselwirkung zwischen benachbarten Gruppen in ihre Betrachtungsweise mit (Abbildung 15). [30, 35, 36]

Die Methode nach Joback wurde 1984 das erste Mal publiziert und erlaubt die Vorhersage einer Vielzahl wichtiger thermodynamischer Größen von reinen Stoffen durch die Molekülstruktur. Durch diese Methode hat man auf einfache Weise Zugang zu einer großen Anzahl an relevanten Daten, unter anderem den kritischen Daten, den Siedepunkt und den Gefrierpunkt. Im Gegensatz zur Methode von Benson werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gruppen in einem Molekül nicht berücksichtigt (siehe Abbildung 15). Eine Weiterentwicklung stellt die Methode von Constantinou-Gani dar. Bei ihr wird durch die Einführung von Second-Order-Groups die Wechselwirkung von einzelnen Strukturgruppen berücksichtigt. Die Verbesserung bei der Verwendung der Second-Order-Groups fiel bei Tests immer relativ gering aus. [68]

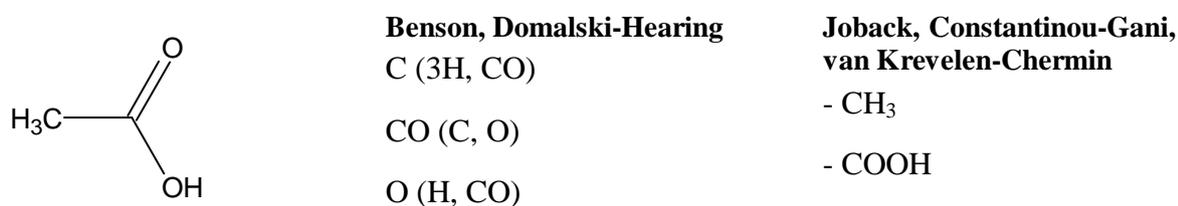


Abbildung 15: Vergleich der Strukturinkremente von Essigsäure

Die Methode von van Krevelen-Chermin ist einfach anzuwenden liefert jedoch nur  $\Delta_f G^0$ . Durch Temperaturkorrelation kann der  $\Delta_f G^0$ -Wert für jede Temperatur berechnet werden. Es ist jedoch zu beachten, dass sich die Parameter in zwei Temperaturabschnitte (300 - 600 [K] und 600 - 1500 [K]) gliedern. Die anderen Inkrementenmethoden sind auf die Standardbedingungen ideales Gas 298,15 [K] und 1 [atm] festgelegt. Die mittlere Genauigkeit wird mit  $\pm 20$  [kJ/mol] angegeben und die maximale Abweichung liegt bei 100 [kJ/mol]. [30]

Einen Vergleich der Methoden Benson, Joback und Constantinou-Gani findet man in der Literaturstelle [35]. Es konnte gezeigt werden, dass die Methode nach Benson die genauesten Werte liefert. Sie ist jedoch im Vergleich zu den zwei anderen Methoden viel aufwendiger. Die einfachste und am weitesten verbreitete Methode ist jene nach Joback. Sie liefert schlüssige Ergebnisse und kann über weite Strecken ohne Probleme angewendet werden. Möchte man eine Methode, die nur wenig komplexer ist und etwas genauere Werte liefert, kann man dies mit der Methode von Constantinou-Gani erreichen [35].

Eigene Berechnungen (Tabelle 10) haben gezeigt, dass die Methode von Constantinou-Gani mitunter unsicherere Werte liefert, als die Methode nach Joback.

Es zeigt sich, wie in Tabelle 10 ersichtlich ist, dass alle Methoden Schwächen aufweisen. Obwohl die Benson-Methode Nachbargruppen mit einbezieht, kann sie genauso wenig wie die anderen Methoden 1,2- und 1,3-Butandiol unterscheiden. Die Methode von Constantinou-

Gani weist meist geringfügig bessere Werte als die Methode von Joback auf. Auffällig ist jedoch, dass bei Aromaten mit einem Sechsring (z.B.: Benzol) die Werte nur brauchbar sind, wenn die Second-Order-Group Korrektur für den Sechsring nicht angewendet wird (zweiter Wert in Tabelle 10).

Obwohl die Methode von Constantinou-Gani Vorteile gegenüber der Joback-Methode hat, findet sie in dieser Arbeit keine weitere Verwendung. Dies liegt speziell daran, dass es keine aussagekräftigen Regeln zur Verwendung der Second-Order-Groups gibt und dadurch immer wieder Ungereimtheiten auftauchen.

Tabelle 10: Auszug an berechneten  $\Delta_f H^0$  Werten von unterschiedlichsten chemischen Klassen und Vergleich mit Inkrementenmethoden

	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]				
	Literatur [36]	Literatur [37]	Benson	Joback	Constantinou-Gani
Decan	-249,46	-249,50	-250,16	-249,73	-247,16
1,2-Butadien	162,30	162,30	163,16	162,32	162,68
1,3-Butadien	109,24	110,00	109,20	124,97	109,87
1,2-Butandiol	-445,80	-	-444,33	-435,63	-442,88
1,3-Butandiol	-433,20	-433,20	-444,33	-435,63	-447,14
1,2-Propandiol	-421,50	-429,80	-423,61	-414,99	-422,12
Ethanol	-234,95	-234,80	-234,79	-236,84	-237,30
1,2-Ethandiol	-392,20	-392,20	-385,18	-389,07	-393,17
Hexanal	-248,60	-	-247,97	-252,75	-247,32
Aceton	-215,70	-217,10	-216,05	-217,83	-217,44
3-Heptanon	-301,00	-297,10	-300,85	-300,39	-307,76
Tetrahydrofuran	-184,18	-184,10	-180,44	-177,07	-177,99
Furan	-34,80	-34,80	-32,81	-61,51	-71,30
Furanmethanol	-	-211,80	-213,27	-245,85	-266,31
Benzol	82,88	82,90	82,92	80,83	68,31 / 77,97
Toluol	50,17	50,50	39,97	48,72	37,88 / 47,54
Phenol	-96,40	-96,40	-93,35	-96,48	-107,49 / -97,83

Ein gravierender Nachteil der Methoden nach Benson und Domalski-Hearing ist die Tatsache, dass sich die Gruppe C - (CO,C,H,O), wie sie bei  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen vorkommt, nicht darstellen lässt. Diese Strukturgruppe ist jedoch beim pyrolytischen Abbau von biogenen Verbindungen, vor allem Kohlenhydraten, häufig (z.B.: Glyceraldehyd) zu berücksichtigen.

Es wurde folgende Vorgehensweise festgelegt:

Sind keine tabellierten Werte vorhanden, ist die Joback-Methode die Methode der Wahl, da sie auch bei komplizierten Molekülstrukturen einfach anzuwenden ist. Darüber hinaus sind mit ihr neben  $\Delta_f H^0$  und  $\Delta_f G^0$  auch die  $c_p$ -Werte zugänglich.

Es gibt jedoch Ausnahmen:

- Bei Furanderivaten wird zur Bestimmung von  $\Delta_f H^0$  die Benson Methode angewendet.
- Sind Daten von Verbindungen über die NIST-Datenbank [34] zugänglich, wird nach Abgleich entweder die Methode nach Joback oder jene nach Benson verwendet.

Tabelle 11:  $\Delta_f H^0$  Werte für Zellobiose, D-Glucose und Levoglucosan

Substanz	$\Delta_f H^0_{(fest)}$ [kJ/mol]	$\Delta H^0_{sub}$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0_{(gasförmig)}$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^0_{(gasförmig)}$ Joback [kJ/mol]
Zellobiose	-2236,7 [34]	301,5 ( $\pm 43,9$ ) [71]	-1935,2 ( $\pm 43,9$ )	-1959,15
D-Glucose	-1273,3 [29]	194,4 ( $\pm 5,0$ ) [71]	-1078,9 ( $\pm 5,0$ )	-1087,36
Levoglucosan	-848,33 [34]	100,3 ( $\pm 1,0$ ) [71] 125,1 ( $\pm 5,9$ ) [71]	-748,03 ( $\pm 1,0$ ) -723,23 ( $\pm 5,9$ )	-815,60

Zur Absicherung der Daten für die komplexen Moleküle Zellobiose, D-Glucose und Levoglucosan wurde neben der Bestimmung von  $\Delta_f H^0$  aus den Inkrementenmethoden auch die Berechnung aus  $\Delta_f H^0_{(fest)}$  durchgeführt (siehe Gleichung 3). Dazu wurde aus tabellierten  $\Delta_f H^0$ -Werten im festen Bezugszustand, mit Hilfe der Standardsublimationsenthalpien ( $\Delta H^0_{sub}$ ),  $\Delta_f H^0$  im gasförmigen Zustand errechnet. Diese Werte wurden den durch die Joback-Methode ermittelten Werten gegenübergestellt. Wie in Tabelle 11 ersichtlich ist stimmen die Werte - mit der Ausnahme von Levoglucosan - sehr gut überein. Für Levoglucosan sind aufgrund der sich ändernden Kristallstruktur zwei verschiedene  $\Delta H^0_{sub}$  Werte vorhanden.

## 4.2. Abbau von Zellulose

Die meiste Literatur, die sich mit dem Abbau von Zellulose befasst, hat ihren Fokus auf die Aufklärung der kinetischen Daten gerichtet. Dazu werden hauptsächlich die Daten des Gewichtsverlustes während der Pyrolyse ausgewertet. Alle Modelle haben einen extrem vereinfachten Chemismus als Hintergrund.

Es gibt nur wenig Literatur, die sich mit dem genauen chemischen Mechanismus der Pyrolyse beschäftigt, was vor allem an der enormen Komplexität liegt [6, 52, 57]. Obwohl es sich bei Zellulose um einen einheitlichen Stoff handelt, laufen mehrere Reaktionen neben bzw. nacheinander ab [7].

Durch die immer besser werdenden analytischen Methoden ist man mittlerweile in der Lage genauere Aussagen über den chemischen Mechanismus zu treffen. Shen, D.K und S. Gu [57] haben in ihrer Arbeit spekulative primäre und sekundäre Reaktionspfade postuliert. Diese enthalten die Hauptkomponenten des thermischen Abbaus von Zellulose: Hydroxyacetaldehyd (HAA), Hydroxyaceton (HA), Methylglyoxal (MG), Glyceraldehyd (GA), Levoglucosan (LG), Furfural (FF) und 5-Hydroxymethyl-furfural (5-HMF) (Abbildung 16). In ihrer Arbeit wurde bewusst auf die Untersuchung von Benzolen und phenolischen Verbindungen verzichtet, da sie weniger als 5 [Gew.-%] der Gesamtmasse ausmachen.

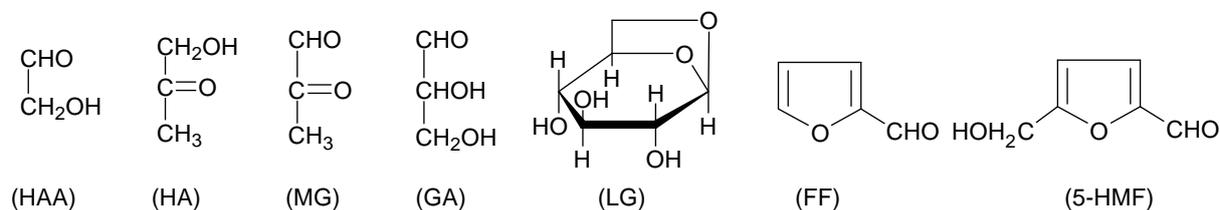


Abbildung 16: Typische Intermediate des pyrolytischen Abbaus von Zellulose [57]

Es soll nun untersucht werden, ob die angenommenen Reaktionswege thermodynamisch nachvollziehbare Daten liefern. Aus diesem Grund wurden Reaktionsgleichungen aufgestellt, welche die Hauptreaktionen des Abbaus beschreiben.

Das Ausgangsmaterial in der thermodynamischen Betrachtung ist nicht Zellulose, sondern Zellobiose (Abbildung 17), da für Zellulose keine thermodynamischen Daten im gewählten Bezugszustand (ideales Gas, 1 [atm]) verfügbar sind. Die Reaktionen A bis E beschreiben die direkte thermische Umwandlung von Zellobiose in die primären Abbauprodukte.

In Tabelle 12 bis Tabelle 14 sind die thermodynamischen Größen  $\Delta_R H^0$  und  $\Delta_R G^0$  der zu untersuchenden Reaktionen bei zwei Temperaturen gegeben. Zusätzlich wurde die Ceiling- bzw. Bottom-Temperatur berechnet.

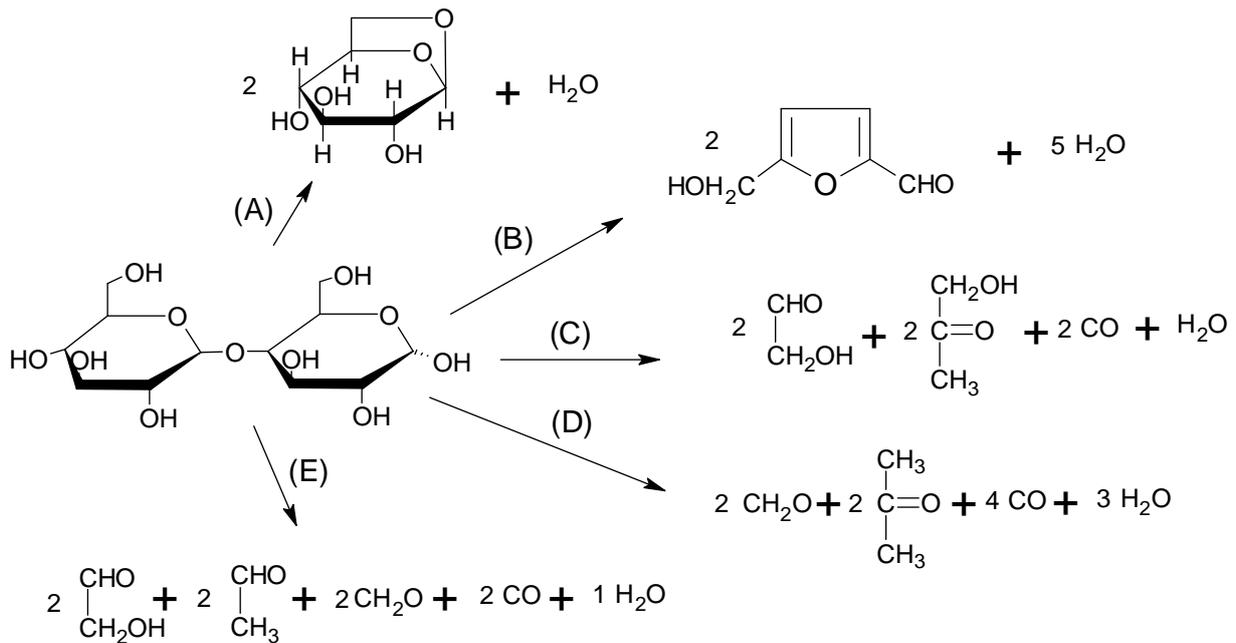


Abbildung 17: Abbau von Zellulose nach Shen [57]

In vielen Literaturstellen [7, 57, 72] findet man als eines der wichtigsten Abbau- und Zwischenprodukte Levoglucosan (bis zu 63 [Gew.-%]), welches sich auf zwei Arten bilden kann. Erstens direkt über Radikalbildung aus Zellulose (Reaktion A) und zweitens über den Zwischenschritt der Bildung von Glucose. Dies wird mit den Reaktionen F bis G in Abbildung 18 beschrieben.

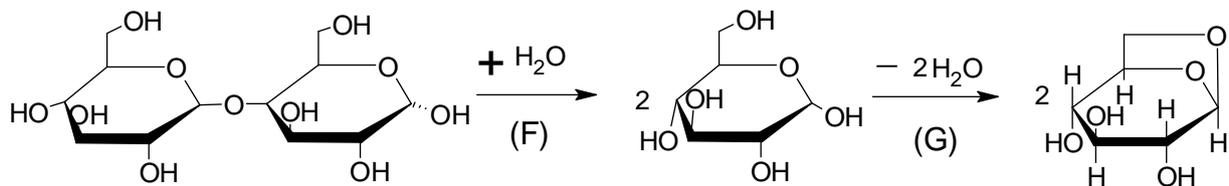


Abbildung 18: Bildung von Levoglucosan aus Zellulose über das Intermediat Glucose [57]

Tabelle 12: Thermodynamische Größen für den Abbau von Zellulose nach Abbildung 17 und Abbildung 18

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
A	86,12	85,02	88,06	90,59	irreversibel eduktbezogen	
B	61,38	58,69	-284,29	-663,32	-220	Bottom
C	138,18	128,59	-291,98	-759,86	-177	Bottom
D	140,15	127,38	-410,40	-1009,66	-197	Bottom
E	328,70	313,18	-180,26	-732,22	-81	Bottom
F	26,26	22,84	9,06	-7,98	182	Bottom
G	59,87	62,19	79,00	98,57	irreversibel eduktbezogen	

Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil an Levoglucosan ab, im Gegenzug dazu werden vermehrt kurz-kettige Abbauprodukte (HAA, HA und 5-HMF) gebildet. Es kann davon ausgegangen werden, dass Levoglucosan auch ein Intermediat für andere Abbauprodukte darstellt. [57, 72, 73]

Die sekundären Abbaureaktionen von Levoglucosan sind durch die Reaktionen H bis L in Abbildung 19 dargestellt.

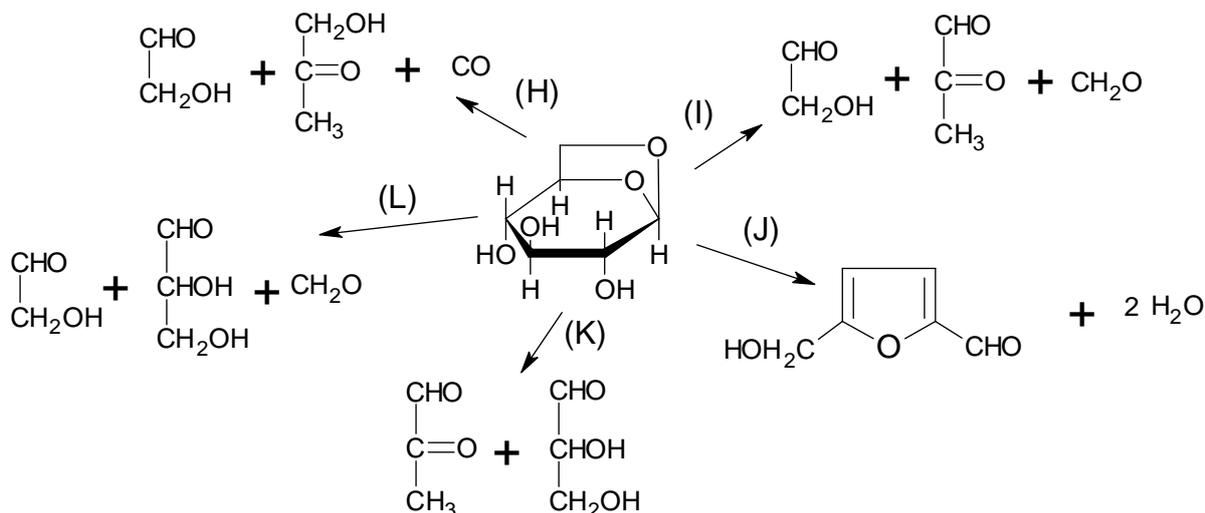


Abbildung 19: Abbau von Levoglucosan nach Shen [57]

Tabelle 13: Thermodynamische Größen für den Abbau von Levoglucosan nach Abbildung 19

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
H	-35,05	-29,95	-211,00	-405,85	irreversibel produktbezogen	
I	124,62	117,40	-118,05	-381,08	-120	Bottom
J	-12,37	-13,17	-186,17	-376,96	-146	Bottom
K	41,63	38,56	-146,39	-351,26	-207	Bottom
L	139,28	131,53	-36,63	-226,34	irreversibel produktbezogen	

Die Produkte aus dem primären Abbau von Zellobiose sowie dem sekundären Abbau von Levoglucosan können wiederum thermisch abgebaut werden (Reaktionen a bis i). Die Reaktionspfade wurden durch Shen, D.K und S. Gu [57] aufgestellt und basieren auf mehreren Vorarbeiten [52, 65, 72, 73].

- (a) HA  $\rightarrow$  Acetaldehyd + Formaldehyd
- (b) MG  $\rightarrow$  Acetaldehyd + CO
- (c) Acetaldehyd  $\rightarrow$  CO + CH<sub>4</sub>
- (d) HAA  $\rightarrow$  CO + MeOH
- (e) HAA  $\rightarrow$  AcOH

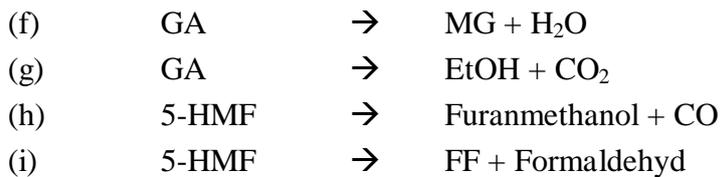


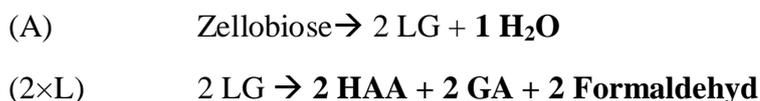
Tabelle 14: Thermodynamische Größen für den Abbau von sekundären Abbauprodukten

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
a	95,26	92,30	55,86	13,82	448	Bottom
b	-3,33	-3,32	-16,11	-30,32	irreversibel produktbezogen	
c	-18,93	-18,78	-54,70	-94,14	irreversibel produktbezogen	
d	-2,55	-3,64	-29,09	-57,82	irreversibel produktbezogen	
e	-123,27	-123,67	-103,87	-82,47	> 1000	Ceiling
f	-14,66	-14,13	-81,42	-154,74	irreversibel produktbezogen	
g	-127,74	-129,56	-161,05	-196,75	irreversibel produktbezogen	
h	21,99	21,24	-36,44	-99,93	-161	Bottom
i	91,42	87,70	35,53	-24,00	215	Bottom

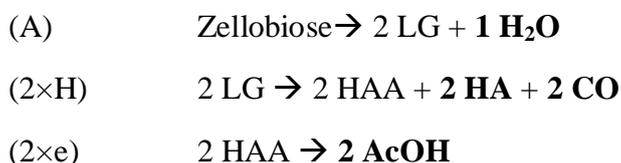
### Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0$ )

Bei Sandermann, W und H. Augustin [7] wird von Versuchen eines H.W. Eickner berichtet bei dem etwa 80 [Gew.-%] des Zelluloseabbaus in einem endothermen Abbauvorgang geschehen. Danach setzt eine exotherme Reaktion ein, bei welcher die Gewichtsabnahme nur noch gering ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den aus Tabelle 12 ersichtlichen Werten. Da es sich bei allen primären Abbaureaktionen um endotherme Prozesse handelt. Besonders Reaktion E weist ein positives  $\Delta_R H^0$  auf. Die sekundären Abbaureaktionen können sowohl endo- als auch exotherme Reaktionen sein. Die weiteren Zersetzungsprodukte (Reaktion a bis i) entstehen größtenteils in exothermen Reaktionen.

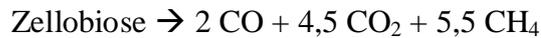
Der Reaktionspfad mit dem größten  $\Delta_R H^0$  ergibt:  $\Delta_R H^0 = 328,7$  [kJ] bei 25 [°C]



Der maximal-exotherme Reaktionspfad nach Shen, D.K und S. Gu [57] ergibt:  
 $\Delta_R H^0 = -230,5$  [kJ] bei T = 25 [°C]



Im Vergleich dazu ergibt der Abbau von Zellobiose zu CO, CO<sub>2</sub> und Methan eine Wärmetönung von  $\Delta_R H^0 = -443,0$  [kJ] bei T = 25 [°C]



Milosavljevic, I und V. Oja [74] haben in ihrer Veröffentlichung eine Auflistung von 25 verschiedenen  $\Delta H_{\text{Pyrolyse}}$ -Werten dokumentiert. Diese variieren in einem weiten Bereich und reichen von ausgeprägt endotherm bis ausgeprägt exotherm. Dies liegt daran, dass die Daten maßgeblich von der Versuchsdurchführung abhängen (Aufheizrate, Endtemperatur, Haltezeit, Partikelgröße). Bei der Verwendung von Literaturdaten ist außerdem immer darauf zu achten, auf welchem Bezugssystem die Berechnungen bzw. Versuche basieren.

Darüber hinaus berichten Milosavljevic, I und V. Oja [74] davon, dass sich die Pyrolyse von Zellulose in ihren Versuchen thermoneutral verhält. Dies liegt daran, dass einerseits der Abbau der Zellulose zu flüchtigen Komponenten endotherm ist und andererseits die Bildung der Kohle nach einem exothermen Prozess verläuft. Auch Arseneau, H. [41] beschreibt den Vorgang als nahezu thermoneutral, wohingegen Yang, H. et al. [39] die Pyrolyse von Zellulose als endothermen Prozess bezeichnen.

Die Bildung der Kohle aus Zellulose bzw. Zellobiose wurde durch die bereits beschriebenen Reaktionen noch nicht abgebildet. Vereinfachend wird für die Darstellung der Kohle elementarer Kohlenstoff verwendet.



Die thermodynamisch idealisierte Reaktion von Zellobiose nur zu Kohlenstoff und Wasser, stellt eine reine Dehydratisierungsreaktion dar und ist unter Bezug auf die Praxis die unwahrscheinlichere Reaktion. Im Allgemeinen wird bei der Kohlebildung Kohlendioxid und Wasserstoff freigesetzt. Auch die Kohle selbst besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthält selbst auch noch Wasserstoff. Aus vereinfachenden Gründen wird angenommen, dass dieser gebundene Wasserstoff auch komplett als Wasserstoff entweicht. [74]

Des Weiteren muss bei den Berechnungen immer beachtet werden, dass sich alle Verbindungen der Reaktion im Zustand des idealen Gases befinden. Unter Versuchsbedingungen muss dazu die Verdampfungsenthalpie aufgebracht werden. Diese wird durch die Betrachtung im idealen Gas nicht berücksichtigt.

Freie Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R G^0$ )

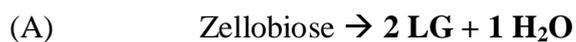
Es ist keine Literatur bekannt, die sich mit der Freien Standardreaktionsenthalpie oder den Gleichgewichtskonstanten von Pyrolysereaktionen beschäftigt.

Wenn man die Werte in Tabelle 12 betrachtet, ist die Bildung von Levoglucosan aus Zellobiose (Reaktion A) sowie aus Glucose (Reaktion G) nicht freiwillig, da es sich um eine irreversible eduktbezogene Reaktion handelt. Somit liegt das Gleichgewicht auf Seite der Zellobiose bzw. Glucose. Wird jedoch das Levoglucosan stetig aus der Reaktion entfernt, z.B.: durch die Folgereaktionen H bis L (Tabelle 13), könnte die Reaktion konstant Richtung Levoglucosan verlaufen.

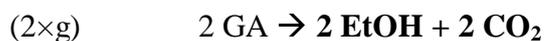
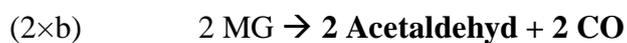
Nur eine Reaktion (Reaktion e) hat eine Ceiling-Temperatur, diese liegt über  $T = 1600$  [°C].

Die Reaktionen F, a und i haben eine Bottom-Temperatur, welche bei  $T = 25$  [°C] noch nicht überschritten ist. Über  $T = 500$  [°C] sind alle Bottom-Temperatur überschritten und somit laufen diese Reaktionen freiwillig ab.

Der maximal-endergone Reaktionspfad ergibt:  $\Delta_R G^0 = \underline{88,1}$  [kJ] bei  $T = 25$  [°C]



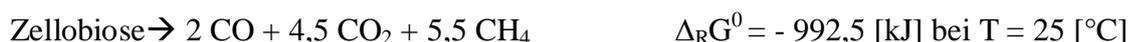
Der maximal-exergone Reaktionspfad ergibt:  $\Delta_R G^0 = \underline{-559,0}$  [kJ] bei  $T = 25$  [°C]



Im Vergleich zum maximal-exergonen Reaktionspfad bilden die zwei hypothetischen Kohlebildungsreaktionen nach Milosavljevic, I und V. Oja [74] ein erheblich größeres treibendes Gefälle.



Der Abbau von Zellobiose zu CO, CO<sub>2</sub> und Methan ergibt im Vergleich dazu:



Um eine Gegenüberstellung zwischen der unter Sauerstoffausschluss stattfindenden Pyrolyse und einer Verbrennung zu ermöglichen wurden  $\Delta_R H^0$  und  $\Delta_R G^0$  der Verbrennung von Zellobiose bestimmt.



### 4.3. Abbau von Hemizellulosen

Der Abbau von Hemizellulosen ist im Gegensatz zu Zellulose auf Grund der höheren Komplexität nicht so detailliert untersucht. Die meisten Studien befassen sich mit dem Abbau von Xylan [59, 60], der Hauptkomponente der Hartholz-Hemizellulosen. Shen, D.K. et al. [60] verwendeten für die Aufklärung des Pyrolysemechanismus von Hemizellulosen die kommerziell erwerbbar Substanz 2-O-Acetyl-4-O-methyl-glucurono-xylan (siehe Abbildung 20). Diese wird aus Buchenholz extrahiert.

Um die thermodynamischen Größen für den Abbau bestimmen zu können wurden vereinfachend der Abbau von Xylose, 2-O-Acetyl-xylose und 4-O-Methylglucuronsäure (4-O-MeGlcA) getrennt voneinander betrachtet.

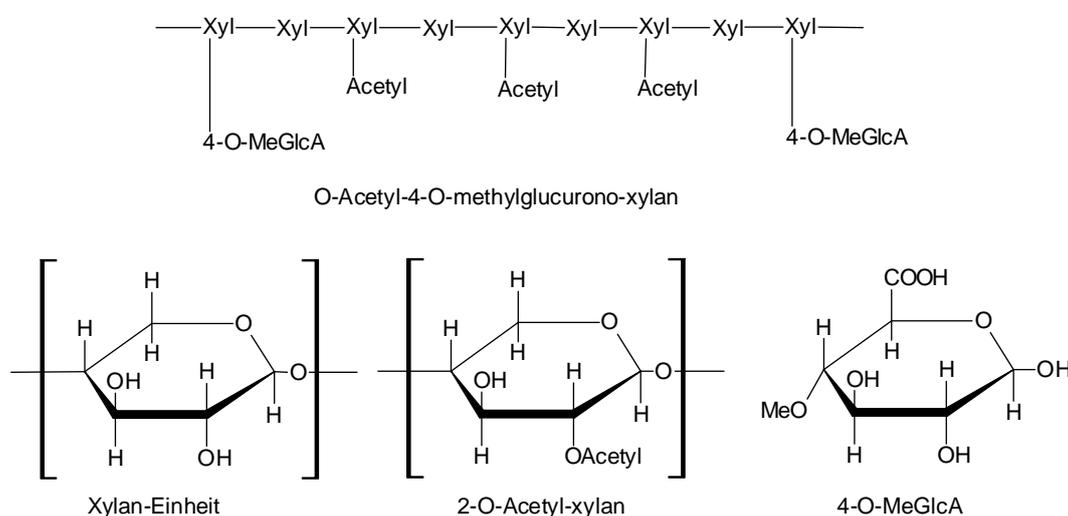


Abbildung 20: Chemische Strukturen von Buchen-Hemizellulosen [60]

Die betrachteten Reaktionspfade (Abbildung 21 bis Abbildung 23) basieren auf den von Shen, D.K. et al. [60] postulierten Reaktionsmechanismen. Die thermodynamischen Größen  $\Delta_R H^0$  und  $\Delta_R G^0$  bei den Temperaturen  $T = 25$  [°C] und  $T = 350$  [°C] sind in Tabelle 15 bis Tabelle 17 aufgelistet. Außerdem wurde die Ceiling- bzw. Bottom-Temperatur berechnet.

Die Reaktionspfade A bis E beschreiben den Abbau der Hauptkomponente Xylose. Sie sind in Abbildung 21 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass der Abbau von Xylose über das Intermediat Anhydro-xylopyranose verläuft.

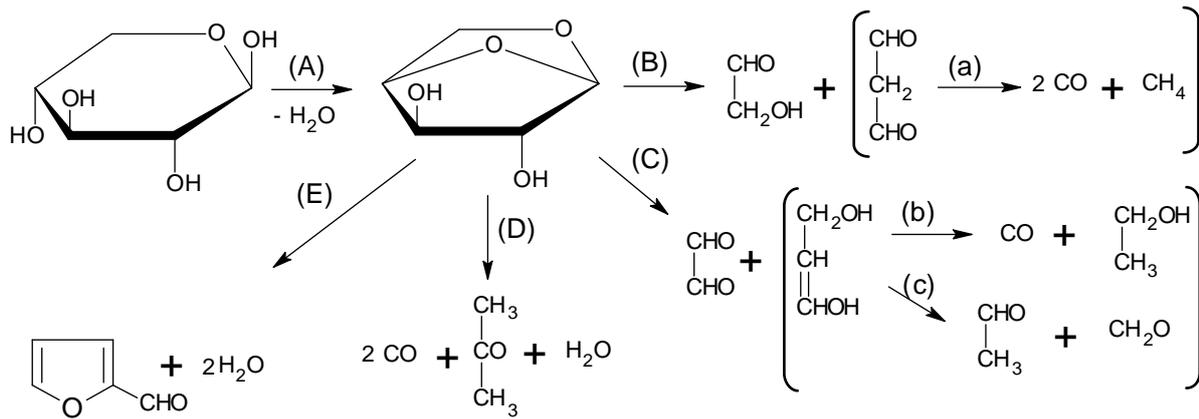


Abbildung 21: Abbau von Xylose [60]

Wenn man  $\Delta_R H^0$  für die Reaktionen in Abbildung 21 betrachtet, ist ersichtlich, dass der Abbau zumeist endotherm verläuft. Nach der Aussage von Yang H. et al. [39] ist der Abbau von Xylan exotherm. Die Reaktionspfade nach Shen, D.K. et al. [60] lassen demnach nur den Reaktionspfad A gefolgt von D zu.

Die maximal-exotherme Reaktion ergibt ein  $\Delta_R H^0$  von -25,2 [kJ] bei  $T = 25$  [°C] ( $A \rightarrow D$ ).

Die maximal-endotherme Reaktion ergibt ein  $\Delta_R H^0$  von 124,2 [kJ] bei  $T = 25$  [°C] ( $A \rightarrow C \rightarrow c$ ).

Tabelle 15: Thermodynamische Größen für den Abbau von Xylose nach Abbildung 21

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
A	38,55	40,55	51,60	64,71	irreversibel eduktbezogen	
B	30,84	28,87	-134,36	-314,69	-217	Bottom
C	67,97	64,72	-91,44	-264,87	-146	Bottom
D	-63,76	-65,44	-294,94	-547,98	irreversibel produktbezogen	
E	-11,72	-12,08	-196,35	-398,81	irreversibel produktbezogen	
a	-19,25	-20,18	-100,21	-188,70	irreversibel produktbezogen	
b	-52,84	-52,65	-86,03	-122,60	irreversibel produktbezogen	
c	17,69	14,91	-16,46	-52,88	-119	Bottom

Betrachtet man  $\Delta_R G^0$ , ist zu erkennen, dass die Bildung der Anhydro-Verbindung mit einem positiven  $\Delta_R G^0$  verbunden ist. Es ist eine Analogie zur Bildung von Levoglucosan aus Zellobiose zu erkennen. Auch in diesem Fall sind die nachgeschalteten Reaktionen alle exergon, was das Überwinden der endergonen Startreaktion A erklärt.

Die maximal-exergone Reaktion ergibt ein  $\Delta_R G^0$  von -243,3 [kJ] bei  $T = 25$  [°C] ( $A \rightarrow D$ ).

Die maximal-endergone Reaktion ergibt ein  $\Delta_R G^0$  von 51,6 [kJ] bei  $T = 25$  [°C] (A).

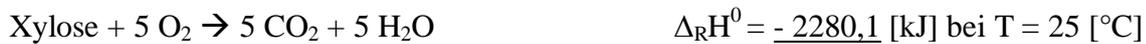
Neben dem Abbau von Xylose zu den flüchtigen Verbindungen wurde analog zu Zellulose auch die Bildung von Kohle betrachtet.



Die Wärmetönung bzw. das  $\Delta_{\text{R}}\text{G}^0$  des Abbaus von Xylose zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  ergeben:



Zum Vergleich wurden auch  $\Delta_{\text{R}}\text{H}^0_{(\text{Verbrennung})}$  und  $\Delta_{\text{R}}\text{G}^0_{(\text{Verbrennung})}$  von Xylose bestimmt.



Neben dem Abbau von Xylose, dem Grundbaustein des Polymers, wurde auch der Abbau der Seitenketten untersucht. Der Abbau von 2-O-Acetyl-xylose ist aus Abbildung 22 und Tabelle 16 ersichtlich.

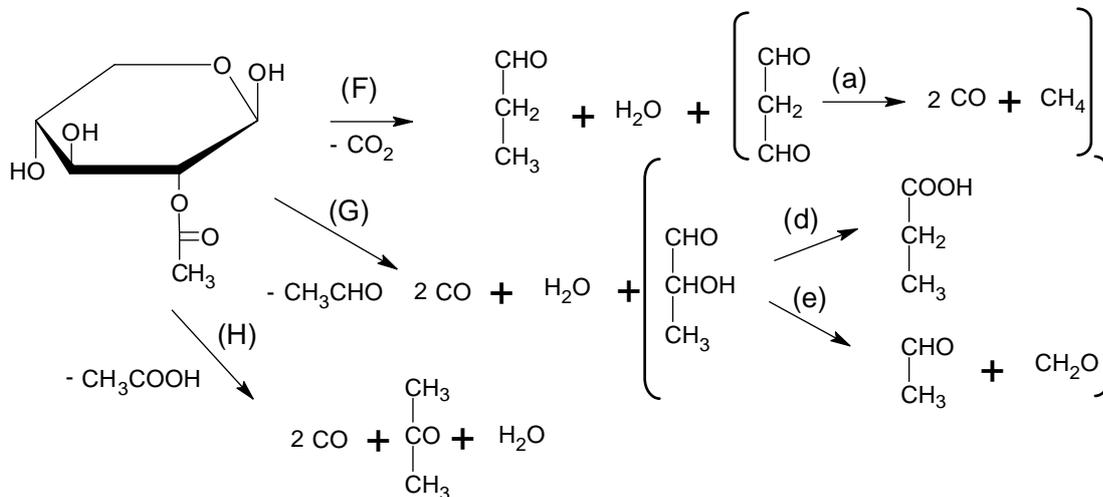


Abbildung 22: Abbau von 2-O-Acetyl-xylose [60]

Die maximal-exergone Reaktion ergibt ein  $\Delta_{\text{R}}\text{H}^0$  von -21,4 [kJ] bei  $T = 25 \text{ [}^\circ\text{C]}$  (F $\rightarrow$ a).

Die maximal-endotherme Reaktion ergibt ein  $\Delta_{\text{R}}\text{H}^0$  von 196,6 [kJ] bei  $T = 25 \text{ [}^\circ\text{C]}$  (G $\rightarrow$ e).

Bei der Betrachtung von  $\Delta_{\text{R}}\text{G}^0$  ist zu erkennen, dass alle Reaktionswege bei  $T = 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$  exergon verlaufen. Den negativsten Wert für  $\Delta_{\text{R}}\text{G}^0$  mit -275,4 [kJ] erhält man durch Reaktionspfad F gefolgt von Reaktion a.

Tabelle 16: Thermodynamische Größen für den Abbau von 2-O-Acetyl-xylose nach Abbildung 22

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
F	-2,10	-3,32	-175,19	-364,84	irreversibel produktbezogen	
G	123,05	121,48	-102,75	-350,08	-111	Bottom
H	-11,75	-14,92	-232,30	-473,15	irreversibel produktbezogen	
a	-19,25	-20,18	-100,21	-188,70	irreversibel produktbezogen	
d	-83,91	-94,85	-109,85	-134,02	irreversibel produktbezogen	
e	73,54	69,39	28,90	-18,35	218	Bottom

Der Abbau von 4-O-Methylglucuronsäure (Abbildung 23 und Tabelle 17) ist bis auf den Reaktionspfad L endotherm, mit einem maximalen Wert für  $\Delta_R H^0$  von 105,8 [kJ] bei  $T = 25$  [°C] (Reaktion I). Reaktionsweg L ergibt ein  $\Delta_R H^0$  von -145,4 [kJ] bei  $T = 25$  [°C]. Alle Wege sind exergon und liegen zwischen -153,4 [kJ] und -351,3 [kJ], jeweils bei  $T = 25$  [°C].

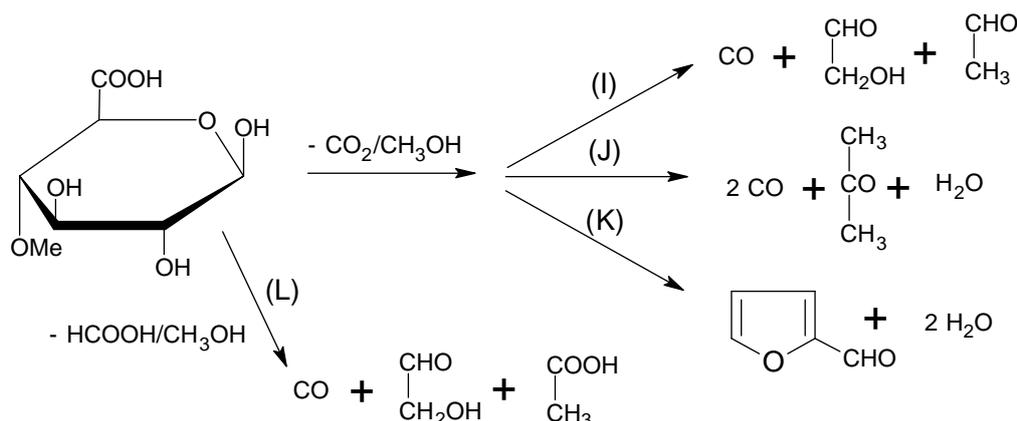


Abbildung 23: Abbau von 4-O-Methylglucuronsäure [60]

Tabelle 17: Thermodynamische Größen für den Abbau von 4-O-Methylglucuronsäure

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
I	105,81	99,07	-153,40	-434,74	-152	Bottom
J	11,53	6,16	-268,47	-573,46	-261	Bottom
K	63,57	59,52	-169,89	-424,29	-192	Bottom
L	-145,43	-145,67	-351,28	-576,71	irreversibel produktbezogen	

Die beim Abbau von Hemizellulosen gebildeten Produkte sind jenen der Zellulose sehr ähnlich. Der Abbau dürfte im Gesamten betrachtet ebenfalls endotherm bis thermoneutral sein.

#### 4.4. Abbau von Lignin

Im Gegensatz zu Zellulose ist der Abbau von Lignin noch nicht umfassend untersucht. Die Literatur beschäftigt sich mit dem Abbau von unterschiedlichsten Ligninmodellsubstanzen um auf einfache Weise den Reaktionsmechanismus abbilden zu können. [7, 11, 63, 64]

Lignin unterscheidet sich je nach Pflanzengattung, zum Beispiel besteht Guajacol-Lignin (G-Lignin) hauptsächlich aus Coniferylalkoholeinheiten und ist charakteristisch für Weichholz.

In dieser Arbeit wird vereinfachend die Substanz Coniferylalkohol betrachtet um den Abbau von Lignin zu beschreiben. Abbildung 24 zeigt mögliche Reaktionswege.

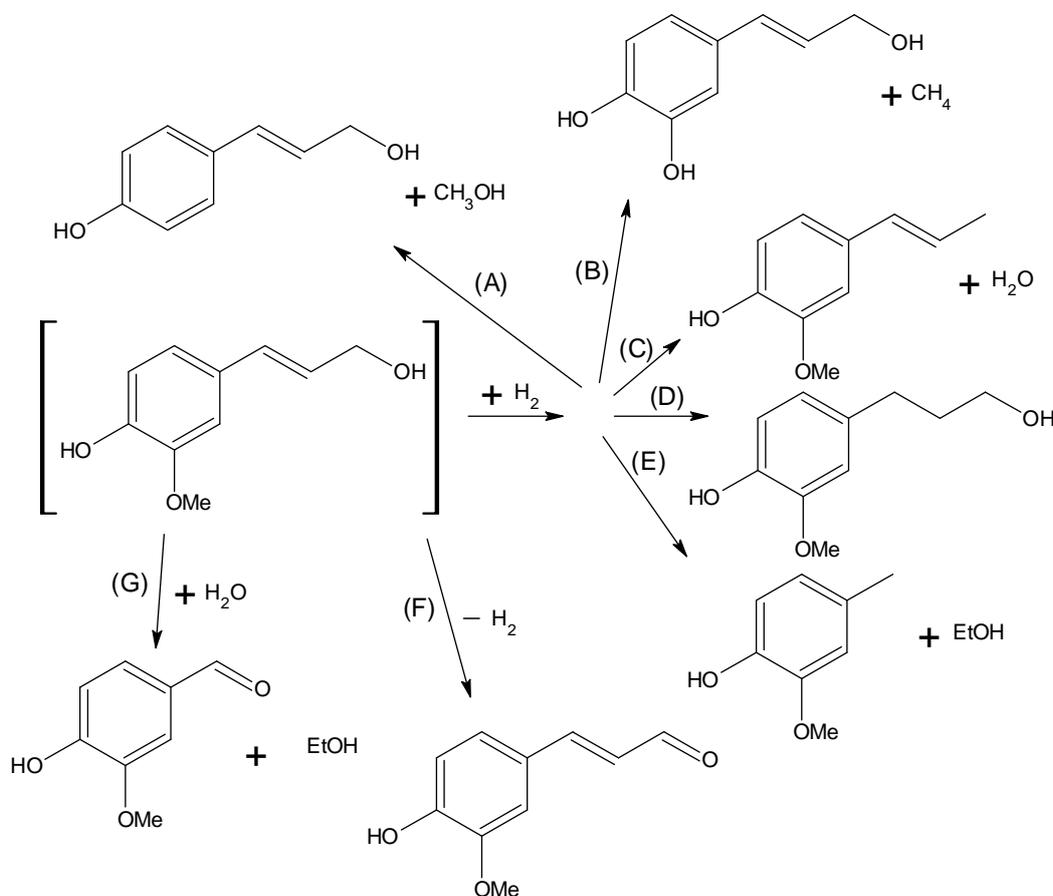


Abbildung 24: Abbau von Lignin am Beispiel von Coniferylalkohol [11, 63, 64]

Es ist zu erkennen, dass bei den Reaktionen A bis E Wasserstoff benötigt wird. Für diese Reaktionen muss eine Wasserstoffquelle vorhanden sein (z.B.: Kohlebildung). Bei der Bildung von Coniferylaldehyd (Reaktion F) wird Wasserstoff freigesetzt. Für die Bildung von Vanillin und Ethanol (Reaktion G) wird Wasser benötigt. Dies wird bei vielen pyrolytischen Reaktionen, besonders beim Abbau von Zellulose und Hemizellulosen, gebildet.

Die thermodynamischen Größen Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0$ ) und Freie Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R G^0$ ) bei den Temperaturen  $T = 25$  [°C] und  $T = 350$  [°C] sind in Tabelle 18 aufgelistet. Zusätzlich wurde die Ceiling- bzw. Bottom-Temperatur berechnet.

Tabelle 18: Thermodynamische Größen für den Abbau von Lignin (Coniferylalkohol)

Rkt.	$\Delta_R H^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R H^0$ [kJ] (350 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (25 [°C])	$\Delta_R G^0$ [kJ] (350 [°C])	Ceiling/Bottom Temperatur [°C]	
<b>A</b>	115,56	104,36	80,73	47,65	716,06	Bottom
<b>B</b>	64,65	56,30	37,88	12,21	446,89	Bottom
<b>C</b>	-81,39	-92,73	-91,76	-92,88	irreversibel produktbezogen	
<b>D</b>	-50,57	-58,80	-42,92	-31,26	1697,76	Ceiling
<b>E</b>	-158,51	-159,26	-128,14	-94,34	1282,98	Ceiling
<b>F</b>	66,65	71,50	37,30	3,02	403,91	Bottom
<b>G</b>	-2,26	-4,54	0,92	5,47	-61,28	Ceiling

Der Abbau von Coniferylalkohol kann anhand der angenommenen Reaktionspfade sowohl exo- als auch endotherm erfolgen.  $\Delta_R H^0$  erstreckt sich von -158,5 bis 115,6 [kJ] bei  $T = 25$  [°C].

Bei der Betrachtung von  $\Delta_R G^0$  ist zu erkennen, dass zwischen  $T = 717$  [°C] und  $T = 1290$  [°C], mit der Ausnahme von Reaktion G, alle Reaktionen spontan verlaufen.  $\Delta_R G^0$  liegt bei  $T = 25$  [°C] im Bereich von -128,1 bis 80,7 [kJ].

Stöchiometrisch ist im Gegensatz zu Xylose und Zellobose ein pyrolytischer Abbau von Coniferylalkohol nur zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  nicht möglich.

Neben dem Abbau von Coniferylalkohol zu den flüchtigen Verbindungen wurde auch die Bildung von Kohle betrachtet.



$$\Delta_R G^0 = \underline{-44,9} \text{ [kJ] bei } T = 25 \text{ [°C]}$$



$$\Delta_R G^0 = \underline{49,3} \text{ [kJ] bei } T = 25 \text{ [°C]}$$

Zum Vergleich wurden  $\Delta_R H^0_{(\text{Verbrennung})}$  und  $\Delta_R G^0_{(\text{Verbrennung})}$  von Coniferylalkohol bestimmt.



$$\Delta_R H^0 = \underline{-4100,0} \text{ [kJ] bei } T = 25 \text{ [°C]}$$

$$\Delta_R G^0 = \underline{-4371,4} \text{ [kJ] bei } T = 25 \text{ [°C]}$$

## 5. WÄRMETRANSPORT

Die Durchführung des Pyrolyseverfahrens sollte möglichst unter isothermen Bedingungen erfolgen. Für die Prüfung der Gültigkeit dieser Randbedingung ist der Wärmetransportvorgang zu prüfen. Dazu muss der Wärmetransport im Biomassepartikel Holz betrachtet werden. Die dazu erforderlichen Grundlagen wurden in Kapitel 3.3 beschrieben. Die benötigten Parameter sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Daten zur Berechnung der instationären Wärmeleitung – Naturholz Fichte, Kiefer [68]

$\lambda$ [W/(mK)]	0,13
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	500
$c_p$ [J/(kgK)]	1600
$\alpha$ [W/(m <sup>2</sup> K)]	200-600*

\* Wärmeübergang in flüssiger Phase (Bulk an Grenzfläche) [75]

Die betrachtete Starttemperatur ( $T_0$ ) des Partikels ist  $T_0 = 25$  [°C] und die Umgebungstemperatur ( $T_u$ ) wird mit  $T_u = 350$  [°C] angenommen.

### 5.1. Anwendung vereinfachtes Modell

Betrachtet man das vereinfachte Modell nach Kapitel 3.3.1 ergeben sich folgende in Tabelle 20 zusammengefasste Werte.

Tabelle 20: Daten instationärer Wärmeleitung – vereinfachtes Modell

	$\alpha = 200$ [W/(m <sup>2</sup> K)]	$\alpha = 600$ [W/(m <sup>2</sup> K)]
<b>L</b> [m]*	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$
<b>Bi</b> [-]	0,51	1,54
<b>a</b> [m <sup>2</sup> /s]	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$

\* entspricht einem Radius von 1 [mm]

Die Fourier-Zahl steigt proportional mit der Zeit und ist gemeinsam mit der mittleren Körpertemperatur des Partikels in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt.

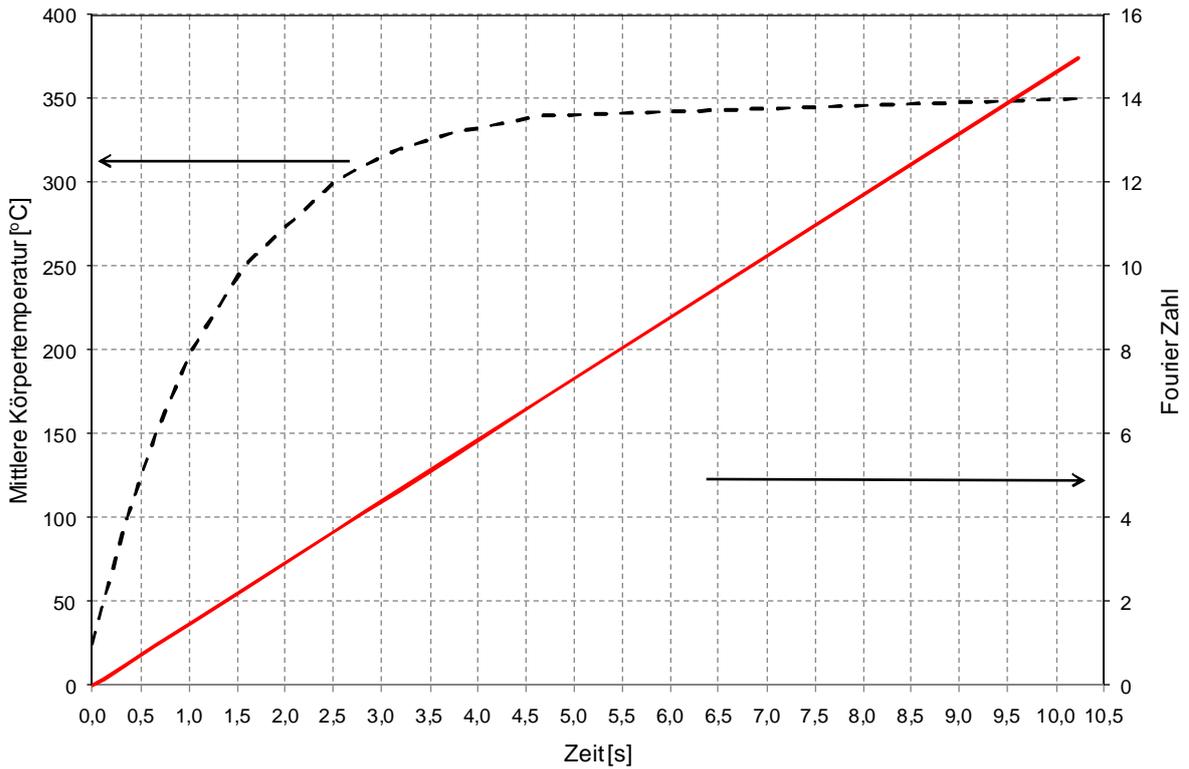


Abbildung 25: Mittlere Körpertemperatur des Partikels und Fourier-Zahl in Abhängigkeit von der Versuchszeit /  $\alpha = 200 \text{ [W/(m}^2\text{K)]}$

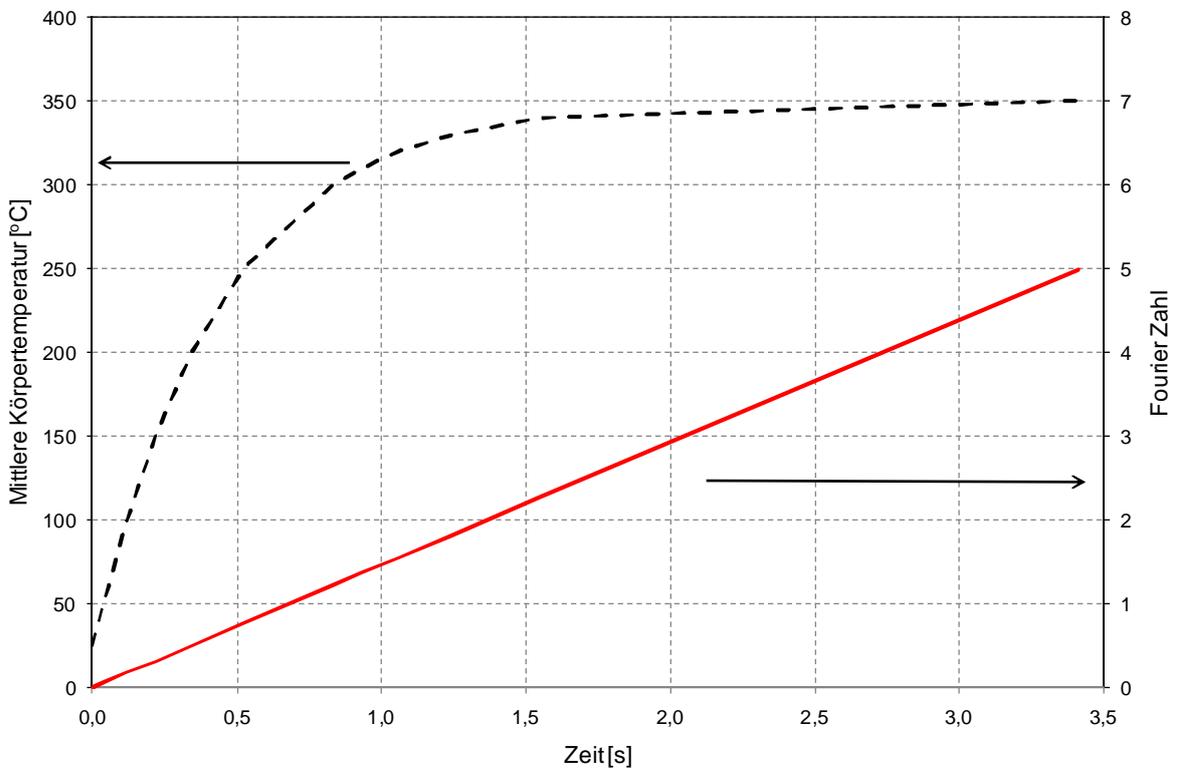


Abbildung 26: Mittlere Körpertemperatur des Partikels und Fourier-Zahl in Abhängigkeit von der Versuchszeit /  $\alpha = 600 \text{ [W/(m}^2\text{K)]}$

Bei hohen Wärmeübergangskoeffizienten ( $\alpha$ ) ist die Biot-Zahl  $> 1$  und das Modell dürfte nicht mehr angewendet werden. Darüber hinaus ist für das Modell eine Wärmeleitfähigkeit  $\lambda \gg 1$  [W(mK)] Voraussetzung. Dies ist bei der Verwendung von Holz ( $\lambda = 0,13$  [W(mK)]) nicht der Fall. Daher sollen die ermittelten Werte nur zu einer Abschätzung dienen.

## 5.2. Graphische Auswertung

Bei der Anwendung der graphischen Auswertung nach den Verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden [48] (Kapitel 3.3.2) werden folgende in Tabelle 21 zusammengefasste Werte benötigt.

Tabelle 21: Daten instationärer Wärmeleitung – graphische Auswertung

	$\alpha = 200$ [W/(m <sup>2</sup> K)]	$\alpha = 600$ [W/(m <sup>2</sup> K)]
<b>r</b> [m]	0,001	0,001
<b>Bi</b> [-]	1,54	4,62
<b>a</b> [m <sup>2</sup> /s]	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$1,63 \cdot 10^{-7}$

Anhand Abbildung 12 bis Abbildung 14 (Kapitel 3.3.2) kann bei einer beliebigen Biot-Zahl und bei jedem Übertragungsgrad ( $\varphi_{L,t}$ ) die Fourier-Zahl ermittelt werden.

Durch die Fourier-Zahl (Gleichung 27 - Kapitel 3.3.2) ist die zugehörige benötigte Verweilzeit (t) zugänglich.

In Tabelle 22 bis Tabelle 24 sind die benötigten Verweilzeiten (t) für die Erreichung einer bestimmten Oberflächen- und Kerntemperatur, sowie der mittleren Körpertemperatur bei verschiedenen Biot-Zahlen (Bi) gegeben.

Auffällig ist, dass für die Erreichung der Umgebungstemperatur ( $T_u = 350$  [°C];  $\varphi_{L,t} = 1$ ) im Kern (Tabelle 24) eine kleinere Verweilzeit hervorgeht, als an der Körperoberfläche (Tabelle 23). Nur bei einer Biot-Zahl von  $Bi = 10$  ist dies nicht zu beobachten.

Tabelle 22: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\varphi_{L,t}$ ) der mittleren Körpertemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi).

$\varphi_{L,t}$	<b>Bi = 1</b>	<b>Bi = 2</b>	<b>Bi = 4</b>	<b>Bi = 10</b>
<b>0,25</b>	0,6	0,4	0,2	0,1
<b>0,50</b>	1,7	0,9	0,6	0,3
<b>0,75</b>	3,4	2,0	1,2	0,9
<b>1,00</b>	12,3	9,2	6,2	4,6

Tabelle 23: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\varphi_{L,t}$ ) der Oberflächentemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi).

$\varphi_{L,t}$	Bi = 1	Bi = 2	Bi = 4	Bi = 10
0,25	0,3	0,1	0,0	0,0
0,50	1,2	0,4	0,2	0,0
0,75	3,0	1,4	0,6	0,2
1,00	18,5	12,3	7,4	2,8

Tabelle 24: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\varphi_{L,t}$ ) der Kerntemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi).

$\varphi_{L,t}$	Bi = 1	Bi = 2	Bi = 4	Bi = 10
0,25	1,2	1,0	0,9	0,7
0,50	2,5	1,7	1,2	1,0
0,75	4,3	2,8	2,0	1,5
1,00	13,5	8,6	6,2	4,9

Abbildung 27 zeigt die ermittelten Oberflächen-, Kern- und mittleren Körpertemperaturen bei Biot-Zahlen von Bi = 1 und Bi = 10.

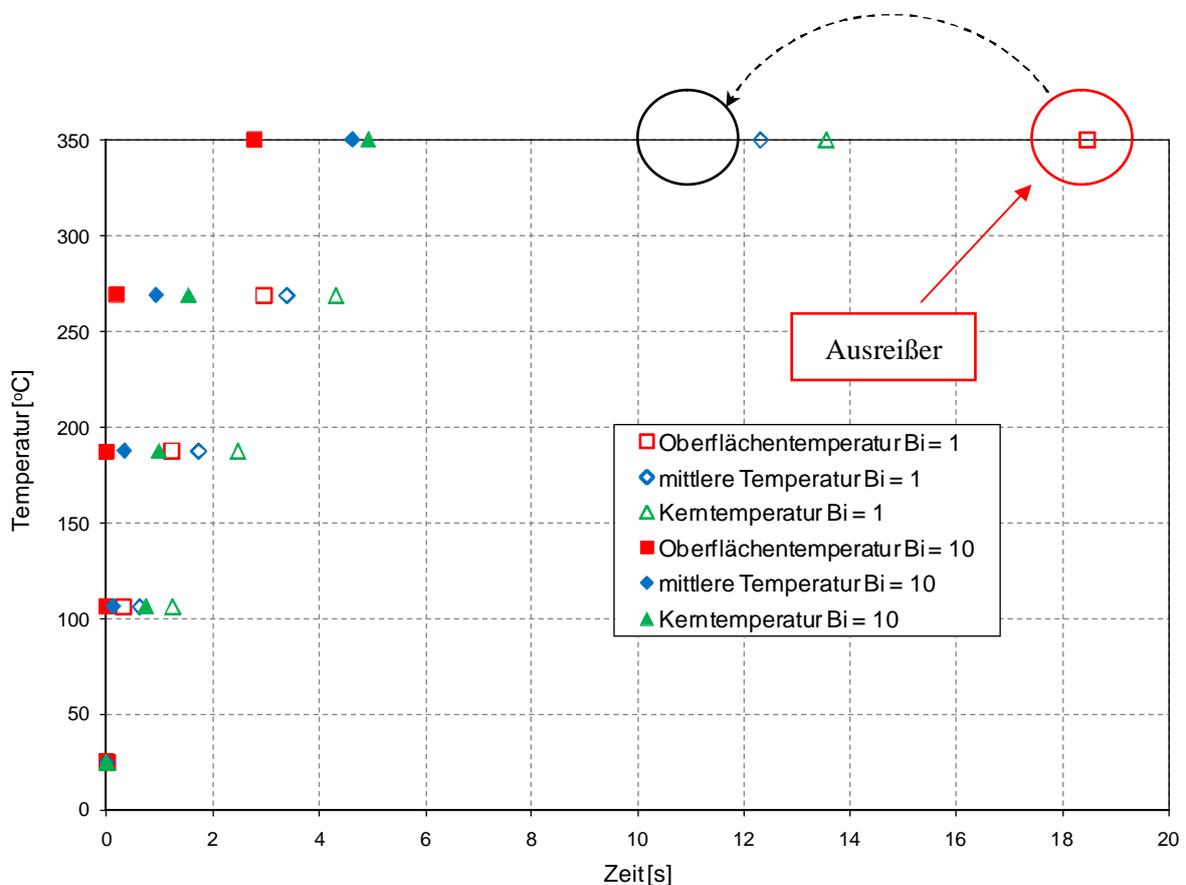


Abbildung 27: Oberflächen-, Kern- und mittlere Körpertemperatur eines sphärischen Partikels gegen die Zeit, Bi = 1 und Bi = 10

Es ist zu erkennen, dass wie erwartet der Temperaturengleich bei höheren Biot-Zahlen schneller vonstattengeht. Dasselbe Ergebnis spiegelt auch Abbildung 28 wider. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Wert bei einer Biot-Zahl von  $Bi = 1$  und einer Oberflächentemperatur von  $T = 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$  zu hohe Verweilzeiten ergibt. Der Wert müsste dem Trend folgend in etwa bei 11 [s] liegen.

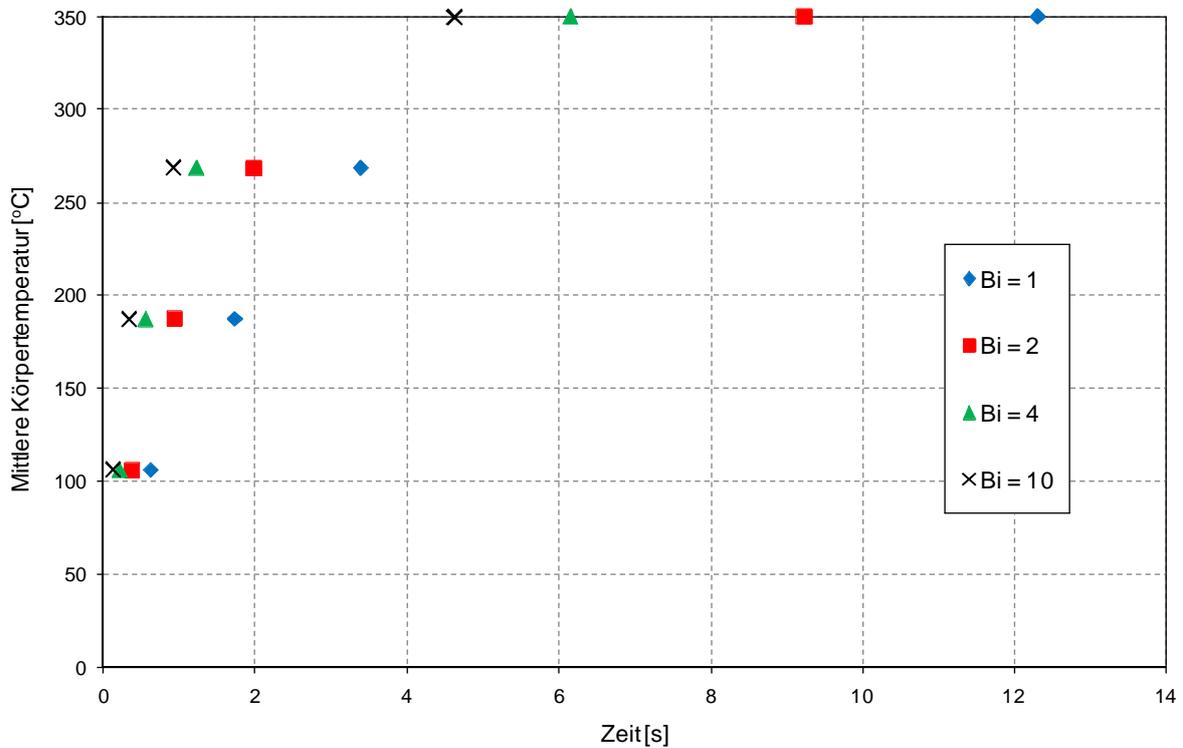


Abbildung 28: Mittlere Körpertemperatur eines sphärischen Partikels bei verschiedenen Biot-Zahlen

### 5.3. Vergleich der Auswertemethoden

Je nach Auswerteverfahren und Wärmeübergangskoeffizient ( $\alpha$ ) wurden unterschiedliche Temperaturverläufe im Partikel berechnet.

Aus Tabelle 25 und Abbildung 29 ist ersichtlich, dass das vereinfachte Modell und die graphische Auswertung bei kleinen Biot-Zahlen gut übereinstimmen. Dies liegt vermutlich daran, dass bei niedrigen Biot-Zahlen die Gültigkeit des vereinfachten Modells (Kapitel 3.3.1), trotz der zu niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Holzpartikels ( $\lambda \gg 1$  erforderlich), noch gegeben ist.

Bei höheren Biot-Zahlen kommt es zu einer Abweichung der Ergebnisse der verwendeten Auswerteverfahren. Aufgrund der Nichteinhaltung der Grenzen für das vereinfachte Modell ( $\lambda \gg 1$  und  $Bi < 1$ ) ist davon auszugehen, dass die graphische Auswertung den Temperaturverlauf präziser widerspiegelt (Abbildung 29).

Tabelle 25: Zeit [s] zur Erreichung einer mittleren Körpertemperatur von  $T = 350$  [°C]

	$\alpha = 200$ [W/(m <sup>2</sup> K)]		$\alpha = 600$ [W/(m <sup>2</sup> K)]	
	vereinfachtes Modell	graphische Auswertung	vereinfachtes Modell	graphische Auswertung
Zeit [s]	~ 10	~ 11	~ 4	~ 6

Bei der Verwendung des vereinfachten Modells bei Biot-Zahlen von  $Bi > 1$  werden zu hohe mittlere Körpertemperaturen ermittelt.

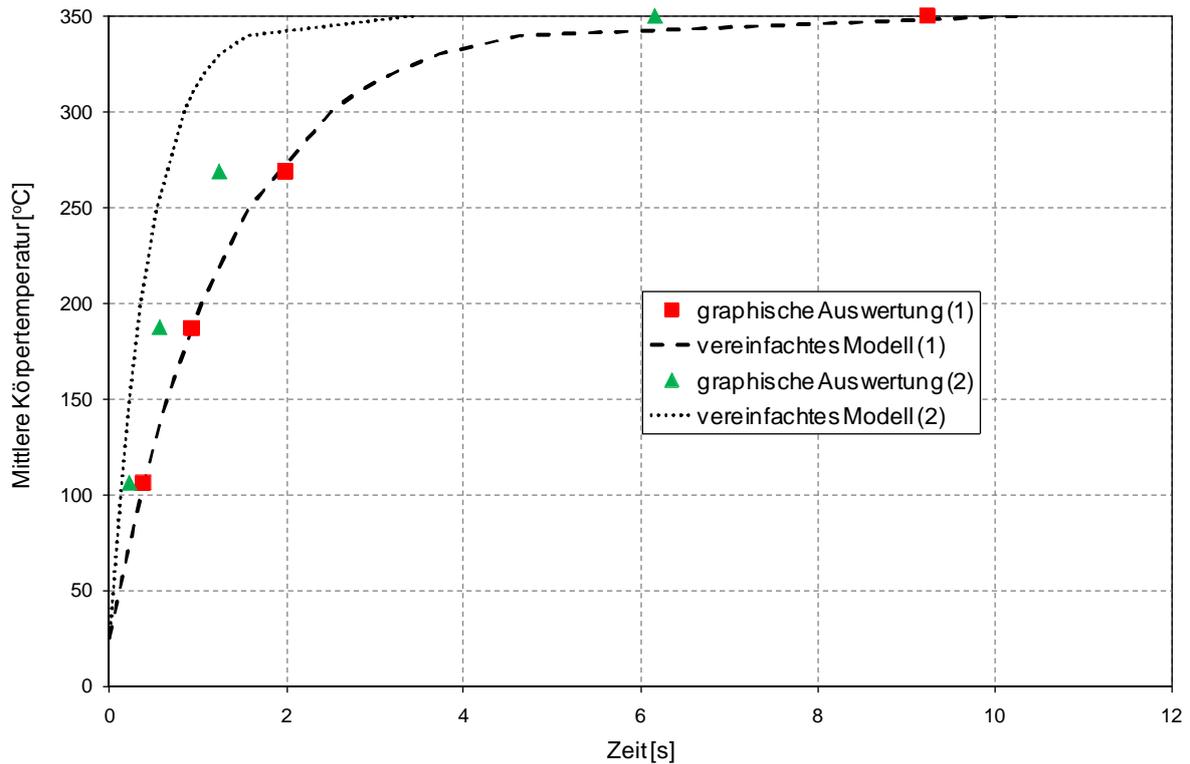


Abbildung 29: Vergleich der Auswerteverfahren zur Bestimmung der mittleren Körpertemperatur eines sphärischen Partikels mit  $\alpha = 200$  [W/(m<sup>2</sup>K)] (1) und  $\alpha = 600$  [W/(m<sup>2</sup>K)] (2)

Da eine Flash-Pyrolyse Verweilzeiten von  $\tau < 1$  [s] voraussetzt (Tabelle 2, Seite 18), ergibt sich für die experimentelle Durchführung die Schlussfolgerung, dass mit dem gewählten Wärmeträgermedium im untersuchten Temperaturbereich eine Flash-Pyrolyse nicht möglich ist. Bei einer Verweilzeit von  $\tau > 5$  [s] kann von einer quasi-isothermen Umsetzung ausgegangen werden.

## 6. EXPERIMENTELLE UMSETZUNG

Das folgende Kapitel befasst sich mit der experimentellen Umsetzung der Aufgabenstellung, welche die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, der Thermodynamik und der reaktionstechnischen Grundlagen der Flüssigphasen-Pyrolyse beinhaltet.

### 6.1. Experimenteller Aufbau

Zur Bewältigung der Aufgabenstellung musste ein geeigneter Laborreaktor konstruiert werden. Dieser soll sich durch eine möglichst robuste und einfache Bauweise auszeichnen. Nachfolgende Adaptionen sollen einfach zu bewerkstelligen sein.

Folgende Parameter müssen unbedingt erfüllt sein.

- Der Reaktor muss dicht und inertisierbar sein.
- Der Reaktorraum muss einfach zugänglich sein, um Ablagerungen leicht entfernen zu können.
- Eine gute Durchmischung muss gewährleistet sein.
- Die Reaktortemperatur und die Dampfraumtemperatur muss online gemessen werden.
- Die Zugabe der Biomasse muss direkt in das heiße Wärmeträgeröl erfolgen können.

Unter Berücksichtigung aller geforderten Angaben wurde folgender Laborreaktor (Abbildung 30) konstruiert:

- (A) Ofen mit Reaktor
- (B) Kondensator mit Wasserkühlung
- (C) Biomassezugabeschleuse mit Stickstoffinertisierung für den Reaktorraum und für die Schleuse
- (D) Spinne zur Fraktionierung der kondensierbaren Phasen
- (E) Temperaturmessstellen (Reaktortemperatur – unter dem Flüssigkeitsstand, Kondensatoreingang, Kondensatorausgang)
- (F) Rührerwelle mit geschmierter Stopfbuchsendichtung und Rührerkupplung
- (G) Begleitheizung mit Regeleinheit

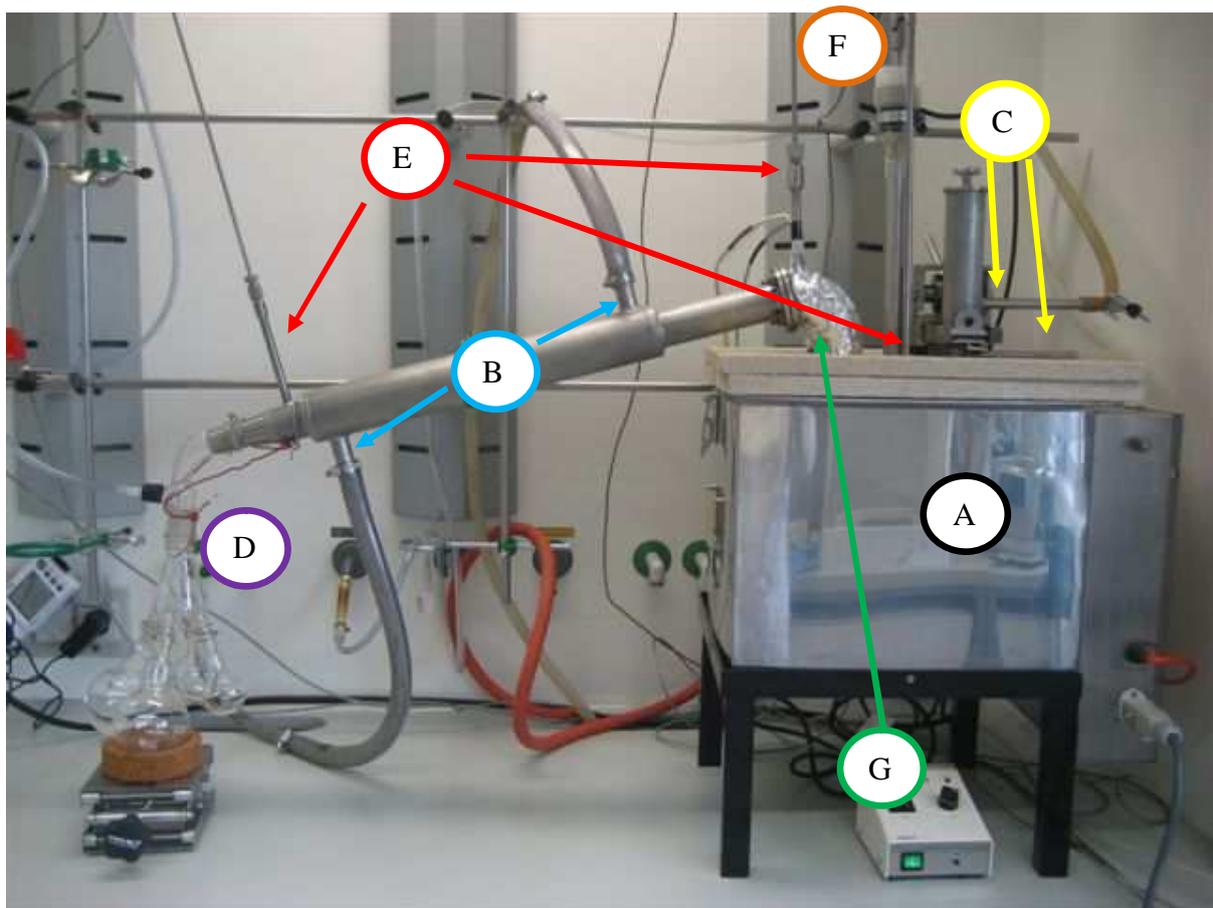


Abbildung 30: Laborreaktor zur Flüssigphasen-Pyrolyse

Die Laboranlage wird mit einem Laborofen der Firma Pyrotec beheizt (Abbildung 31). Der Ofen verfügt über einen Nutzinhalt von 12 [l]. Er hat Innenmaße von 230/230/230 [mm] und kann eine Temperatur von maximal 1300 [°C] erreichen. Die Regelung des Ofens erfolgt mit einer Bentrup TC507 Regeleinheit. Es können über die Parameter Temperaturrampe [°C/Zeit], Haltetemperatur [°C] und Haltezeit [min] frei programmierbare Temperaturprogramme eingestellt werden.



Abbildung 31: Laborofen Profitherm PY 12 H und Bentrup TC 507 Regeleinheit der Firma Pyrotec

Der Reaktor wurde auf ein Gesamtvolumen von 4 [l] ausgelegt (Abbildung 32) und freihängend im Ofenraum platziert. Er hat einen gleichmäßigen Abstand von ca. 2,8 [cm] zu den umliegenden Heizwendeln. Dazu wurde der Deckel des Brennerofens entfernt und durch eine Stahlplatte mit einem Auslass für den Reaktor ersetzt.

Zur Umwälzung wird ein Ankerrührer eingesetzt. Dieser ist im unteren Teil leicht abgeflacht und reicht bis zum Reaktorboden. Die Welle ist durch eine Aussparung am Reaktorboden gelagert. In Abbildung 32 ist die Thermometerhülse, die bis knapp über die Rührerblätter reicht, nicht abgebildet.

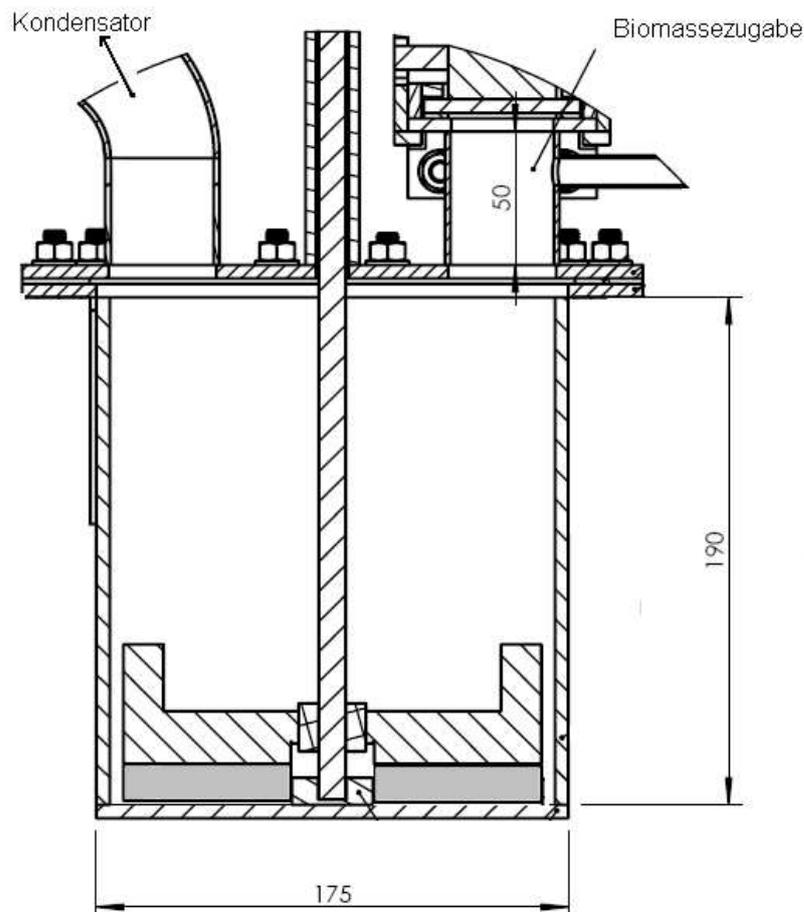


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Reaktors mit Rührer

Der Reaktor ist ein Fed-Batch-Reaktor. Mit Hilfe einer eigens entwickelten Schieberkonstruktion (Abbildung 33) kann Biomasse in das bereits erwärmte Trägermedium eingebracht werden.

Dazu wird zuerst die Biomasse in den Vorratsbehälter (1) eingebracht und mit Stickstoff inertisiert (Die Stickstoffzuleitung ist in Abbildung 30 - Punkt C - ersichtlich). Danach wird der Hebel (3) geöffnet und der Schieber nach links bewegt, so dass die Biomasse mit Hilfe eines Stößels (2) in den Reaktorraum befördert werden kann. Nach erfolgter Zugabe wird der Schieber wieder in Ausgangsposition (Position in Abbildung 33 dargestellt) gebracht und der

Hebel (3) nach unten gedrückt, so dass durch die nicht zentrische Bohrung (4) eine Platte auf die Zugabeöffnung gedrückt wird und der Reaktor dicht verschlossen ist.

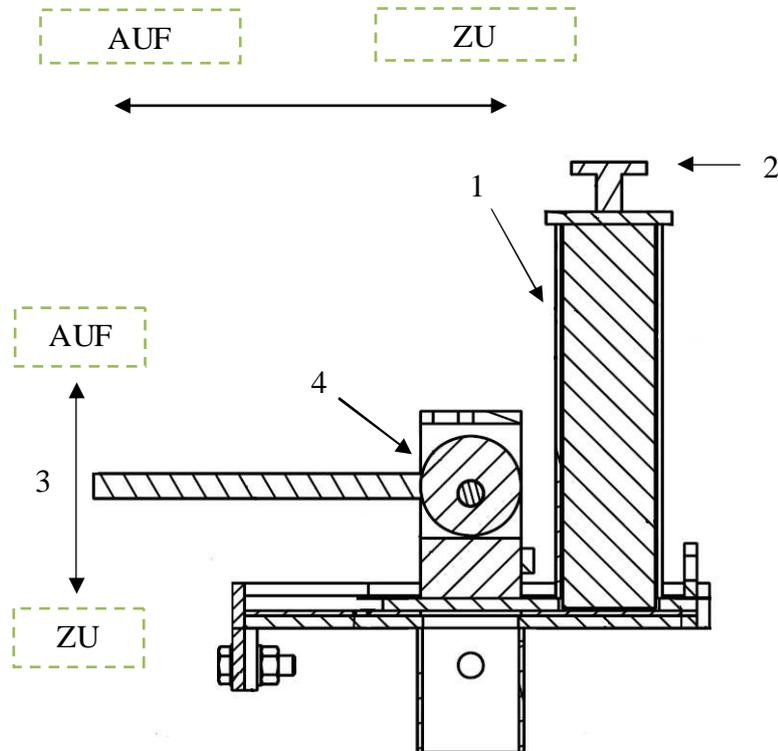


Abbildung 33: Konstruktion der Biomassezugabeschleuse (Schleuse geschlossen)

Am Übergang zwischen Reaktor und Kondensator ist eine Begleitheizung angebracht (Abbildung 34). Die Heizschnur (Typ HSS) ist 1 [m] lang, hat eine Leistung von 100 [W] und wird über einen NiCr/Ni Temperaturfühler mit einem Temperaturregler (HT30) geregelt. Die Komponenten wurden von der Firma Horst GmbH erworben.



Abbildung 34: Biomassezugabeschleuse und Begleitheizung

Zur Temperaturmessung werden Thermoelemente des Typ K (NiCr/Ni – Temperaturbereich bis 1200 [°C]) verwendet. Diese sind in den Temperaturhülsen angebracht und mit einem Temperaturschreiber (Ecograph T RSG30 von Endress und Hauser) verbunden.

Bei der Versuchsanlage kann nur die Temperatur des Ofeninnenraumes geregelt werden, diese ist jedoch nicht die Temperatur der Flüssigphase im Reaktor. Durch Kalibrierung ist man in der Lage durch Temperaturregelung des Ofens die gewünschte Reaktortemperatur zu erreichen. Maßgeblich für den Versuch ist die Temperatur im Reaktor, die gemeinsam mit der Gasraumtemperatur (Kondensatoreingang) und der Kondensatorausgangstemperatur online aufgezeichnet wird.

Zur quantitativen Messung der entstehenden Gasphase wird ein Massendurchflussmesser (Typ SMART der Marke red-y mit einem maximalen Durchfluss von fünf Normlitern pro Minute – kalibriert auf Stickstoff) in den Abgasstrom integriert. Die qualitative Messung der Gasphase erfolgt über punktuell genommene Gasproben (Abbildung 35).

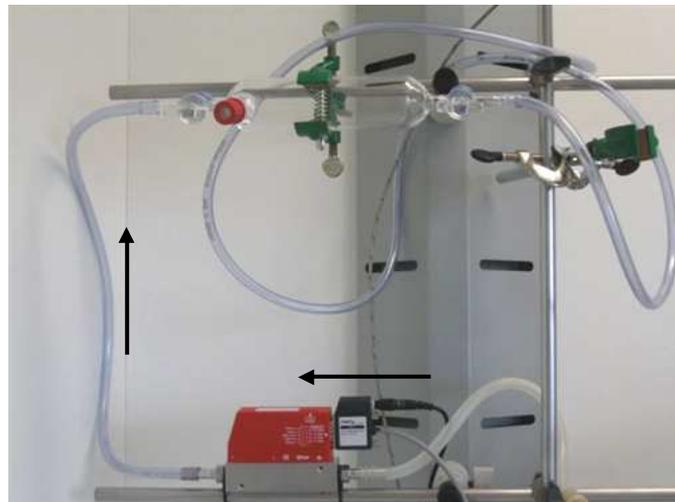


Abbildung 35: Massendurchflussmesser zur quantitativen Gasmessung und Probenahmestelle (Gasmaus) inkl. Gasdurchflussrichtung

Alle Flachdichtungen des Laborreaktors bestehen aus dem Material Klingersil<sup>®</sup> C-4509 der Firma Klinger Gebetsroither GmbH & Co KG. Das Material zeichnet sich durch hohe thermische und mechanische Beanspruchbarkeit aus.

Die Dichtung der Stopfbuchse besteht aus einer handelsüblichen Dichtschnur. Die Stopfbuchse wird mit einem mit Thermoöl gefüllten Trichter umgeben. Dies dient als Schmierung der Buchse und gleichzeitig als Indikator bei ungewolltem Gasaustritt.

## 6.2. Versuchsdurchführung und Produktpalette

Im folgenden Kapitel wird die allgemeine Versuchsdurchführung beschrieben. Wenn nicht anders erwähnt, gilt diese für alle Versuche. Eine genaue Beschreibung der angewandten Analytik ist in Kapitel 8.2 zu finden.

### Versuchsvorbereitung

Vor dem Versuch wird die Biomasse über Nacht im Trockenschrank bei 110 [°C] getrocknet. Die trockene Biomasse wird im Exsikkator bei 600 [mbar] auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Reaktor wird mit 1500 [g] Wärmeträgeröl befüllt. Es sind alle Dichtungen auf ihre Funktionstüchtigkeit zu überprüfen und im Bedarfsfall zu tauschen.

Die Rührerdrehzahl ist mit 80 [U/min] festgesetzt und die Kühlung des Kondensators erfolgt mit Leitungswasser. Temperatur und Gasstrom werden aufgezeichnet. Vor jedem Versuch wird der Reaktor mit Stickstoff inertisiert und auf seine Dichtheit überprüft.

### Versuch

Der Versuch startet mit dem Einschalten des Ofens und der Begleitheizung. Nach einer Aufheizzeit von zirka 2,5 [h] hat der Reaktor die gewünschte Versuchstemperatur erreicht und hält diese stabil. Anschließend kann mit der Biomassezugabe begonnen werden. Über einen Zeitraum von 2,5 [h] werden intervallweise 300 [g] Biomasse über die Biomasseschleuse zugegeben.

Parameter je nach Versuch:

Reaktortemperatur ( $T_R$ ):	zwischen 300 und 390 [°C]
Begleitheizungstemperatur ( $T_{BH}$ ):	ausgeschaltet, 200 und 350 [°C]
Biomassezugabe pro Intervall:	2,5 bis 10 [g]

Nach der letzten Biomassezugabe wird noch ein Intervall abgewartet, danach werden die Begleitheizung und der Ofen ausgeschaltet.

Die bei einem Versuch anfallenden Produktströme sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt.

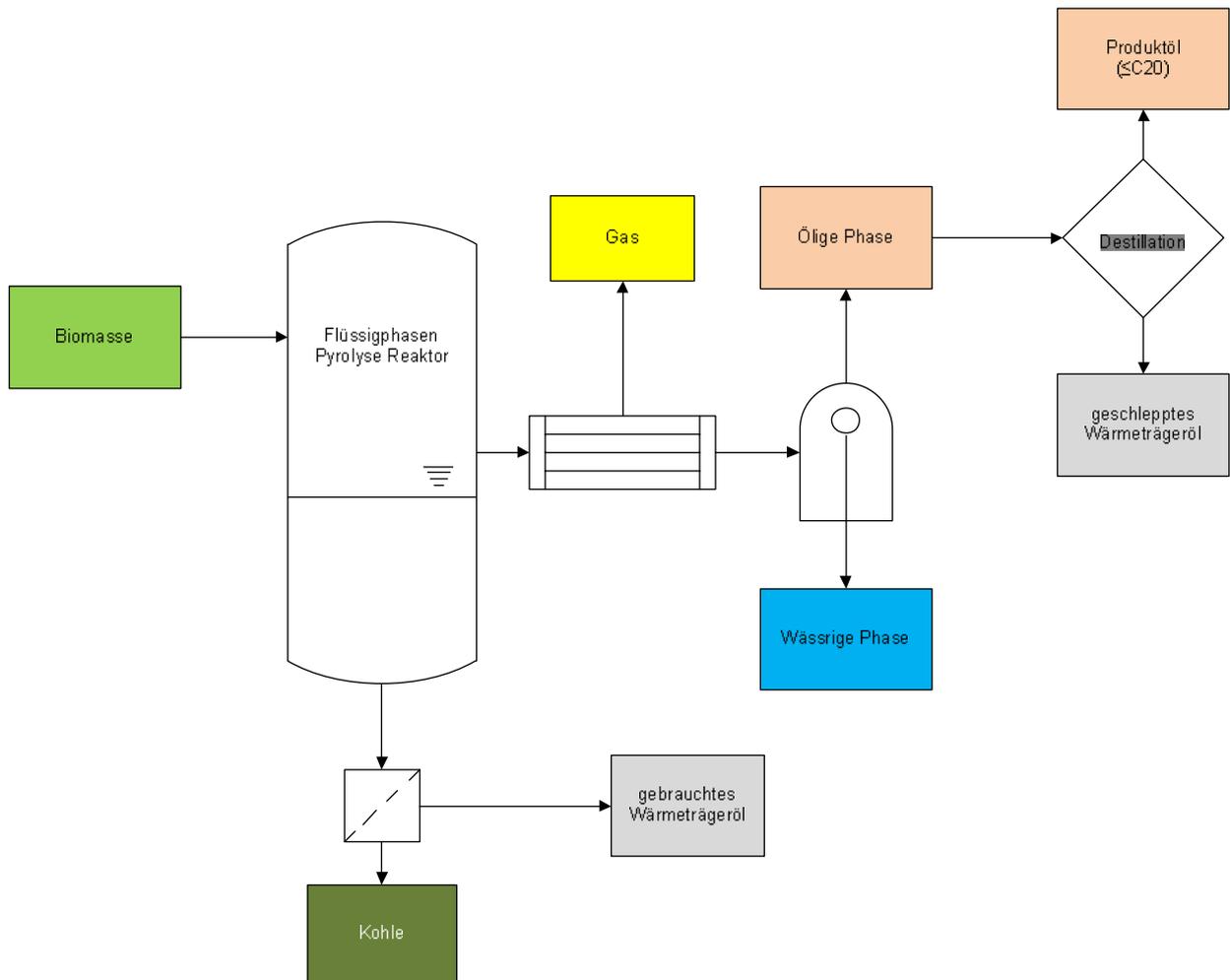


Abbildung 36: Allgemeine Versuchsdurchführung



Abbildung 37: Produkte (von links nach rechts: wässrige Phase, ölige Phase, gebrauchtes Wärmeträgeröl, Kohle, Produktöl und geschlepptes Wärmeträgeröl)

Nach der Flüssigphasen-Pyrolyse verbleibt im Reaktor ein Gemisch aus gebrauchtem Wärmeträgeröl und Kohle, das durch Vakuumfiltration getrennt wird. Durch Soxhlet-Extraktion des Filterkuchens wird der Gehalt an Kohle bestimmt.



Abbildung 38: Filtration des Wärmeträgeröl-Kohle-Gemisches

Bei dem Versuch entstehen zwei kondensierbare, nicht miteinander mischbare Phasen. Eine wässrige Phase, welche neben dem Reaktionswasser, die wasserlöslichen Produkte der Flüssigphasen-Pyrolyse enthält, sowie eine ölige Phase. Die zwei Phasen werden mit einem Schütteltrichter statisch dekantiert. Die ölige Phase wird durch Destillation in Produktöl und geschlepptes Wärmeträgeröl aufgetrennt. Produktöl ( $\leq C_{20}$ ) enthält per Definition nur Verbindungen mit einem maximalen Siedepunkt von Eicosan, höher siedende Verbindungen werden dem geschleppten Wärmeträgeröl zugerechnet.

Die Destillation kann experimentell mit einer Destillationsapparatur (Abbildung 39) bei 25 [mbar] durchgeführt werden. Alternativ dazu wurde im Zuge der Dissertation eine Methode entwickelt, um die Destillation durch gaschromatographische Analysenmethoden zu simulieren. Die Methode der simulierten Destillation (SimDis) ermöglicht es, exakte Siedeverläufe ohne experimentellen Aufwand zu erhalten.



Abbildung 39: Destillationsapparatur

### 6.3. Charakterisierung der Edukte

Für die Durchführung einer Flüssigphasen-Pyrolyse sind zwei Startsubstanzen von Bedeutung. Erstens die zu pyrolysierende Biomasse und zweitens das eingesetzte Wärmeträgeröl, das für besseren Wärmetransport sorgt. Dabei stellt das Wärmeträgeröl kein typisches Edukt dar, da es in der Reaktion im Idealfall nicht verbraucht wird und wieder eingesetzt werden kann.

#### 6.3.1. Wärmeträgeröle

Bei zwei der verwendeten Wärmeträgeröle handelt es sich um kommerziell erhältliche Thermoöle der Firma Phi Premium Oil Handels GmbH, Iso-Hexatriacontan (C36) und Triacontan (C23).

Ein weiteres untersuchtes Wärmeträgeröl ist Vakuum Gas Öl (VGO), ein Zwischenprodukt der Mineralölindustrie.

Die Siedeverläufe der unterschiedlichen Wärmeträgeröle sind in Abbildung 40 dargestellt. VGO hat im Vergleich zu den synthetischen Wärmeträgerölen einen breiteren Siedeverlauf.

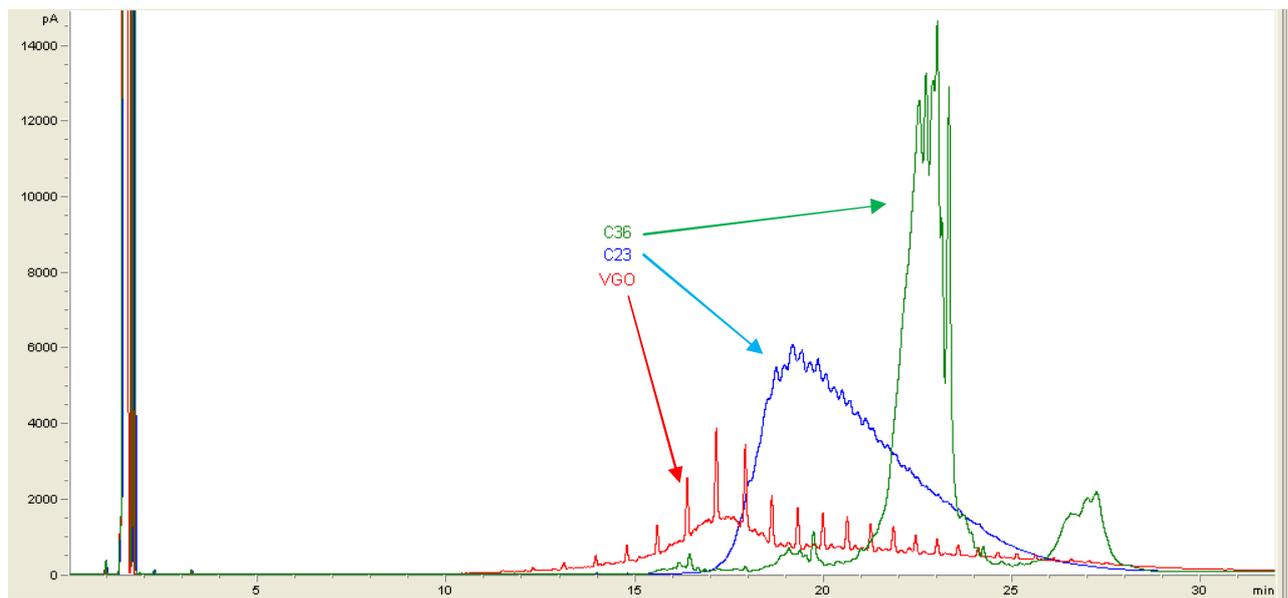


Abbildung 40: SimDis-Chromatogramm der verwendeten Wärmeträgeröle (GC-SimDis)

Die Wärmeträgeröle zeichnen sich durch einen Siedepunkt über der Versuchstemperatur und einer hohen thermischen Stabilität aus (Tabelle 26).

Tabelle 26: Eigenschaften der Wärmeträgeröle

Eigenschaft	C36	C23	VGO
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	821 bei 20 [°C]	836 bei 20 [°C]	883 bei 15 [°C] [76]
$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	58,33 bei 20 [°C]	62,00 bei 20 [°C]	9,67 bei 80 [°C] [76]
Flammpunkt [°C]	> 100	> 100	> 100
Siedebeginn [°C]	> 400	> 400	> 375
Iodzahl [g/100g Probe]	< 1	< 1	< 5
$\lambda$ [W/mK]	0,1* bei 320 [°C]		–
$c_p$ [kJ/kgK]	3,01* bei 320 [°C]		–

\*Wärmeträgeröl HT300, VDI-Wärmeatlas [68]

### 6.3.2. Biomassen

Als Rohstoff werden Zellstoff, Holzspäne, Strohgranulat und Kleie eingesetzt (Abbildung 41).

Die zu pyrolysierenden Holzspäne bestehen hauptsächlich aus Tannen- und Fichtenholz.

Der Zellstoff wurde von der Firma Sappi Gratkorn GmbH bezogen. Die Hölzer für diesen Zellstoff waren 80 [Gew.-%] Fichte, 15 [Gew.-%] Buche und 5 [Gew.-%] Birke.



Abbildung 41: Die Rohstoffe Holzspäne (A), Strohgranulat (B), Zellstoff (C) und Kleie (D)

Die elementaren Zusammensetzungen der Biomassen sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Elementaranalyse der Rohstoffe (atro)

<b>Biomasse</b>	<b>C</b> [Gew.-%]	<b>H</b> [Gew.-%]	<b>N</b> [Gew.-%]	<b>O*</b> [Gew.-%]	<b>Asche</b> [Gew.-%]
Holzspäne	49,4	6,5	0,1	43,8	0,2
Strohgranulat	46,2	6,0	0,6	41,5	5,7
Zellstoff	43,3	6,8	0,0	49,7	0,2
Kleie	46,0	6,4	3,0	39,4	5,2

\* Rest auf 100 [Gew.-%]

## 6.4. Versuchsreihen

Zur Erfüllung der Aufgabenstellung wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. Es wurden die Einflüsse von Wärmeträgeröl, Biomasse und Temperatur untersucht. Die Kinetik und die Thermodynamik der Flüssigphasen-Pyrolyse wurden bestimmt und die Langzeitstabilität des Systems verfolgt.

### 6.4.1. Einfluss unterschiedlicher Wärmeträgeröle

Dazu wurden Versuche mit identen Parametern und unterschiedlichen Wärmeträgerölen nach der allgemeinen Versuchsdurchführungsvorschrift (Kapitel 6.2) durchgeführt.

Parameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 350 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): aus
- Biomasse: zwischen 270 und 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]

In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 42 bis Abbildung 44) sind die Produktströme bezogen auf die eingesetzte Biomasse dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen Wärmeträgerölen die Ausbeute an Produkten größer ist als die eingesetzte Biomasse zulässt. Dies ist nur mit einem Abbau des Wärmeträgeröles zu erklären. Im Idealfall geht die Theorie der Flüssigphasen-Pyrolyse davon aus, dass das Einsatzmaterial in einem inerten Trägermedium umgesetzt wird. Anhand der Massenbilanz muss jedoch davon ausgegangen werden, dass das Wärmeträgeröl in die Reaktion eingreift, oder durch die Reaktion angegriffen wird.

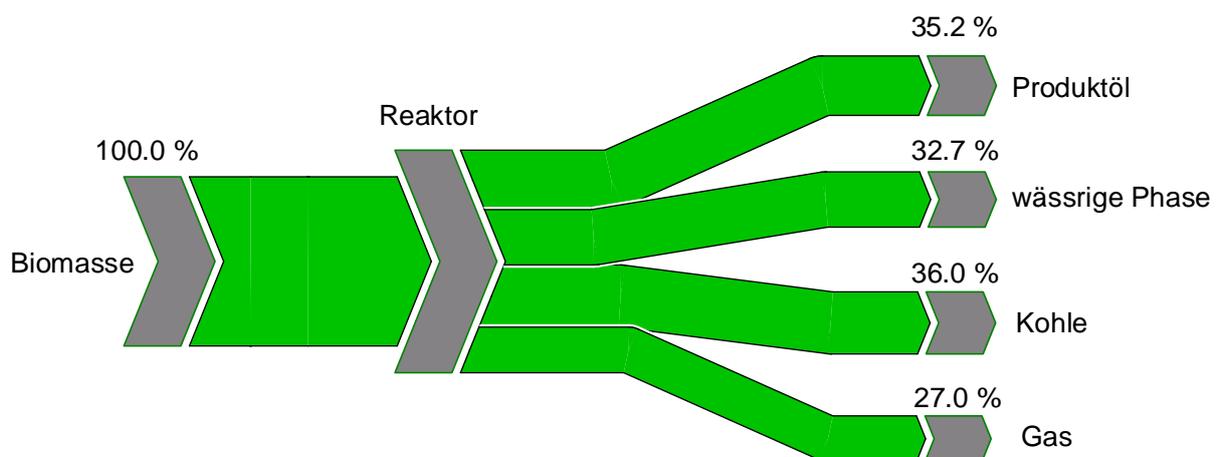


Abbildung 42: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl C36).

Das Wärmeträgeröl C23 (Abbildung 43) wird am wenigsten angegriffen. Bei der Verwendung

von C23 müssen 7,9 [Gew.-%] Wärmeträgeröl in Bezug auf die eingesetzte Biomasse umgesetzt werden, um die Masse an gebildeten Produkten zu erklären. Bei VGO sind es 12 [Gew.-%] und bei C36 sind es 30,9 [Gew.-%]. Es zeigt sich also, dass linear aufgebaute Alkane (C23) sich in der Flüssigphasen-Pyrolyse eindeutig stabiler als verzweigte Alkane (C36) verhalten. VGO enthält einen hohen Anteil an linearen Alkanen und nach Angaben des Lieferanten zirka 30 [Gew.-%] aromatische Verbindungen. Die Stabilität von VGO liegt demnach näher an jener von linearen Alkanen.

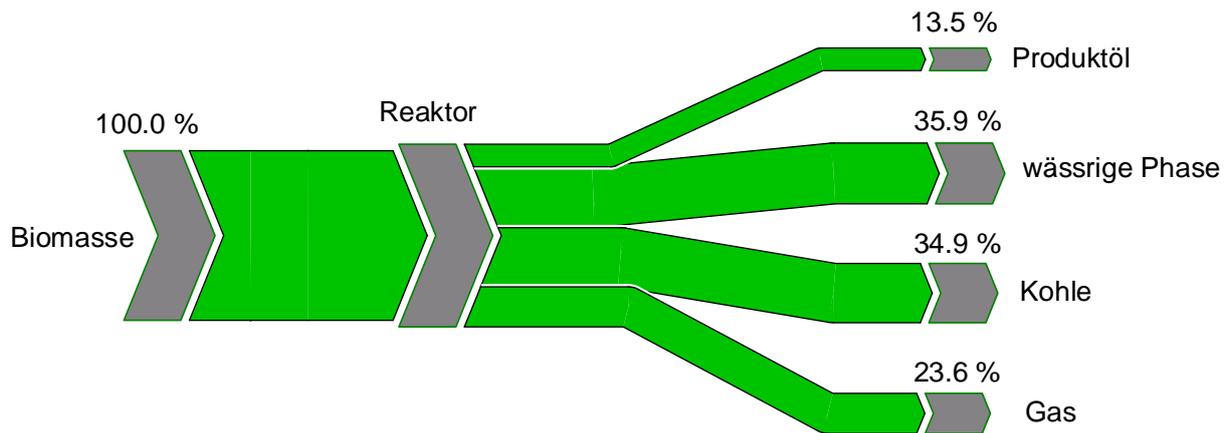


Abbildung 43: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl C23).

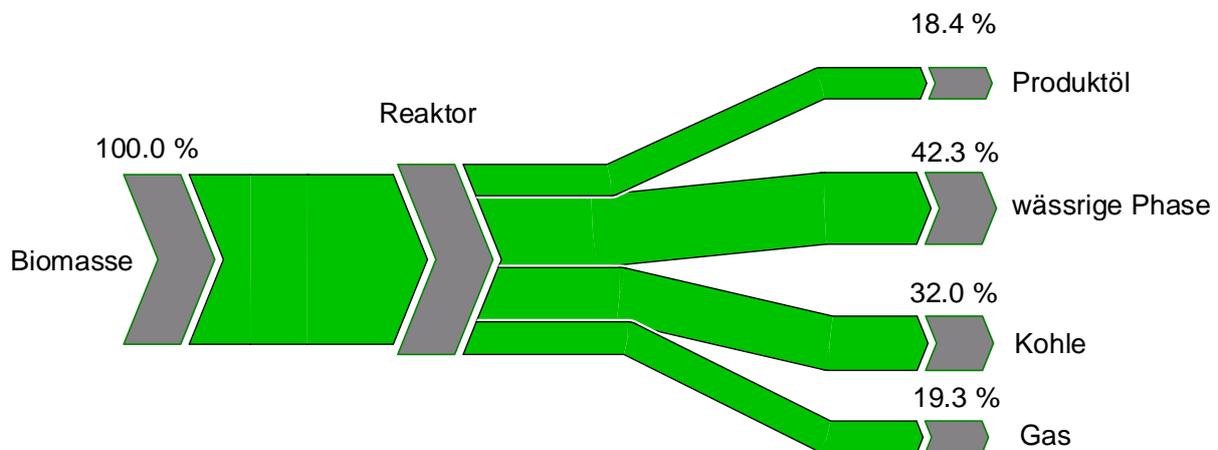


Abbildung 44: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl VGO).

Es konnte gezeigt werden, dass sich das Wärmeträgeröl nicht inert verhält. In welchen Produktströmen sich das verbrauchte Wärmeträgeröl wiederfindet kann jedoch noch nicht eindeutig gesagt werden. Aufgrund der Beschaffenheit der wässrigen Phase, die aus Reaktionswasser und Abbauprodukten der Biomassebestandteile Zellulose, Hemizellulose und Lignin besteht, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Phase rein aus biogenen Bestandteilen zusammensetzt. Es scheint am wahrscheinlichsten, dass sich verbrauchtes Wärmeträgeröl im Produktöl wiederfindet, welches hauptsächlich aus linearen Kohlenwasser-

stoffverbindungen besteht. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich fossile Bestandteile im Gas oder in der Kohle befinden. Die genaue Aufteilung des biogenen und fossilen Anteils auf die Produkte kann nur durch  $^{14}\text{C}$ -Analysen festgestellt werden und wird in den Kapiteln 6.4.3 und 6.4.7 näher betrachtet.

Die Bildung der Kohle wird von dem Trägermedium nicht maßgeblich beeinflusst und liegt zwischen 320 und 360 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Gasbildung schwankt je nach Wärmeträgeröl um etwa 80 [g/kgBM<sub>atro</sub>] und setzt sich unabhängig vom Wärmeträgeröl aus zirka 60 [g/kgBM<sub>atro</sub>] Kohlenmonoxid und in etwa 5 bis 11 [g/kgBM<sub>atro</sub>] Methan zusammen. Der Unterschied in der Gasausbeute macht sich vor allem im Kohlendioxid bemerkbar. Darüber hinaus werden bei den Wärmeträgerölen C23 und C36 vermehrt kurzkettige Alkane (z.B.: Ethan) gebildet. Dieser Anteil ist durch die Differenz zwischen der Gesamtgasmenge und der Summe von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan gegeben (Abbildung 45).

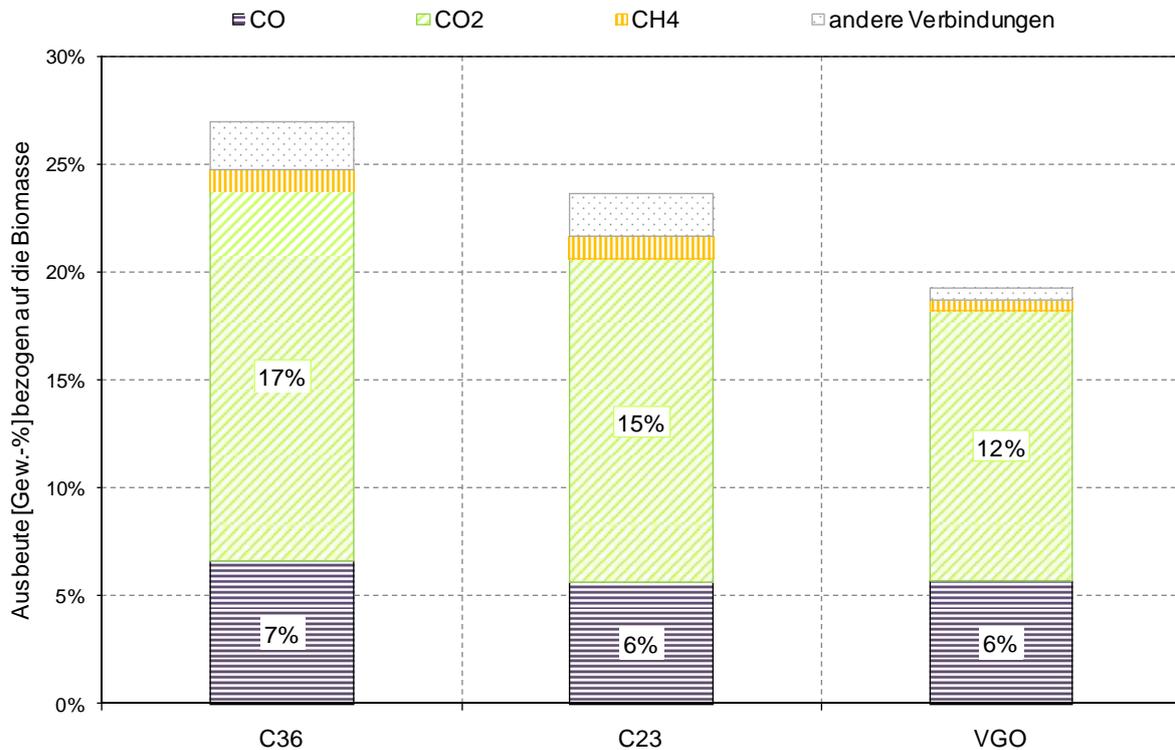


Abbildung 45: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Ausbeute an Gasphase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Die wässrige Phase kann in das Reaktionswasser und wasserlösliche CHO-hältige Produkte (z.B: Essigsäure) aufgeteilt werden. Die Bildung des Reaktionswassers ist unabhängig vom Wärmeträgeröl und liegt bei 180 [g/kgBM<sub>atro</sub>] (Abbildung 46).

Das Wärmeträgeröl hat jedoch einen Einfluss auf die CHO-Phase. Je nach Wärmeträgeröl schwankt dieser Wert um bis zu 100 [g/kgBM<sub>atro</sub>]. Das Wärmeträgeröl VGO unterstützt die Bildung von Abbauprodukten in der wässrigen Phase (Abbildung 46).

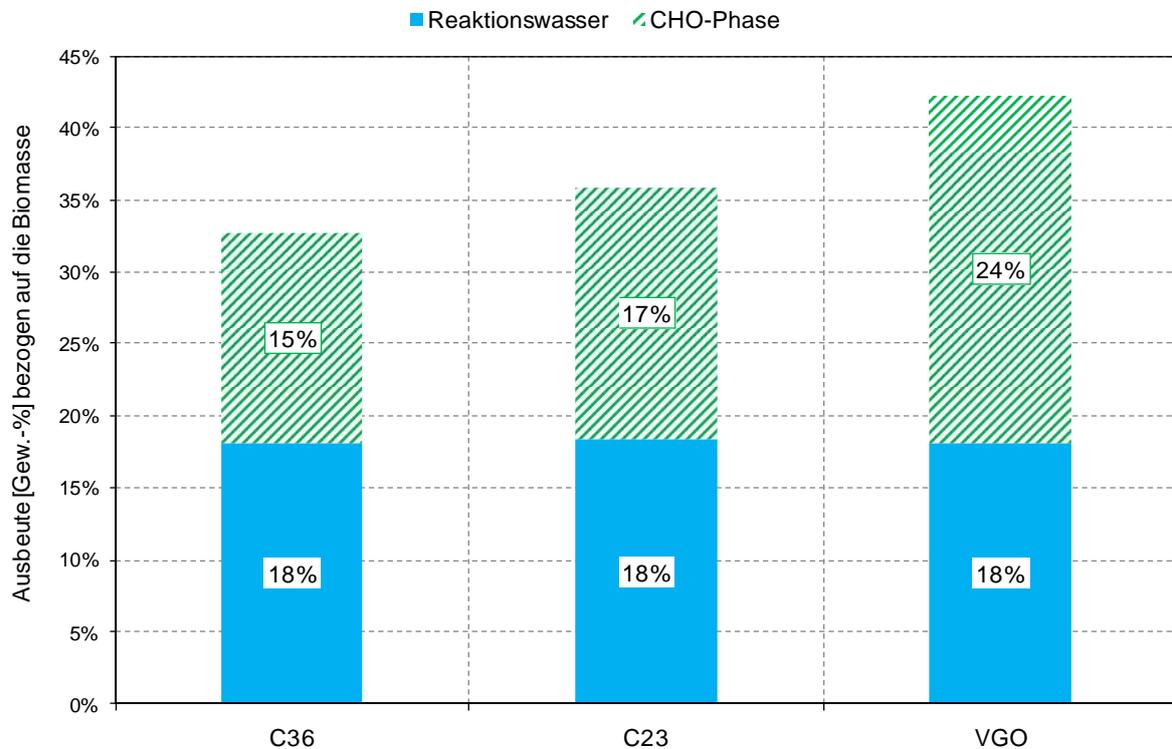


Abbildung 46: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Ausbeute an Produkten in der wässrigen Phase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

In etwa 30 [Gew.-%] der wässrigen Phase entfallen auf identifizierte Verbindungen (Abbildung 47), 43 bis 57 [Gew.-%] entfallen auf das Reaktionswasser. Die restlichen 12 bis 25 [Gew.-%] sind unter anderem langkettige, biogene Makromoleküle, welche gaschromatographischen Methoden nicht zugänglich sind (Abbildung 48).

In Abbildung 47 sind die mit GC-MS identifizierten Verbindungen in ihren Übergruppen zusammengefasst dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Produkte bei den synthetischen Wärmeträgerölen C23 und C36 kaum unterscheiden. Hingegen wirkt sich VGO als Wärmeträgermedium positiv auf die Bildung von Guajacolen aus. Es werden im Gegenzug dazu weniger Säuren gebildet. Das gleiche Bild zeigt sich bei der Betrachtung der Ergebnisse von Abbildung 48. Die Aufteilung von Reaktionswasser und nicht identifizierten Verbindungen verhält sich bei C23 und C36 nahezu ident, während die Verwendung von VGO als Wärmeträgeröl zu weniger Reaktionswasser und einem höheren Anteil an nicht identifizierten Verbindungen führt.

Der Hauptanteil der CHO-Produkte entfällt auf Säuren und Ketone. Darüber hinaus werden vor allem Alkohole, Furane und Guajacole detektiert. Das gefundene Substanzspektrum deckt sich mit dem erwarteten Spektrum für Holz.

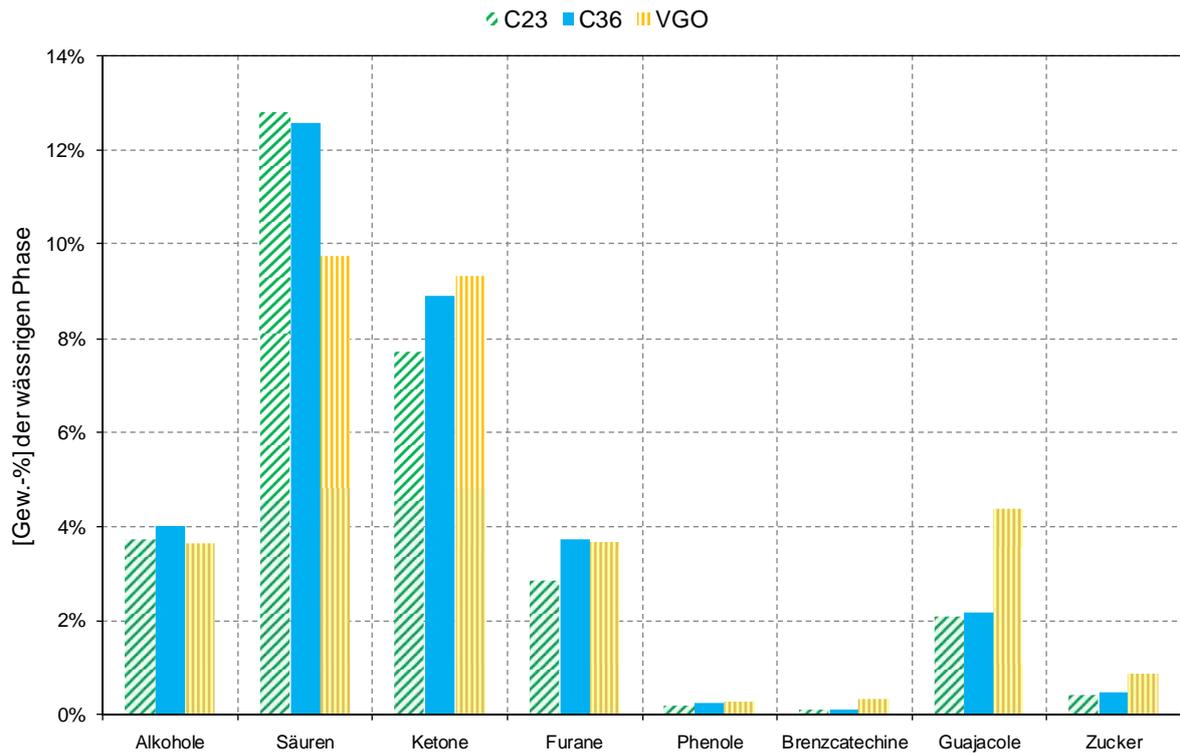


Abbildung 47: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

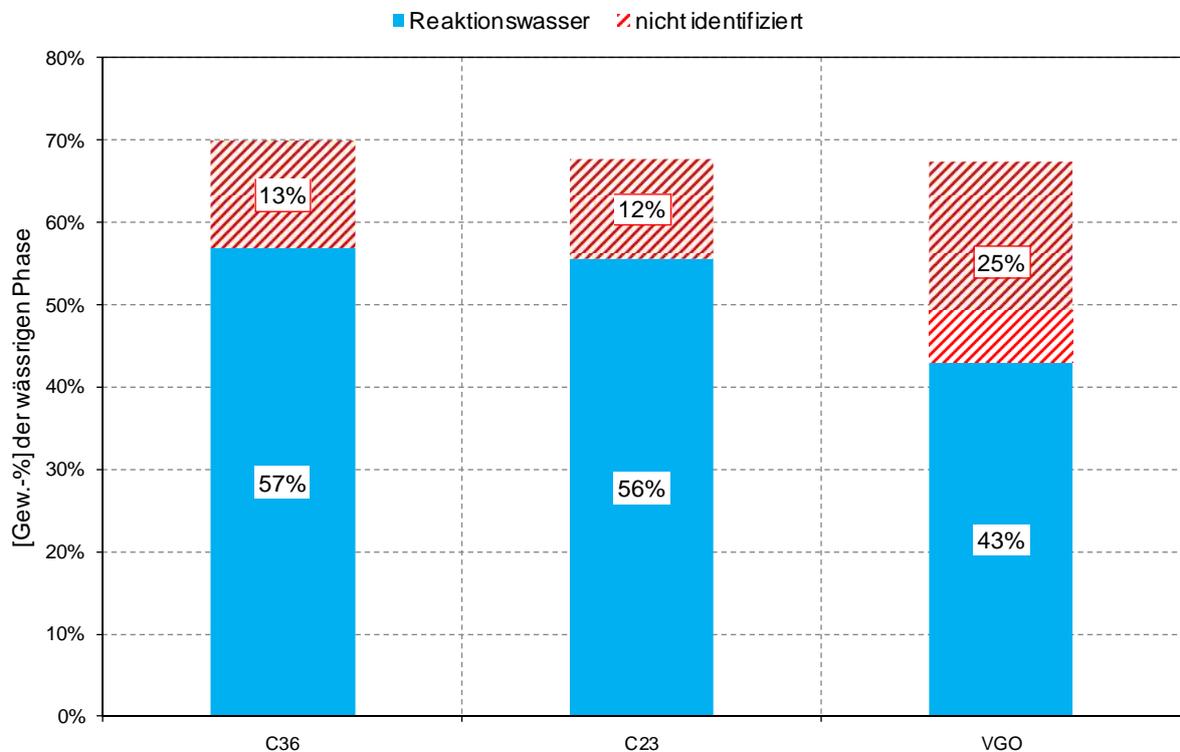


Abbildung 48: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Trotz des großen Unterschiedes an Reaktionswasser unterscheiden sich die Dichten der wässrigen Phasen nur geringfügig (Tabelle 28). Die pH-Werte spiegeln nicht den Trend an Säureabbauprodukten wider. Es muss demnach noch eine andere nicht identifizierte Protonenquelle vorhanden sein.

Tabelle 28: Dichte und pH-Wert der wässrigen Phasen

Wärmeträgeröl	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ] bei 20 [°C]	pH-Wert
C36	1,08	3,01
C23	1,06	3,20
VGO	1,09	2,90

Eine genauere Betrachtung der öligen Phase zeigt, dass diese sich nicht nur in der Menge maßgeblich unterscheidet. Auch der Anteil an Produktöl zu geschlepptem Wärmeträgeröl variiert stark. Bei der Verwendung von C36 als Wärmeträgeröl sind zirka 19 [Gew.-%] der öligen Phase geschlepptes Wärmeträgeröl, bei C23 sind es zirka 32 [Gew.-%] und bei VGO sind es zirka 57 [Gew.-%] (Abbildung 49).

Es wird bei der Verwendung von C36 sowie VGO als Wärmeträgeröl in etwa die gleiche Menge an öliger Phase gebildet; jedoch unterscheiden sich die öligen Phasen im Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl.

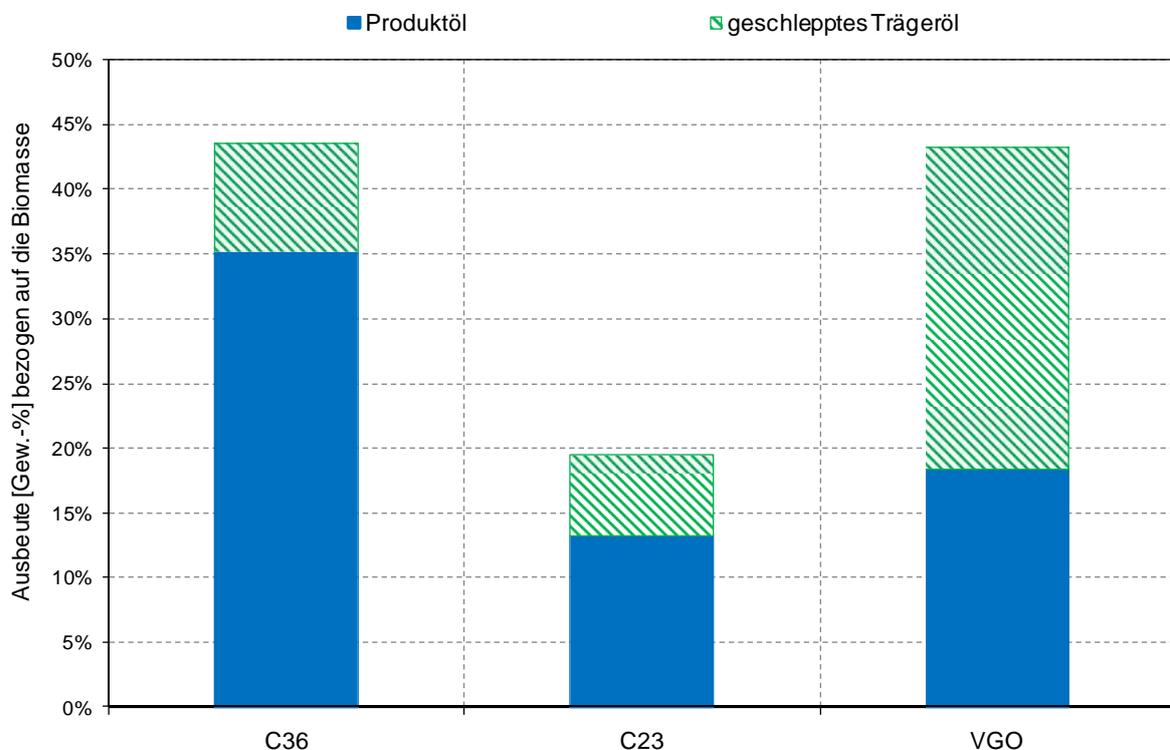


Abbildung 49: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Ausbeute an öligen Produkten ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Die ölige Phase wurde gaschromatographisch untersucht. Die Daten aus der simulierten Destillation für den Anteil des Produktöles sind in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt.

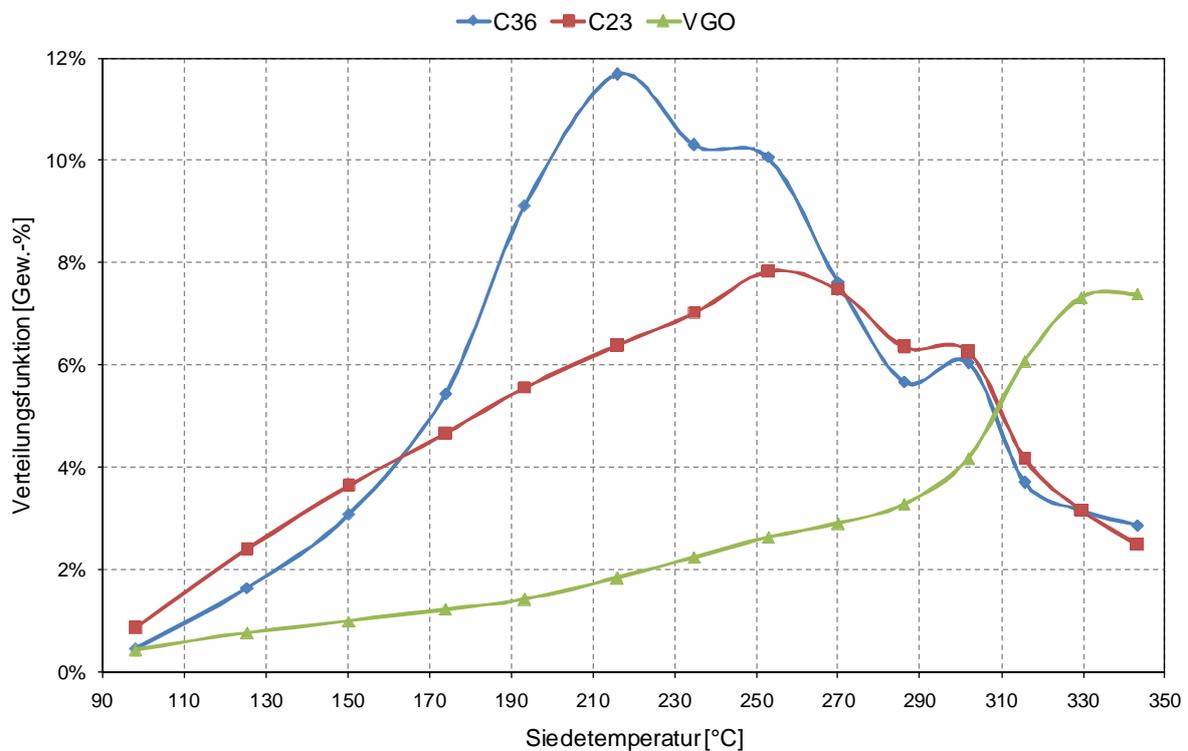


Abbildung 50: Verteilungsfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Es ist zu erkennen, dass der Abbau der verschiedenen Wärmeträgeröle unterschiedliche Produktöle liefert. Das Wärmeträgeröl C36 liefert den höchsten Anteil an Produktöl mit einem Maximum bei zirka 216 [°C], was dem Siedepunkt von Dodecan entspricht. Das Produktöl bei der Verwendung von C23 als Wärmeträgeröl hat sein Maximum bei 253 [°C], dies entspricht dem Siedepunkt von Tetradecan. Wird VGO als Wärmeträgeröl verwendet sieden etwa 43 [Gew.-%] der öligen Phase unter dem Siedepunkt von Eicosan ( $T_S = 343$  [°C]) und es ist kein eindeutiges Maximum zu erkennen.

Die Zusammensetzung der öligen Phase wird hauptsächlich von Alkanen und Alkenen dominiert. Es können jedoch auch eindeutig der Biomasse zuordenbare Verbindungen in der öligen Phase mit GC-MS detektiert werden (Abbildung 52).

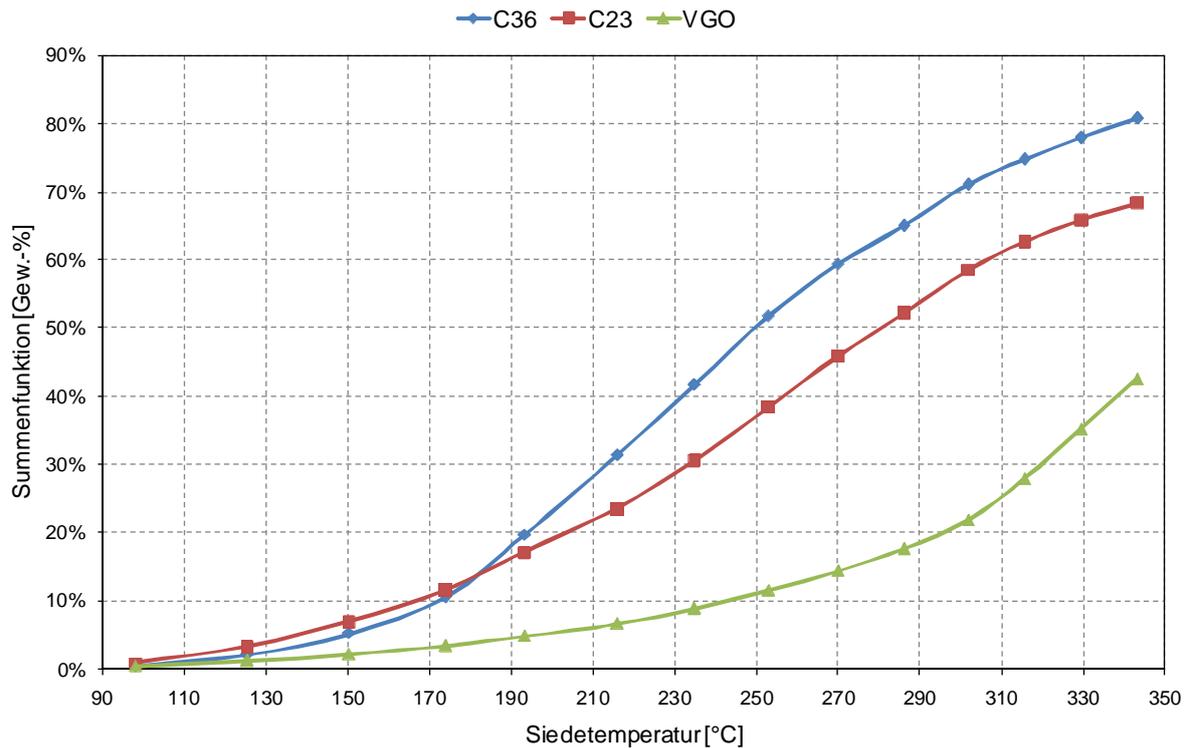


Abbildung 51: Summenfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

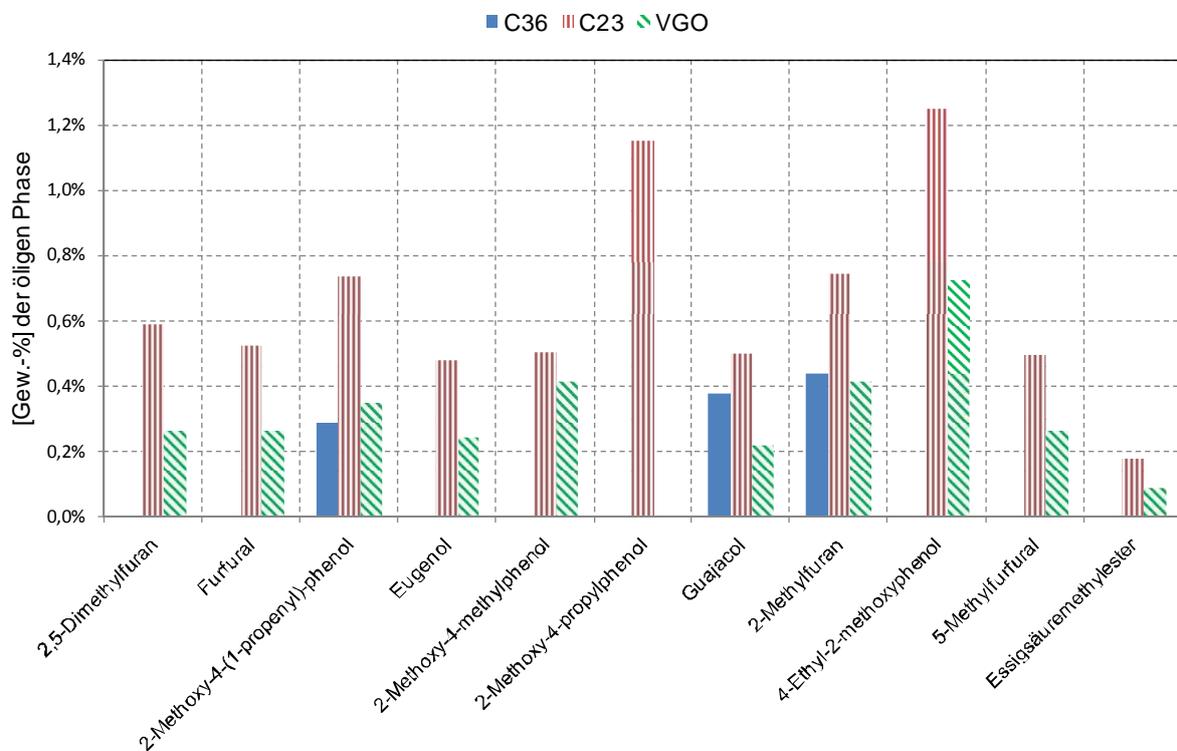


Abbildung 52: Einfluss des Wärmeträgeröles auf die Zusammensetzung der öligen Phase – eindeutige Abbauprodukte der Biomasse ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Auf den ersten Blick kann gesagt werden, dass sich bei der Verwendung von C23 als Wärmeträgeröl der größte Anteil an eindeutig der Biomasse zuordenbaren Verbindungen in der öligen Phase befindet, gefolgt von VGO. Die Aussagen sind jedoch mit Vorsicht zu bewerten, da die Auswertung aufgrund der bereits erwähnten großen Dominanz der Alkane und Alkene sehr schwierig ist. Es kann nicht eindeutig gesagt werden, ob sich noch weitere Verbindungen, die durch Alkan- und Alkenpeaks überlagert werden, in der öligen Phase befinden. Eine genaue Aussage über den Anteil von biogenen Verbindungen in den Produktströmen ist nur über eine  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung möglich (Kapitel 6.4.3 und 6.4.7).

Es ist auffällig, dass sich alle detektierten Verbindungen auch in der wässrigen Phase wiederfinden. Der Anteil an wässrigen CHO-Produkten (Abbildung 47) korreliert nicht mit den detektierten Verbindungen in der öligen Phase.

Da es sich bei Abbauprodukten von biogenen Verbindungen meist um sauerstoffhaltige Verbindungen handelt, ist ihr Vorhandensein auch über die elementare Zusammensetzung zu erkennen (Abbildung 53). Bei der Verwendung von C23 als Wärmeträgeröl wird der höchste Sauerstoffanteil detektiert. Durch den hohen Wasserstoffanteil errechnet sich jedoch ein höherer Heizwert als bei der Verwendung von VGO als Trägermedium.

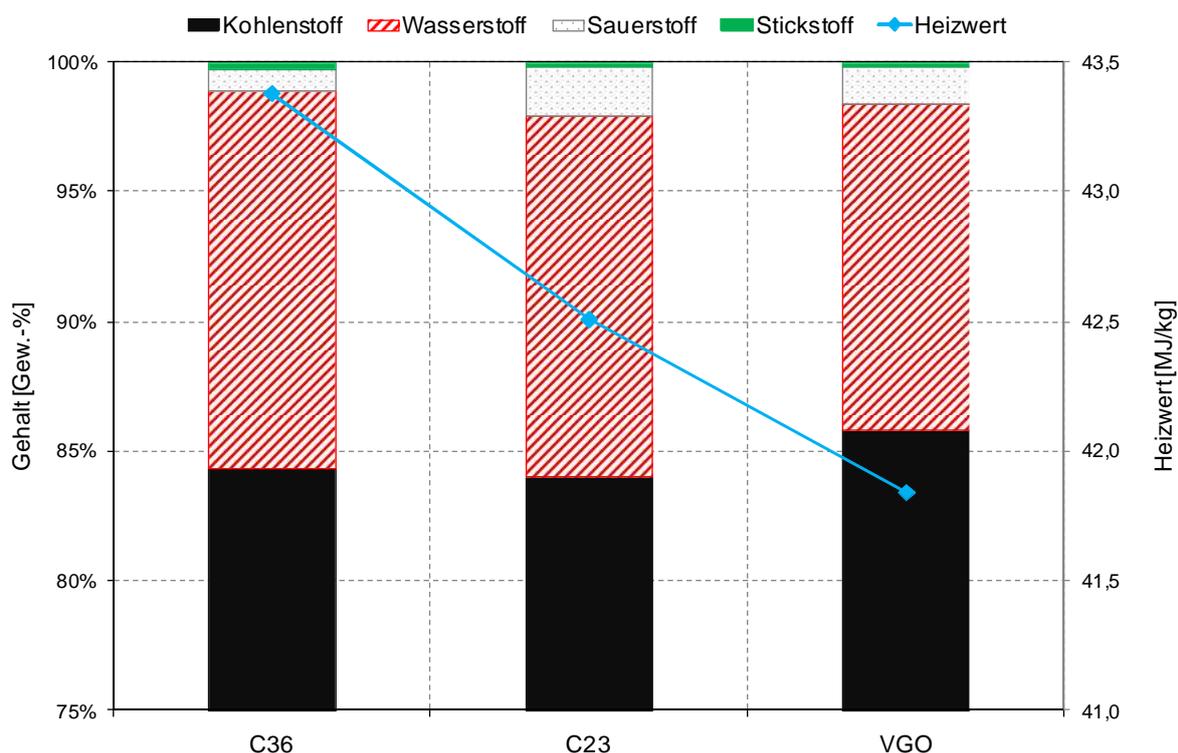


Abbildung 53: Elementare Zusammensetzung der öligen Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350$  [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).

Eine weitere Möglichkeit zur Klassifizierung der öligen Phase liefert die Bestimmung der Iodzahl, welche Auskunft über die Anzahl an Doppelbindungen gibt (Tabelle 29).

Tabelle 29: Iodzahl der öligen Phase in Abhängigkeit des Wärmeträgeröles

	Iodzahl [g/100g Probe]	
	Wärmeträgeröl	ölige Phase
<b>C36</b>	< 1	ca. 61
<b>C23</b>	< 1	ca. 65
<b>VGO</b>	< 5	ca. 22

Die Iodzahlbestimmung kann nicht oder nur eingeschränkt auf konjugierte Doppelbindungen angewandt werden (siehe Kapitel 8.2.5), was Probleme aufwirft, da das Wärmeträgeröl VGO aus zirka 30 [Gew.-%] Aromaten besteht. Auch die ölige Phase zeigt bei der Verwendung von VGO als Wärmeträgeröl eine signifikante Anzahl an aromatischen Verbindungen (hauptsächlich methylierte Benzolderivate).

#### 6.4.1.1. Zusammenfassung

Es kann zusammenfassend festgehalten werden, dass es sich bei den Wärmeträgerölen nicht um inerte Substanzen handelt, sondern dass diese bei der Durchführung der Flüssigphasen-Pyrolyse verbraucht werden. Aufgrund von wirtschaftlichen Überlegungen ist somit nur VGO als Trägermedium geeignet, da es als Zwischenprodukt der Mineralölindustrie im Vergleich zu den synthetischen Wärmeträgerölen C23 und C36 (zirka 5 [€]) einen vergleichsweise niedrigen Handelswert hat.

Die Bildung von Kohle wird durch das Wärmeträgeröl nicht maßgeblich beeinflusst. Sie schwankt um zirka 40 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Menge an Gas variiert je nach Wärmeträgeröl um bis zu 80 [g/kgBM<sub>atro</sub>]. Dies ist hauptsächlich auf die Änderung der Kohlendioxidausbeute zurückzuführen.

Bei der Verwendung von VGO als Trägermedium erhält man einen höheren Anteil an wässriger CHO-Phase im Vergleich zu C23 und C36. Auch der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl liegt mit in etwa 57 [Gew.-%] der öligen Phase um bis zu 40 [Gew.-%] höher als bei synthetischen Wärmeträgerölen C23 und C36.

Die Zusammensetzung des Produktöles unterscheidet sich im Kohlenwasserstoffmuster bei der Verwendung von VGO als Wärmeträgeröl maßgeblich von den Produktölen, die bei dem Einsatz von C23 und C36 als Wärmeträgeröl gebildet werden.

### 6.4.2. Einfluss unterschiedlicher Biomassen

Neben dem Einfluss der unterschiedlichen Wärmeträgeröle wurde auch die Auswirkung von verschiedenen Biomassen auf den Prozess untersucht. Dazu wurden Zellstoff, Holzspäne, Strohgranulat und Kleie in der Flüssigphasen-Pyrolyse nach der allgemeinen Versuchsdurchführungsvorschrift (Kapitel 6.2) eingesetzt.

Parameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 350 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): 200 [°C]
- Wärmeträgeröl: Vakuum Gas Öl (VGO)
- Biomasse: 300 [g]
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]

Die elementare Zusammensetzung und der daraus errechnete Heizwert der Biomassen ist in Abbildung 54 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Rohstoffe in ihrer elementaren Zusammensetzung nicht gravierend unterscheiden. Stroh und Kleie besitzen lediglich einen höheren Aschegehalt. Der errechnete Heizwert ist bei Zellstoff mit zirka 17 [MJ/kg] am niedrigsten. Die Holzspäne weisen mit knapp über 19 [MJ/kg] den höchsten Heizwert auf.

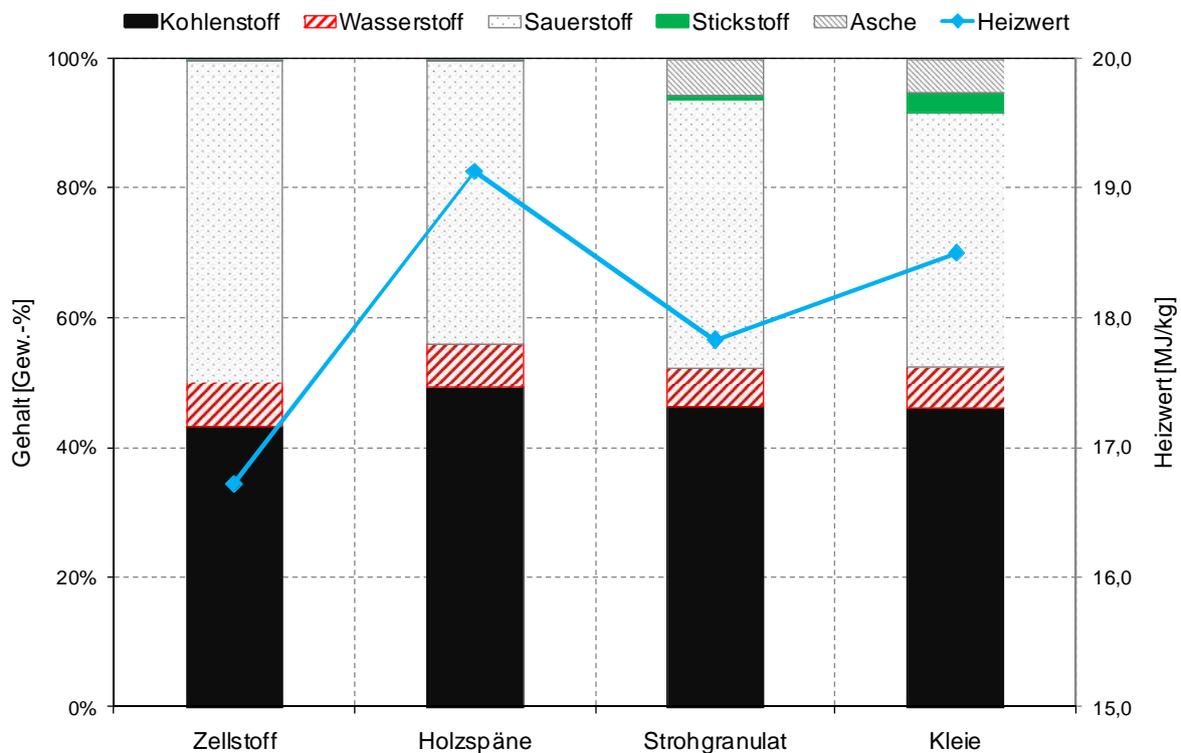


Abbildung 54: Elementare Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse (atro) und deren Heizwert ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Der Anteil an Zellulose, Hemizellulosen und Lignin der Biomassen Zellstoff, Holzspäne und Strohgranulat ist in Tabelle 30 zusammengefasst. Für den Rohstoff Kleie sind diese Daten nicht bekannt.

Tabelle 30: Grobe Analyse der Biomassezusammensetzung nach Shafizadeh [6]

Art	Zellulose [Gew.-%]	Hemizellulosen [Gew.-%]	Lignin [Gew.-%]
Zellstoff	ca. 99	-	ca. 0,5 - 1
Holzspäne (Weichholz)	ca. 41	ca. 24	ca. 28
Strohgranulat (Weizenstroh)	ca. 40	ca. 28	ca. 17

Analog zum vorhergehenden Kapitel überschreiten die gemessenen Produkte 100 [%] der theoretischen Biomasseausbeute (Abbildung 55). Dies liegt daran, dass ein Teil des Wärmeträgeröles zu Produkten umgesetzt wird. Mit der Ausnahme von Kleie werden in etwa 1150 [g/kgBM<sub>atro</sub>] an Produkten gebildet. Bei Kleie liegt der Wert bei 1050 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

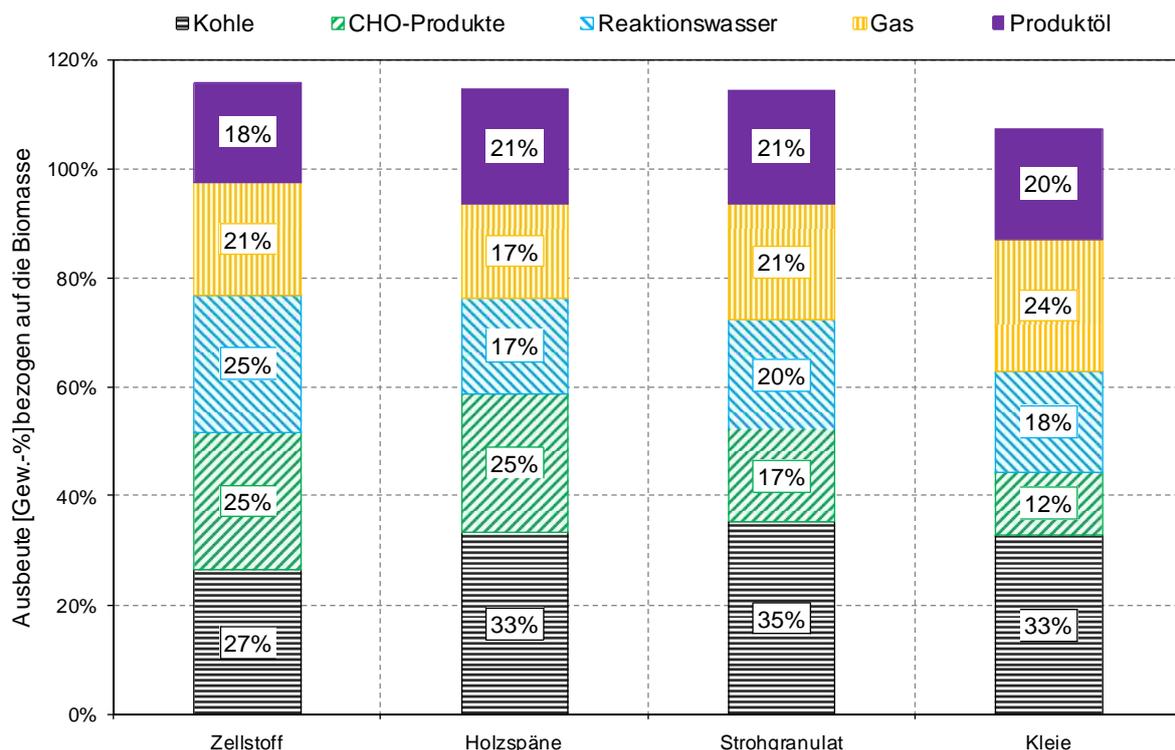


Abbildung 55: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Produktströme ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Es ist zu erkennen, dass bei der Flüssigphasen-Pyrolyse von Zellstoff im Vergleich zu den anderen Biomassen weniger Kohle gebildet wird. Es ist schwer zu sagen, ob dies auf den geringeren Lignin- und Hemizellulosen-Anteil zurückzuführen ist, da laut Literatur alle Grund-

bestandteile der Lignozellulose zur Kohlebildung beitragen. [38, 77]

Die Bildung an wässrigen CHO-Produkten hängt stark vom eingesetzten Rohstoff ab, wobei sich Zellstoff und Holzspäne sehr ähnlich verhalten.

Bei der Flüssigphasen-Pyrolyse von Zellstoff wird jedoch mit 250 [g/kgBM<sub>atro</sub>] am meisten, bei Holzspänen am wenigsten Reaktionswasser gebildet.

Die Menge an produziertem Gas variiert mit dem eingesetzten Rohstoff um bis zu 70 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Bildung der Produktölphase ist weitgehend unabhängig von der eingesetzten Biomasse.

Betrachtet man die Gasphase (Abbildung 56) ist zu erkennen, dass der Anteil an Kohlenmonoxid nahezu unabhängig von der eingesetzten Biomasse ist.

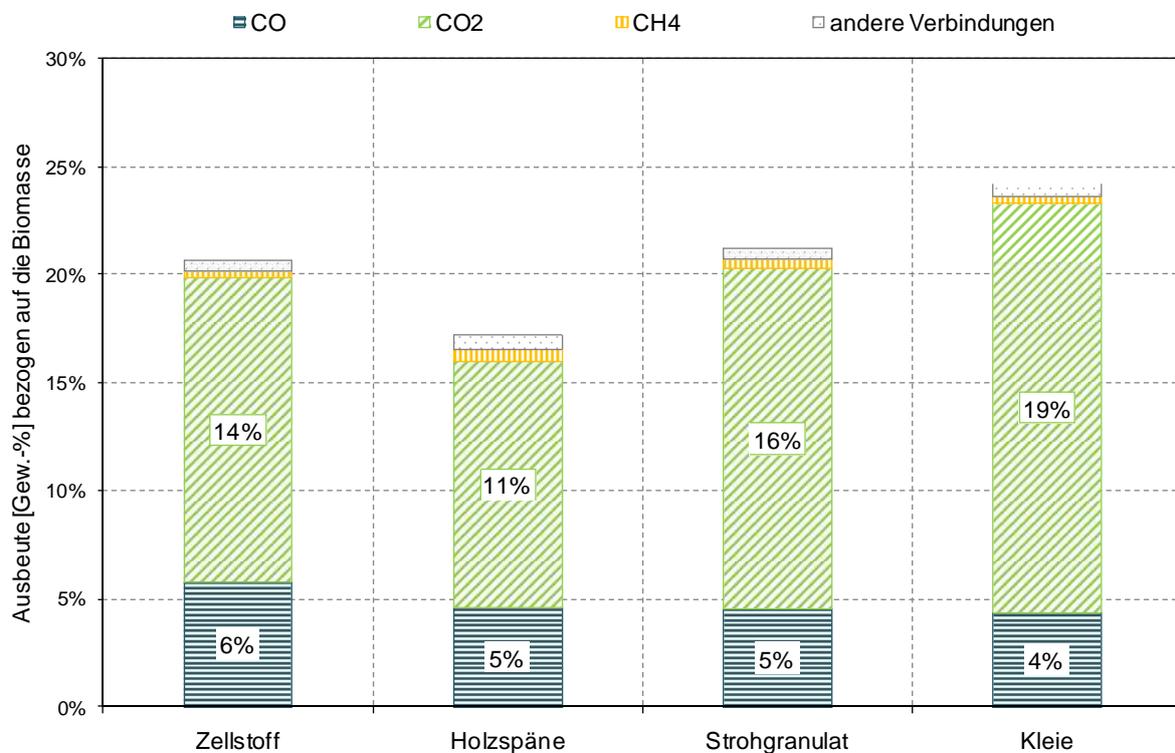


Abbildung 56: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute und Zusammensetzung des Gases ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Das gleiche gilt für die Bildung von Methan, die zwischen 3 und 6 [g/kgBM<sub>atro</sub>] ausmacht. Der Unterschied in der beobachteten Gasmenge ist nur auf die Kohlendioxidkonzentration zurückzuführen.

Die Kohle kann aufgrund ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer daraus resultierenden Energiedichte bewertet werden (Abbildung 57). Bei der Berechnung wird davon ausgegangen, dass die gesamte Asche der eingesetzten Biomasse sich in der Kohle wiederfindet.

Abbildung 57 zeigt, dass sich die Kohlen zum Teil gravierend unterscheiden. Die Kohlen des Zellstoffs und der Holzspäne weisen einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt von annähernd 80 [Gew.-%] auf und haben einen Heizwert von 30,5 bis 31,5 [MJ/kg]. Strohgranulat und Kleie sind wegen ihres geringeren Kohlenstoffanteils und des hohen Aschegehaltes energetisch geringwertiger einzustufen.

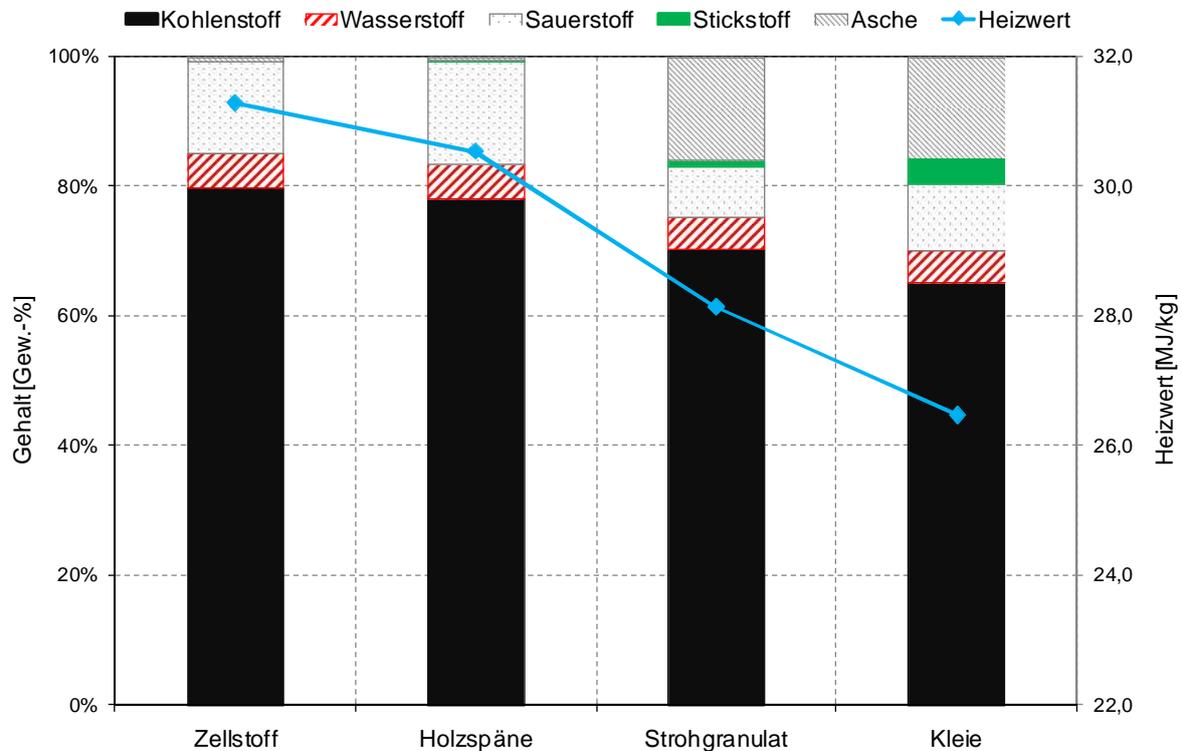


Abbildung 57: Elementare Zusammensetzung der Kohle und deren Heizwert ( $T_R = 350 [^{\circ}C]$ ,  $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO).

Eine Besonderheit aller wässrigen Phasen, die bei Pyrolysen gebildet werden, soll erwähnt werden. Ab einem bestimmten Wassergehalt, im Zuge dieser Arbeit wurde dieser mit zirka 50 [Gew.-%] festgestellt, kommt es zu einer Entmischung und in Wasser schwerer lösliche Verbindungen (z.B.: Guajacole) bilden eine teerige Phase mit einem geringeren Wassergehalt. Der Wassergehalt der teerigen Phase betrug meist um die 12 [Gew.-%]. Um die wässrigen und teerigen Phasen miteinander vergleichen zu können, wurden diese in der Stoffbilanz in die CHO-Phase und das Reaktionswasser unterteilt (Abbildung 58). Die CHO-Phase enthält somit alle Verbindungen der wässrigen und teerigen Phase exklusive dem Reaktionswasser.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die CHO-Phasen je nach verarbeiteter Biomasse. Zellstoff und Holzspäne ergeben die gleiche Masse an CHO-Phase, weisen jedoch eine unterschiedliche Menge an Reaktionswasser auf.

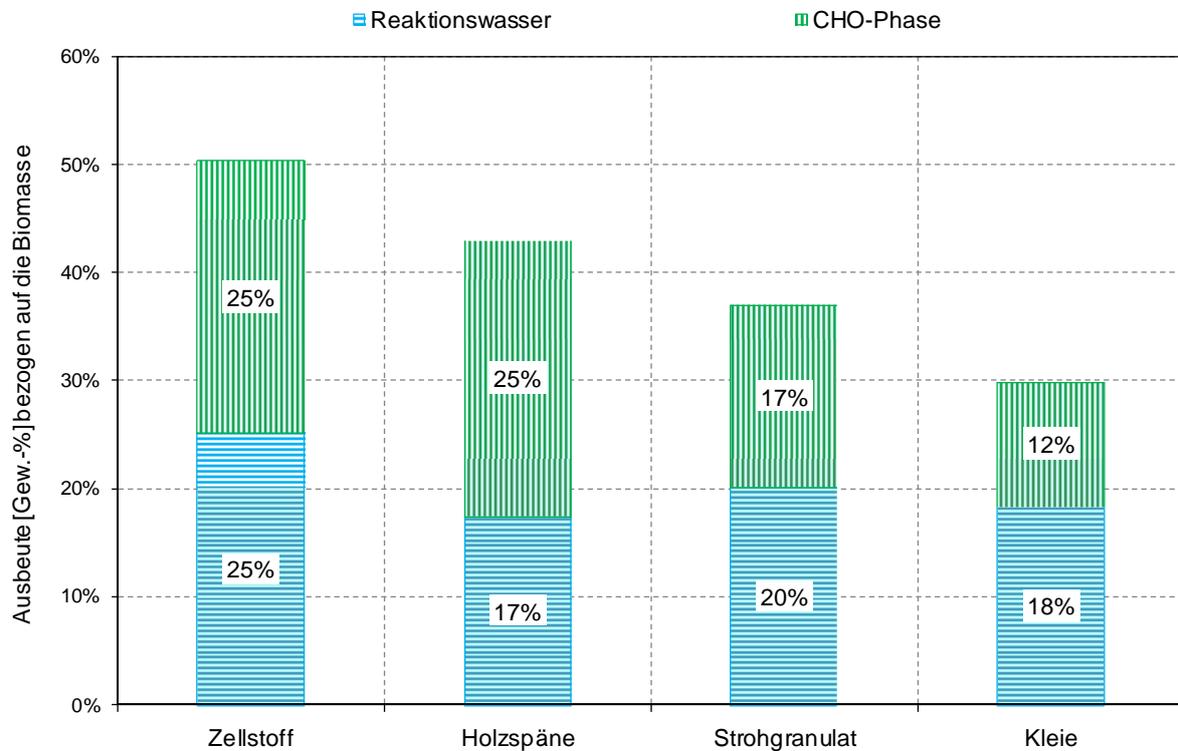


Abbildung 58: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute an wässriger Phase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die CHO-Phase kann auf Basis ihrer elementaren Zusammensetzung und ihres Heizwertes bewertet werden. Aus Abbildung 59 geht hervor, dass der Heizwert der CHO-Phasen aus den Rohstoffen Zellstoff, Holzspäne und Strohgranulat mit zirka 21 [MJ/kg] sehr ähnlich ist. Lediglich die CHO-Phase der Kleie hat mit über 23 [MJ/kg] einen deutlich höheren Heizwert. Dies liegt vor allem am höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Sauerstoffgehalt.

Der hohe Stickstoffgehalt im Ausgangsmaterial Kleie spiegelt sich in der Zusammensetzung wider. Im Regelfall haben die wässrigen und teerigen Phasen ein Raucharoma. Die 5,2 [Gew.-%] Stickstoff in der CHO-Phase von Kleie führen dazu, dass die wässrige und teerige Phase neben dem Raucharoma einen ausgeprägten Geruch nach aromatischen Stickstoffverbindungen verbreiten.

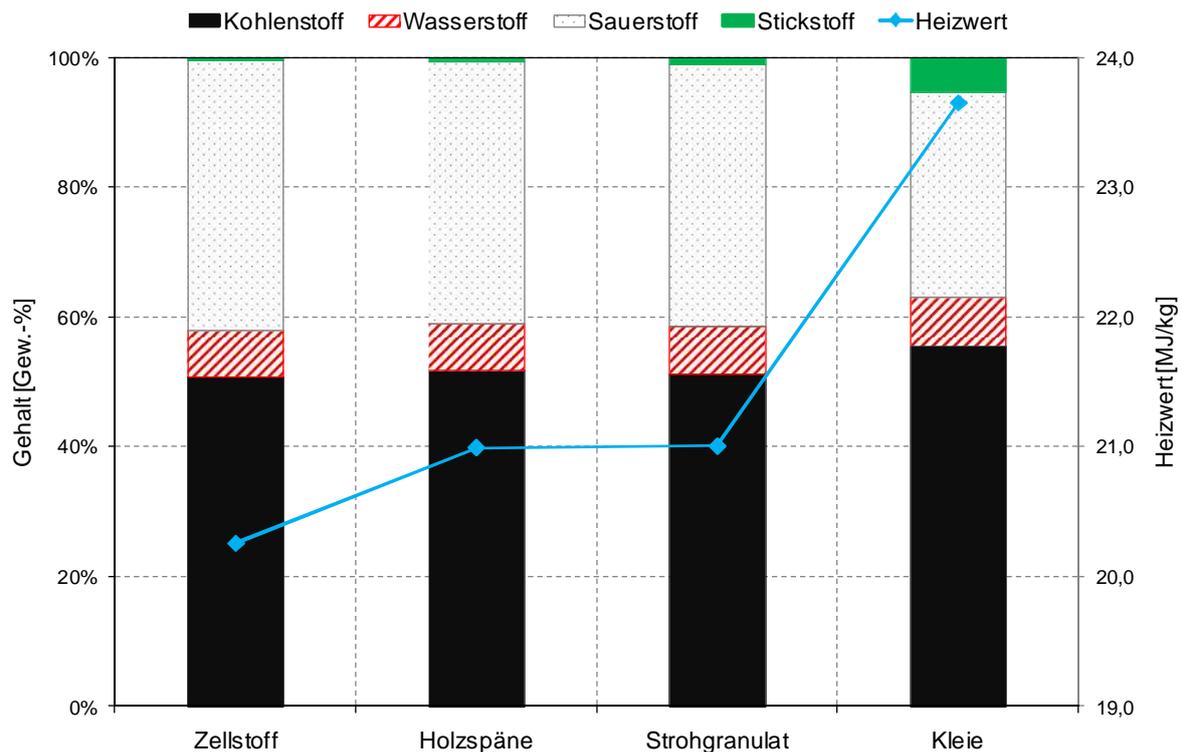


Abbildung 59: Elementare Zusammensetzung der CHO-Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Es ist zu erwarten, dass sich die wässrigen Phasen aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Biomassen unterscheiden. Abbildung 60 zeigt den Einfluss der Biomassen auf die wässrigen Phasen. Dazu wurden die mit dem GC-MS identifizierten Verbindungen in ihre Oberklassen zusammengefasst dargestellt.

Aus Thermodynamik der Pyrolyse (Kapitel 4) geht hervor, dass die Klassen Alkohole, Furane, Säuren und Ketone sowohl dem Abbau von Zellulose (Abbildung 17 und Abbildung 19), als auch dem Abbau von Hemizellulosen (Abbildung 21 bis Abbildung 23) zuzuordnen sind.

Die Klasse Zucker, welche aus Levoglucosan, 1,4;3,6-Dianhydro- $\alpha$ -d-glucopyranose und 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on besteht, ist auf den Abbau von Zellulose zurückzuführen (Abbildung 17).

Beim Abbau von Lignin entstehen Verbindungen der Klassen Guajacole, Phenole und Brenzcatechine (Abbildung 24).

Wie erwartet (Kapitel 1.2.3) ist der Anteil an Guajacol-Abbauprodukten bei der Verwendung von Holzspänen am höchsten. Dies lässt sich damit erklären, dass Weichholz-Lignin hauptsächlich aus Guajacol-Lignin besteht. Bei einjährigen Pflanzen kommt neben Guajacol-Lignin auch Syringyl-Lignin vor. Dies könnte die höheren Werte für Strohgranulat bei der Gruppe Phenole im Vergleich zum Rohstoff Holzspäne erklären. Zellstoff enthält kaum Lignin und daher sind kaum Abbauprodukte zu finden. Für den Rohstoff Kleie sind keine Daten des

Ligningehaltes verfügbar. Aufgrund des sehr geringen Anteils an Guajacolen wird davon ausgegangen, dass der Rohstoff Kleie im Vergleich zum Rohstoff Strohgranulat einen geringeren Anteil an Lignin aufweist.

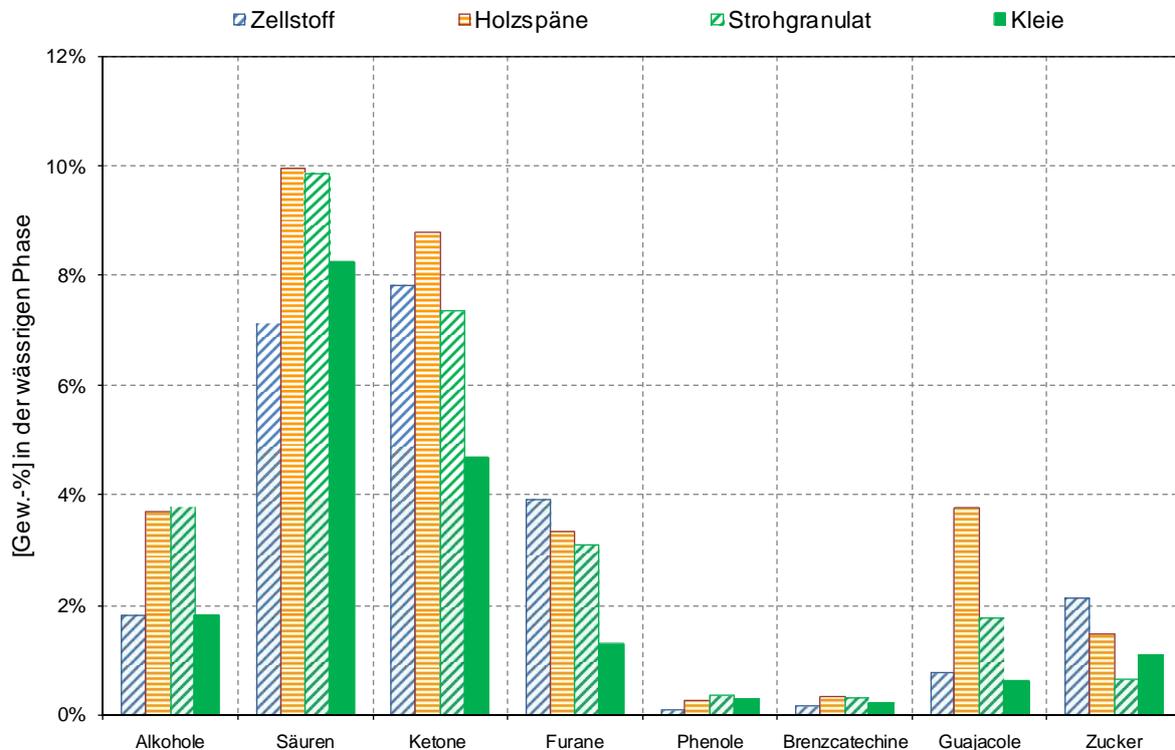


Abbildung 60: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO) – Teil 1.

Auch bei der Betrachtung der Oberklasse Zucker in Abbildung 60 ist zu erkennen, dass sich unterschiedliche Biomassen wie erwartet auf den Abbau auswirken. Zellstoff, welcher hauptsächlich aus Zellulose besteht liefert die größte Menge an Zuckerabbauprodukten, gefolgt vom Rohstoff Holzspäne. Bei Kleie werden mehr Zuckerabbauprodukte gebildet als bei der Verwendung von Strohgranulat.

Eine Zuordnung zu den Oberklassen, welche sowohl dem Abbau von Zellulose, als auch dem Abbau von Hemizellulosen zugeordnet werden können, gestaltet sich als schwierig. Konzentriert man sich auf den Rohstoff Zellstoff könnte man die Aussage treffen, dass die Bildung von Furan- und Ketonabbauprodukten hauptsächlich auf den Abbau von Zellulose zurückzuführen ist. Bei der Bildung von Alkohol- und Säureabbauprodukten ist keine Aussage über die genaue Herkunft möglich.

Die Bildung an Reaktionswasser (Abbildung 61) ist nicht direkt mit den Grundbausteinen der Lignozellulose in Verbindung zu bringen. Kleie weist mit 66 [Gew.-%] den höchsten, Holzspäne mit 41 [Gew.-%], den geringsten Wassergehalt auf.

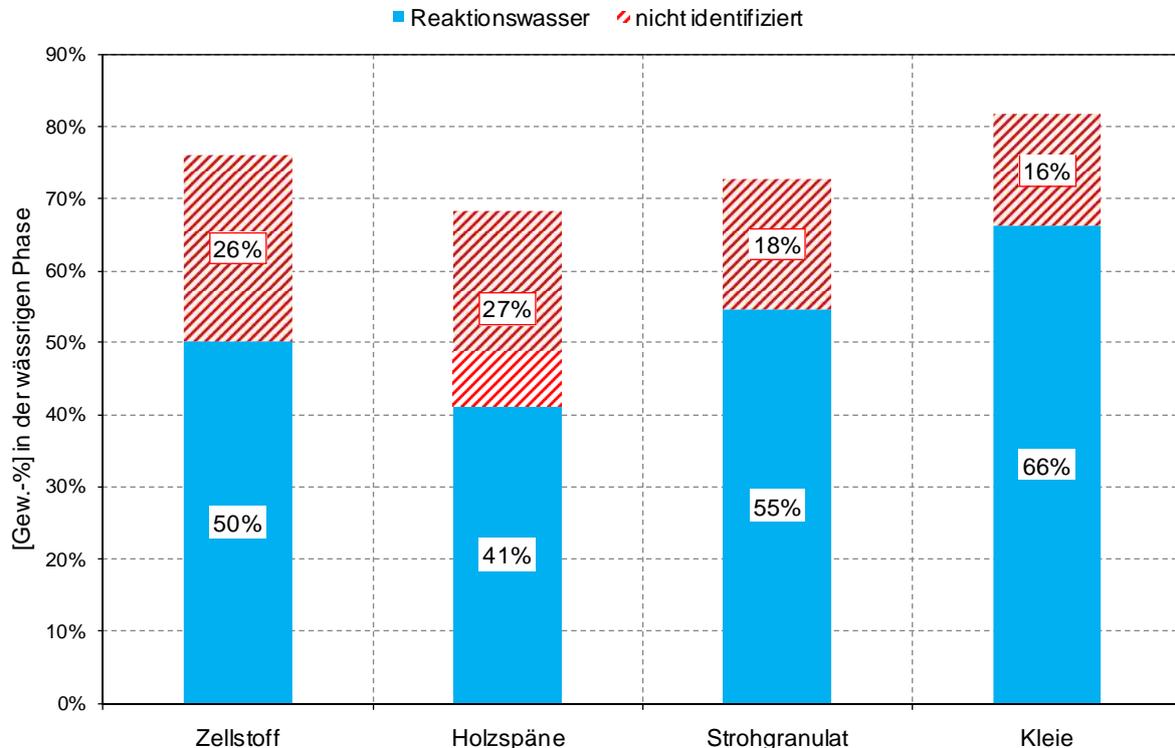


Abbildung 61: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO) – Teil 2.

Bei der Betrachtung der nicht identifizierten Verbindungen in Abbildung 61 ist zu beobachten, dass beim Einsatz von Zellstoff und Holzspänen zirka 27 [Gew.-%] der wässrigen Phase aus nicht identifizierten Verbindungen besteht, wohingegen bei der Verwendung von Strohgranulat und Kleie weniger Verbindungen nicht identifiziert werden können.

Die Dichte der wässrigen Phasen unterscheidet sich geringfügig. Bei der Verwendung von Strohgranulat und Kleie hat die wässrige Phase bei  $T_R = 20$  [°C] eine Dichte von zirka  $\rho = 1,05$  [kg/m<sup>3</sup>]. Die Dichte der wässrigen Phase von Zellstoff und Holzspänen liegt bei  $\rho = 1,10$  [kg/m<sup>3</sup>].

Bei der Betrachtung der öligen Phase (Abbildung 62) fällt auf, dass sich Zellstoff und Holzspäne in der Menge und Aufteilung der öligen Phase nahezu ident verhalten. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Menge an Produktöl (200 [g/kgBM<sub>atro</sub>]) unabhängig von der Biomasse ist. Die Menge an öliger Phase kann jedoch stark variieren. Es werden somit, je nach Biomasse, 400 bis 750 [g/kgBM<sub>atro</sub>] an Wärmeträgeröl geschleppt. Es fällt auf, dass sich der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl umgekehrt proportional zur Masse der gebildeten CHO-Phase verhält (Abbildung 58). Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Reaktions-

wasser und dem Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl wäre logisch, wurde jedoch nicht beobachtet. Die Parameter für die Trennung von Produktöl und geschlepptem Wärmeträgeröl variieren somit je nach Biomasse.

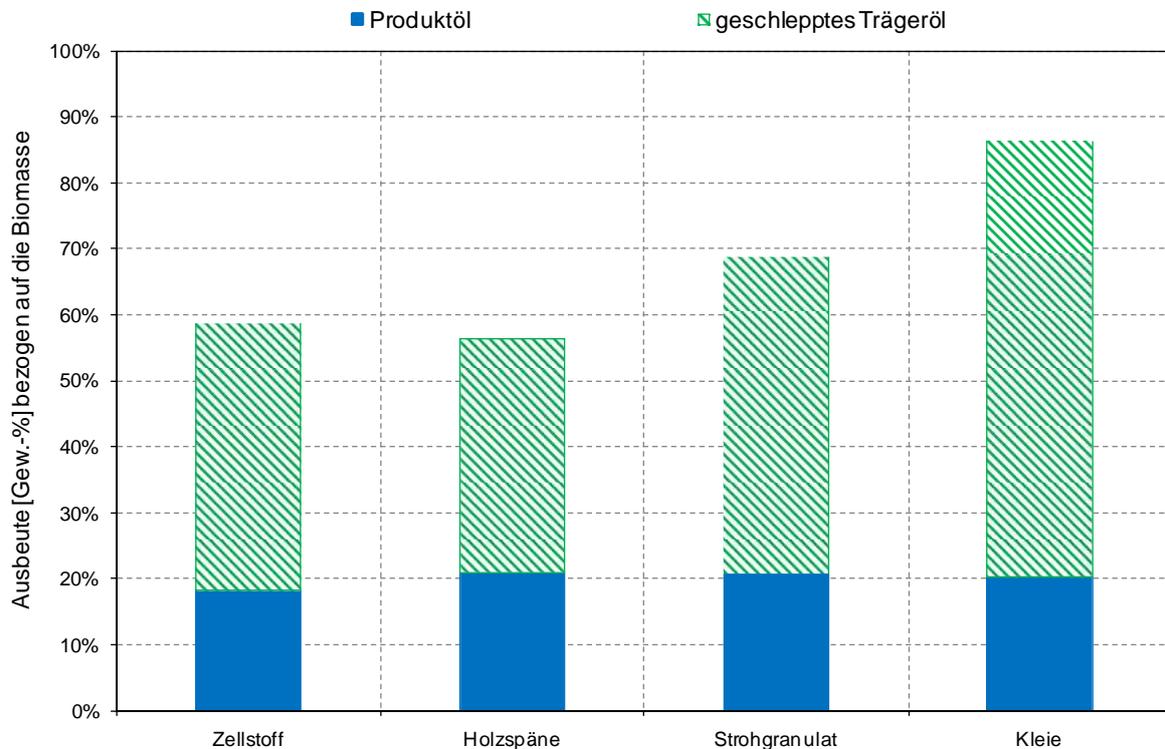


Abbildung 62: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute an öliger Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die Aufschlüsselung der öligen Phase in ihre elementare Zusammensetzung zeigt, dass sich die Phasen kaum unterscheiden. Der errechnete Heizwert liegt unabhängig vom Rohstoff knapp über 42 [MJ/kg] (Abbildung 63).

Die Siedekurven der öligen Phasen (Abbildung 64) machen deutlich, dass das Produktöl hauptsächlich aus Verbindungen mit einem Siedebereich zwischen 290 [°C] und 340 [°C] besteht. Werden Holzspäne als Rohstoff verwendet, sind auch niedrig siedende Verbindungen in höherem Ausmaß zu finden.

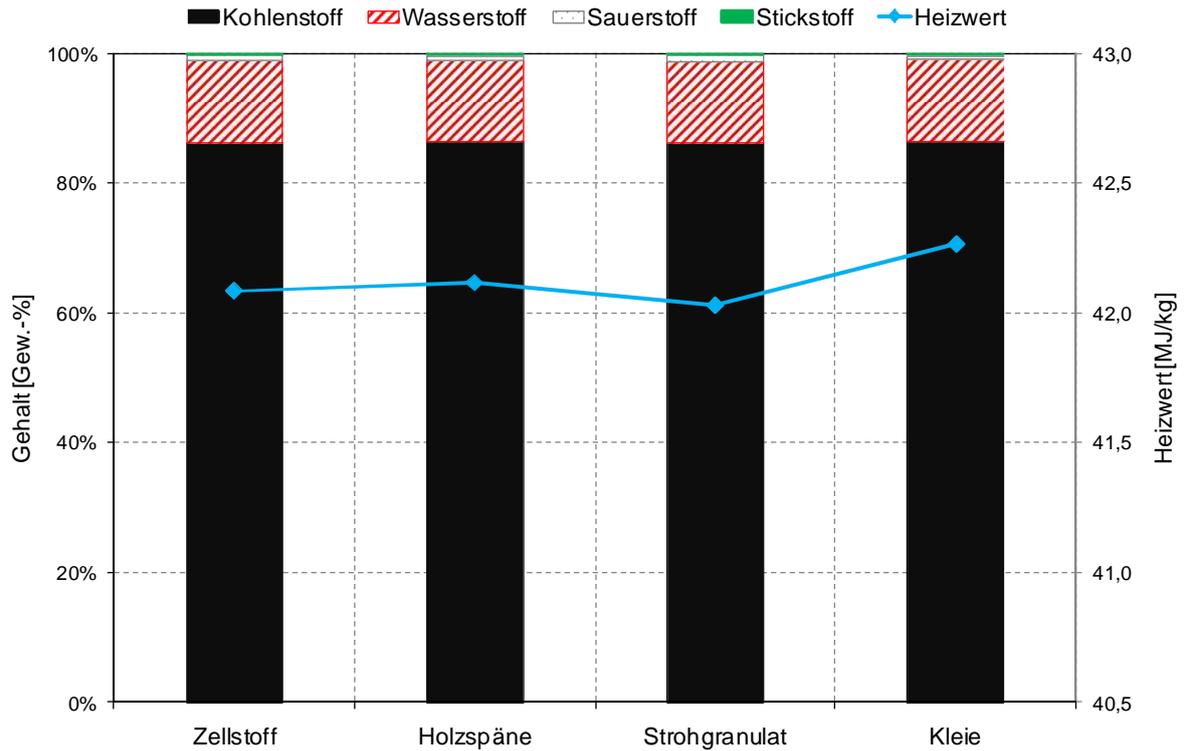


Abbildung 63: Elementare Zusammensetzung der öligen Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350 [^{\circ}C]$ ,  $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO).

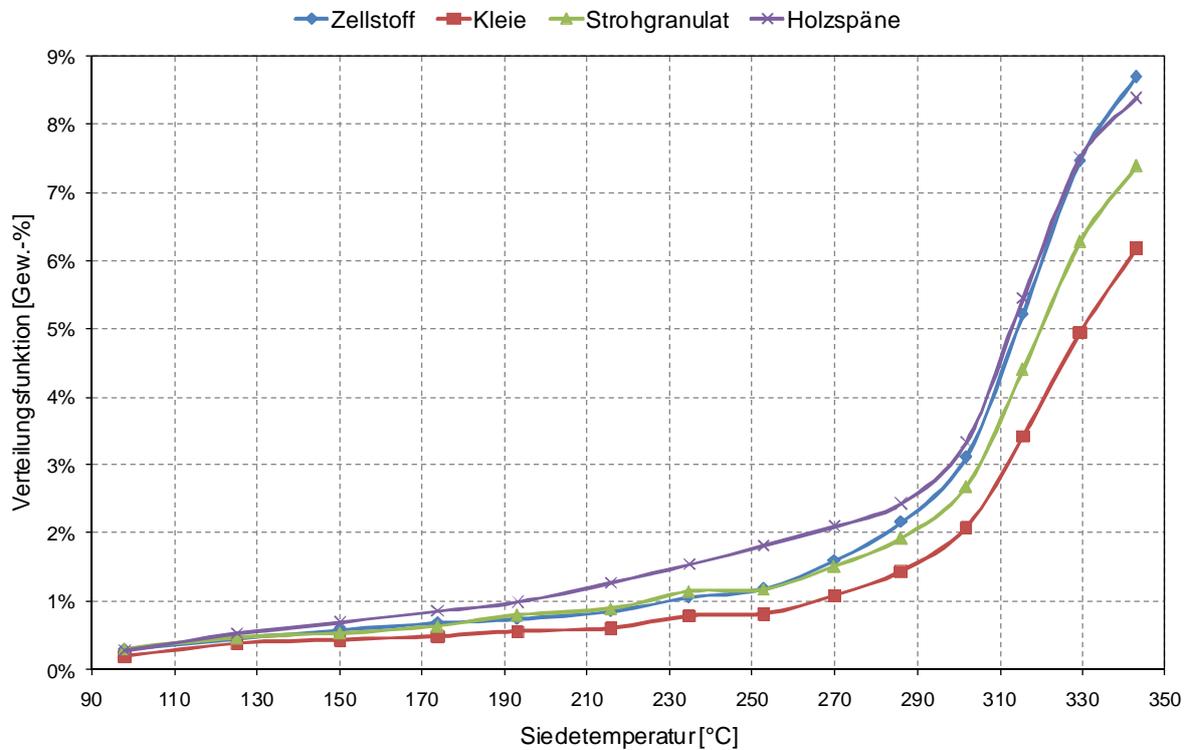


Abbildung 64: Verteilungsfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350 [^{\circ}C]$ ,  $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO).

#### **6.4.2.1. Zusammenfassung**

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Biomassen hat einen Einfluss auf das Ergebnis der Flüssigphasen-Pyrolyse. Je nach Rohstoff werden 270 bis 350 [g/kgBM<sub>atro</sub>] an Kohle gebildet. Die Menge an Gas variiert zwischen 170 und 240 [g/kgBM<sub>atro</sub>] und unterscheidet sich hauptsächlich durch die Menge an Kohlendioxid.

Der Hauptunterschied bei der Verwendung unterschiedlicher Biomassen liegt in der Bildung der wässrigen Produkte. Da sich der Anteil an Zellulose, Hemizellulose und Lignin auf die Produkte auswirkt, finden sich je nach Zusammensetzung der Lignozellulose andere Produktspektren. Zum Beispiel spiegelt sich ein hoher Ligningehalt in einem hohen Anteil an Guajacolabbauprodukten wider.

Die Bildung des Produktöles ist unabhängig vom Einsatzstoff, jedoch variiert die Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl. Es besteht vorläufig noch kein nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen der Menge an Reaktionswasser und der Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl. Es fällt jedoch auf, dass sich die Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl umgekehrt proportional zur Menge an CHO-Phase verhält.

### 6.4.3. Einfluss der Reaktortemperatur

Je nach Reaktortemperatur werden unterschiedliche Produkte gebildet. Die Beschreibung der Zusammenhänge zwischen Temperatur und Produktspektrum ist für die Prozessführung unerlässlich. Dazu wurden Versuche der Flüssigphasen-Pyrolyse nach der allgemeinen Versuchsdurchführungsvorschrift (Kapitel 6.2) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Parameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 300 bis 375 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): 200 [°C]
- Wärmeträgeröl: Vakuum Gas Öl (VGO)
- Biomasse: 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]

Auch bei dieser Versuchsreihe wird die maximal theoretische Ausbeute von 100 [%] überschritten. Dies liegt wie bereits beschrieben, an der Wechselwirkung des Wärmeträgeröles mit den Edukten.

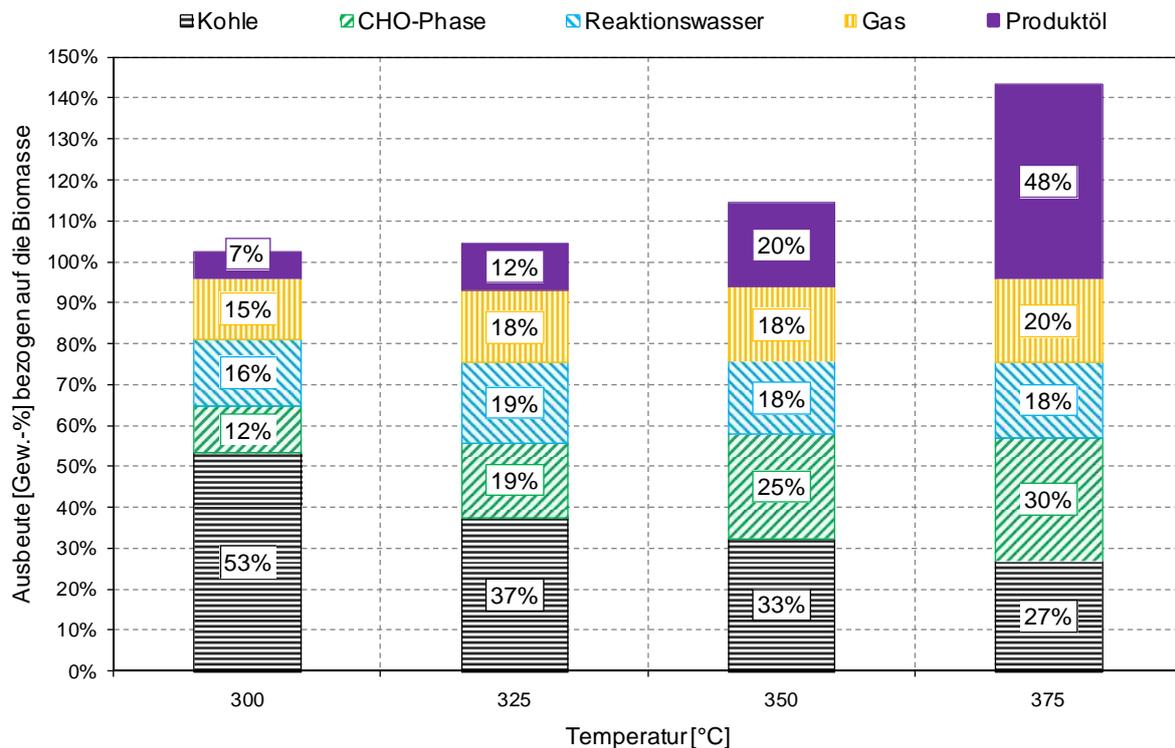


Abbildung 65: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Produktströme ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Aus Abbildung 65 ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Versuchstemperatur die Menge an Kohle reduziert. Durch höhere Temperatur kommt es zu einer vermehrten Bildung an gasförmigen und flüssigen Produkten. Die Bildung von Produktöl und wässrigen CHO-Produkten

wird durch die Temperaturerhöhung begünstigt.

Im Zuge dieser Versuchsreihe wurden  $^{14}\text{C}$ -Analysen der öligen Phase und der Kohle durchgeführt, um die biogene Kohlenstoffbilanz erstellen zu können.

Aus vorangegangenen Messungen (Daten: Kapitel 6.4.7) ist bekannt, dass nahezu der gesamte biogene Kohlenstoff der öligen Phase bei der Destillation in das Produktöl übergeht, somit ist man in der Lage die Menge an biogenem Kohlenstoff im Produktöl zu bestimmen. Des Weiteren ist bekannt, dass die wässrige Phase aus 100 [%] biogenem Kohlenstoff besteht. Die Gasphase wurde nicht vermessen und wird vereinfachend zu 100 [%] biogen angenommen.

Die  $^{14}\text{C}$ -Analysen bestätigen, dass in der öligen Phase größere Mengen an fossilem Kohlenstoff enthalten sind. Darüber hinaus sind auch signifikante Anteile an fossilem Kohlenstoff in der produzierten Kohle vorhanden. Um die Kohlenstoffbilanz des biogenen Kohlenstoffs schließen zu können, müssen biogene Kohlenstoffverbindungen im gebrauchten Wärmeträgeröl zurückbleiben.

Da es durch eine Erhöhung der Reaktortemperatur zu einer zunehmenden Verkokung des Wärmeträgeröles kommt, bestehen je nach Versuchstemperatur 0 bis 20 [Gew.-%] der produzierten Kohle aus fossilem Kohlenstoff (Abbildung 66).

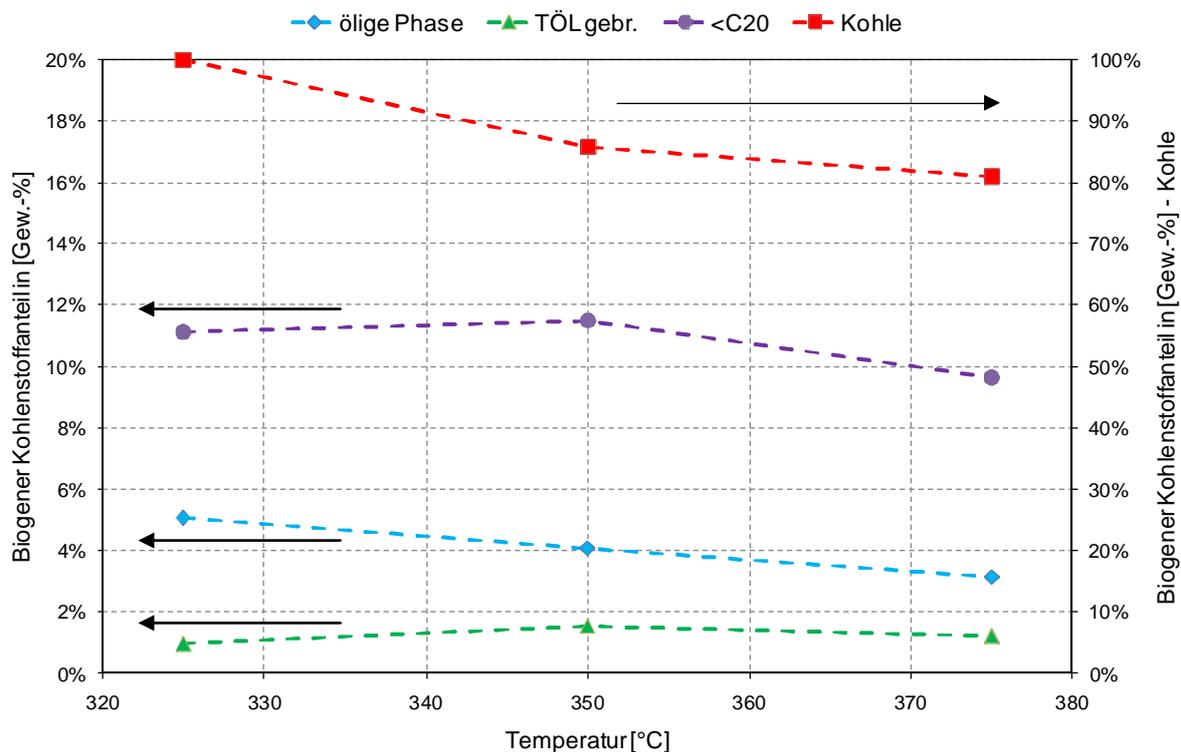


Abbildung 66: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Aufteilung des biogenen Kohlenstoffs ( $T_{\text{BH}} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Abbildung 66 zeigt, dass mit zunehmender Temperatur der Anteil an biogenem Kohlenstoff in der öligen Phase sinkt. Dieser Trend ist im Produktöl erst bei höherer Temperatur feststellbar.

Bis jetzt wurde die Möglichkeit, dass biogenes Material im gebrauchten Wärmeträgeröl verbleibt, noch nicht beachtet. Es hat sich durch die  $^{14}\text{C}$ -Analysen gezeigt, dass im gebrauchten Wärmeträgeröl zwischen 1,0 und 1,5 [Gew.-%] des Kohlenstoffes biogen sind.

Abbildung 67 zeigt eine Darstellung der biogenen Produkte. Dazu wurden vereinfachend die Massen der gebildeten Produkte mit ihrem Anteil an biogenem Kohlenstoff multipliziert. Es zeigt sich, dass durch diese vereinfachende Hochrechnung nahezu 100 [Gew.-%] der Biomasse nachvollzogen werden können.

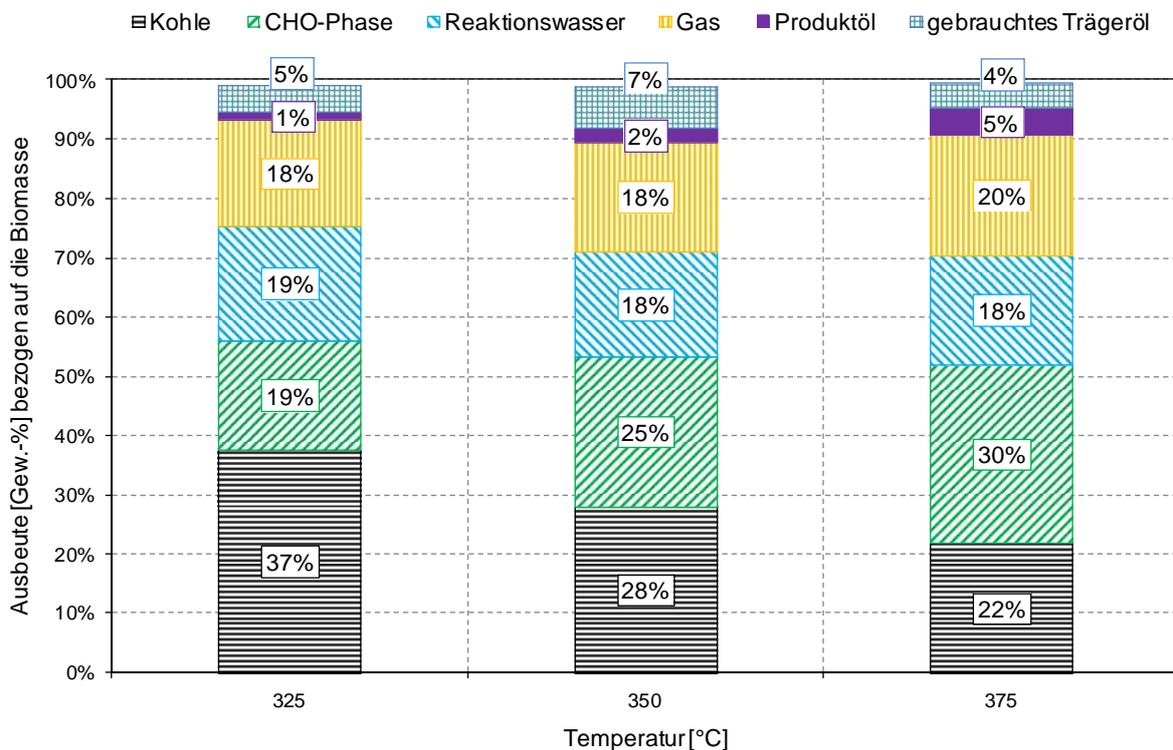


Abbildung 67: Einfluss der Reaktortemperatur auf die biogenen Produktströme ( $T_{\text{BH}} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Trends der Produktbildung sind auch nach der Aufteilung in Produkte mit biogenem und fossilem Ursprung unverändert. Eine Temperaturerhöhung führt zur Reduktion an gebildeter Kohle. Der Heizwert der erzeugten Kohle steigt zwischen 325 und 375 [°C] nahezu linear an (Abbildung 68).

Die Zusammensetzung der Gasphase (Abbildung 69) wird hauptsächlich durch das Kohlendioxid bestimmt.

## Experimentelle Umsetzung – Einfluss der Reaktortemperatur

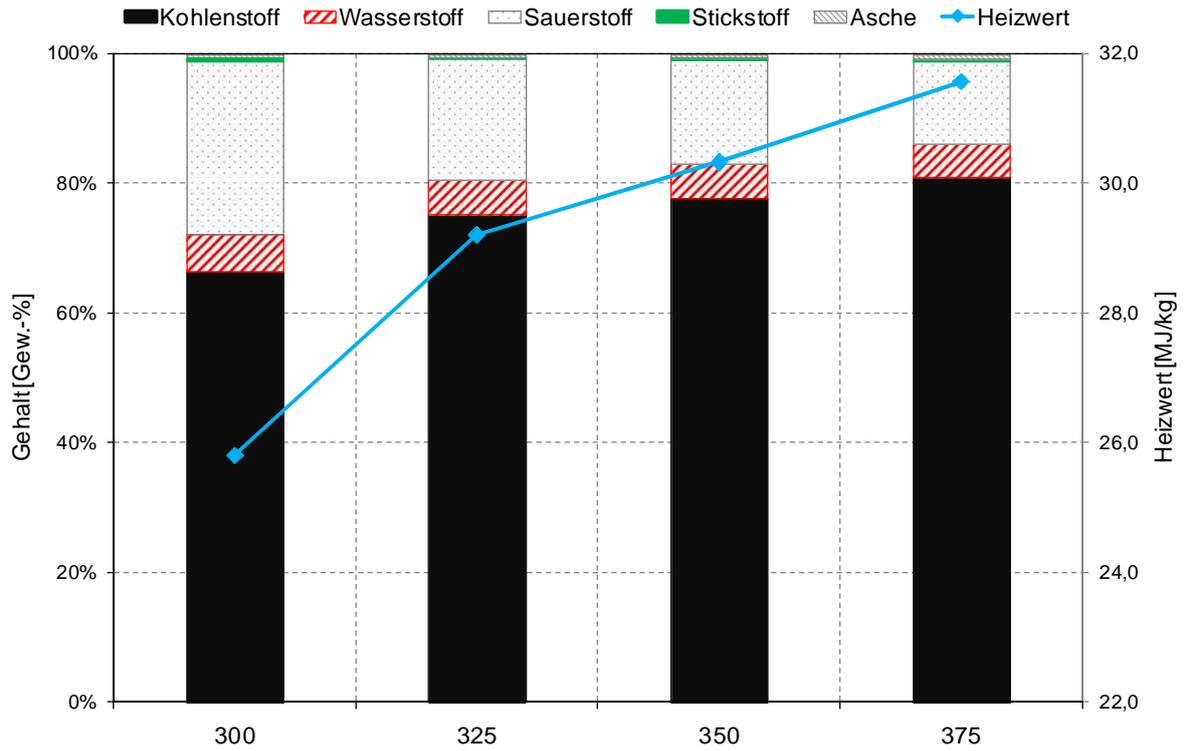


Abbildung 68: Elementare Zusammensetzung der Kohle und deren Heizwert ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

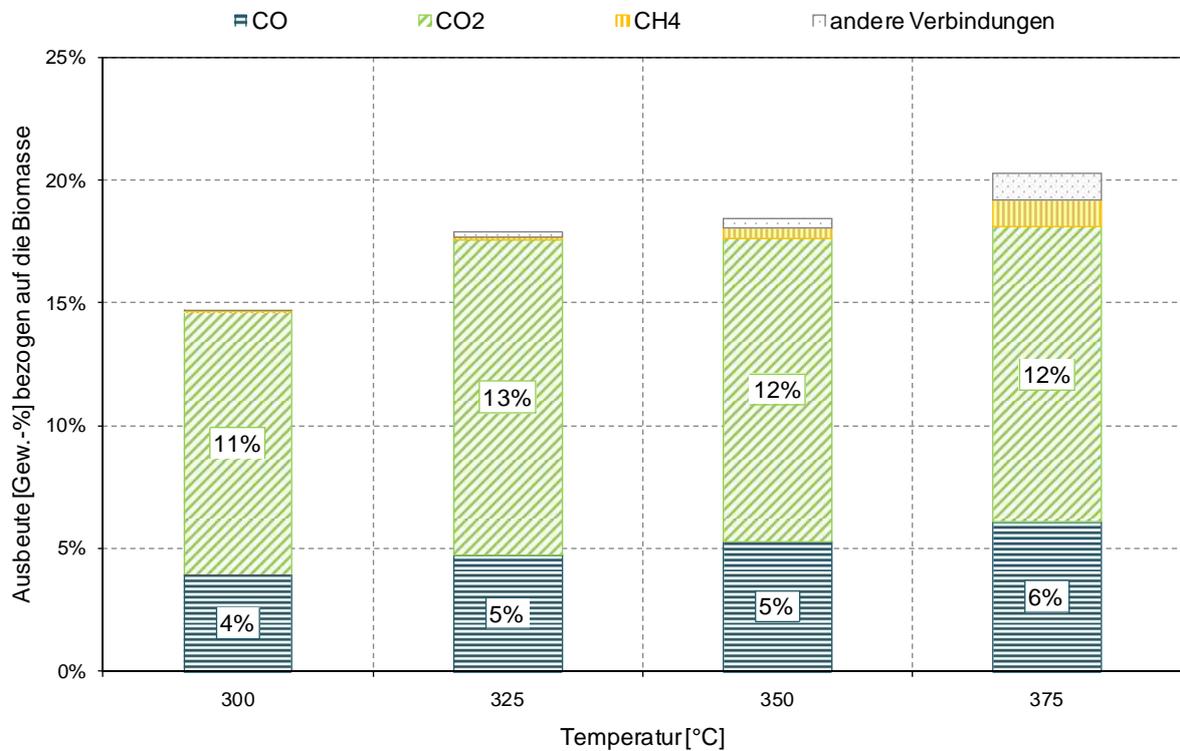


Abbildung 69: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Bildung an Kohlendioxid zeigt keinen augenscheinlichen Zusammenhang mit der Reaktortemperatur. Die beiden Gase Kohlenmonoxid und Methan werden jedoch bei höheren Temperaturen verstärkt gebildet. Ebenfalls steigt die Ausbeute an nicht eindeutig zuordenbaren Gasen. Dabei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um kurzkettige Alkane und tiefsiedende organische Verbindungen des Biomasseabbaus.

Der Heizwert des Gases steigt mit der Versuchstemperatur und beträgt knapp 4 [MJ/kg] bei 300 [°C] und zirka 9 [MJ/kg] bei 375 [°C] Reaktortemperatur.

Die Bildung der wässrigen Phase wird nach Abbildung 70 durch steigende Reaktions-temperaturen verstärkt. Dies ist hauptsächlich auf die erhöhte Ausbeute an CHO-Phase zurückzuführen. Bei der Bildung des Reaktionswassers ist kein eindeutiger Zusammenhang mit der Reaktortemperatur zu erkennen.

Aus einer analogen Versuchsreihe mit C23 als Wärmeträgeröl und ohne Begleitheizung ist bekannt, dass die Menge an Reaktionswasser je Biomasse mit steigender Temperatur bis zu einem Maximalwert zunimmt. Nach Überschreitung der Maximaltemperatur sinkt der Anteil an Reaktionswasser je Biomasse wieder. Dies wird auch durch Ergebnisse in Kapitel 6.4.4 (Abbildung 80) bestätigt.

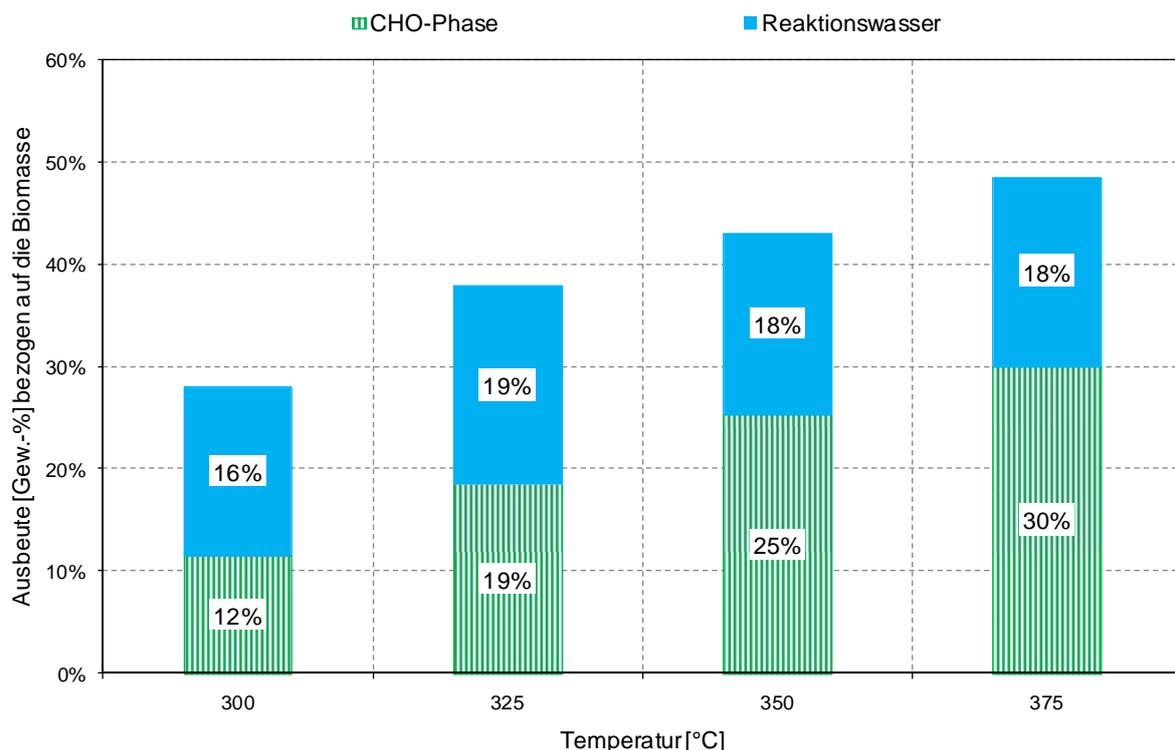


Abbildung 70: Abhängigkeit der Ausbeute an CHO-Phase und Reaktionswasser von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Versuchstemperatur hat keinen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung und den Heizwert der CHO-Phase (Abbildung 71).

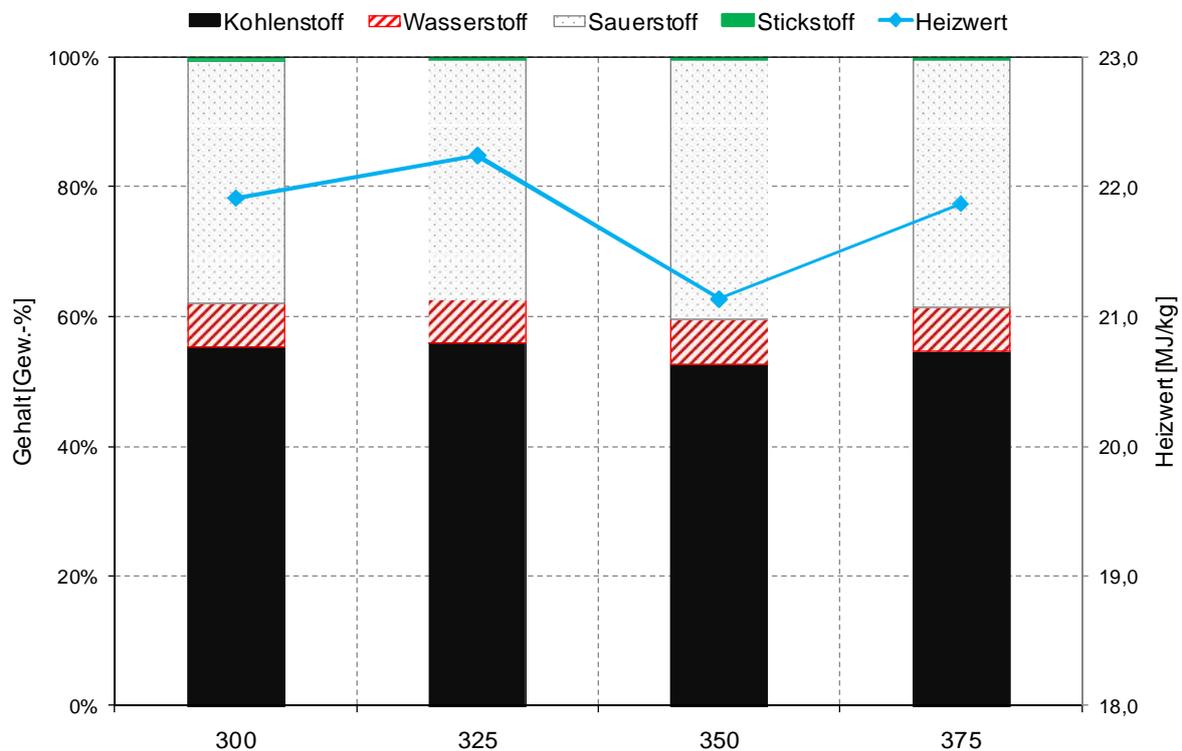


Abbildung 71: Elementare Zusammensetzung der CHO-Phase und deren Heizwert in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Zusammensetzung der wässrigen Phase zeigt eine hohe Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Eine Temperaturerhöhung führt dazu, dass mit Ausnahme der Furane die Konzentration der Produktgruppen aller identifizierten Substanzen in der wässrigen Phase zunimmt (Abbildung 72).

Dies könnte daran liegen, dass erstens bei höheren Temperaturen größere Mengen an Biomasse in flüchtige CHO-Produkte umgesetzt werden, und dass zweitens weniger Biomasse verkocht. Die Verkokung von Biomasse geht maßgeblich mit der Bildung von Reaktionswasser einher. Wenn weniger Biomasse verkocht, wird weniger Reaktionswasser gebildet und in der wässrigen Phase steigt der Anteil an CHO-Verbindungen.

Durch die Umsetzung bei höheren Temperaturen enthält die wässrige Phase somit weniger Reaktionswasser (Abbildung 73). Bei den nicht identifizierten Verbindungen handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Makromoleküle (Ligninderivate, langkettige Zucker) des Biomasseabbaus. Bei steigender Versuchstemperatur werden vermehrt Makromoleküle gebildet. Bei der Überschreitung einer Maximaltemperatur ( $T_R > 350$  [°C]) werden diese dann in wachsendem Maße durch Sekundärreaktionen zu kurzketten Produkten abgebaut.

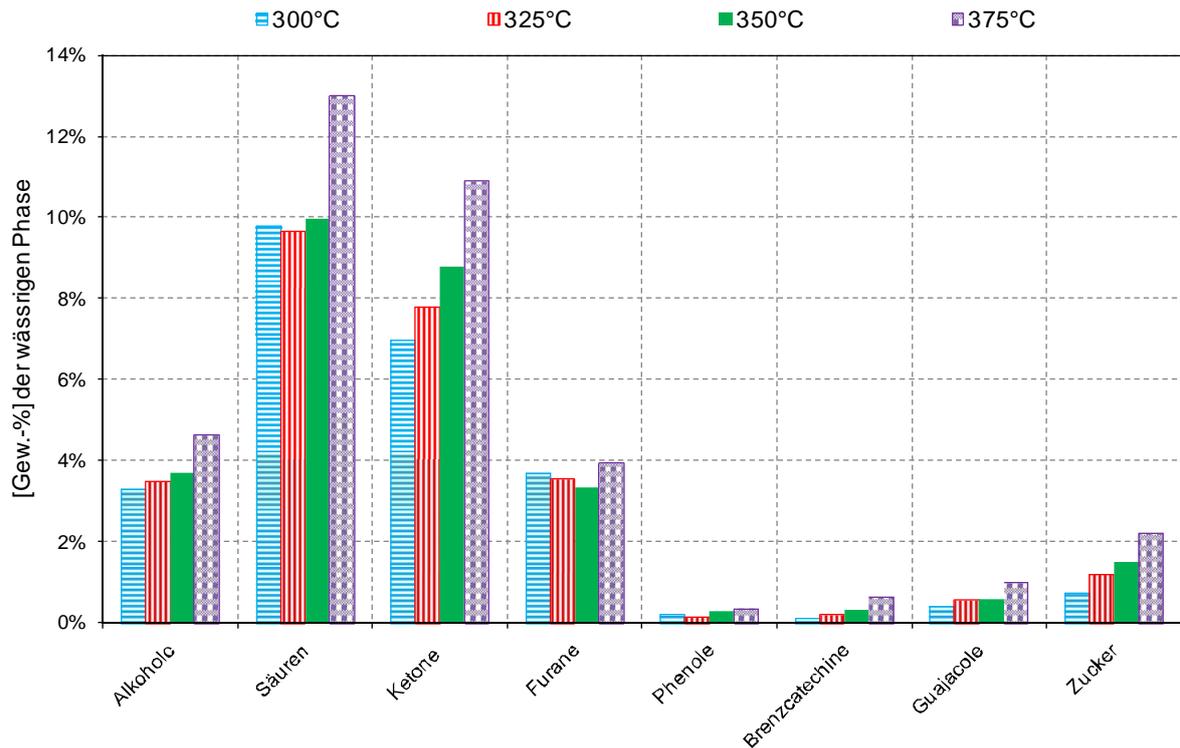


Abbildung 72: Zusammensetzung der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro) – Teil 1.

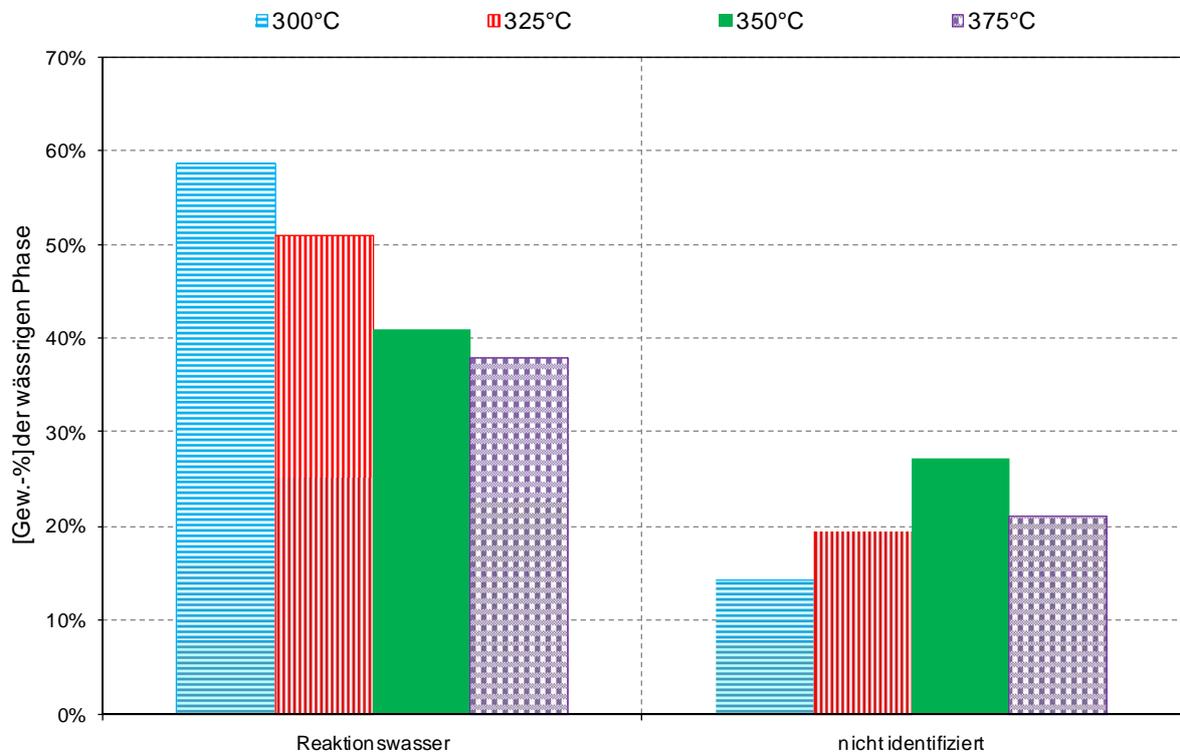


Abbildung 73: Zusammensetzung der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro) - Teil 2.

Wie bereits in Abbildung 65 zu erkennen ist, ist die Bildung von Produktöl maßgeblich von der Reaktortemperatur beeinflusst. Aus Abbildung 74 geht hervor, dass neben dem Produktöl auch die Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl zunimmt. Durch die Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes der öligen Produktphase ist bekannt, dass je nach Versuchstemperatur 9,7 bis 11,5 [Gew.-%] des Kohlenstoffgehaltes in der Produktölphase biogen sind. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an Biomasse, der in das Produktöl überführt wird, zu (Abbildung 67).

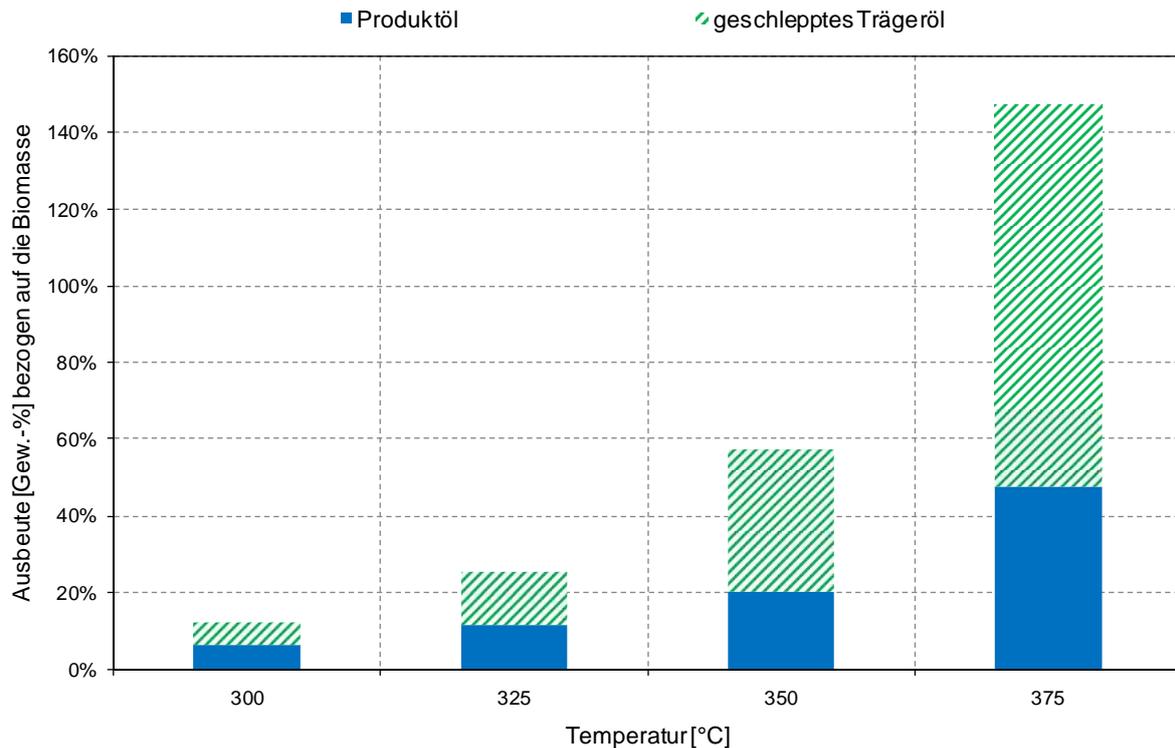


Abbildung 74: Ausbeute an öliger Phase in Abhängigkeit der Versuchstemperatur ( $T_{\text{BH}} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Unterteilt man das Produktöl nach seiner Herkunft, erkennt man, dass die Bildung von fossilem und biogenem Produktöl mit der Temperatur exponentiell zunimmt. Das Verhältnis von Produktöl fossilen Ursprungs zu Produktöl mit biogenem Ursprung sinkt langsam mit Zunahme der Temperatur (Abbildung 75).

Die elementare Zusammensetzung der öligen Phase wird durch die Temperaturerhöhung hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes beeinflusst. Durch die anteilmäßige Zunahme der fossilen Bestandteile in der öligen Phase sinkt der Sauerstoffgehalt. Der Heizwert der öligen Phase steigt geringfügig mit der Versuchstemperatur und liegt bei durchschnittlich 42 [MJ/kg].

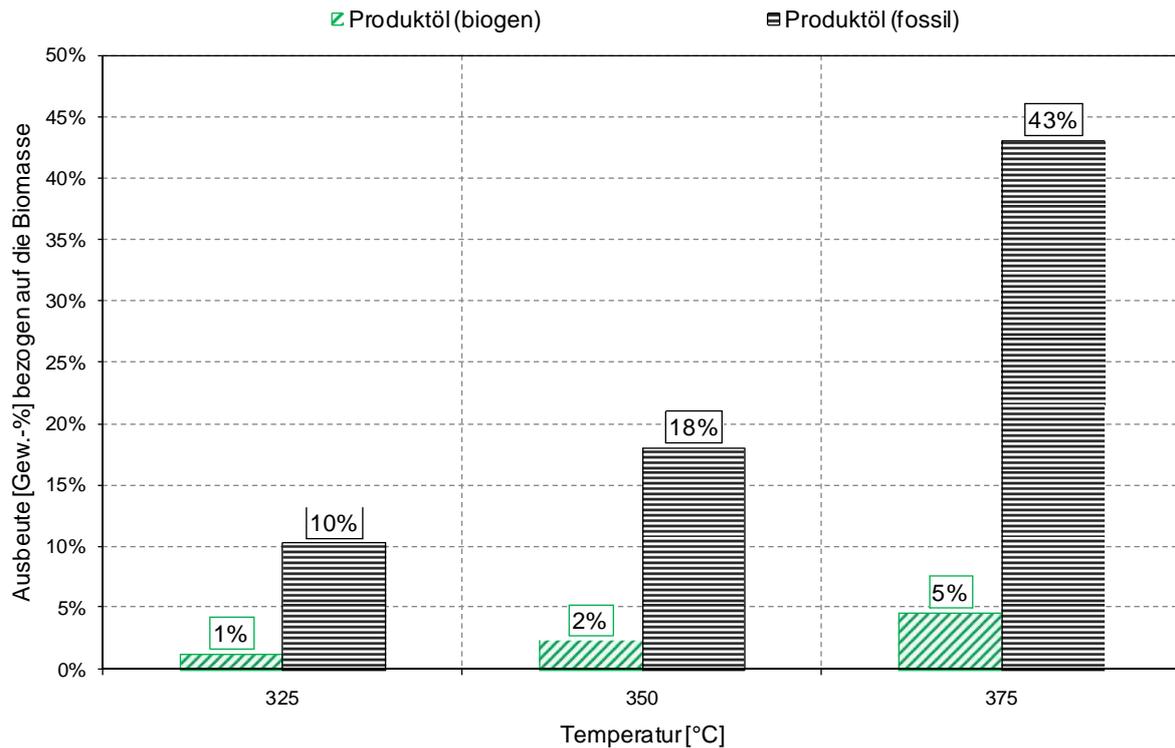


Abbildung 75: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktöles von der Versuchstemperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Zusammensetzung der öligen Phase wird wie bereits erwähnt durch die Temperatur maßgeblich beeinflusst. Die Betrachtung der Siedekurven (Abbildung 76) zeigt, dass ein Hauptteil der Verbindungen des Produktöles einen Siedepunkt zwischen 290 und 340 [°C] aufweist. Je höher die Reaktortemperatur, desto ausgeglichener ist der Siedeverlauf und desto mehr leichtsiedende Verbindungen sind im Produktöl enthalten.

Die Betrachtung des geschleppten Wärmeträgerölanteils zeigt, wie auch aus Abbildung 74 hervorgeht, dass das Verhältnis von Produktöl zu geschlepptem Wärmeträgeröl mit der Temperatur abnimmt. Die Beschaffenheit des geschleppten Wärmeträgeröles verändert sich nur geringfügig mit der Temperatur.

Abbildung 76 zeigt darüber hinaus, dass die gewählte Trennung von Produktöl und geschlepptem Trägeröl bei Eicosan ( $T_S = 343$  [°C]) nahezu mit dem Schnitt in der biomodalen Produktverteilung übereinstimmt.

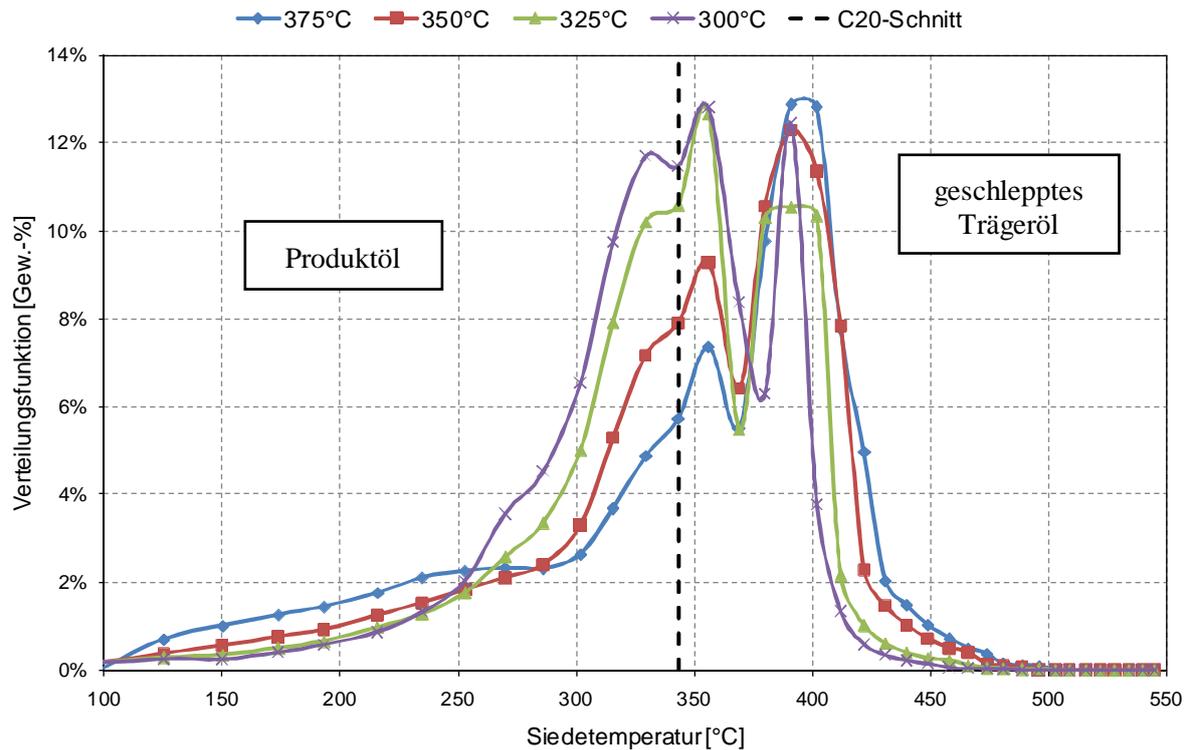


Abbildung 76: Siedekurven der öligen Phasen ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Durch die Schließung der Kohlenstoffbilanz des biogenen Kohlenstoffs ist bekannt, dass ein Teil der Biomasse im gebrauchten Wärmeträgeröl verbleibt. Durch die Betrachtung der elementaren Zusammensetzung konnte dies nicht eindeutig belegt werden. Die Anreicherung mit Sauerstoff ist gering und mit 0,2 [Gew.-%] in der Schwankungsbreite der analytischen Messmethode. Der Heizwert von gebrauchtem sowie von ungebrauchtem Wärmeträgeröl liegt bei zirka 42,5 [MJ/kg]. Der Anteil an biogenem Material ist somit zu gering, um einen Einfluss auf das Wärmeträgeröl feststellen zu können.

Eine Betrachtung der Iodzahl zeigt jedoch, dass das Wärmeträgeröl einer Veränderung unterliegt (Abbildung 77). Das Wärmeträgeröl VGO hat eine Iodzahl von kleiner 5 [g/100g Probe]. Durch die thermische Belastung kommt es zu einer Erhöhung der Iodzahl im gebrauchten Wärmeträgeröl. Die Iodzahl steigt linear mit der Reaktortemperatur.

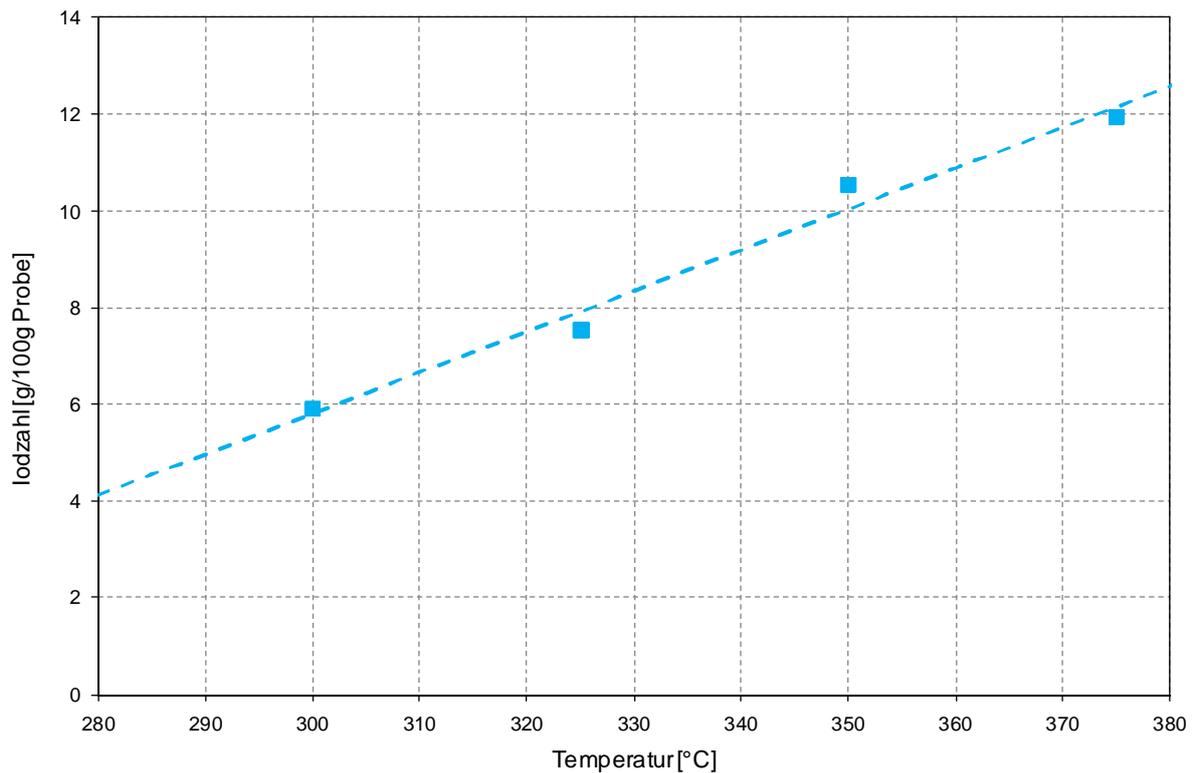


Abbildung 77: Iodzahl des gebrauchten Wärmeträgeröles in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Für alle Versuche konnte die molare Elementbilanz erfolgreich geschlossen werden. Tabelle 31 zeigt exemplarisch die biogene molare Elementbilanz für eine Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C].

Tabelle 31: Biogene molare Elementbilanz ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

	C [mol]	H [mol]	O [mol]
<b>Edukte</b>			
Holzspäne	12,3	19,4	130,2
<b>Produkte</b>			
ölige Phase	0,5	0,9	0,1
wässrige Phase	3,3	11,2	77,0
Kohle	5,4	4,5	13,3
Trägeröl gebraucht	1,5	2,7	0,0
Gas	1,6	0,5	35,7
<b>Differenz [g]</b>	0,0	-0,4	4,1
<b>Differenz [%]</b> bezogen auf Biomasse	0,0%	-2,1%	3,2%

#### **6.4.3.1. Zusammenfassung**

Eine Temperaturerhöhung fördert die Bildung von gasförmigen Produkten. Auch die Bildung an wässrigen CHO-Produkten wird durch eine Temperaturerhöhung unterstützt. Die Menge an Kohle sinkt mit steigender Reaktortemperatur. Dies hat auch eine reduzierte Bildung an Reaktionswasser aus der Verkohlungsreaktion zur Folge.

Der Heizwert der Produkte Kohle und Gas steigt mit der Versuchstemperatur. Auf den Heizwert der CHO-Phase und der öligen Phase hat die Temperatur keinen Einfluss.

Durch  $^{14}\text{C}$ -Analysen ist eine Aufteilung zwischen biogenem und fossilem Kohlenstoff möglich. Es konnte gezeigt werden, dass die Produkte Kohle und Produktöl, sowie das gebrauchte Wärmeträgeröl sowohl aus biogenen, als auch fossilen Bestandteilen bestehen. Es konnte sowohl die biogenen als auch die fossile molare Elementbilanz für alle Versuche geschlossen werden.

Ein Großteil der öligen Produkte besteht aus Abbauprodukten des Wärmeträgeröles. Eine Aussage über die thermische Belastung des Wärmeträgeröles kann durch Messung der Iodzahl erfolgen.

#### 6.4.4. Einfluss der Gasraumtemperatur

Neben der Reaktortemperatur hat auch die Gasraumtemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die entstehenden Produkte der Flüssigphasen-Pyrolyse.

Wie bereits in Kapitel 6.4.3 erwähnt wurde, ist die Kohle sowie die ölige Phase nicht nur biogenen Ursprungs. Eine Aufteilung zwischen fossilem und biogenem Kohlenstoff durch <sup>14</sup>C-Analysen hat in dieser Versuchsreihe aus Kostengründen nicht stattgefunden. Eine Aussage über den Einfluss der Gasraumtemperatur auf die genaue Verteilung der biogenen Bestandteile kann daher nicht getroffen werden. Es wird sowohl die Bildung biogener als auch die Bildung fossiler Produkte gemeinsam betrachtet.

Dazu wurden Versuche nach der allgemeinen Versuchsdurchführungsvorschrift (Kapitel 6.2) bei verschiedenen Begleitheizungstemperaturen durchgeführt.

##### Parameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 300 bis 375 [°C]
- Wärmeträgeröl ( $T_{BH}$ ): Vakuum Gas Öl (VGO)
- Biomasse: 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]

Die Begleitheizungstemperatur gibt den Soll-Wert der Heizleitung vor und entspricht nicht der Gasraumtemperatur. Die Gasraumtemperatur wird auch von der Reaktortemperatur beeinflusst (Tabelle 32).

Tabelle 32: Zusammenhang zwischen Begleitheizungstemperatur, Reaktortemperatur und Gasraumtemperatur

Begleitheizungstemperatur [°C]	Reaktortemperatur [°C]	Gasraumtemperatur während der Biomassezugabe [°C]
-	300	100
200	300	150
350	300	180
-	350	120
200	350	155
350	350	230
-	375	150
200	375	175
350	375	250

Je nach Reaktortemperatur unterscheiden sich die Gasraumtemperaturen während der Biomassezugabe bei gleicher Begleitheizungstemperatur um bis zu 70 [°C]. Bei gleicher Begleitheizungstemperatur nimmt die Gasraumtemperatur mit steigender Reaktortemperatur zu. Außerdem steigt bei gleicher Reaktortemperatur die Gasraumtemperatur mit steigender Begleitheizungstemperatur. Es ist möglich in erster Näherung die Zusammenhänge linear zu korrelieren.

In Abbildung 78 ist die Bildung von Gas, Kohle und wässriger CHO-Phase abgebildet. Die Kohlebildung wird im Gegensatz zur Reaktortemperatur von der Temperatur im Gasraum nur gering beeinflusst. Eine steigende Gasraumtemperatur bewirkt nur eine geringfügige Zunahme der Kohlebildung. Das Gleiche gilt für die Bildung der CHO-Phase.

Die elementare Zusammensetzung und der Heizwert der Kohle und CHO-Phase sind quasi unabhängig von der Begleitheizungstemperatur. Der Heizwert der Kohle bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C] liegt zwischen 30 und 31 [MJ/kg]. Der Heizwert der CHO-Phase bei dieser Reaktortemperatur ergibt je nach Begleitheizungstemperatur einen Wert zwischen 21 und 23 [MJ/kg].

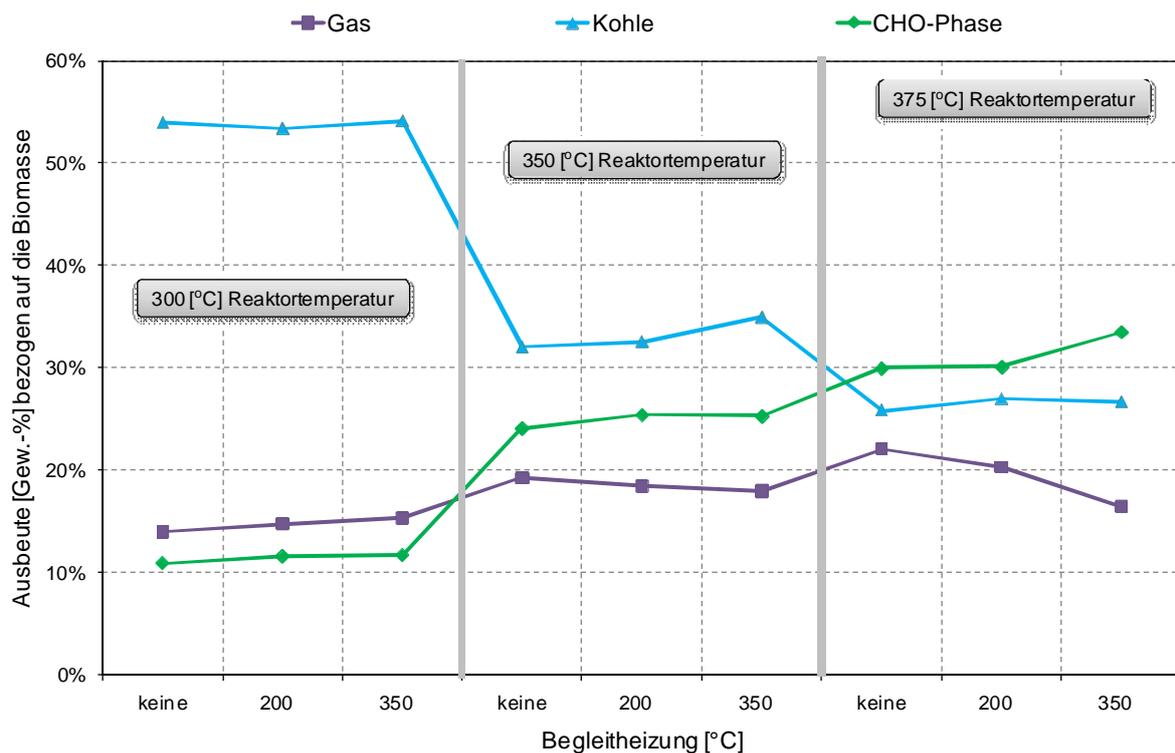


Abbildung 78: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Ausbeute an Gas, Kohle und CHO-Phase (VGO, Holzspäne atro).

Die Gasbildung zeigt ein interessantes Verhalten (Abbildung 79). Bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 300$  [°C] hat eine Steigerung der Gasraumtemperatur einen leicht positiven Einfluss auf die Gasentwicklung.

Bei höheren Reaktortemperaturen kehrt sich dieser Trend um. Je höher die Reaktortemperatur, desto negativer wirkt sich eine Gasraumtemperaturerhöhung auf die Gasbildung aus.

Die Zunahme der Gasbildung bei der Reaktortemperatur von  $T_R = 300$  [°C] bei Erhöhung der Gasraumtemperatur liegt sowohl an der Zunahme von Kohlendioxid, als auch an der gesteigerten Kohlenmonoxidbildung (Abbildung 79). Genau der umgekehrte Fall ist bei den Reaktortemperaturen  $T_R = 350$  [°C] und  $T_R = 375$  [°C] zu beobachten.

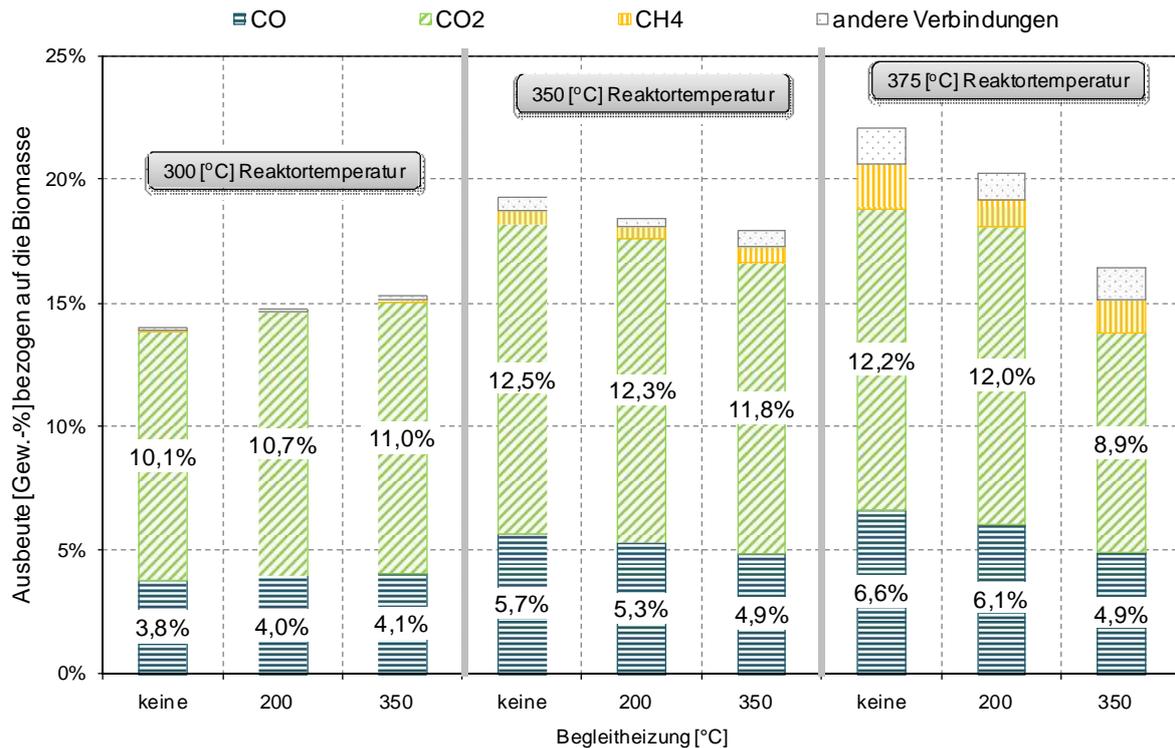


Abbildung 79: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Gasphase (VGO, Holzspäne atro).

Die wässrige Phase zeigt eine Abhängigkeit von der Begleitheizungstemperatur (Abbildung 80). Dies ist vor allem auf die Menge an Reaktionswasser zurückzuführen. Je höher die Begleitheizungstemperatur ist, desto mehr Reaktionswasser wird gebildet.

Die Zusammensetzung der CHO-Phase ist unabhängig von der Begleitheizungstemperatur. Die Konzentration der organischen Verbindungen in der CHO-Phase ist nur durch die Reaktortemperatur bestimmt. Aufgrund des höheren Wassergehaltes treten die Verbindungen in der wässrigen Phase bei höheren Begleitheizungstemperaturen verdünnter auf.

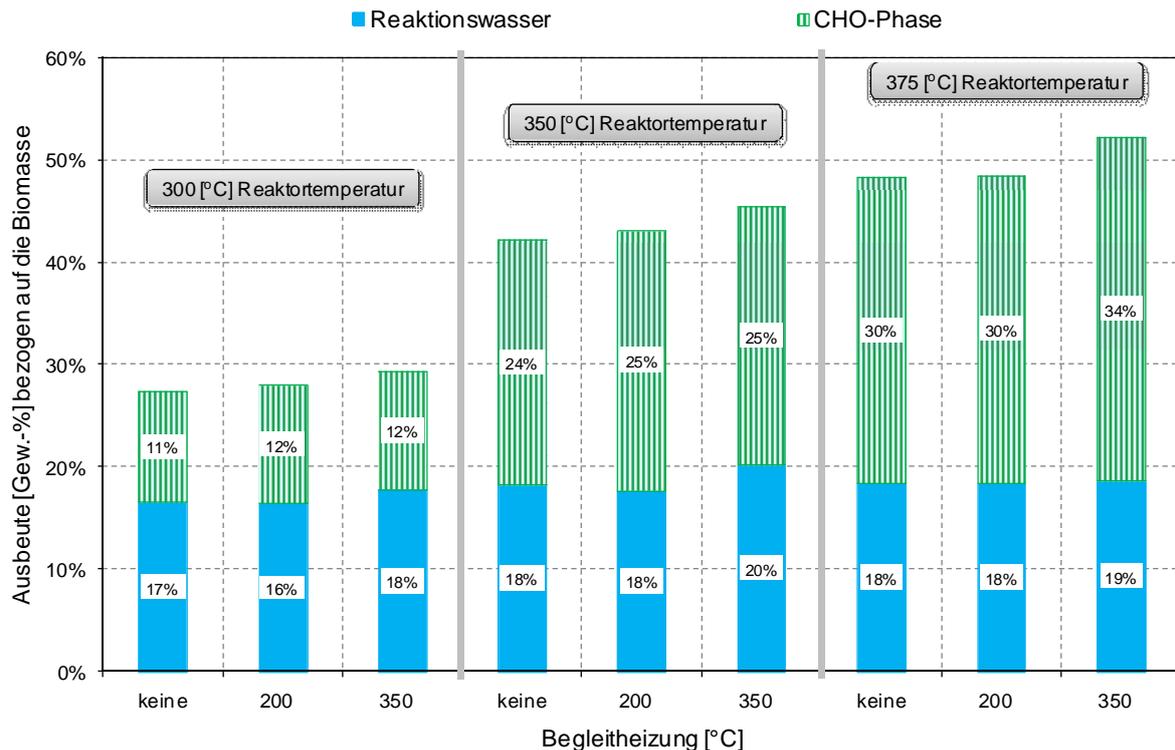


Abbildung 80: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die wässrige Phase (VGO, Holzspäne atro).

Die Zusammensetzung der öligen Phase zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Gasraumtemperatur (Abbildung 81). Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl mit der Gasraumtemperatur steigt.

Die Betrachtung des Produktöles zeigt, dass bei  $T_R = 300$  [°C] und  $T_R = 350$  [°C] Reaktor-Temperatur eine Steigerung der Gasraumtemperatur auch zu einer gesteigerten Menge an Produktöl führt. Wird die Reaktion bei  $T_R = 375$  [°C] durchgeführt, wirkt sich die Erhöhung der Gasraumtemperatur jedoch negativ auf die Produktölausbeute aus. Der Einfluss der Gasraumtemperatur auf die Produktölbildung wird somit von der Reaktor-Temperatur bestimmt. Eine Änderung der Begleitheizung hat keine drastischen Veränderungen der Produktölausbeute zur Folge.

Die elementare Zusammensetzung und der Heizwert der öligen Phase werden durch die Gasraumtemperatur nicht wesentlich beeinflusst. Der Heizwert der öligen Phase liegt bei zirka 42 [MJ/kg].

Die Siedekurven der öligen Phasen in Abbildung 82 unterstreichen die Aussage, dass eine Erhöhung der Gasraumtemperatur das Schleppen von Wärmeträgeröl stärker unterstützt, als die Produktölbildung.

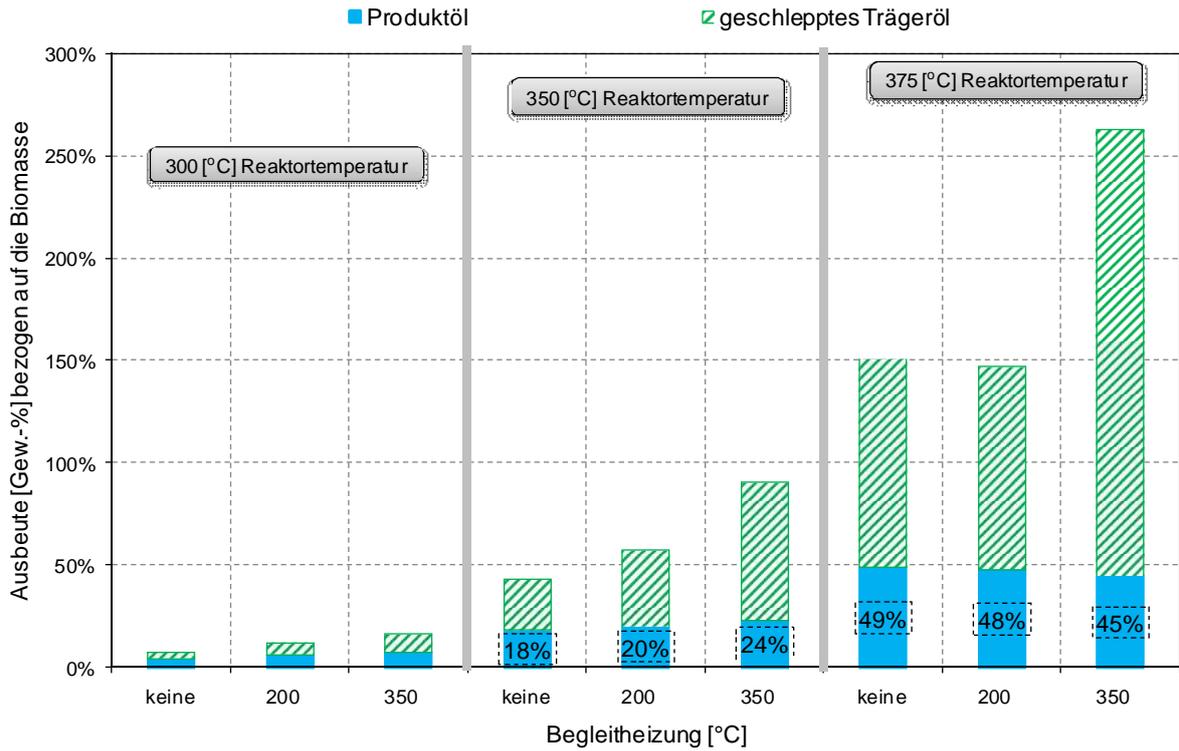


Abbildung 81: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die ölige Phase (VGO, Holzspäne atro).

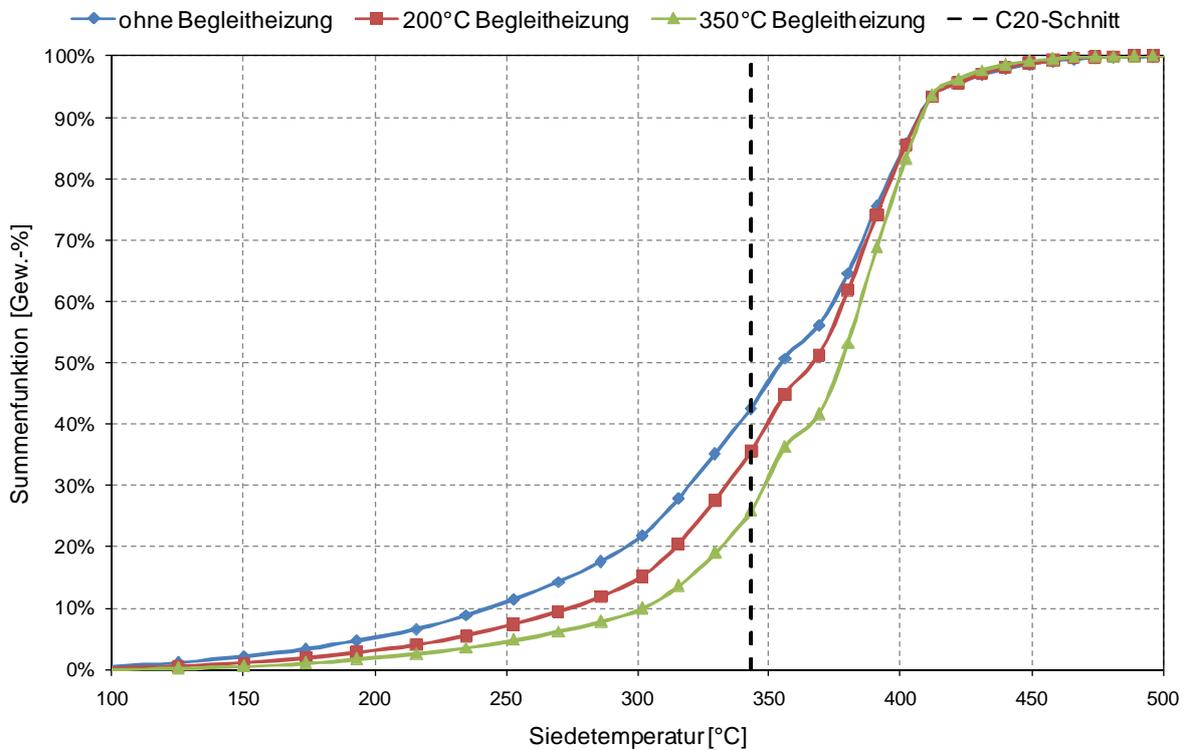


Abbildung 82: Summenfunktion der Siedekurven der öligen Phasen. ( $T_R = 350$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Eine Betrachtung der Iodzahl zeigt, dass bei niedrigen Begleitheizungstemperaturen die ölige Phase mehr Doppelbindungen enthält. Dies ist nicht verwunderlich, da bei niedrigeren Begleitheizungstemperaturen das Verhältnis von Produktöl zu geschlepptem Wärmeträgeröl höher ist. Die Iodzahl des gebrauchten Wärmeträgeröles nimmt mit steigender Begleitheizungstemperatur langsam ab (Abbildung 83).

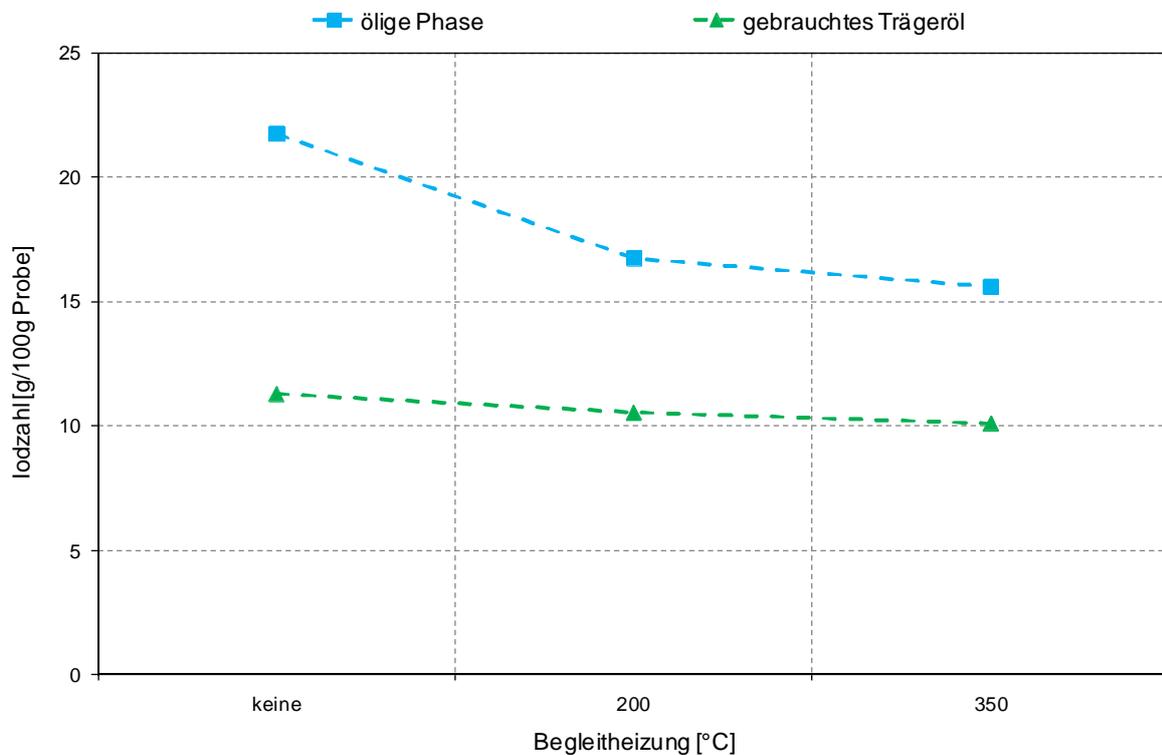


Abbildung 83: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Iodzahl der öligen Phase und des gebrauchten Wärmeträgeröles (VGO, Holzspäne atro).

#### 6.4.4.1. Zusammenfassung

Auf die Kohle und die CHO-Phase hat die Begleitheizungstemperatur keinen relevanten Einfluss.

Eine Erhöhung der Gasraumtemperatur führt zu einer leicht erhöhten Bildung an Reaktionswasser und je nach Reaktortemperatur wird die Bildung der Gasphase unterschiedlich beeinflusst.

Die ölige Phase lässt sich durch die Gasraumtemperatur am meisten verändern.

Bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 375$  [°C] steigert eine Erhöhung der Begleitheizungstemperatur von  $T_{BH} = 200$  [°C] auf  $T_{BH} = 350$  [°C] die Ausbeute an öliger Phase um 78 [%]. Dabei muss man aber beachten, dass sich in diesem Fall nur der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl erhöht.

Bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C] steigert eine Erhöhung der Begleitheizungstemperatur von  $T_{BH} = 200$  [°C] auf  $T_{BH} = 350$  [°C] die Ausbeute an öliger Phase um 58 [%] und die Ausbeute an Produktöl um 16 [%].

Eine Aufteilung zwischen fossilem und biogenem Kohlenstoff durch  $^{14}\text{C}$ -Analyse war in dieser Versuchsreihe aus Kostengründen nicht möglich.

### 6.4.5. Kinetik der Flüssigphasen-Pyrolyse

Bei der Flüssigphasen-Pyrolyse kann die Bildung von kondensierbaren Verbindungen kontinuierlich über die Versuchsdauer beobachtet werden, daraus kann die Kinetik der Produktbildung bestimmt werden.

#### 6.4.5.1. Versuchsdurchführung

Um die Produktbildung nachvollziehen zu können wird ein leicht abgeänderter Versuchsaufbau benötigt.

Sobald eine stabile Reaktortemperatur erreicht ist, wird der Reaktor mit drei Biomassezugaben zu je 10 [g] im Abstand von 5 [min] beschickt um das System zu konditionieren. Darauffolgend werden jeweils im Abstand von 20 [min] 10 [g] Biomasse zugegeben. Die Zugabe wird solange wiederholt bis reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Die Menge an produzierten, kondensierbaren Produkten wird mit einer Waage online aufgezeichnet (Abbildung 84).

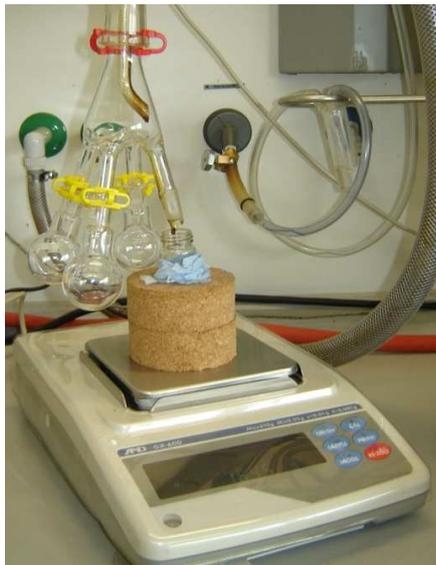


Abbildung 84: Gewichtsufzeichnung der produzierten kondensierbaren Flüssigkeiten

#### Parameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 300 bis 375 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): 200 [°C]
- Wärmeträgeröl: Vakuum Gas Öl (VGO)
- Biomasse: Holzspäne atro
- Beschickung: 10 [g] pro Intervall

Die online aufgezeichnete Produktbildung bezogen auf die eingesetzte Menge an Biomasse ist in Abbildung 85 dargestellt.

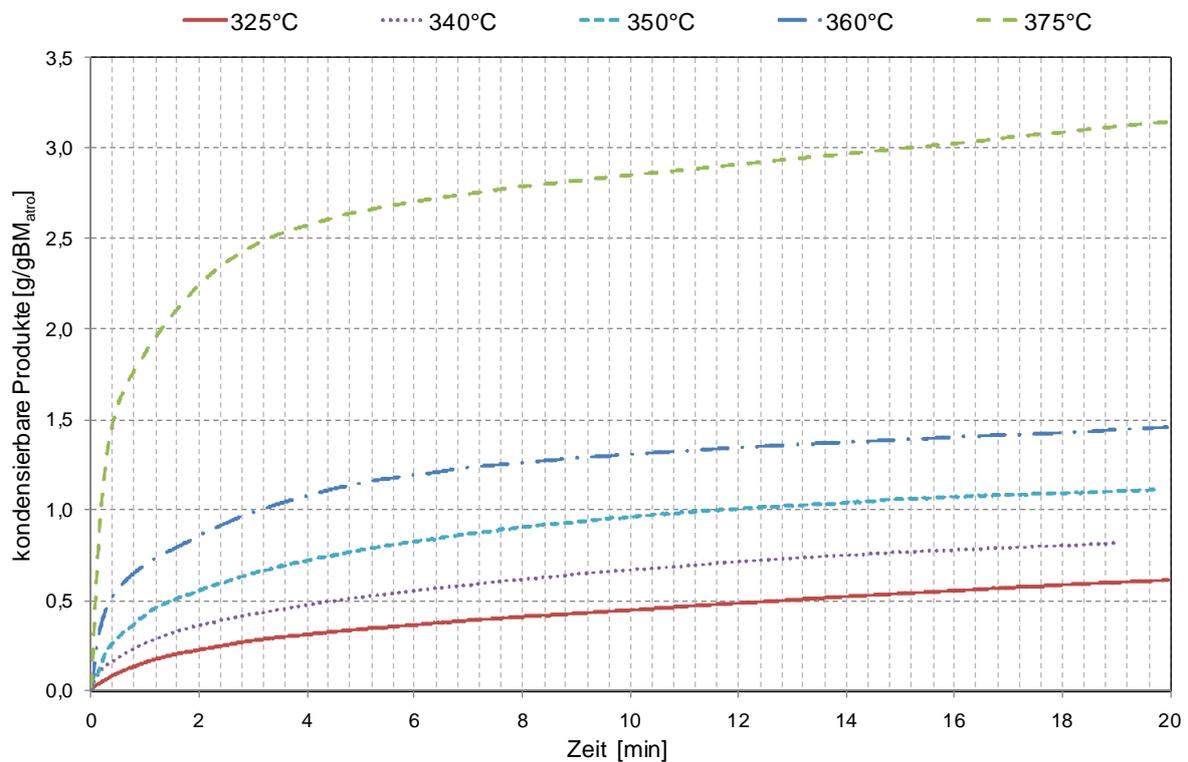


Abbildung 85: Bildung an kondensierbaren Produkten [g/gBM<sub>atro</sub>] in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Es ist zu erkennen, dass auch 20 [min] nach der Biomassezugabe noch kondensierbares Produkt gesammelt wird. Der Grund dafür wird in Kapitel 6.4.5.3 erläutert.

Bei der Aufzeichnung der Menge an kondensierbaren Produkten ist man nicht in der Lage die beiden Produktströme ölige und wässrige Phase voneinander zu unterscheiden. Dazu muss der Versuch wiederholt werden, doch anstelle der Gewichtsauzeichnung werden pro Biomassezugabe sechs Fraktionen gebildet.

Die Biomassezugabe wird solange wiederholt, bis eine eindeutige Phasentrennung zwischen der wässrigen und der öligen Phase pro Fraktion erkennbar ist. Somit kann eine Trennung zwischen der Produktbildung der wässrigen und der öligen Phase vorgenommen werden. Abbildung 86 zeigt die Fraktionen bei einer Versuchstemperatur von  $T_R = 360$  [°C].



Abbildung 86: Zeitlicher Verlauf der Produktbildung an Kondensierbarem zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen wässriger und öliger Phase ( $T_R = 360$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

#### 6.4.5.2. Kinetik der wässrigen Phase

Durch die Aufteilung des Produktstroms (Abbildung 85) in wässrige und ölige Phase ist man in der Lage die Kinetik der Bildung der wässrigen Phase zu bestimmen.

Abbildung 87 zeigt die Bildung der wässrigen Phase bei fünf Temperaturen.

Die sechs Datenpunkte je Temperatur können mit einer Funktion 2.Ordnung beschrieben werden [78].

$$c = c_{\max} \cdot \left(1 - \frac{1}{(1 + c_{\max} \cdot k \cdot t)}\right) \quad (28)$$

Die experimentell bestimmten Daten und die Annahme einer Reaktion 2.Ordnung zeigen eine gute Übereinstimmung (Abbildung 87). Der Messwert bei einer Reaktionstemperatur von  $T_R = 375$  [°C] und  $t = 860$  [s] kann als Ausreißer angesehen werden.

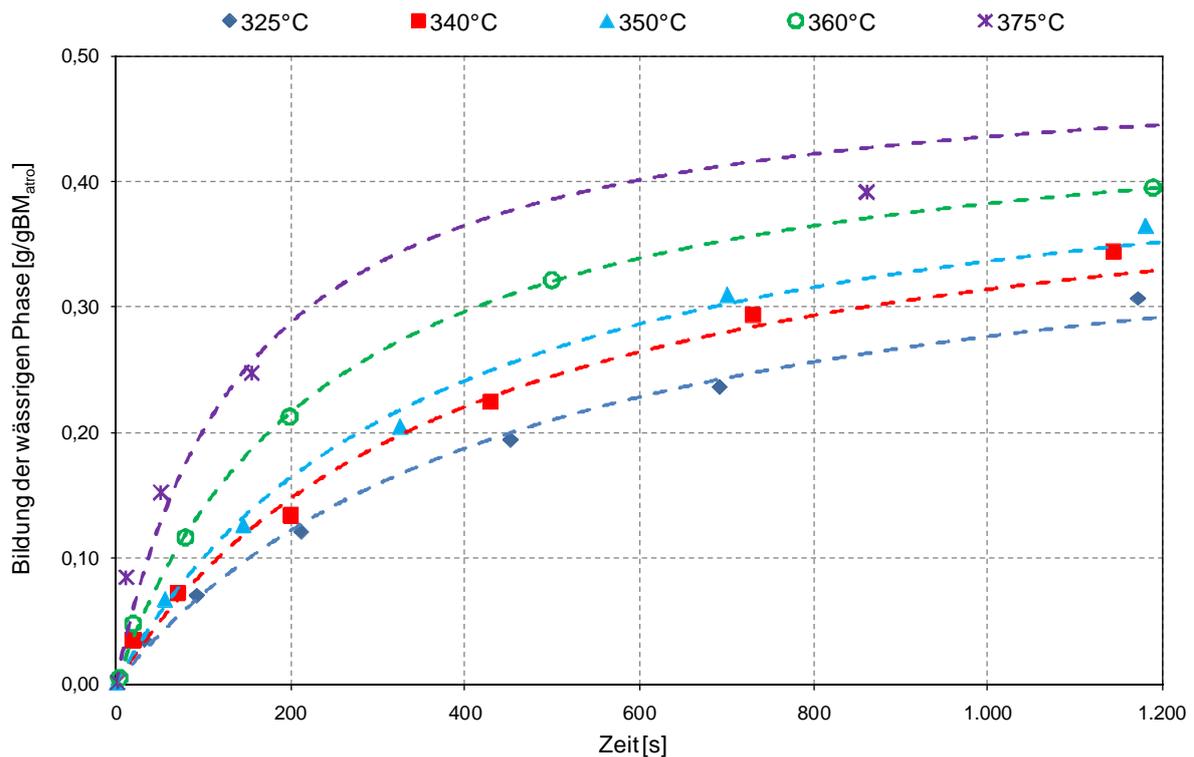


Abbildung 87: Bildung der wässrigen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro). (1)

Die Maximalkonzentrationen ( $c_{max}$ ) und die Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 33: Geschwindigkeitskonstante und Maximalkonzentration - Bildung der wässrigen Phase

Temperatur [°C]	$k$ [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]	$c_{max}$ [g/gBM <sub>atro</sub> ]
325	$5,32 \cdot 10^{-3}$	0,405
340	$5,80 \cdot 10^{-3}$	0,437
350	$6,15 \cdot 10^{-3}$	0,456
360	$8,81 \cdot 10^{-3}$	0,474
375	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,500

Aus den Versuchen zur Variation der Reaktortemperatur (Kapitel 6.4.3) ist bekannt, mit welcher Menge an wässriger Phase pro Menge an eingesetzter Biomasse nach 2,5 [h] zu rechnen ist. Extrapoliert man den Fit aus dem Kinetikexperiment auf die Standardreaktionszeit von 2,5 [h] ist zu erkennen, dass die modellierten Verläufe mit den Werten aus den Temperaturvariationsversuchen (Abbildung 88 – Werte bei  $t = 9000$  [s]) übereinstimmen.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass das Kinetikexperiment die realen Versuchsbedingungen (kontinuierliche Biomassezugabe über 2,5 [h]) widerspiegelt.

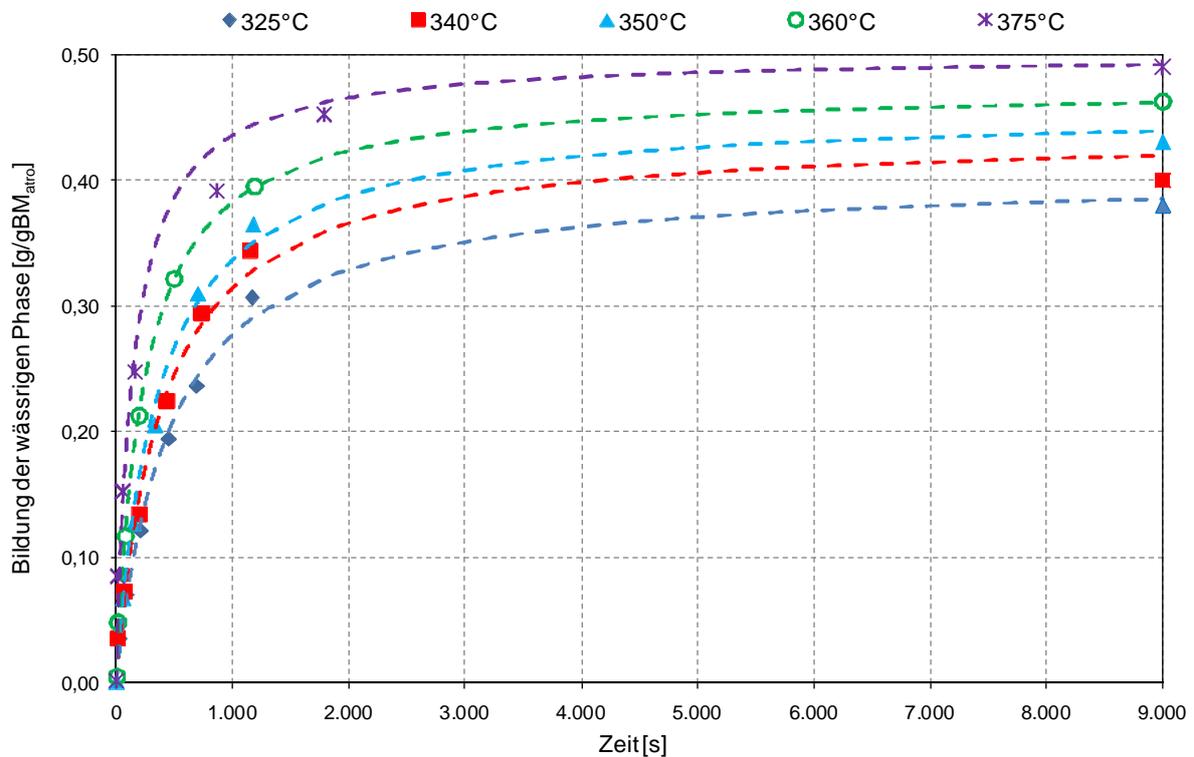


Abbildung 88: Bildung der wässrigen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro). (2)

Mit den Daten aus Tabelle 33 und durch Linearisierung der Arrhenius Gleichung (Kapitel 3.2) können die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und der präexponentiellen Faktor ( $k_0$ ) bestimmt werden (Abbildung 89).

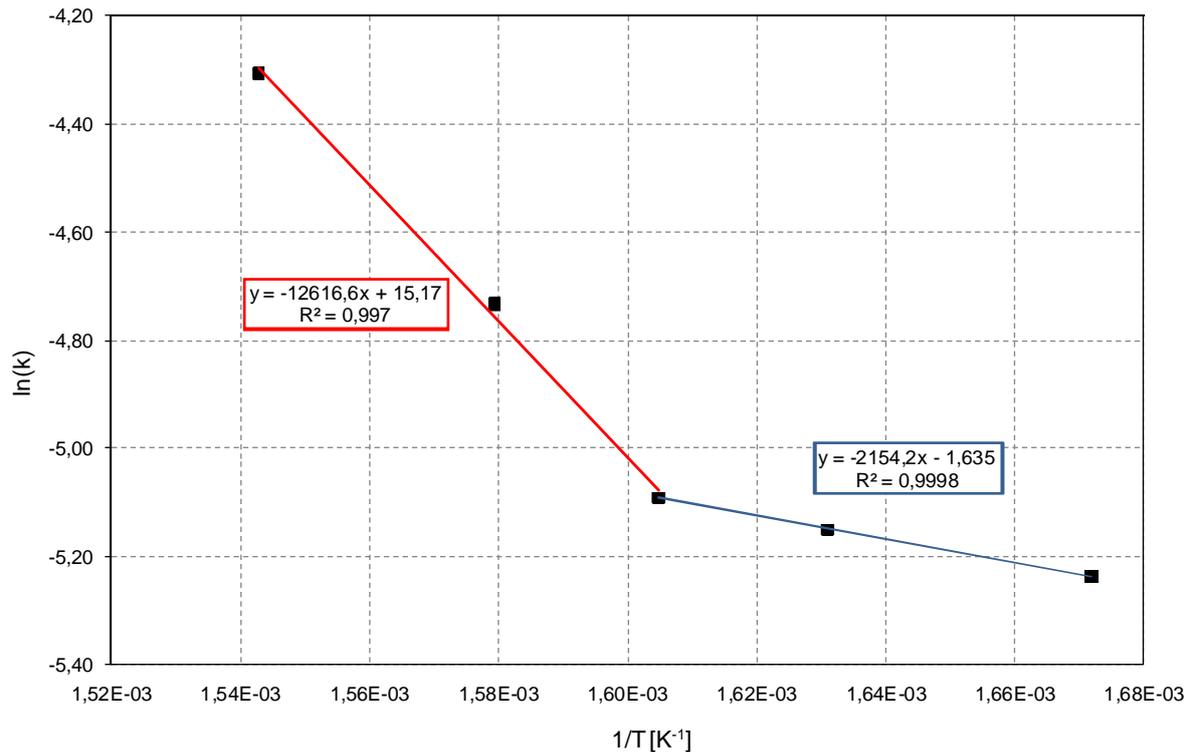


Abbildung 89: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von  $k_0$  und  $E_A$  - wässrige Phase ( $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO, Holzspäne atro).

Aus dem Arrhenius Diagramm geht hervor, dass sich das kinetische Regime in zwei Temperaturbereiche, unter und über  $T_R = 350 [^{\circ}C]$ , unterteilen lässt. Die Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Arrhenius Parameter für die Bildung der wässrigen Phase

Temperaturbereich	$k_0$ [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]	$E_A$ [kJ/mol]
$T_R < 350 [^{\circ}C]$	$1,95 \cdot 10^{-1}$	17,91
$T_R > 350 [^{\circ}C]$	$3,87 \cdot 10^6$	104,90

Die ermittelten Werte für den Temperaturbereich  $T_R > 350 [^{\circ}C]$  liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte (Kapitel 3.2).

Van de Velden, M., et al. [45] dokumentieren für Zellulose  $E_A = 195$  bis  $213 [kJ/mol]$ , für Hemizellulosen  $E_A = 105$  bis  $111 [kJ/mol]$  und für Lignin  $E_A = 34$  bis  $65 [kJ/mol]$ . Für Holzspäne (41 [%] Zellulose, 24 [%] Hemizellulosen und 28 [%] Lignin) würde dies eine Aktivierungsenergie von etwa  $115$ - $132 [kJ/mol]$  ergeben. (Bei der Annahme von identen molaren Massen.)

Der Temperaturbereich  $T_R < 350$  [°C] ist in der Literatur nicht ausreichend beschrieben. Der ermittelte präexponentielle Faktor ist mit rund  $0,20$  [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)] sehr gering. Dafür zeichnet sich die Reaktion durch eine niedrige Aktivierungsenergie von zirka  $18$  [kJ/mol] aus. Dies kann darauf hinweisen, dass die Produktbildung in diesem Temperaturbereich nicht maßgeblich von einer chemischen Reaktion abhängt.

Die Betrachtung der nach einer Reaktion 2.Ordnung ermittelten Maximalkonzentrationen zeigt, dass die maximal erreichbare Konzentration an wässriger Phase linear mit der Reaktor-temperatur zunimmt.

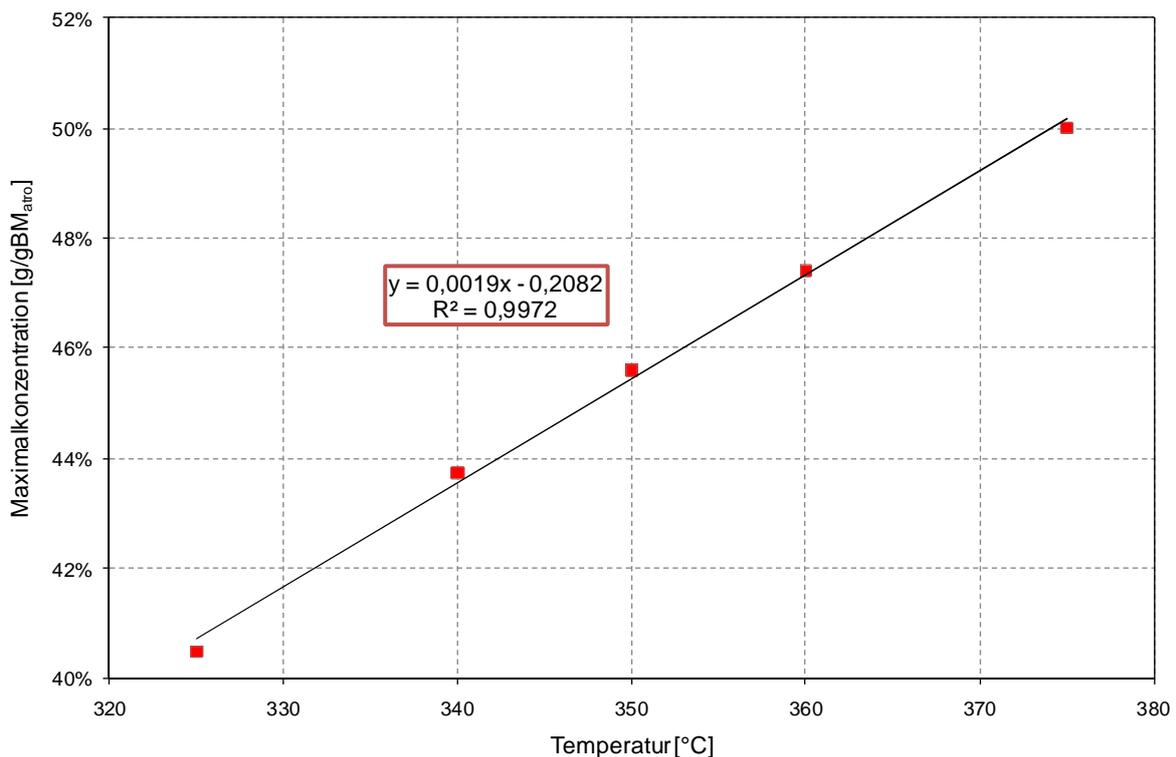


Abbildung 90: Verlauf der Maximalkonzentration an wässriger Phase ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

### 6.4.5.3. Kinetik der öligen Phase

Durch die Auftrennung der Produktphase in eine wässrige und eine ölige Phase kann die Bildung der öligen Phase dargestellt werden.

Abbildung 91 zeigt die Produktbildung der öligen Phase bei fünf Temperaturen.

Die sechs Messpunkte je Temperatur in Abbildung 91 wurden mit einer Funktion 2.Ordnung gefittet [78].

$$c = c_{\max} \cdot \left(1 - \frac{1}{(1 + c_{\max} \cdot k \cdot t)}\right) \quad (29)$$

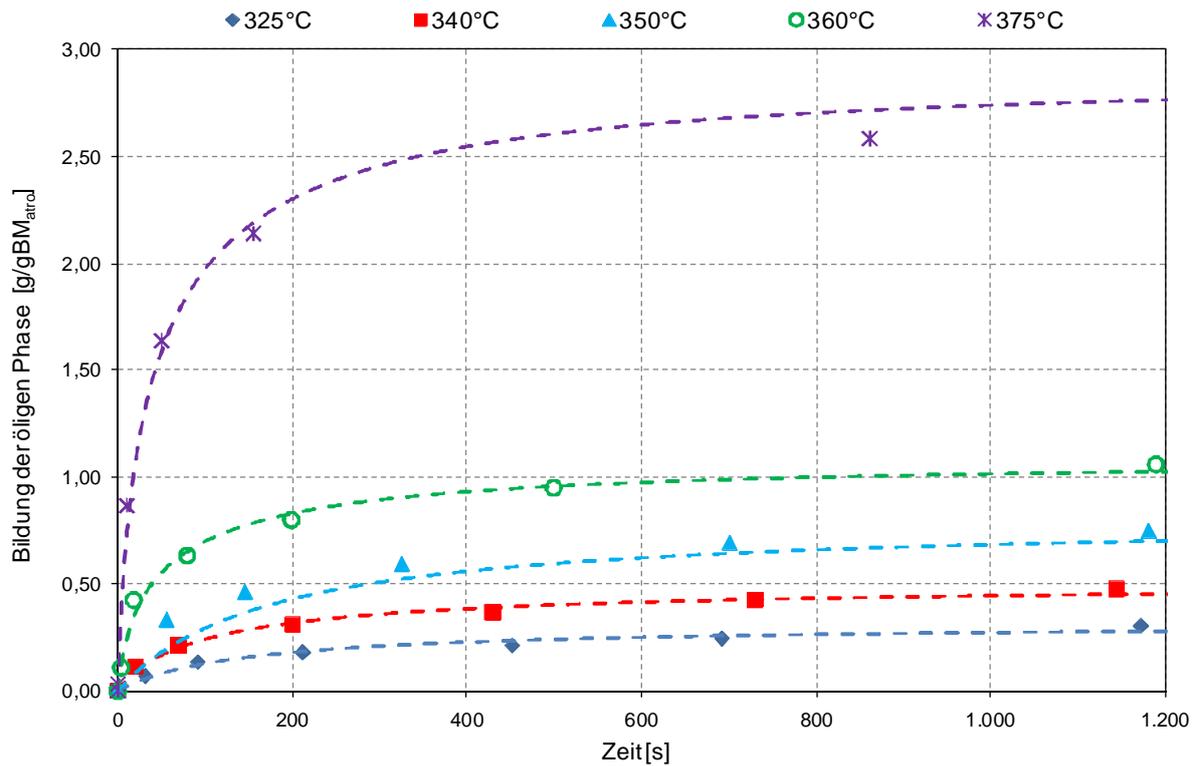


Abbildung 91: Bildung der öligen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro). (1)

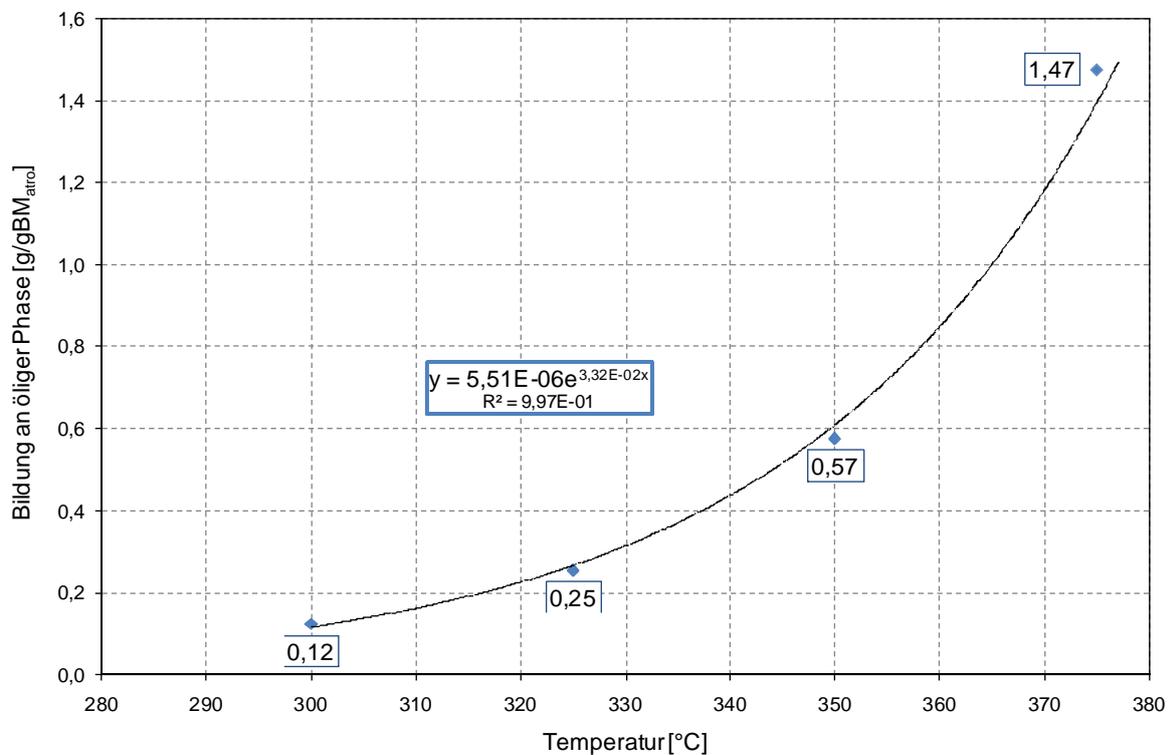


Abbildung 92: Bildung an öliger Phase aus der Versuchsreihe: Einfluss der Temperatur (Kapitel 6.4.3) ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Aus den Versuchen zur Variation der Reaktortemperatur (Kapitel 6.4.3) ist bekannt, mit welcher Menge an öliger Phase pro Menge an eingesetzter Biomasse nach 2,5 [h] zu rechnen ist (Abbildung 92).

Extrapoliert man den Fit aus dem Kinetikexperiment auf die Standardreaktionszeit von 2,5 [h] ist zu erkennen, dass die modellierten Verläufe, vor allem bei höheren Reaktortemperaturen, mit den Werten aus den Temperaturvariationsversuchen (Abbildung 93 – Werte bei  $t = 9000$  [s]) nicht übereinstimmen.

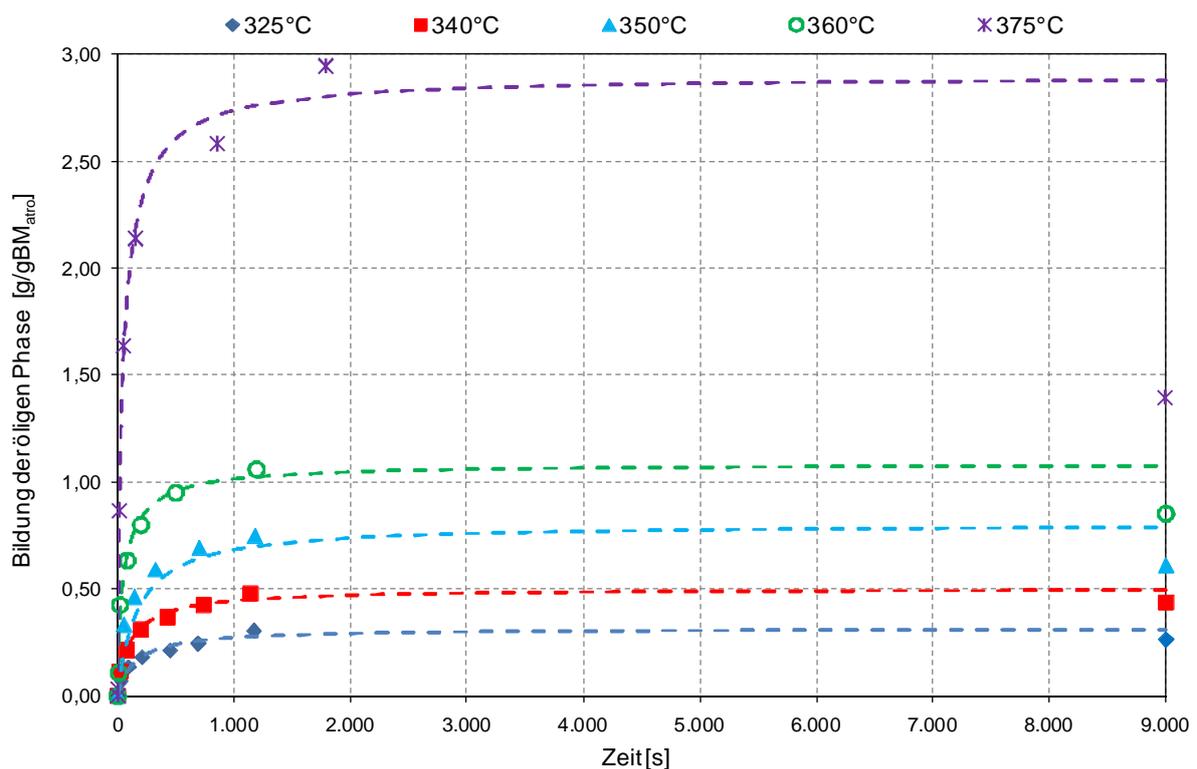


Abbildung 93: Bildung der öligen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro). (2)

Dies liegt daran, dass es zu einem isothermen Cracken des Wärmeträgeröles kommt.

Bei einem Standardversuch werden in 5 [min] Abständen 10 [g] an Biomasse dosiert. Bei der Kinetikbestimmung wurde nach der Dosierung die Produktbildung über einen Zeitraum von 20 [min] beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Produktbildung nach 20 [min] (Abbildung 85), neben der Bildung der wässrigen Phase, nur auf isothermes Cracken zurückzuführen ist. Auch während des Standardversuches findet isothermes Cracken statt, doch wirkt sich dieses durch die ständigen Biomassezugaben auf die gebildete Menge an öliger Phase geringer aus. Die Menge an öliger Phase muss um den Anteil des isothermen Crackens reduziert werden.

Die Menge an ölicher Phase, die aus isothermem Cracken hervorgeht, ist von der Reaktortemperatur abhängig und steigt mit zunehmender Temperatur.

In Abbildung 94 ist die, um den Anteil des isothermen Crackens reduzierte Produktbildung an ölicher Phase aufgetragen. Die sechs Messpunkte je Temperatur wurden mit einer Funktion 2.Ordnung gefittet [78].

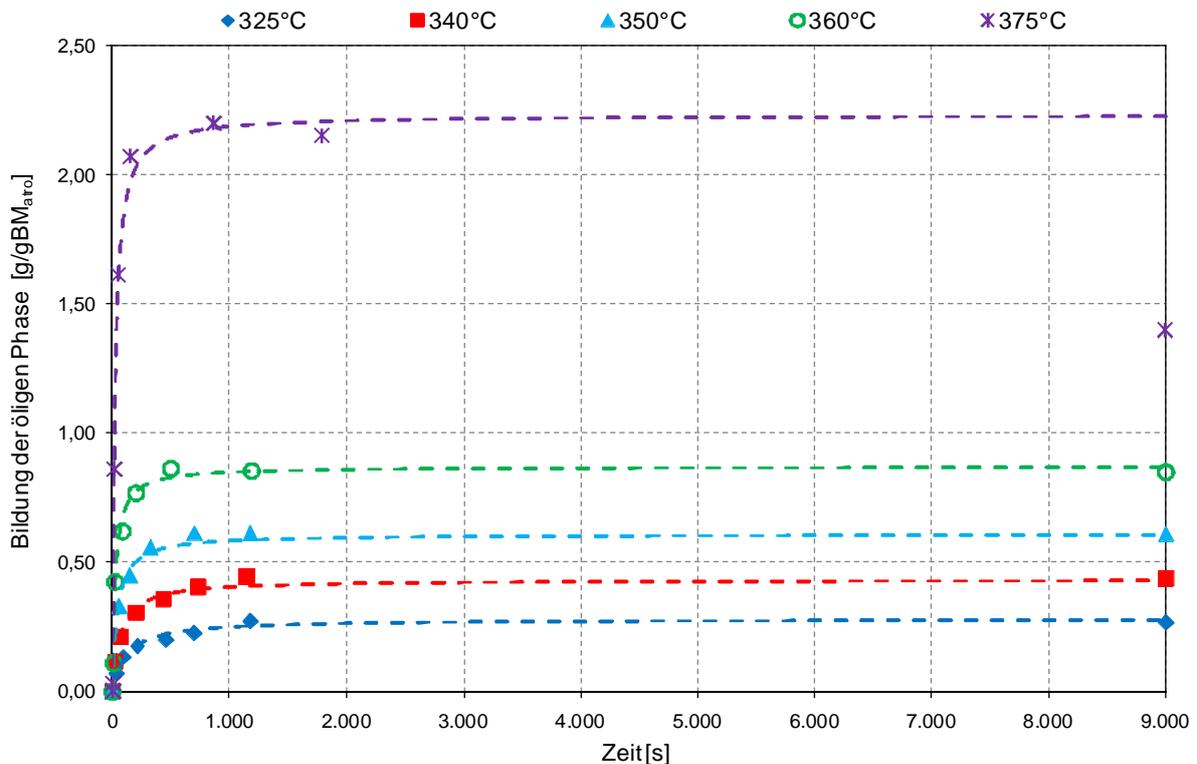


Abbildung 94: Bildung der um den Anteil des isothermen Crackens korrigierten ölichen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Es ist zu erkennen, dass der Fit der Messdaten des Kinetikexperiments bis zu einer Versuchstemperatur von  $T_R = 360$  [°C] mit den Daten aus den Versuchen der Temperaturvariation (Werte bei  $t = 9000$  [s]) übereinstimmt.

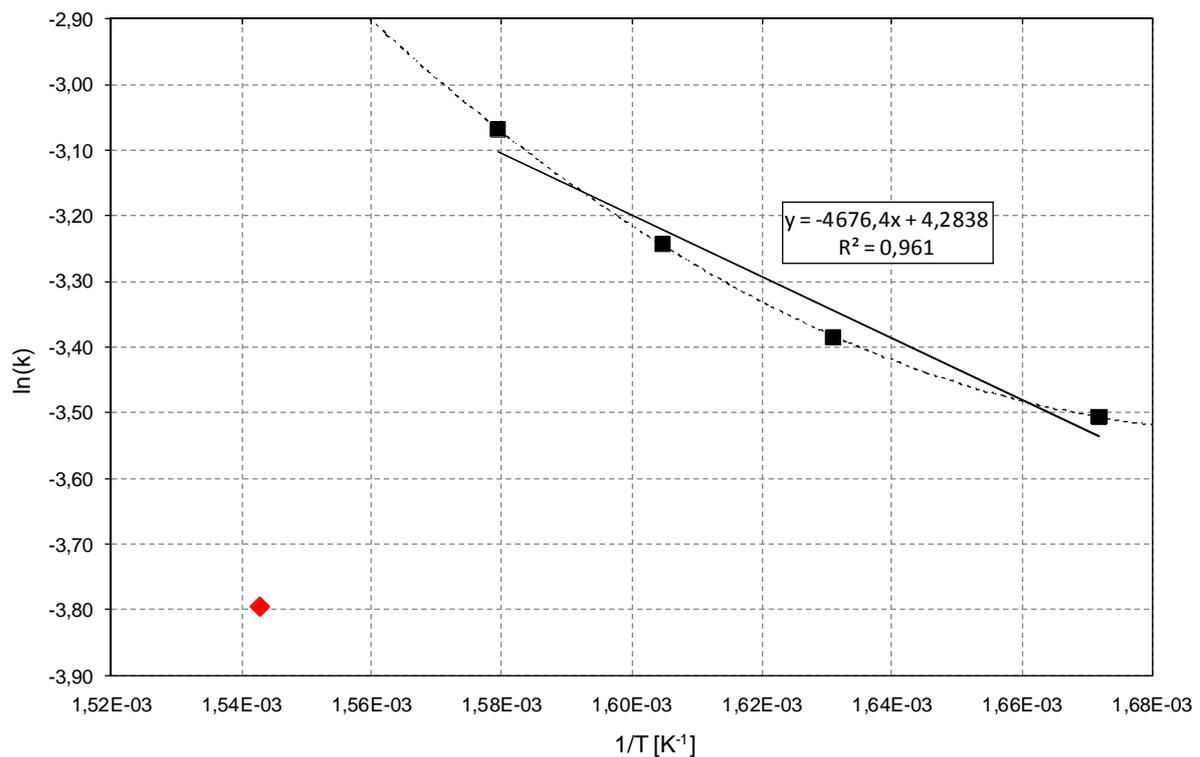
Lediglich bei einer Versuchstemperatur von  $T_R = 375$  [°C] wird trotz der Reduktion um den isothermen Crackanteil im Kinetikexperiment zu viel ölige Phase gebildet. Nach den Ergebnissen der Temperaturvariation sollte die Bildung an ölicher Phase bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 375$  [°C]  $1,47$  [g/gBM<sub>atro</sub>] betragen (Abbildung 92).

Die Maximalkonzentrationen ( $c_{max}$ ) und die Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ), für die Berechnung des Produktverlaufs nach einer Reaktion 2.Ordnung, sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Mit den Daten aus Tabelle 35 und durch die Linearisierung der Arrhenius Gleichung (Kapitel 3.2) können die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und der präexponentielle Faktor ( $k_0$ ) graphisch bestimmt werden (Abbildung 95).

Tabelle 35: Geschwindigkeitskonstante und Maximalkonzentration - Bildung der öligen Phase

Temperatur [°C]	$k$ [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]	$c_{\max}$ [g/gBM <sub>atro</sub> ]
325	$3,00 \cdot 10^{-2}$	0,28
340	$3,39 \cdot 10^{-2}$	0,43
350	$3,91 \cdot 10^{-2}$	0,61
360	$4,65 \cdot 10^{-2}$	0,87
375	$2,25 \cdot 10^{-2}$	2,23


 Abbildung 95: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von  $k_0$  und  $E_A$  – ölige Phase ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Daten für die Versuchstemperatur von  $T_R = 375$  [°C] wurden für die Ermittlung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors außer Acht gelassen. Wie bereits in Abbildung 94 ersichtlich, kann mit den Kinetikexperimenten der Temperaturbereich  $T_R > 360$  [°C] nicht mehr korrekt abgebildet werden.

Es ist jedoch auch ein völliger Mechanismenwechsel denkbar. Für eine genauere Abklärung ist eine Untersuchung des Temperaturbereiches zwischen  $T_R = 360$  [°C] und  $T_R = 390$  [°C] erforderlich.

Aus den Daten im Arrhenius Diagramm kann man annehmen, dass im Temperaturbereich von  $T_R = 325$  [°C] bis  $T_R = 360$  [°C] kein Mechanismenwechsel erfolgt.

Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor für diesen Bereich sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Arrhenius Parameter für die Bildung der öligen Phase

$k_0$ [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]	$E_A$ [kJ/mol]
72,5	38,88

Auch der Verlauf der Maximalkonzentration ( $c_{max}$ ) über die Temperatur (Abbildung 96) zeigt, dass sich die Messreihe bei  $T_R = 375$  [°C] anders verhält als die Messreihen zwischen  $T_R = 325$  [°C] und  $T_R = 360$  [°C].

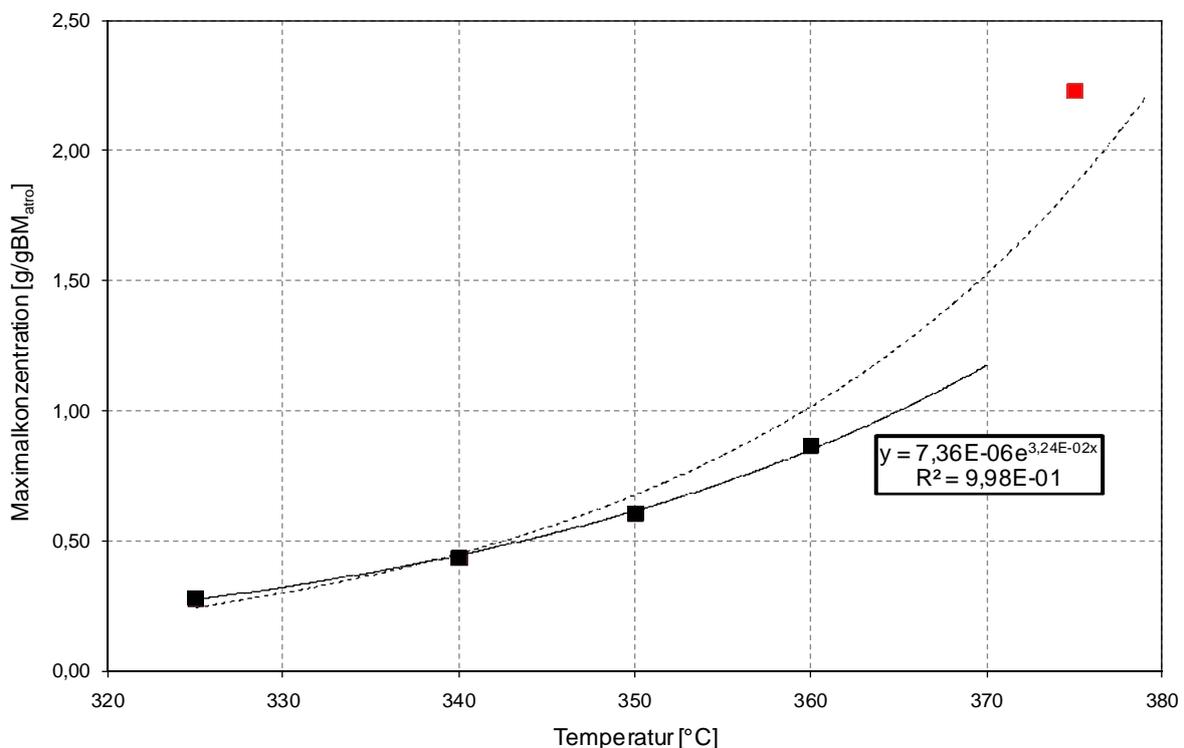


Abbildung 96: Verlauf der Maximalkonzentration an öliger Phase ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

#### 6.4.5.4. Zusammenfassung

Die Kinetik der Bildung der wässrigen Phase kann innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ( $T_R = 325$  [°C] bis  $T_R = 375$  [°C]) in zwei Bereiche unterteilt werden. Bei 350 [°C] tritt ein Mechanismenwechsel auf. Für den Temperaturbereich  $T_R < 350$  [°C] wurden die Aktivierungsenergie mit 18 [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor mit 0,19 [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)] ermittelt. Die Aktivierungsenergie für den Bereich  $T_R > 350$  [°C] beträgt 105 [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor  $3,87 \cdot 10^6$  [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)].

Die Bildung der öligen Phase kann im Temperaturbereich zwischen  $T_R = 325$  [°C] und  $T_R = 360$  [°C] mit einem Zeitgesetz 2. Ordnung beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie wurde mit  $39$  [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor mit  $73$  [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)] ermittelt.

### 6.4.6. Thermodynamik

Für die Auslegung und den Scale-up von Reaktoren sind thermodynamische Daten erforderlich. Dazu wurden Versuche nach der allgemeinen Versuchsdurchführungsvorschrift (Kapitel 6.2) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Zusätzlich wurde der Energieverbrauch des Laborofens mit einem Stromverbrauchszähler überwacht.

#### Parameter der Versuche:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 300 bis 375 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): 200 [°C]
- Wärmeträgeröl: Vakuum Gas Öl (VGO)
- Biomasse: 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]

Zur Aufzeichnung des Stromverbrauches wurde der Energy Logger 3500 der Firma Voltcraft® Plus verwendet. Die Auswertung erfolgte der mitgelieferten Software. Mit dieser konnte der Energieverbrauch in [kWh] für einen frei einstellbaren Zeitbereich ausgewertet werden.

Abbildung 97 zeigt die Leistung der Ofenheizung und die Reaktortemperatur während eines Versuches.

Der Versuch ist in drei Abschnitte zu unterteilen:

- 1) Reaktor aufheizen: Während dieser Zeit heizt der Reaktorofen mit voller Leistung und regelt diese dann zurück um den gewünschten Sollwert zu erreichen.
- 2) Reaktortemperatur halten (ohne Biomassezugabe): Der Reaktor hat die Versuchstemperatur erreicht. Die Ofenleistung dient nur dazu um die Wärmeverluste auszugleichen.
- 3) Reaktortemperatur halten (inkl. Biomassezugabe): Der Reaktor hat Versuchstemperatur und diese muss auch während der Biomassezugabe konstant gehalten werden.

Durch den Vergleich der Abschnitte 2) und 3) ist man in der Lage zu erkennen, ob der Reaktorofen während der Biomassezugabe mehr oder weniger Leistung benötigt um die gewünschte Reaktortemperatur konstant zu halten.

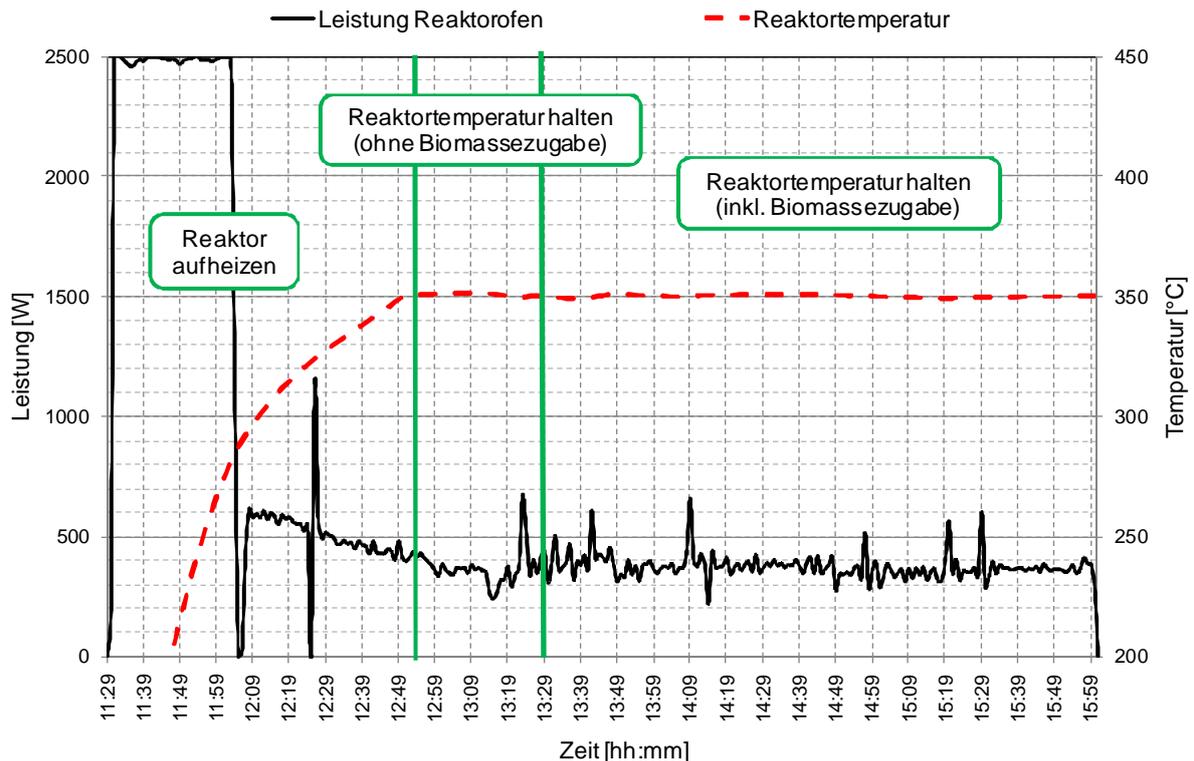


Abbildung 97: Ofenleistung und Reaktortemperatur während eines Versuches ( $T_R = 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$ ,  $T_{BH} = 200 \text{ [}^\circ\text{C]}$ , VGO, Holzspäne atro).

Je nach Reaktortemperatur werden unterschiedliche Leistungen der Reaktorofenheizung benötigt, um die gewünschte Soll-Temperatur des Reaktors aufrecht zu erhalten. In Tabelle 37 ist die, für die jeweilige Versuchstemperatur benötigte, Leistung zusammengefasst.

Tabelle 37: Leistung [W] des Reaktorofens mit und ohne BM-Zugabe bei verschiedenen Reaktortemperaturen

Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Leistung [W] ohne BM-Zugabe	Leistung [W] mit BM-Zugabe	Differenz [W]
300	296,0	304,4	8,4
325	318,8	331,0	12,2
350	352,0	373,7	21,7
375	410,4	449,6	39,2

Eine graphische Darstellung der Tabelle 37 ist in Abbildung 98 zu finden. Es ist zu erkennen, dass mit Zunahme der Versuchstemperatur die Differenz zwischen der aufzubringenden Leistung vor und während der Biomassezugabe zunimmt. Während der Biomassezugabe ist dem System stets mehr Energie zuzuführen als zum alleinigen Halten der Versuchstemperatur.

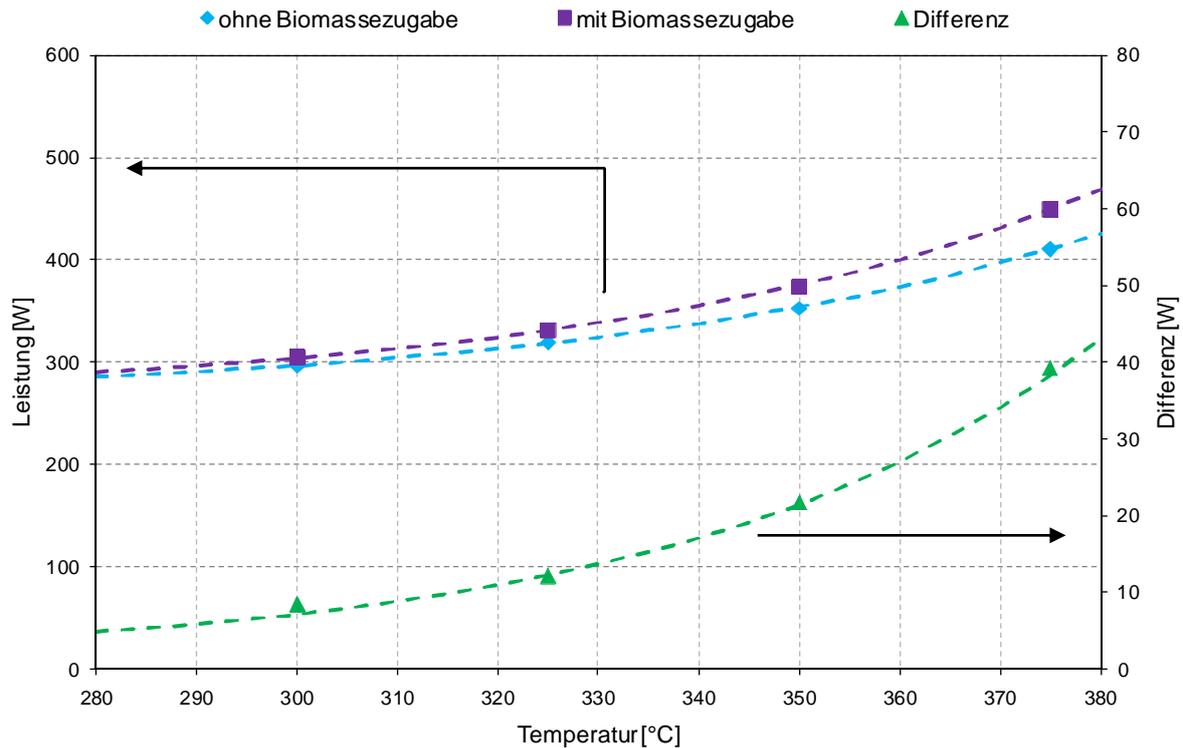


Abbildung 98: Leistung [W] des Reaktorofens mit und ohne BM-Zugabe bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Die Kenntnis der benötigten Mehrleistung der Reaktorofenheizung während der Biomassezugabe lässt aber noch keine Aussage über die während der Reaktion freiwerdende Wärmemenge ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ) zu. Dazu muss zusätzlich die zur Verdampfung der Produkte benötigte Verdampfungswärme berücksichtigt werden.

Die zur Verdampfung der Produkte benötigte Wärmemenge ( $Q_V$ ) muss durch die Summe an zugeführter Wärme ( $Q_{\text{zu}}$ ) und Reaktionswärme ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ) bereitgestellt werden (Gleichung 30).

$$Q_{\text{zu}} + Q_{\text{Reakt.}} = Q_V \quad (30)$$

Die Reaktionswärme ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ) wird dann durch Umformen der Gleichung 30 über die Betrachtung der Verdampfungswärme ( $Q_V$ ) der entstehenden Produkte und der von außen zugeführten Wärmemenge ( $Q_{\text{zu}}$ ) berechnet.

Die benötigte Verdampfungswärme ( $Q_V$ ) ergibt sich aus der Betrachtung der Erwärmung jeder Einzelsubstanz von der Bezugstemperatur ( $T_0$ ) auf die Reaktortemperatur ( $T_R$ ).

In Abbildung 99 ist die thermodynamische Betrachtung schematisch dargestellt.

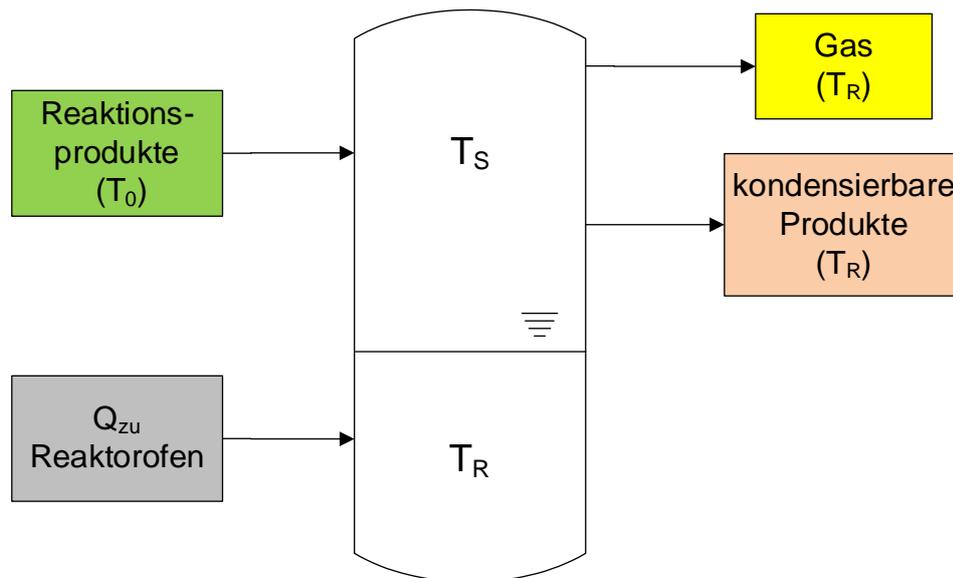


Abbildung 99: Schematische Darstellung der Berechnung der thermodynamischen Daten

Das entstehende Gas wird durch die Substanzen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan repräsentiert. Die wässrige Phase wird durch die Substanzen Wasser, Essigsäure, Methanol, Furfural, Phenol und Aceton beschrieben. Die ölige Phase wird mit den Verbindungen Decan ( $C_{10}H_{22}$ ) bis Hexacosan ( $C_{26}H_{54}$ ) erfasst.

Die Auswahl der Verbindungen erfolgte anhand repräsentativer Produktgruppen der Versuche und mit validierten Daten aus dem VDI-Wärmeatlas [68], der ASTM-Norm D6352 – 04 [79] und den verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden [30].

Die zur Erwärmung benötigte Wärmemenge je gasförmiger Substanz ist durch Gleichung 31 gegeben.

$$Q_{Vi} = \int_{T_0}^{T_R} m_i \cdot c_{pg_i} \cdot \Delta T \quad (31)$$

Die benötigte Wärmemenge zur Erwärmung, Verdampfung und Überhitzung von wässrigen und öligen Substanzen ist durch Gleichung 32 gegeben.

$$Q_{Vj} = \int_{T_0}^{T_{sj}} m_j \cdot c_{pl_j} \cdot \Delta T + m_j \cdot \Delta H_{Vj} + \int_{T_{sj}}^{T_R} m_j \cdot c_{pg_j} \cdot \Delta T \quad (32)$$

In der öligen Phase sind je nach Reaktoroperiertemperatur ( $T_R$ ) Verbindungen enthalten, die ihre Siedetemperatur ( $T_S$ ) noch nicht erreicht haben. Diese Verbindungen werden als geschleppt betrachtet. Sie werden von der Bezugstemperatur ( $T_0$ ) auf die Reaktoroperiertemperatur ( $T_R$ ) erhitzt und bei dieser Temperatur verdampft (Gleichung 33).

$$Q_{V_k} = \int_{T_0}^{T_{R_k}} m_k \cdot c_{p_{l_k}} \cdot \Delta T + m_k \cdot \Delta H_{V_k} \quad (33)$$

Die Summe der einzelnen Wärmemengen je Verbindung ergibt im Weiteren die Wärmemenge, die für die Verdampfung benötigt wird (siehe Gleichung 34).

$$\sum Q_{V_i} + \sum Q_{V_j} + \sum Q_{V_k} = Q_V \quad (34)$$

Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 100 graphisch dargestellt. Mit steigender Versuchstemperatur nimmt, wie bereits aus Abbildung 98 ersichtlich ist, die durch den Ofen zugeführte Wärmemenge zu. Des Weiteren werden mit steigender Temperatur vermehrt gasförmige und kondensierbare Produkte gebildet. Dies führt zu einem Anstieg an benötigter Verdampfungswärme. Die ermittelte Reaktionswärme (Gleichung 30) nimmt mit der Reaktortemperatur exponentiell zu.

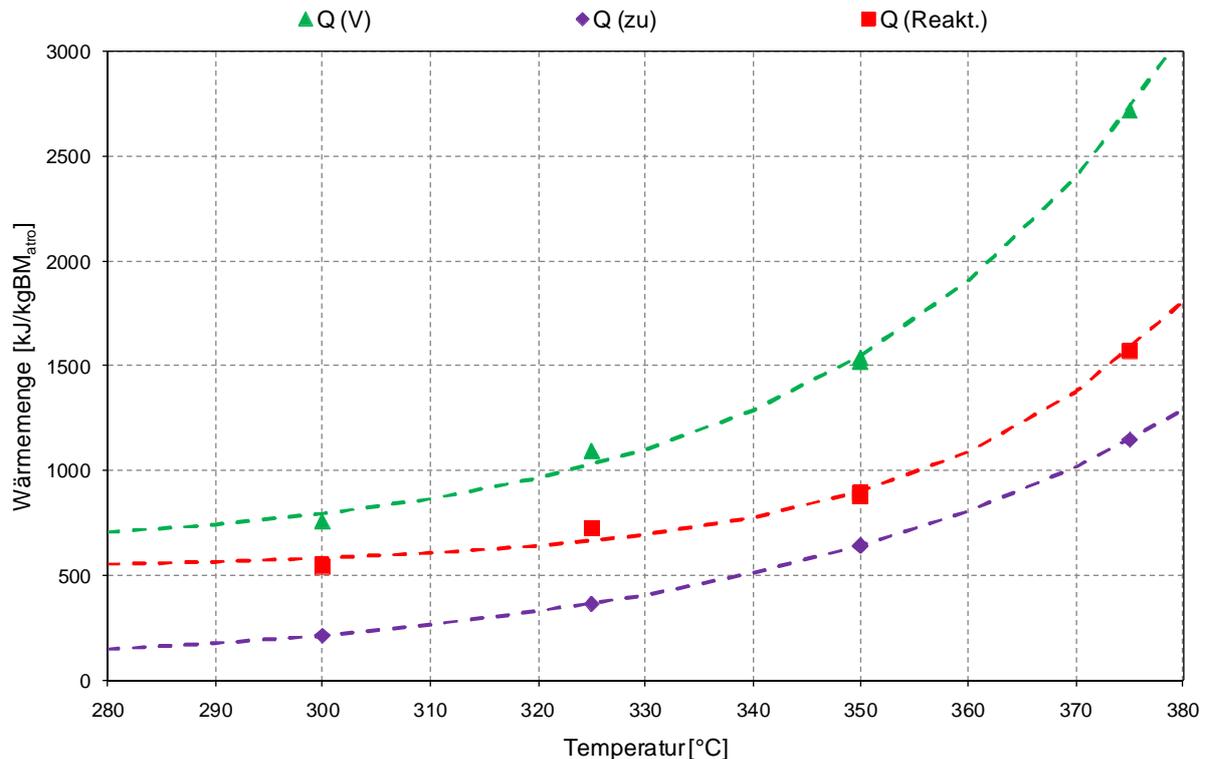


Abbildung 100: Wärmehalt [kJ/kg] bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_{BH} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

Aus der Gesamtwärmebilanz geht hervor, dass es sich beim Abbau von Lignozellulose um eine exotherme Reaktion handelt. Die Enthalpiewerte bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{Reakt.}}$ ) bezogen auf die Biomasse bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur [°C]	$\Delta H_{\text{Reakt.}}$ [kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
300	-545,1
325	-727,9
350	-886,7
375	-1573,7

Die Reaktionsenthalpie kann nicht nur auf die Biomasse bezogen werden. Ein weiterer Bezugspunkt ist das Reaktionswasser, die Hauptkomponente der kondensierbaren Produkte (Abbildung 101).

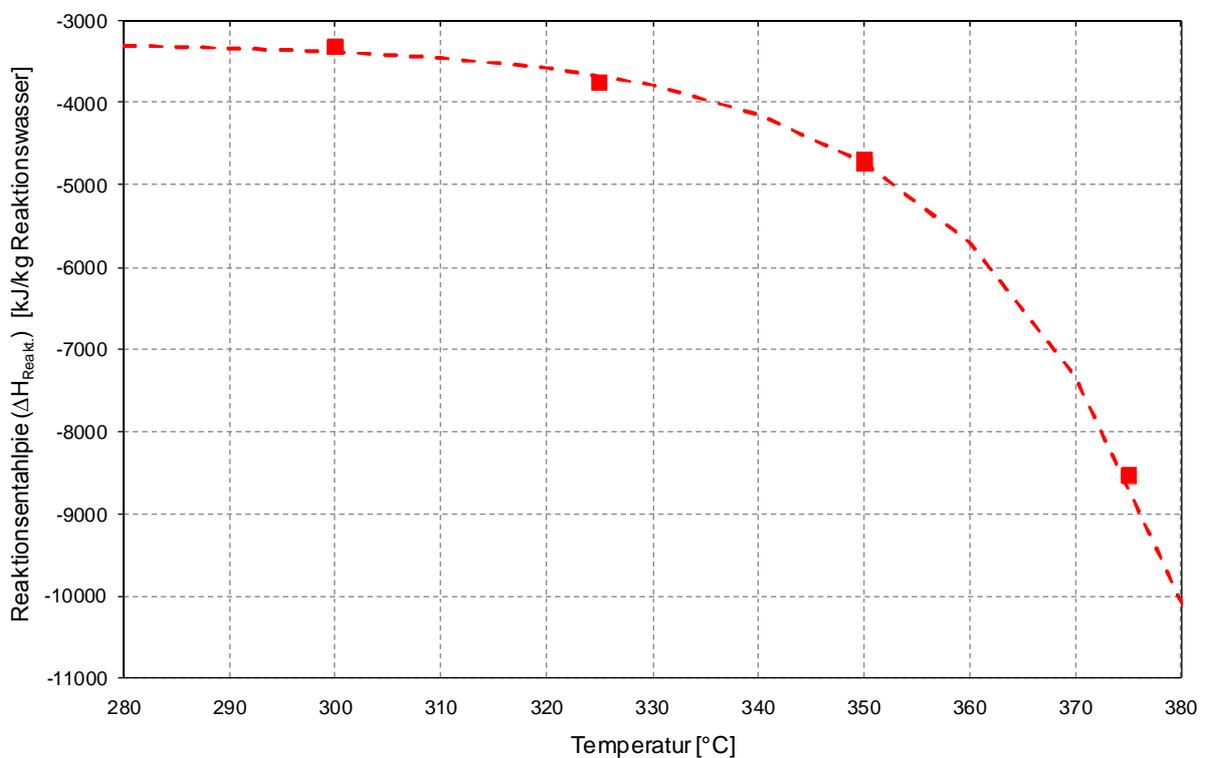


Abbildung 101: Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{Reakt.}}$ ) bezogen auf das Reaktionswasser bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_{\text{BH}} = 200$  [°C], VGO, Holzspäne atro).

#### 6.4.6.1. Zusammenfassung

Durch die Kenntnis der zugeführten Wärmemenge ( $Q_{\text{zu}}$ ) und der bei der Verdampfung der Produkte benötigten Wärmemenge ( $Q_{\text{V}}$ ) ist man in der Lage, die bei der Reaktion freiwerdende Wärmemenge ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ) zu berechnen.

Die Berechnungen haben ergeben, dass es sich bei der Flüssigphasen-Pyrolyse von Holzspänen, im Trägermedium VGO, um eine exotherme Reaktion handelt.

Je nach Versuchstemperatur reicht die Exothermie von -545 bis -1574 [kJ/kgBM<sub>atro</sub>].

Bei dem Prozess kommt es zu einer gleichzeitigen Umwandlung der Biomasse und einer partiellen Spaltung des Trägermediums. Es wurden noch keine thermodynamischen Daten für ein ähnliches Verfahren in der Literatur beschrieben.

### 6.4.7. Kontinuierliche Versuchsführung

Um das Langzeitverhalten der Flüssigphasen-Pyrolyse zu untersuchen wurde ein quasi-kontinuierlicher Betrieb simuliert.

Die Parameter für die Versuchsreihen wurden folgendermaßen festgelegt:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 350 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): 200 [°C]
- Wärmeträgeröl: Vakuum Gas Öl (VGO)

#### Versuchsreihe A:

- Biomasse: 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]
- Anzahl an Versuchen: 10 Wiederholungen

#### Versuchsreihe B:

- Biomasse: 300 [g] Holzspäne atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]
- Anzahl an Versuchen: 5 Wiederholungen

#### Versuchsreihe C:

- Biomasse: 300 [g] Strohgranulat atro
- Beschickung: 30 Biomassezugaben über 2,5 [h]
- Anzahl an Versuchen: 5 Wiederholungen

Die Besonderheit der quasi-kontinuierlichen Versuchsdurchführung ist die Wiederverwendung des gebrauchten Wärmeträgeröles. Dazu wird das bei der Filtration erhaltene Wärmeträgeröl mit dem geschleppten Wärmeträgeröl gemischt und mit frischem Wärmeträgeröl auf die Startmenge von 1500 [g] ergänzt. Die Versuchsdurchführung ist in Abbildung 102 schematisch dargestellt.

Bei den Versuchsreihen A und C wurde das erhaltene Gemisch an Wärmeträgeröl und Kohle nur durch Filtration getrennt und ein Teil der Kohle extrahiert. Das extrahierte Wärmeträgeröl wurde aus dem System entfernt.

Bei der Versuchsreihe B wurde, nach der Filtration, der gesamte Kohle-Wärmeträgeröl-Filterkuchen durch Soxhlet-Extraktion entölt und das extrahierte Wärmeträgeröl im System belassen. Somit konnte das Verhältnis von gebrauchtem zu frischem Wärmeträgeröl erhöht werden.

Der Recyclestrom wird in Prozent angegeben und ist das Verhältnis von gebrauchtem Wärmeträgeröl (TÖL gebraucht) zu Wärmeträgeröl im Reaktor (TÖL ein). Je nach Versuchsreihe konnte ein Recyclestrom von 70 bis 87 [%] realisiert werden.

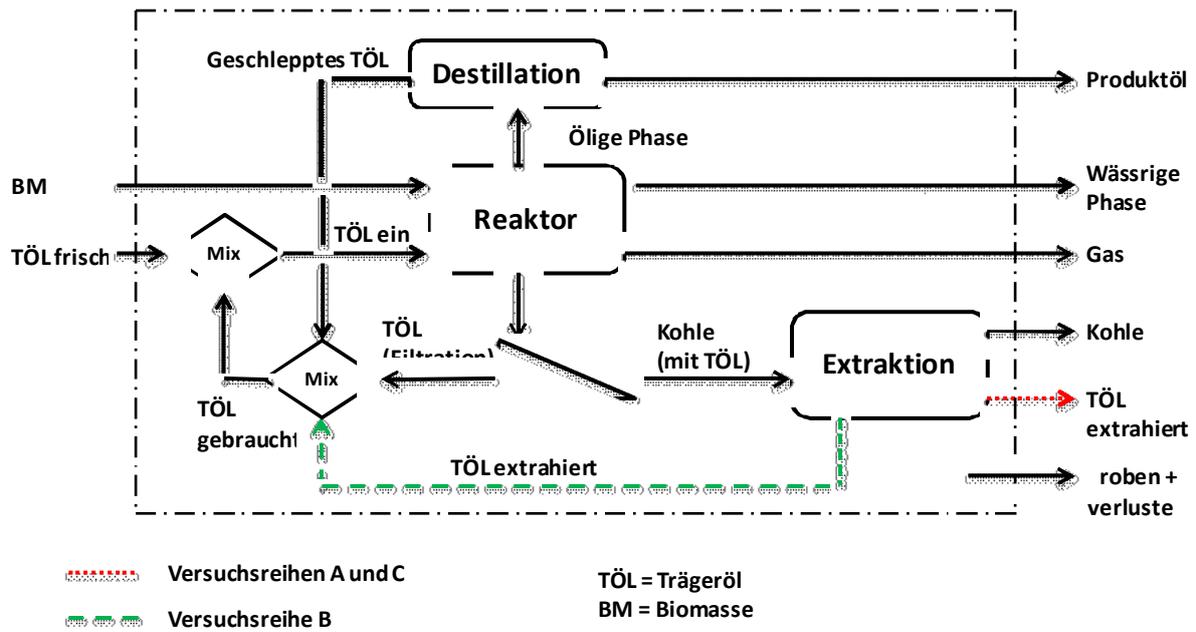


Abbildung 102: Schema der Versuchsdurchführung und Benennung der zugehörigen Stoffströme.

Analog zu den vorangegangenen Versuchen überschreitet auch in diesem Fall die Ausbeute 100 [%], da es zwischen dem Wärmeträgeröl und den Edukten zu einer Wechselwirkung kommt (Abbildung 103 bis Abbildung 105).

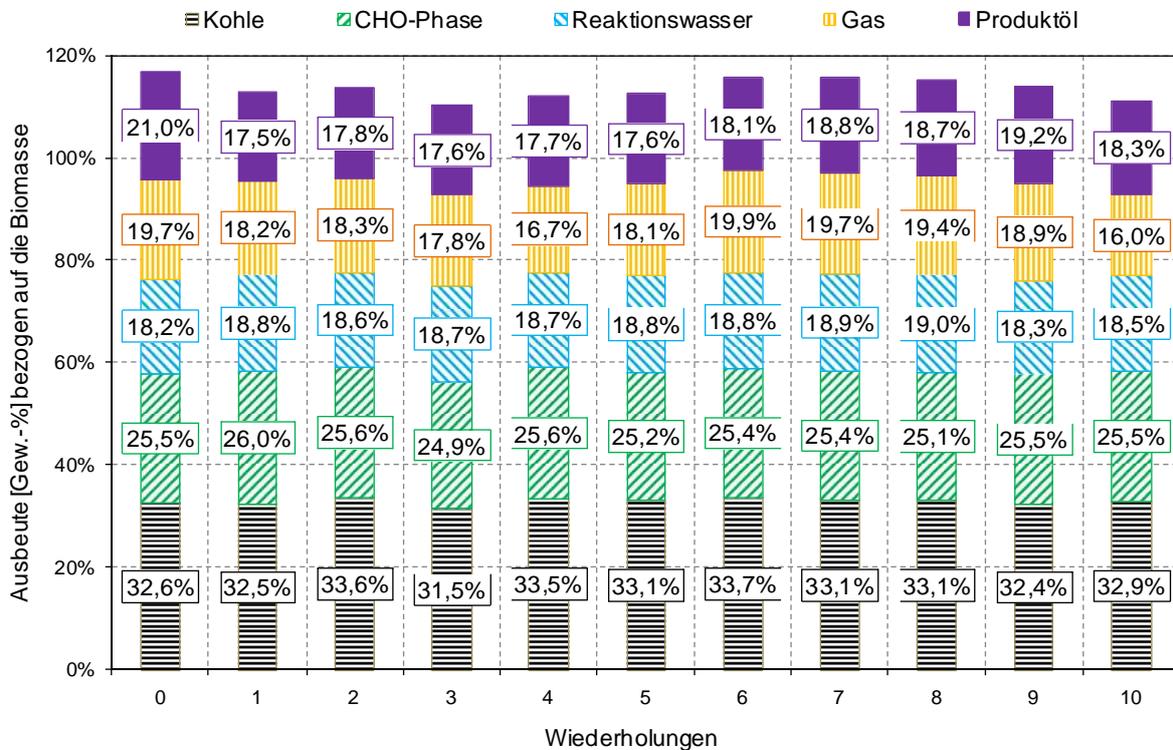


Abbildung 103: Produktpalette - Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] ( $T_R = 350 [^{\circ}C]$ ,  $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO).

Abbildung 103 zeigt, dass sich die Produktpalette bei einem Recyclestrom von 70 [%] über den Zeitraum von zehn Wiederholungen konstant verhält. Es sind keine eindeutigen Trends zu erkennen.

Erhöht man den Recyclestrom auf 87 [%], ist zu erkennen, dass sich das Produktspektrum verändert (Abbildung 104).

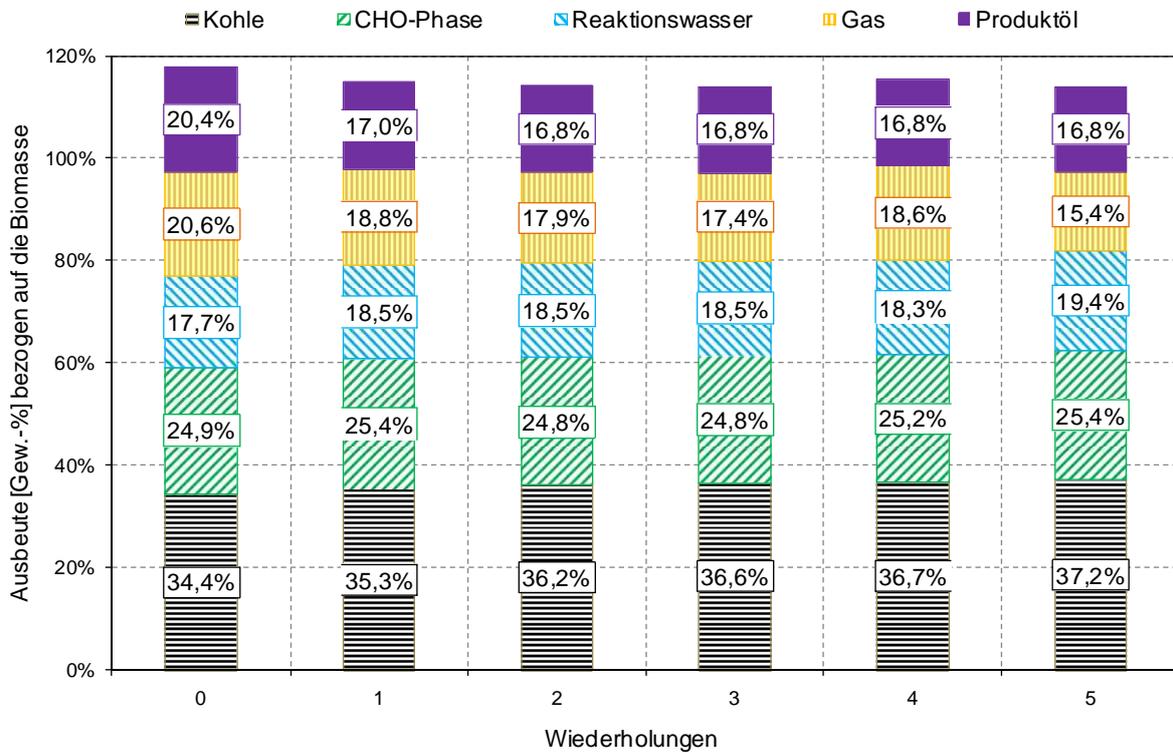


Abbildung 104: Produktpalette - Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Bei einem höheren Recyclestrom wird mehr Kohle und weniger Produktöl gebildet, außerdem können Trends ermittelt werden. Mit der Anzahl an Wiederholungen steigt die Menge an Kohle und die Ausbeute an Gas geht zurück. Die Bildung der wässrigen und der öligen Phase wird durch die Anzahl an Wiederholungen nicht beeinflusst.

Wie bereits in Kapitel 6.4.2 beschrieben wurde, gibt es je nach Biomasse Unterschiede in der Produktverteilung. Es wurde daher neben den Holzspänen auch Strohgranulat im Langzeitversuch untersucht. Abbildung 105 zeigt, dass bei einem Recyclestrom von 71 [%] und über den Zeitraum von fünf Wiederholungen die Ausbeute an Produkten nahezu konstant blieb. Es können keine eindeutigen Trends identifiziert werden.

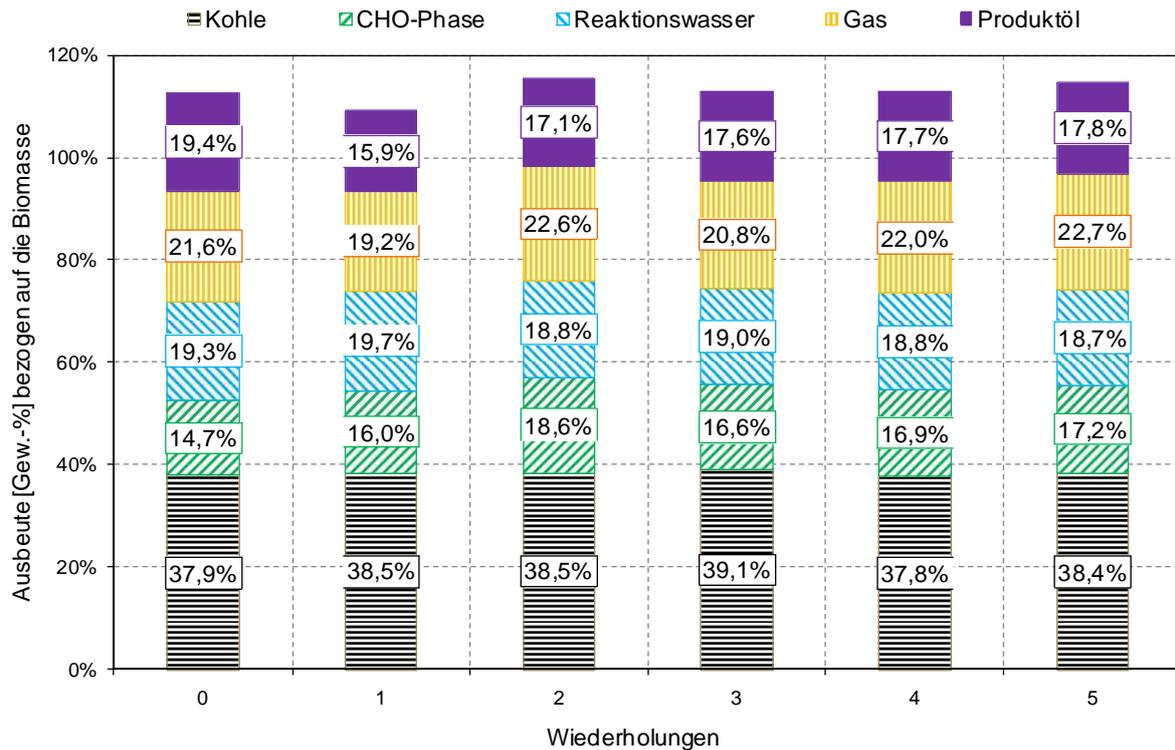


Abbildung 105: Produktpalette - Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Bei diesen Versuchsreihen wurden  $^{14}\text{C}$ -Analysen der wässrigen und öligen Phase, des Produktöles, der Kohle, des gebrauchten (TÖL gebr.) und des Start-Wärmeträgeröles (TÖL ein) durchgeführt, um die biogene Kohlenstoffbilanz erstellen zu können. Die Gasphase wurde nicht vermessen und wird vereinfachend zu 100 [%] biogen angenommen.

Die Messungen haben gezeigt, dass der Kohlenstoff der wässrigen Phase zu 100 [%] biogenen Ursprungs ist.

Aus den Abbildung 106 und Abbildung 107 ist ersichtlich, dass unabhängig von der Biomasse je nach Wiederholung 0 bis 14 [Gew.-%] des Kohlenstoffs der Kohle fossil sind. Der Anteil an fossilem Kohlenstoff in der Kohle nimmt mit der Anzahl an Wiederholungen zu. Je nach Wiederholung befinden sich 4 bis 7 [Gew.-%] an biogenem Kohlenstoff in der öligen Phase. Die Menge an biogenem Kohlenstoff steigt mit der Anzahl an Wiederholungen und ist von der Art der eingesetzten Biomasse unabhängig. Die  $^{14}\text{C}$ -Messungen haben ergeben, dass der biogene Kohlenstoff nahezu vollständig bei der Destillation in das Produktöl überführt wird.

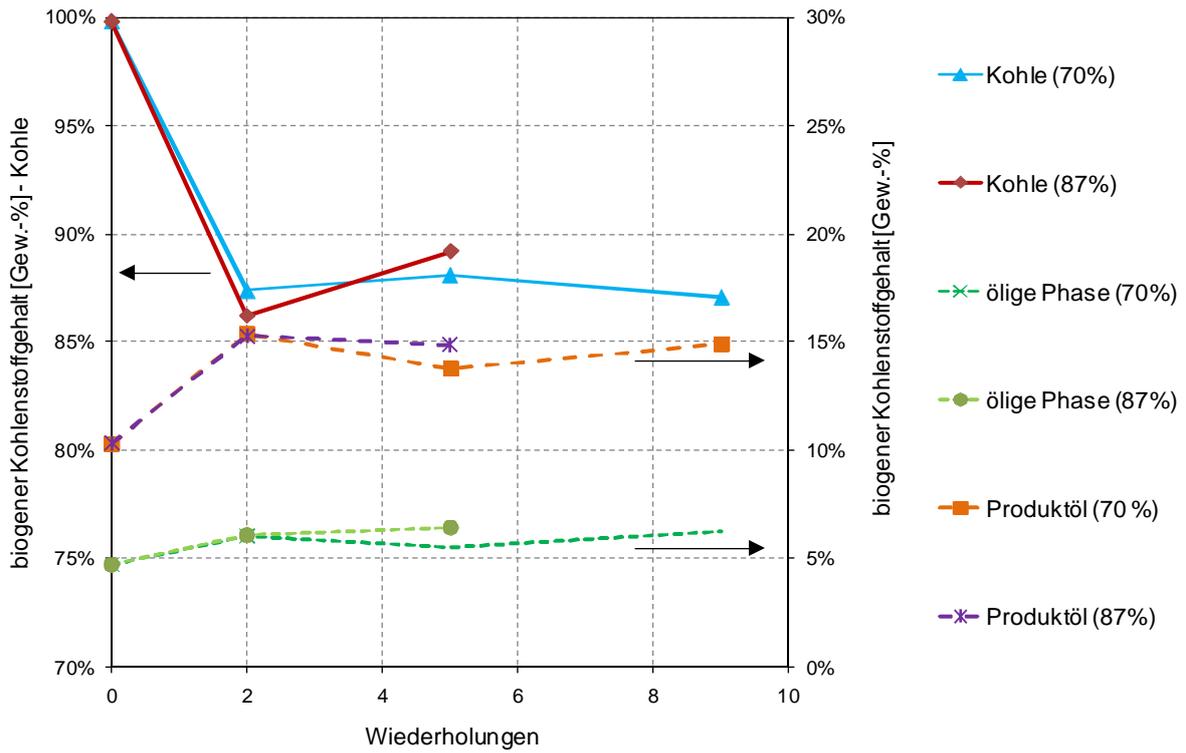


Abbildung 106: Biogener Kohlenstoffgehalt der Kohle, der öligen Phase und des Produktöles während des Langzeitversuches mit Holzspänen (A,B) bei verschiedenen Recycleströmen ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

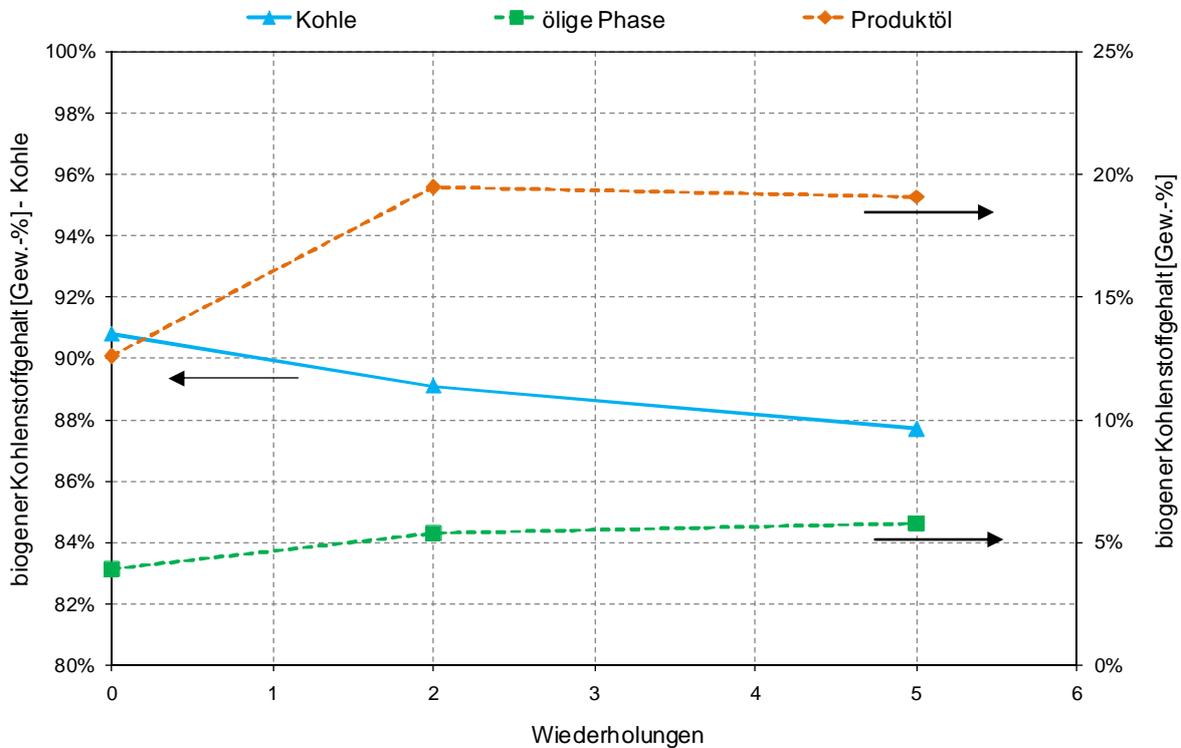


Abbildung 107: Biogener Kohlenstoffgehalt der Kohle, der öligen Phase und des Produktöles während des Langzeitversuches mit Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Wie in Kapitel 6.4.3 erwähnt wurde, kommt es zu einer Anreicherung an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl. Abbildung 109 und Abbildung 110 zeigen die Menge an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl vor (TÖL ein) und nach (TÖL gebr.) dem Versuch bei unterschiedlichen Biomassen.

Bei den Punkten in Abbildung 109 und Abbildung 110 handelt es sich um Messwerte. Die Linien wurden durch Modellierung erhalten.

Die Modellierung wurde für die Korrelation des Zusammenhanges zwischen bereits im Wärmeträgeröl vorhandenem biogenem Kohlenstoff und der Anreicherung an biogenem Kohlenstoff durchgeführt (Abbildung 108). Durch Kenntnis dieses Zusammenhanges ist man in der Lage die Menge an biogenem Kohlenstoff bei jedem Recyclestrom und einer beliebigen Anzahl an Wiederholungen zu errechnen. Darüber hinaus ist die maximal erzielbare Menge an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl ersichtlich.

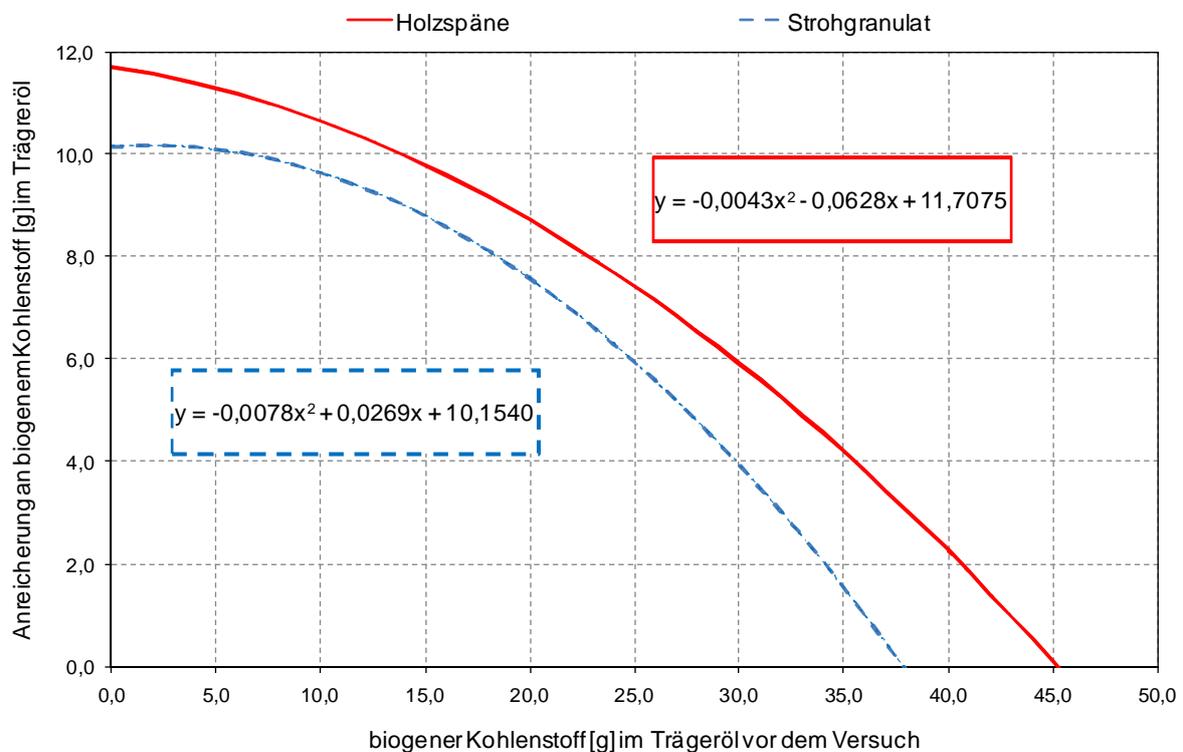


Abbildung 108: Zusammenhang zwischen biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl und dessen Anreicherung ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die Anreicherung des biogenen Kohlenstoffs ist abhängig von der verwendeten Biomasse. Bei der Verwendung von Holzspänen werden größere Mengen an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl angereichert.

Wie aus Abbildung 109 und Abbildung 110 hervorgeht, kann mit den in der Modellierung getroffenen Annahmen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und dem Modell erzielt werden.

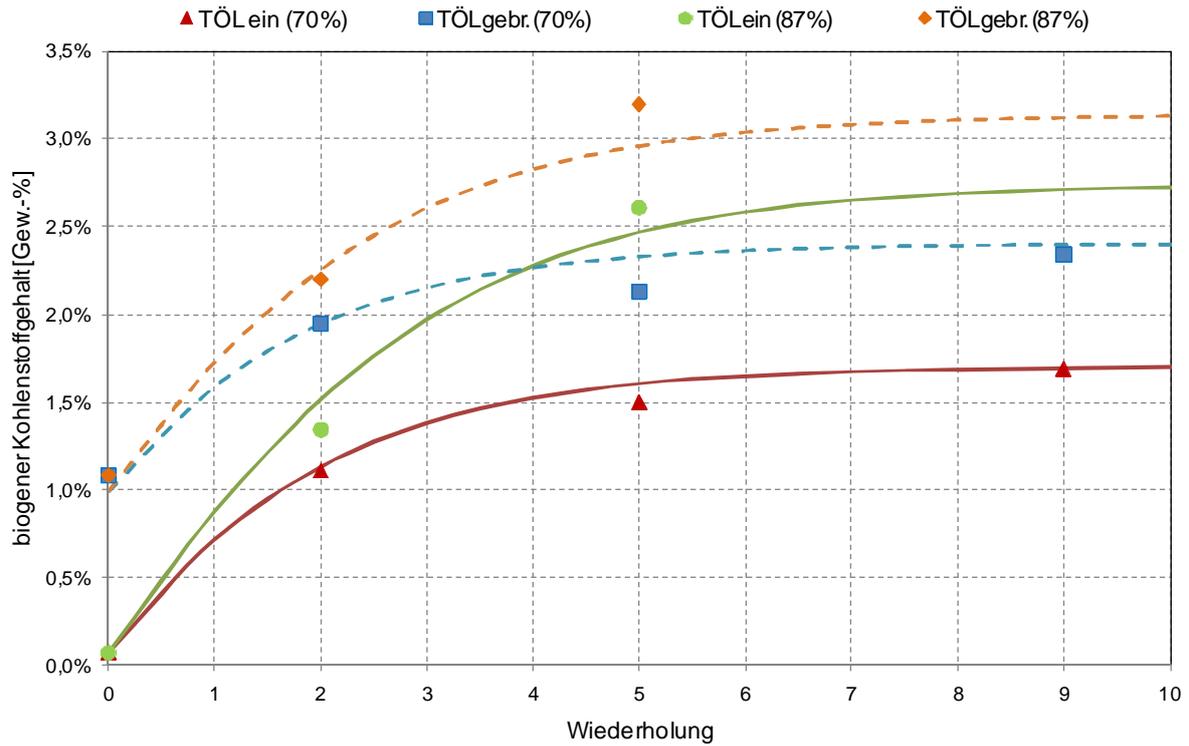


Abbildung 109: Biogener Kohlenstoffgehalt des Wärmeträgeröles während des Langzeitversuches mit Holzspänen bei verschiedenen Recycleströmen ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

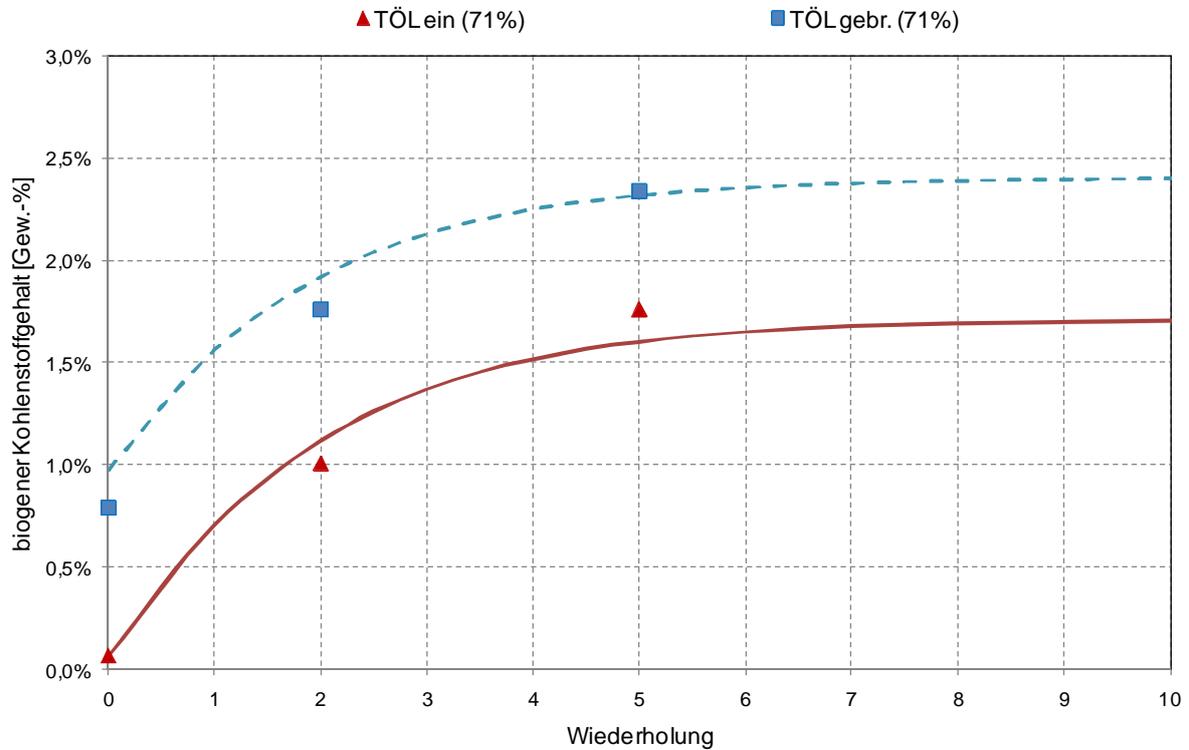


Abbildung 110: Biogener Kohlenstoffgehalt des Wärmeträgeröles während des Langzeitversuches mit Strohgranulat, Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Durch das Modell ist man in der Lage bei verschiedenen Recycleströmen die Anreicherung des biogenen Kohlenstoffs im Wärmeträgeröl zu simulieren. Abbildung 111 zeigt den Unterschied im biogenen Kohlenstoffanteil des gebrauchten Wärmeträgeröles in Abhängigkeit von der Biomasse.

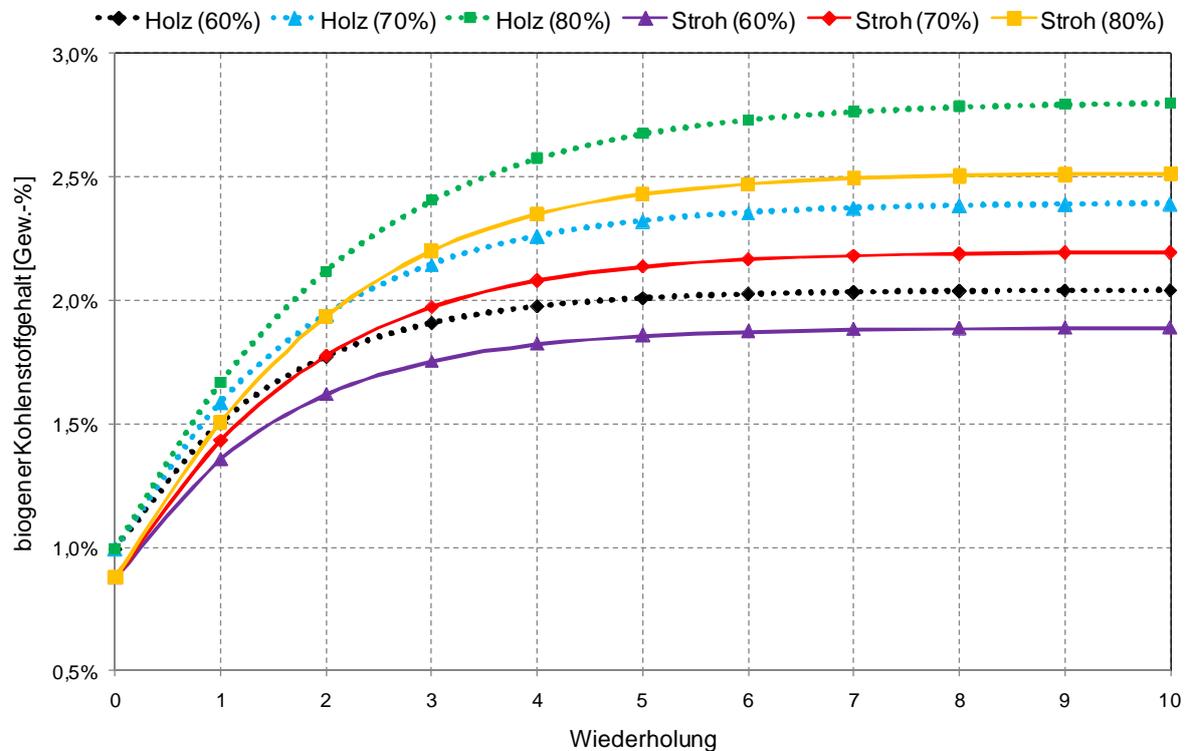


Abbildung 111: Modellierung des biogenen Kohlenstoffgehalts des Wärmeträgeröles bei verschiedenen Recycleströmen – Biomassen: Holzspäne und Strohgranulat ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Es ist zu erkennen, dass bei gleichem Recyclestrom der Anteil an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl bei der Biomasse Holzspäne stets höher ist, als bei der Verwendung von Strohgranulat.

Die maximale Wiederfindungsrate an Wärmeträgeröl ist unabhängig von der Biomasse und beträgt 97 [%]. Die restliche Menge an Wärmeträgeröl wird durch Wechselwirkung mit den Edukten in Produkte überführt. Unter realen Versuchsbedingungen konnten 90 [%] des maximalen Recyclestromes wiedergewonnen werden (Versuchsreihe B), dies entspricht einem Recyclestrom von 87 [%]. Die restlichen 10 [%] sind hauptsächlich Verluste der Filtrations- und Destillationsausbeuten.

Durch die  $^{14}\text{C}$ -Analysen ist die Aufteilung zwischen biogenen und fossilen Produkten für die Versuchsreihen A, B und C möglich. Abbildung 112 bis Abbildung 114 zeigen die biogenen Produktspektren der Versuchsreihen.

Dazu wurden vereinfachend die Massen der Produkte mit ihrem Anteil an biogenem Kohlenstoff multipliziert. Durch diese vereinfachende Hochrechnung können nahezu 100 [Gew.-%] der Biomasse nachvollzogen werden.

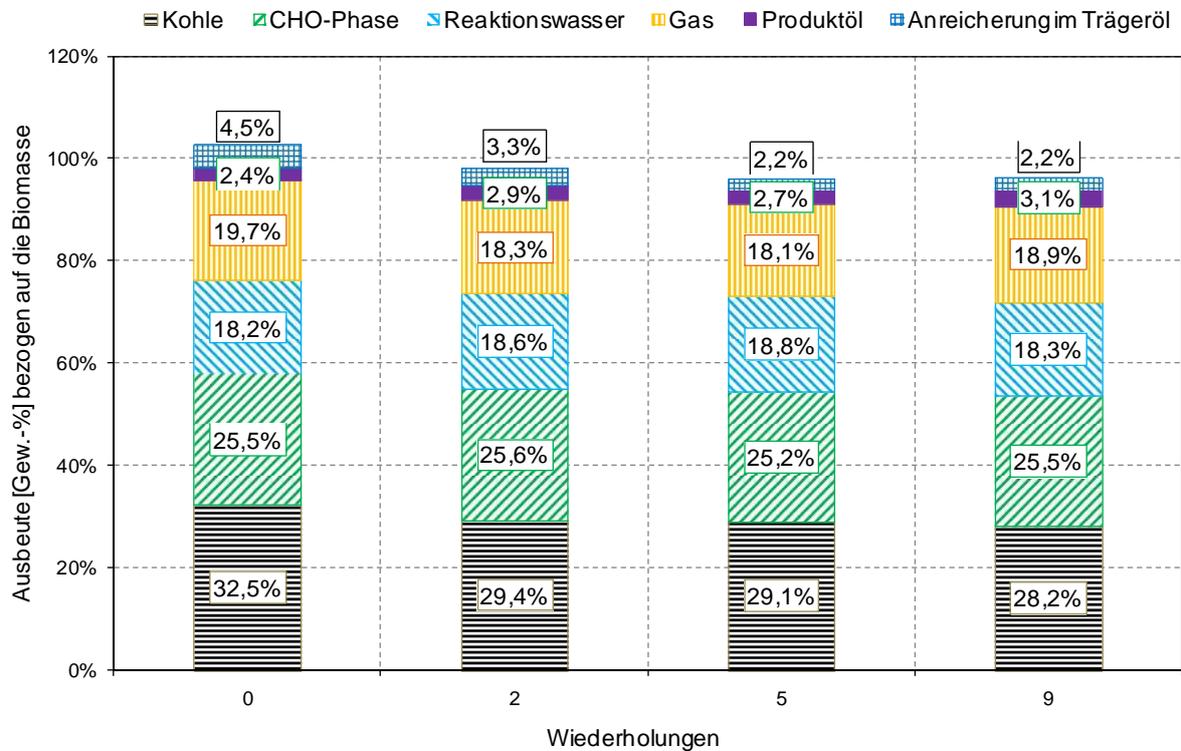


Abbildung 112: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350 [^{\circ}C]$ ,  $T_{BH} = 200 [^{\circ}C]$ , VGO).

Bei der Verwendung von Holzspänen nimmt, im Gegensatz zur Gesamtausbeute (Abbildung 103 und Abbildung 104), die Menge an biogener Kohle mit der Anzahl an Wiederholungen ab (Abbildung 112 und Abbildung 113).

Der Anteil an biogenen Bestandteilen im Produktöl hängt von der verwendeten Biomasse ab. Beim Einsatz von Strohgranulat wird eine größere Menge an biogenem Produktöl gebildet. Die Menge ist unabhängig vom Anteil des Recyclestroms und nimmt mit der Anzahl an Wiederholungen zu (Abbildung 112 bis Abbildung 114).

Die Menge an angereicherten biogenen Bestandteilen im Wärmeträgeröl liegt je nach Biomasse und Recyclestrom zwischen 1,4 und 4,8 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

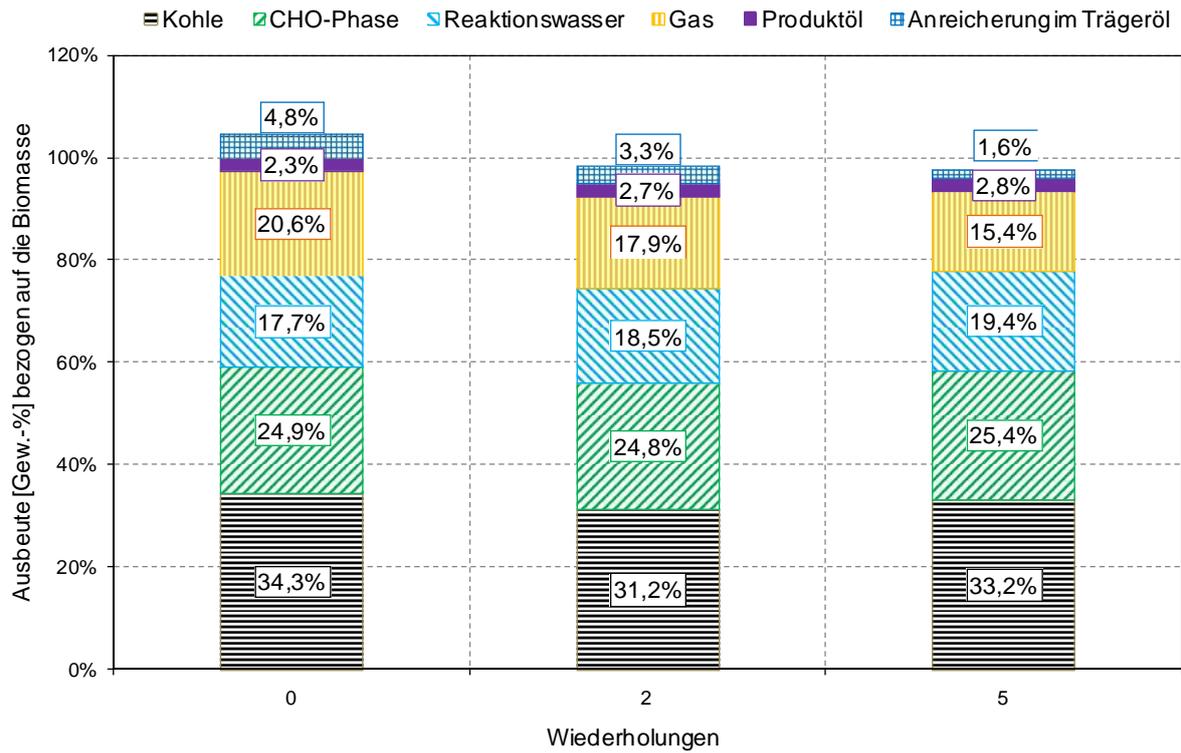


Abbildung 113: Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

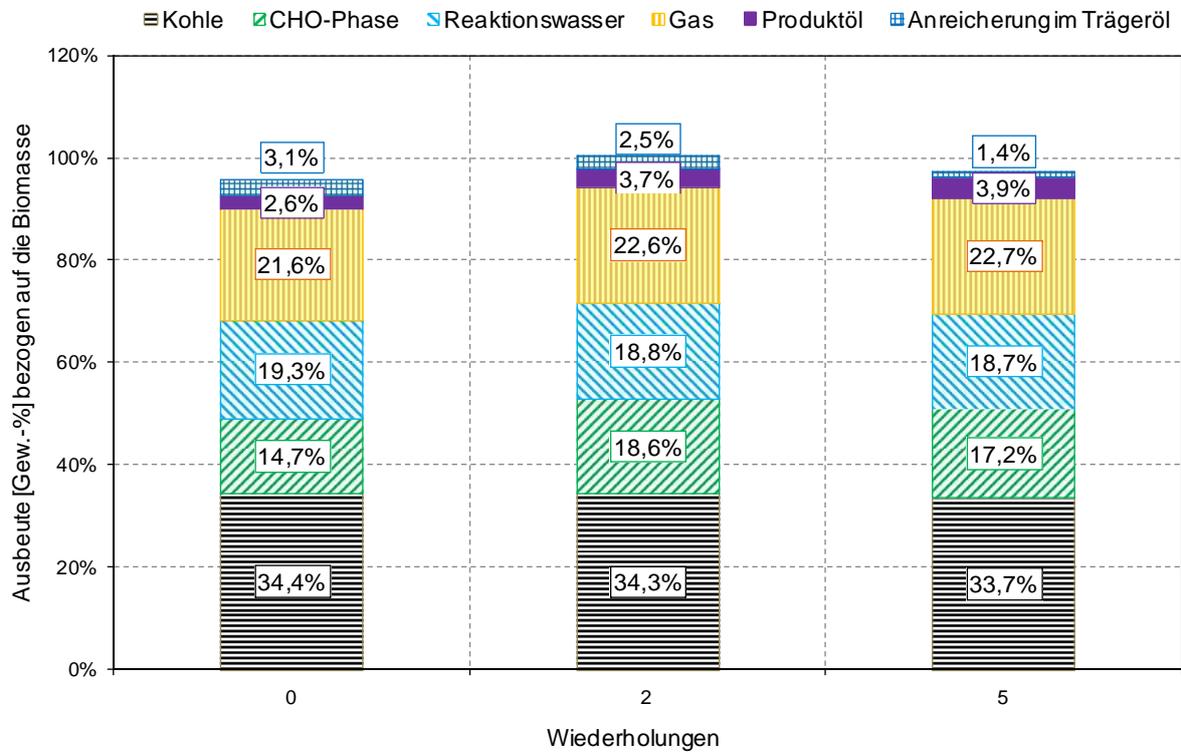


Abbildung 114: Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die Zusammensetzung der Gasphase (Abbildung 115) ist über die Anzahl von zehn Wiederholungen als konstant anzusehen. Der Recyclestrom hat auf die Zusammensetzung keinen Einfluss. Auch bei der Verwendung von Strohgranulat ist die Gaszusammensetzung über fünf Versuche konstant und unterscheidet sich von der Gasphase aus den Versuchen mit Holzspänen, wie in Kapitel 6.4.2 beschrieben, durch den Kohlendioxidgehalt.

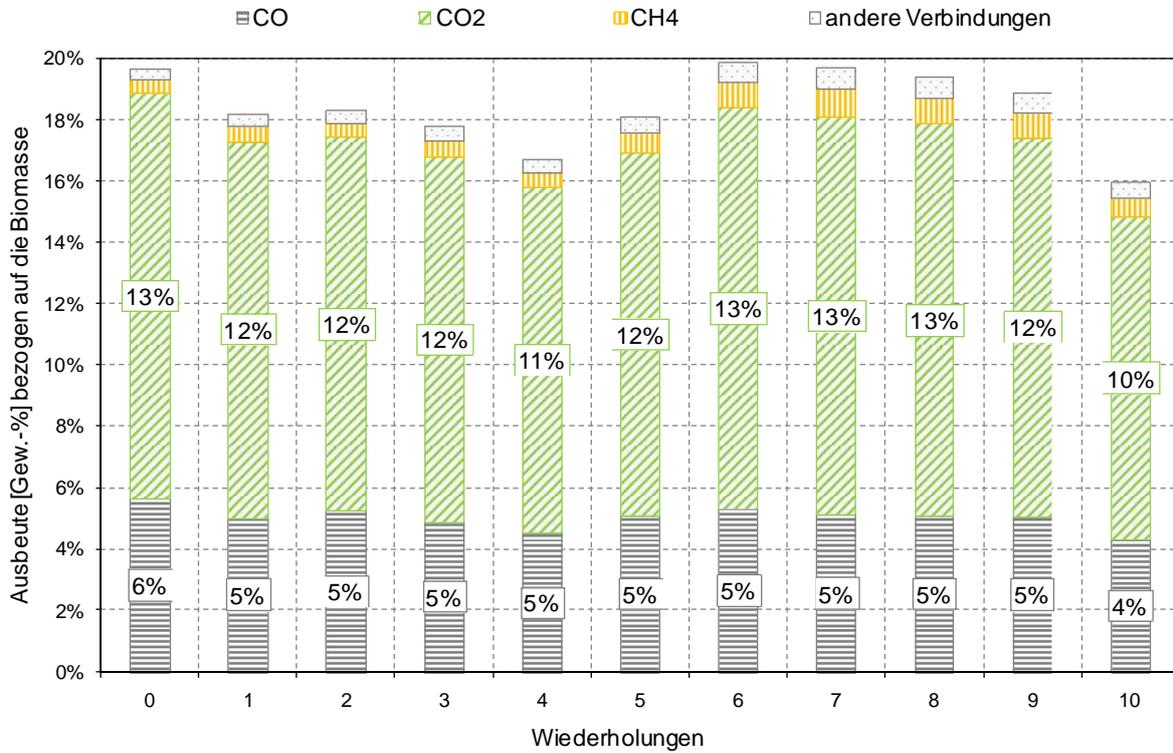


Abbildung 115: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung Gasphase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die Zusammensetzung der wässrigen Phase ist von der Anzahl an Wiederholungen und der Menge an Recyclestrom unabhängig, exemplarisch ist die Zusammensetzung der wässrigen Phase aus den Versuchen mit Holzspänen und einem Recyclestrom von 70 [%] in Abbildung 116 dargestellt. Die wässrige Phase aus den Versuchen mit Strohgranulat unterscheidet sich von jener aus den Versuchen mit Holzspänen durch eine geringere Menge an CHO-Phase (Kapitel 6.4.2) und ist ebenfalls von der Anzahl an Wiederholungen unabhängig.

Die in der wässrigen Phase enthaltenen Verbindungen sind sowohl von der Anzahl an Wiederholungen, als auch vom Recyclestrom unabhängig. Der Einfluss der unterschiedlichen Biomassen auf die Verbindungen in der wässrigen Phase wird in Kapitel 6.4.2 erläutert.

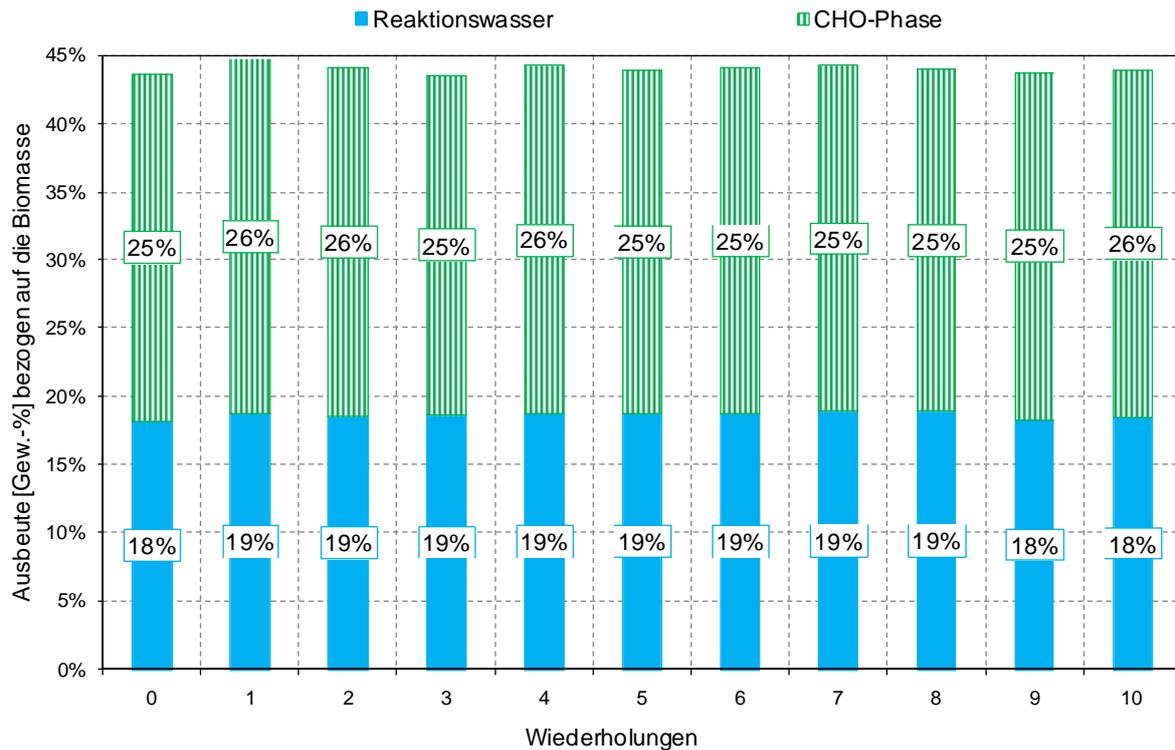


Abbildung 116: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung wässrige Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Bei einem Recyclestrom von zirka 70 [%] ist die Menge an öliger Phase, sowie die Aufteilung zwischen Produktöl und geschlepptem Wärmeträgeröl als unabhängig von der Anzahl an Wiederholungen zu betrachten (Abbildung 117 und Abbildung 119). Wird der Anteil an Recyclestrom auf 87 [%] erhöht (Abbildung 118) bleibt der Anteil an Produktöl konstant, während der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl mit der Anzahl an Wiederholungen sinkt.

Wie aus dem Kapitel 6.4.2 bekannt ist, hängt der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl maßgeblich von der eingesetzten Biomasse ab. Die Menge an Produktöl ist von der Art der Biomasse nahezu unabhängig und wird durch die Menge an Recyclestrom leicht beeinflusst. Eine Erhöhung der Recyclestromes von 70 auf 87 [%] erniedrigt die Menge an Produktöl um 1 bis 2 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

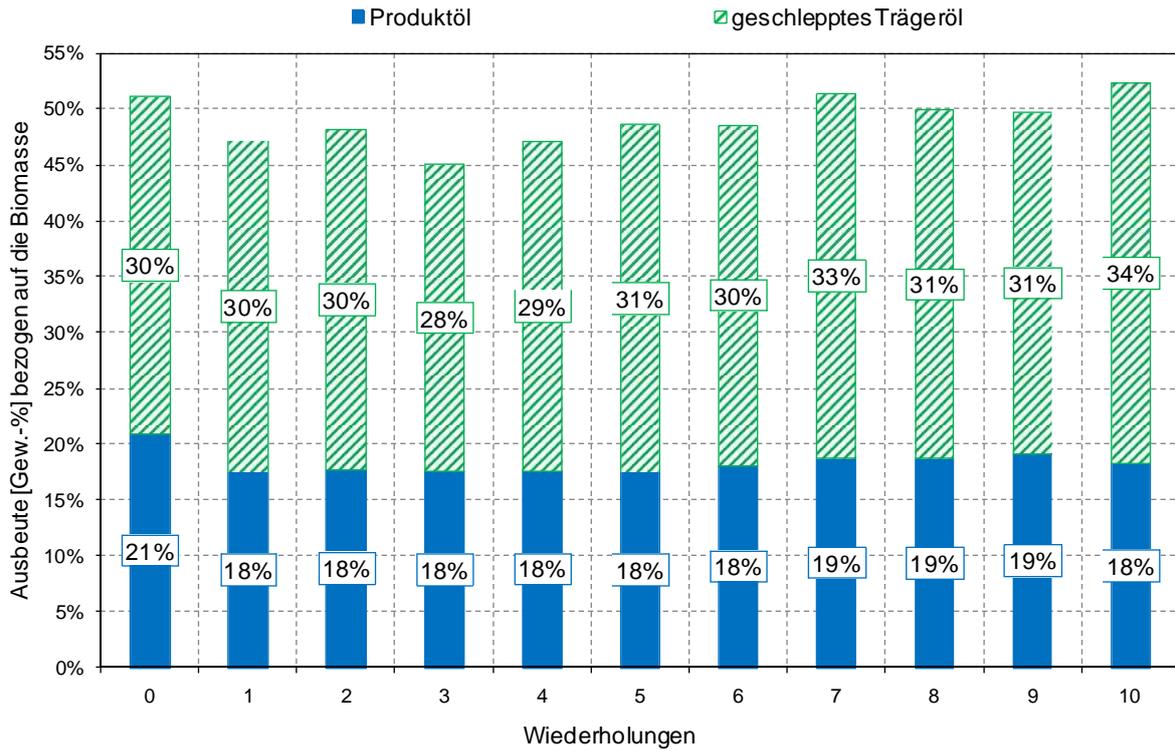


Abbildung 117: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

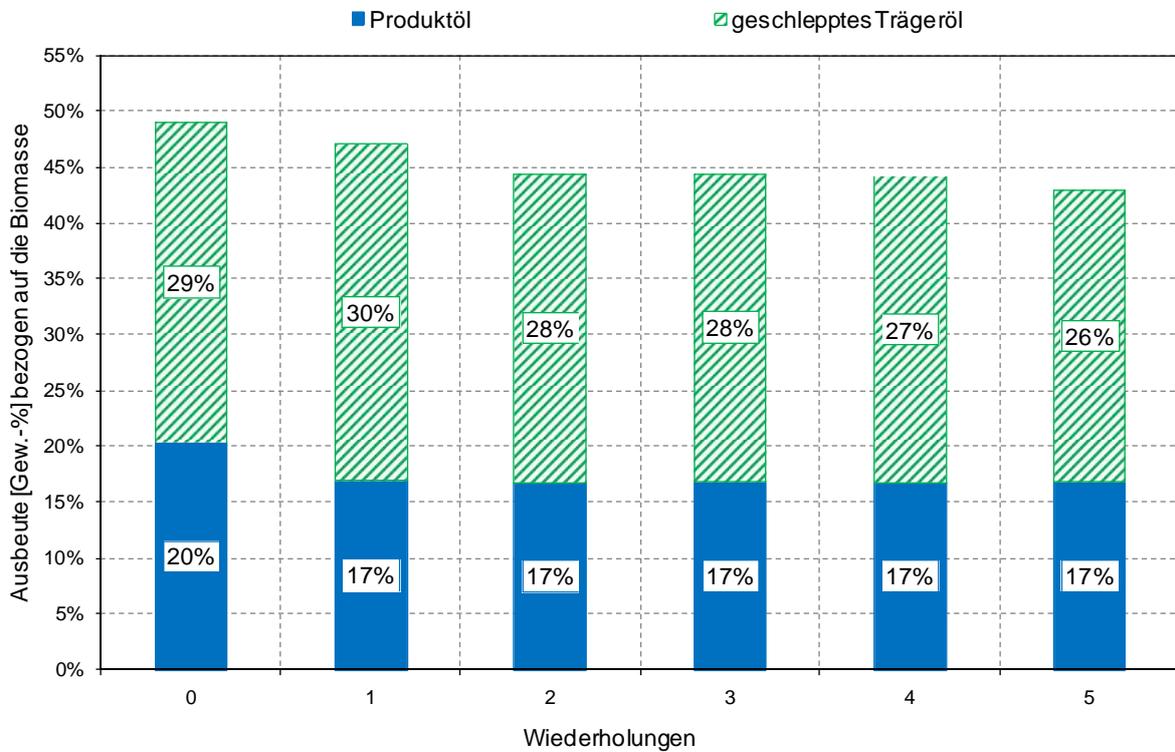


Abbildung 118: Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

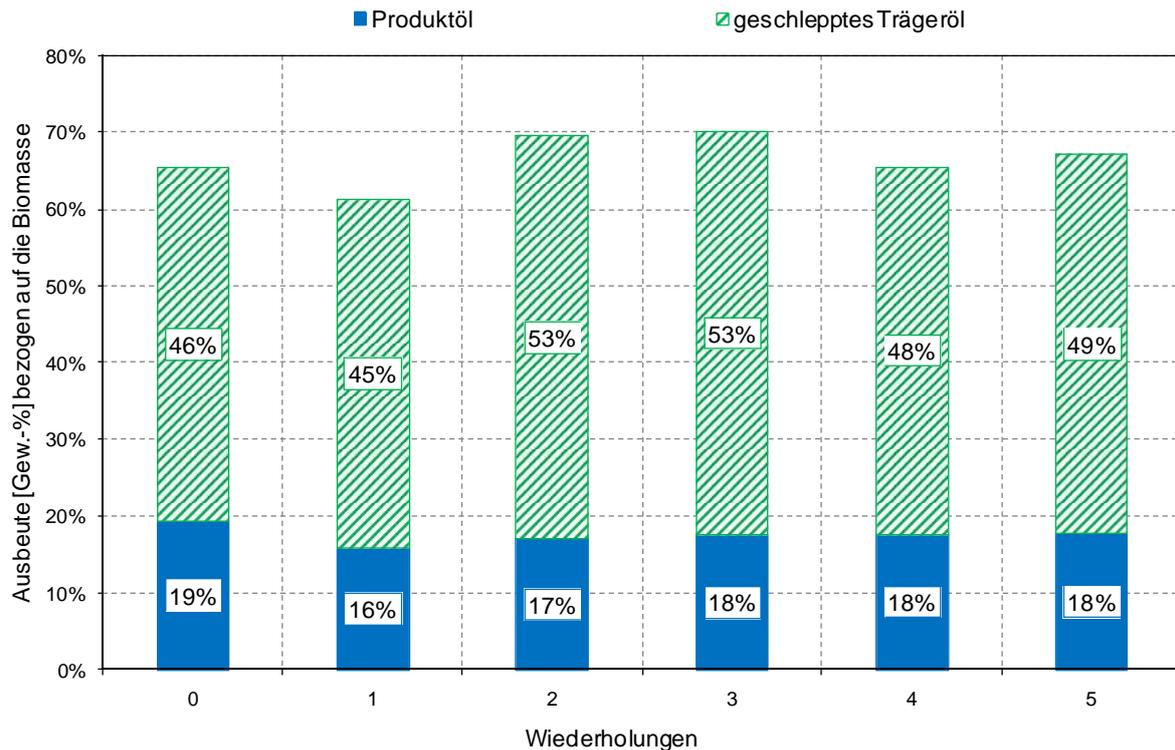


Abbildung 119: Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

Die Siedekurven der Produktöle der Versuchsreihen A und C (Recyclingstrom zirka 70 [%]) sind von der Anzahl an Wiederholungen unabhängig und unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Biomasse (Kapitel 6.4.2).

Die Betrachtung der Siedekurven bei einem Recyclestrom von 87 [%] zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Produktöles mit der Anzahl an Wiederholungen verändert (Abbildung 120). Zusätzlich ist in Abbildung 120 das Produktöl nach der zehnten Wiederholung bei einem Recyclestrom von 70 [%] dargestellt. Dadurch wird verdeutlicht, dass sich, ab einer bestimmten Menge an Recyclestrom, die Zusammensetzung des Produktöles mit steigender Anzahl an Wiederholungen zu leichter siedenden Verbindungen verschiebt.

Eine Betrachtung der Iodzahlen zeigt, dass diese bei einem Recyclestrom von 70 [%] von der Anzahl an Wiederholungen und der eingesetzten Biomasse unabhängig sind. Die Iodzahlen sind exemplarisch bei der Verwendung von Holzspänen und einem Recyclestrom von 70 [%] in Abbildung 121 dargestellt.

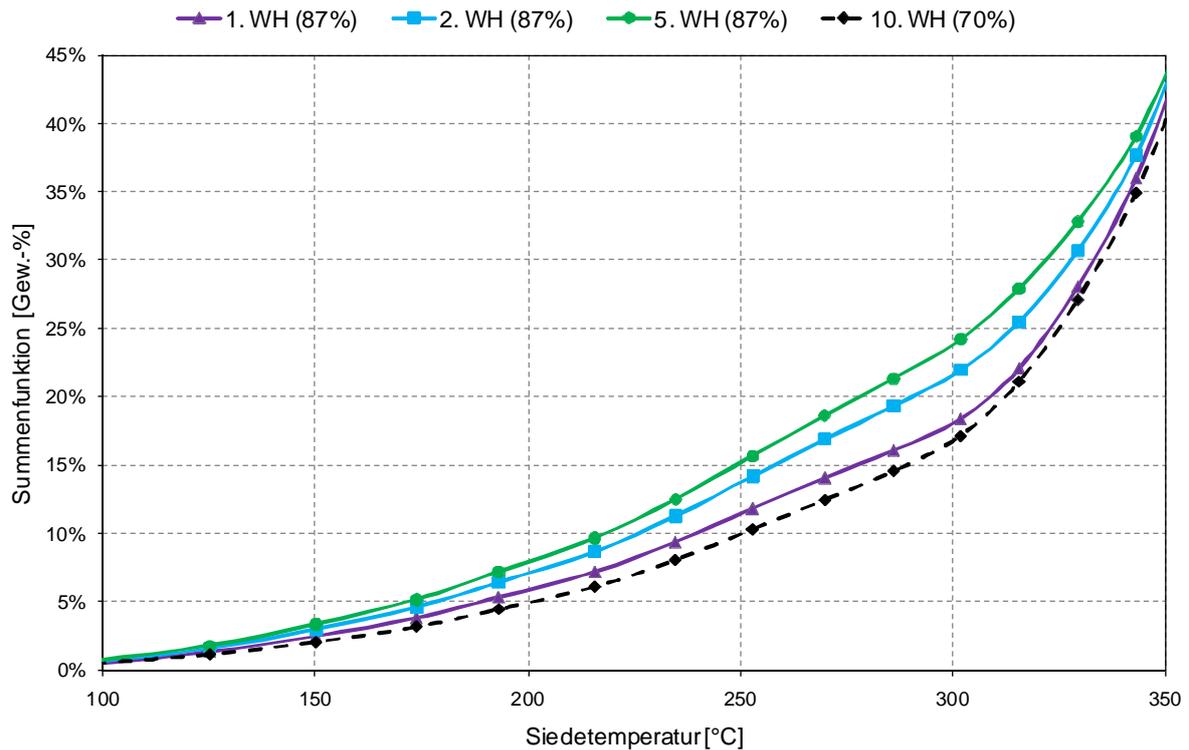


Abbildung 120: Summenfunktion der Siedekurven bei unterschiedlichen Wiederholungen (WH) und Recycleströmen – Versuchsreihen A und B ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

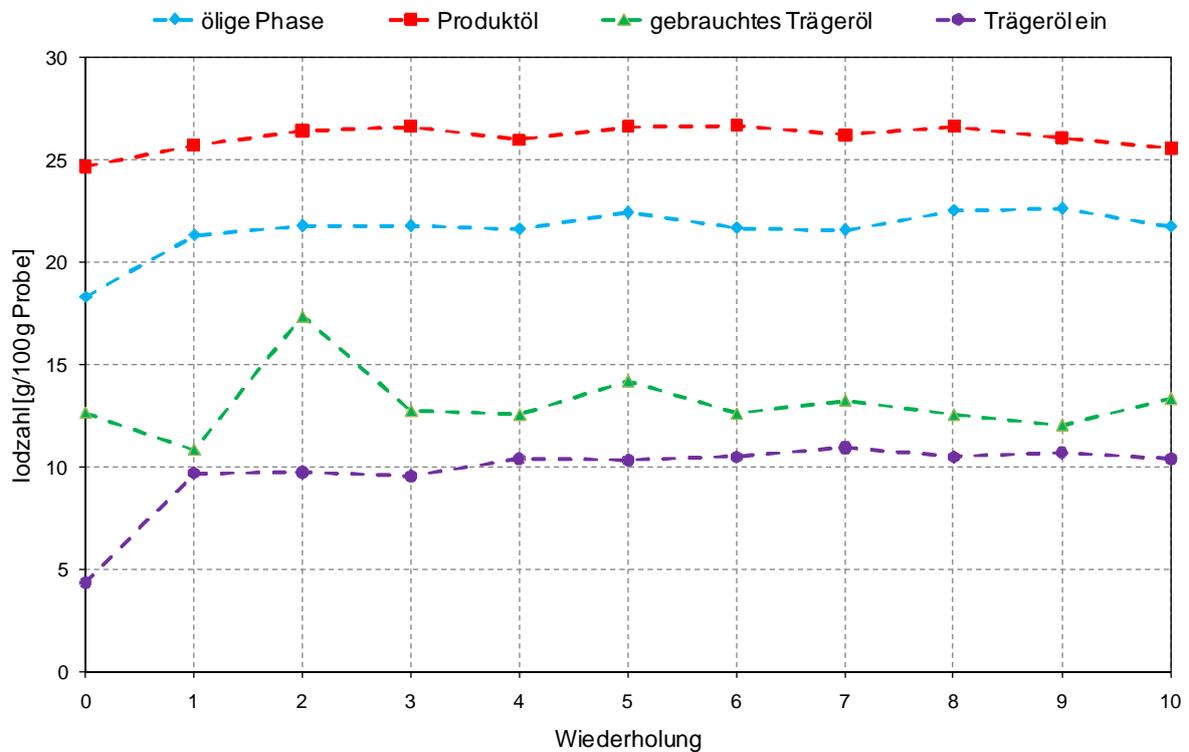


Abbildung 121: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Iodzahlen ( $T_R = 350$  [°C],  $T_{BH} = 200$  [°C], VGO).

#### 6.4.7.1. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der Flüssigphasen-Pyrolyse kontinuierlich mit Recyclestrom durchführbar ist.

Bei einem Recyclestrom von zirka 70 [%] ist die Aufteilung der Produktpalette je nach Biomasse konstant. Bei einer Erhöhung des Recyclestromes auf 87 [%] steigt mit der Anzahl an Wiederholungen die Menge an Kohle und die Ausbeute an Gas geht zurück, alle anderen Produktströme verhalten sich konstant.

Durch  $^{14}\text{C}$ -Analysen ist eine Aufteilung zwischen biogenem und fossilem Kohlenstoff möglich. Der Anteil an fossilem Kohlenstoff in der Kohle und in der öligen Phase steigt mit der Anzahl an Wiederholungen und ist unabhängig von der Biomasse und dem Recyclestrom.

Die Anreicherung des biogenen Kohlenstoffs im Wärmeträgeröl ist abhängig von der verwendeten Biomasse, dem Recyclestrom und der Anzahl an Wiederholungen. Durch Modellierung ist der Anteil an biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl bei jedem Recyclestrom und einer beliebigen Anzahl an Wiederholungen darstellbar. Zur Modellierung wird der Zusammenhang zwischen bereits im Wärmeträgeröl vorhandenem biogenem Kohlenstoff und der Anreicherung an biogenem Kohlenstoff benötigt.

Durch die  $^{14}\text{C}$ -Analysen kann gezeigt werden, dass im Gegensatz zur Gesamtausbeute die Menge an biogener Kohle mit der Anzahl an Wiederholungen abnimmt. Der Anteil an biogenen Bestandteilen im Produktöl ist abhängig von der verwendeten Biomasse und der Anzahl an Wiederholungen, ist jedoch unabhängig von der Menge des Recyclestromes. Die Menge an angereicherten biogenen Bestandteilen im Wärmeträgeröl liegt je nach Biomasse und Recyclestrom zwischen 1,4 und 4,8 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Menge an öliger Phase, sowie die Aufteilung zwischen Produktöl und geschlepptem Wärmeträgeröl, ist bei einem Recyclestrom von 70 [%] unabhängig von der Anzahl an Wiederholungen. Bei einem Recyclestrom von 87 [%] ist der Anteil an Produktöl konstant, während der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl mit der Anzahl an Wiederholungen sinkt.

Mit zunehmender Erhöhung des Recyclestromes wird die Zusammensetzung des Produktöles mit steigender Anzahl an Wiederholungen zu leichter siedenden Verbindungen verschoben.

## 7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE UND ERKENNTNISSE

### 7.1. Einleitung

Problemstellung für diese wissenschaftliche Arbeit war die Klärung des Mechanismus der Thermodynamik und der Kinetik der Flüssigphasen-Pyrolyse von Biomasse unter isothermen Bedingungen.

Dazu wurde Biomasse in einem flüssigen Wärmeträger unter Sauerstoffausschluss bei festgelegten Versuchsparametern in einem Laborreaktor umgesetzt. Die Zugabe der Biomasse erfolgte semi-kontinuierlich.

Aus Berechnungen des Wärmetransportvorganges (Kapitel 5) in sphärischen Holzpartikeln mit einem Radius von 1 [mm] ist bekannt, dass innerhalb von 6 bis 11 [s] die mittlere Körpertemperatur des Partikels der Reaktortemperatur entspricht. Mit diesen Aufheizraten befindet sich die Flüssigphasen-Pyrolyse nahe an der schnellen Pyrolyse (Aufheizraten 0,5 - 5 [s]), kommt jedoch nicht an die Aufheizraten der Flash-Pyrolyse heran (Tabelle 2). Durch Verweilzeit der Produkte im Reaktor  $\tau > 10$  [s], wird einem quasi-isothermen Betrieb entsprochen.

#### Versuchsparameter:

- Reaktortemperatur ( $T_R$ ): 300 – 390 [°C]
- Begleitheizung ( $T_{BH}$ ): ausgeschaltet, 200 und 350 [°C]
- Biomasse: Zellstoff, Holzspäne, Strohgranulat, Kleie
- Wärmeträgeröl: C23 und C36 (kommerziell erhältliche Thermoöle), sowie VGO (Vakuum Gas Öl - Zwischenprodukt der Mineralölindustrie)
- Betriebsart: diskontinuierlich, kontinuierlich

Die Kinetik und die Thermodynamik für die Umsetzung von Holzspänen im Wärmeträgeröl VGO wurden bestimmt.

Im Laufe der Dissertation hat sich herausgestellt, dass eine genaue Aufteilung von biogenen und fossilen Anteilen der Produkte nur durch eine  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung möglich ist. Aus Kostengründen konnte diese Analyse jedoch nur für einzelne Versuche (Einfluss der Reaktortemperatur Kapitel 6.4.3 und kontinuierliche Versuchsführung Kapitel 6.4.7) durchgeführt werden. In allen Fällen wurde die Gasphase zu 100 [%] biogen angenommen, da diese nicht vermessen werden konnte.

## 7.2. Ergebnisse

### 7.2.1. Wärmeträgeröle

Die Untersuchung der Wärmeträgeröle (Kapitel 6.4.1) hat gezeigt, dass es bei den gewählten Versuchsbedingungen, zu einer Wechselwirkung zwischen der Biomasse und dem Wärmeträgeröl kommt. Die Produktausbeute bezogen auf die Biomasse überschritt bei jedem Versuch 100 [%].

Bei der Verwendung von langkettigen, unverzweigten Kohlenwasserstoffen als Wärmeträgeröl (C23) wird ein geringerer Teil an Wärmeträgeröl in die Produktphase überführt als bei der Verwendung von stark verzweigten Kohlenwasserstoffketten (C36).

Aus dem Kapitel 6.4.1 geht hervor, dass sowohl die Ausbeute an Gas (Abbildung 45), als auch die Produktion von CHO-Phase (Abbildung 46) vom Wärmeträgeröl beeinflusst wird. Die Menge und die Zusammensetzung der öligen Phase, sowie das Verhältnis von Produktöl zu geschlepptem Wärmeträgeröl werden ebenfalls maßgeblich durch das Wärmeträgeröl bestimmt. Bei der Verwendung von VGO enthält das Produktöl hauptsächlich hochsiedende Verbindungen ( $T_S > 300$  [°C]), wohingegen die Hauptkomponenten des Produktöles bei der Verwendung von C23 und C36 zwischen  $T_R = 210$  [°C] und  $T_R = 250$  [°C] sieden (Abbildung 50). Durch  $^{14}\text{C}$ -Analysen (Abbildung 66, Abbildung 106 und Abbildung 107) ist bekannt, dass das umgesetzte Wärmeträgeröl vor allem zur Produktbildung des Produktöles und in geringem Teil auch der Kohle beiträgt.

Aufgrund der Wechselwirkung der Edukte mit dem Wärmeträgeröl ist für den Prozess nur Wärmeträgeröl mit einem geringen Marktwert einsetzbar.

### 7.2.2. Biomassen

Die untersuchten Biomassen Zellstoff, Holzspäne, Strohgranulat und Kleie unterscheiden sich im Anteil ihrer Grundbausteine (Zellulose, Hemizellulose, Lignin) und in ihrem Aschegehalt. Dies wirkt sich auch auf das Produktspektrum aus. Als Ergebnis dieser Arbeit (Kapitel 6.4.2) können für die Edukte Zellstoff, Holzspäne, Strohgranulat und Kleie Produktpfade (Abbildung 122 bis Abbildung 125) definiert werden.

Unter dem Begriff primäre Abbauprodukte werden die Gruppen Furane, Phenole, Brenzcatechine, Guajacole und Zucker zusammengefasst. Unter sekundären Abbauprodukten sind Säuren, Alkohole und Ketone erfasst. Diese Einteilung soll der Vereinfachung dienen und leitet sich von den primären und sekundären Abbauprodukten der Zellobiose (Kapitel 4.2) und der Lignin-Pyrolyse (Kapitel 4.4) ab.

Für die Erstellung der Produktpfade wurde berücksichtigt, dass die Kohle sowohl aus biogenen, als auch aus fossilen Bestandteilen bestehen kann.  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmungen haben ergeben, dass die Kohle der Holzspäne in einem diskontinuierlichen Versuch zu 100 [%] biogenen Ursprungs (Abbildung 106) ist, während jene aus Strohgranulat nur zu 91 [%]

(Abbildung 107) biogen ist. Da es sich bei Strohgranulat und Kleie um einjährige Pflanzen handelt, wurde die Kohle der Kleie zu 91 [%] biogen angenommen. Die Kohle aus Zellstoff wurde zu 100 [%] biogen gewertet.

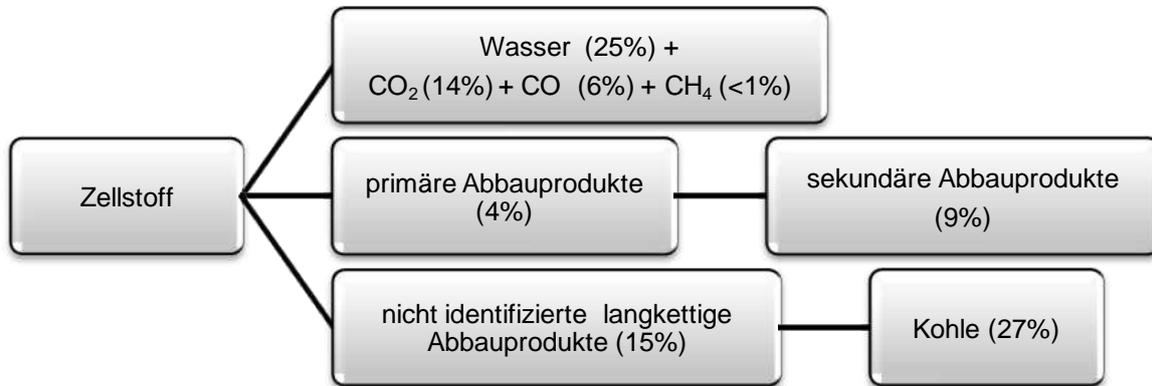


Abbildung 122: Produktpfade Zellstoff

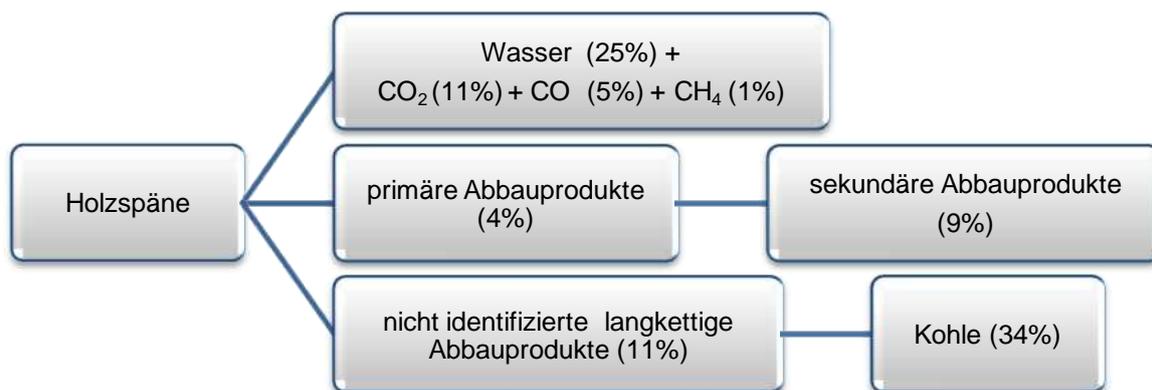


Abbildung 123: Produktpfade Holzspäne

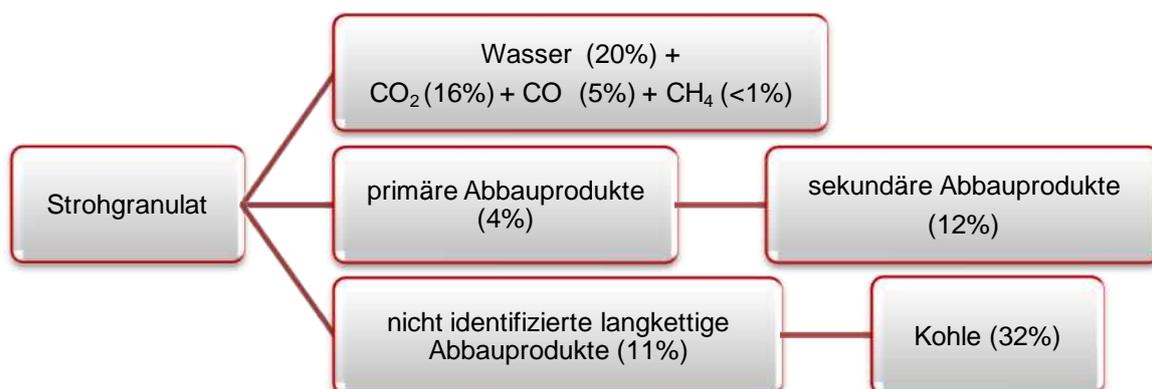


Abbildung 124: Produktpfade Strohgranulat

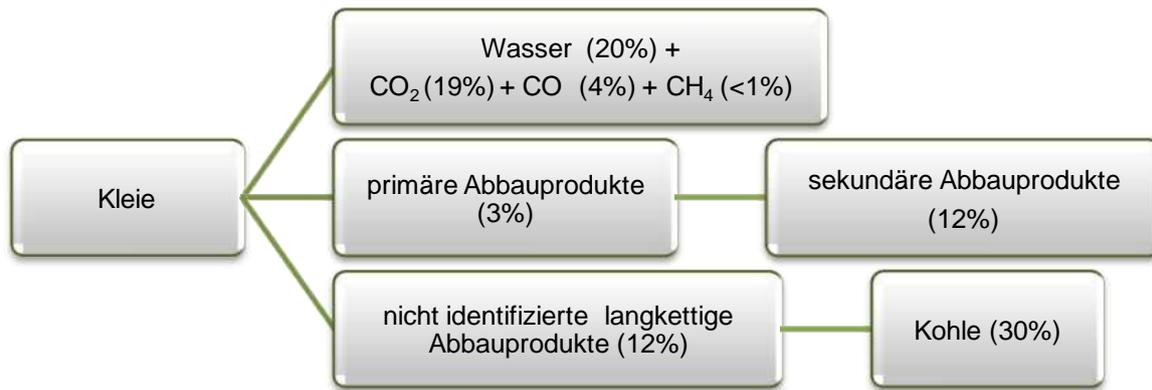


Abbildung 125: Produktpfade Kleie

Es ist nicht möglich eindeutige Schlüsse von den Hauptkomponenten der Biomasse (Zellulose, Hemizellulosen und Lignin) auf das Produktspektrum zu ziehen. Lediglich bei der Betrachtung der CHO-Phasen können typische Merkmale aufgezeigt werden (Abbildung 60). Ein höherer Guajacol-Ligningehalt der Holzspäne spiegelt sich in einer größeren Anzahl an Guajacolabbauprodukten wider. Wohingegen bei Strohgranulat, durch den höheren Syringyl-Ligningehalt, vermehrt Phenolabbauprodukte im Vergleich mit Holzspänen gebildet werden (Kapitel 1.2.3).

Die Zuordnung der Produktgruppen Alkohole, Säuren, Ketone und Furane gestaltet sich schwierig, da die Abbauprodukte sowohl durch die Spaltung von Zellulose (Kapitel 4.2), als auch durch den Abbau von Hemizellulosen (Kapitel 4.3) entstehen können. Auffällig ist, dass die einjährigen Pflanzen Strohgranulat und Kleie eine größere Menge an sekundären Abbauprodukten und Gas bilden, wohingegen eine geringere Menge an Reaktionswasser anfällt.

Die Menge an Produktöl ist von der eingesetzten Biomasse nahezu unabhängig. Die Biomasse wirkt sich lediglich auf die Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl aus (Abbildung 62). Es ist kein Zusammenhang zwischen der Menge an Reaktionswasser und dem Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl zu beobachten, also kann ein Schleppeffekt durch das Reaktionswasser ausgeschlossen werden.

### 7.2.3. Temperatur

Die Reaktortemperatur hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Produktbildung.

Die Bildung der CHO-Phase wird durch steigende Temperaturen begünstigt (Abbildung 70). Bei der Bildung von Reaktionswasser ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Reaktortemperatur und der Ausbeute zu erkennen. Eine Erhöhung der Begleitheiztemperatur hat keinen relevanten Einfluss auf die Bildung der CHO-Phase (Abbildung 80).

Mit steigender Versuchstemperatur nimmt die Menge an Kohle ab und der biogene Kohlenstoffgehalt der Kohle sinkt durch Temperaturerhöhung von 100 auf 80 [Gew.-%] (Abbildung 66). Dies ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass bei erhöhten Reaktor-

temperaturen vermehrt Wärmeträgeröl (VGO) verkocht. Der Heizwert der Kohle steigt zwischen  $T_R = 325$  [°C] und  $T_R = 375$  [°C] nahezu linear an (Abbildung 68). Die Begleitheizungstemperatur hat keinen relevanten Einfluss auf die Bildung der Kohle.

Die Bildung der Gasphase wird durch steigende Reaktortemperaturen begünstigt (Abbildung 69). Dies macht sich durch eine vermehrte Bildung von Methan und leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen bemerkbar. Die Zusammensetzung der Gasphase lässt auf eine sinkende Stabilität des Wärmeträgeröles (VGO) bei höheren Reaktortemperaturen schließen. Der Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Gasphase variiert je nach Reaktortemperatur (Abbildung 79). Bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 300$  [°C] hat die Erhöhung der Begleitheizungstemperatur eine vermehrte Gasbildung zur Folge. Jedoch kommt es bei Reaktortemperaturen von  $T_R = 350$  [°C] und  $T_R = 375$  [°C] durch eine höhere Begleitheizungstemperatur zu einer verminderten Gasausbeute.

Mit steigender Versuchstemperatur nimmt die Menge an öliger Phase zu. Der Anteil an biogenen Verbindungen in der öligen Phase sinkt mit steigender Reaktortemperatur, dies ist auf die vermehrte Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl (Abbildung 74) zurückzuführen. Eine Temperaturerhöhung wirkt sich nicht auf den Anteil an biogenen Bestandteilen im Produktöl aus (zwischen 10 und 12 [Gew.-%] - Abbildung 66). Deshalb kommt es durch die Temperaturerhöhung zu einer vermehrten Bildung an biogenem Produktöl. Je nach Reaktortemperatur sind dies 10 bis 50 [g/kgBM<sub>atro</sub>] (Abbildung 67). Die ölige Phase wird durch die Begleitheizungstemperatur stark beeinflusst (Abbildung 81). Bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C] steigert zum Beispiel eine Erhöhung der Begleitheizungstemperatur von  $T_{BH} = 200$  [°C] auf  $T_{BH} = 350$  [°C] die Ausbeute an öliger Phase um 58 [%] und die Ausbeute an Produktöl um 16 [%]. Die <sup>14</sup>C-Analysen zur Klärung der Auswirkung der Begleitheizungstemperatur auf die Verteilung von biogenem und fossilem Kohlenstoffgehalt in der öligen Phase wurden aufgrund von wirtschaftlichen Überlegungen nicht durchgeführt.

Durch die Umsetzung von Biomasse in einem Trägermedium kommt es je nach Versuchstemperatur zu einer Ansammlung von 40 und 70 [g/kgBM<sub>atro</sub>] biogener Abbauprodukte im gebrauchten Wärmeträgeröl (Abbildung 67). Darüber hinaus ist durch die Messung der Iodzahl eine erhöhte dehydrierende Belastung des Wärmeträgeröles bei steigenden Versuchstemperaturen zu erkennen (Abbildung 77).

### 7.2.4. Kontinuierliche Versuchsführung

Eine kontinuierliche Versuchsdurchführung (Kapitel 6.4.7) bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C] konnte erfolgreich simuliert werden. Die Produktzusammensetzung ist bei einem Recyclestrom von 70 [%] über die Anzahl von zehn Wiederholungen konstant. Bei der Erhöhung des Recyclestromes auf 86 [%] nimmt die Menge an Kohle mit der Anzahl an Wiederholungen zu, während die Menge an Gas zurückgeht.

Durch <sup>14</sup>C-Analysen ist bekannt, dass unabhängig von der Biomasse 0 bis 14 [Gew.-%] des Kohlenstoffs der Kohle fossil sind. Der Anteil an biogenem Kohlenstoff sinkt mit der Anzahl

an Wiederholungen. Die Menge an verkoktem Wärmeträgeröl liegt unabhängig vom Recyclestrom beim Einsatz von Holzspänen ab der zweiten Wiederholung bei zirka 40 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Anreicherung des biogenen Kohlenstoffs im gebrauchten Wärmeträgeröl hängt von der sich bereits im Wärmeträgeröl befindenden Menge an biogenen Verbindungen ab und ist durch ein Sättigungsmaximum begrenzt (Abbildung 108). Durch die Kenntnis dieses Zusammenhanges ist eine Modellierung des biogenen Kohlenstoffs im Wärmeträgeröl bei jedem Recyclestrom und einer beliebigen Anzahl an Wiederholungen möglich. Die Anreicherung an biogenen Bestandteilen im Wärmeträgeröl liegt bei den Versuchsreihen je nach Biomasse und Recyclestrom zwischen 14 und 48 [g/kgBM<sub>atro</sub>].

Die Menge an öliger Phase, sowie das Verhältnis zwischen Produktöl und geschlepptem Wärmeträgeröl, ist bei einem Recyclestrom von 70 [%] über die Anzahl an Wiederholungen konstant. Bei einem Recyclestrom von 87 [%] sinkt jedoch der Anteil an geschlepptem Wärmeträgeröl mit der Anzahl an Wiederholungen. Im Gegensatz zu geringen Recycleraten wird bei einem Recyclestrom von 87 [%] die Zusammensetzung des Produktöles mit steigender Anzahl an Wiederholungen zu leichter siedenden Verbindungen verschoben.

Der Anteil an biogenen Bestandteilen im Produktöl ist abhängig von der verwendeten Biomasse und steigt mit der Anzahl an Wiederholungen. Er wird jedoch durch eine Variation des Recyclestromes nicht beeinflusst.

### 7.2.5. Kinetik

Es wurde die Kinetik der Flüssigphasen-Pyrolyse von Holzspänen im Trägermedium VGO in einem Temperaturfenster von  $T_R = 325$  [°C] bis  $T_R = 375$  [°C] untersucht (Kapitel 6.4.5). Es konnte die Bildung von wässriger und öliger Phase kontinuierlich über die Versuchsdauer beobachtet werden.

Sowohl die Bildung der öligen, als auch der wässrigen Phase konnten mit einer Reaktion 2.Ordnung beschrieben werden.

Die Kinetik der Bildung der wässrigen Phase kann im untersuchten Temperaturbereich in zwei Bereiche unterteilt werden. Für den Temperaturbereich  $T_R < 350$  [°C] wurden die Aktivierungsenergie mit 18 [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor mit 0,19 [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)] ermittelt. Die Aktivierungsenergie für den Bereich  $T_R > 350$  [°C] beträgt 105 [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor  $3,87 \cdot 10^6$  [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)]. Für Temperaturbereiche  $T_R > 350$  [°C] gibt es in der Literatur publizierte Werte, die sich in der Größenordnung der ermittelten kinetischen Parameter befinden (Tabelle 8). Für den Bereich  $T_R < 350$  [°C] sind keine Literaturwerte vorhanden.

Die Kinetik der Bildung der öligen Phase kann im Temperaturbereich zwischen  $T_R = 325$  [°C] und  $T_R = 360$  [°C] beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie wurde mit 39 [kJ/mol] und der präexponentielle Faktor mit 73 [gBM<sub>atro</sub>/(g·s)] ermittelt.

### 7.2.6. Thermodynamik

Die Flüssigphasen-Pyrolyse von Holzspänen im Trägermedium VGO ist ein exothermer Prozess (Kapitel 6.4.6). Die Ermittlung der Reaktionsenthalpie erfolgte über die Berechnung der Reaktionswärme ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ). Dazu wird die dem Reaktor zugeführte Wärmemenge ( $Q_{\text{zu}}$ ), sowie die zur Verdampfung der Produkte erforderliche Wärmemenge ( $Q_{\text{v}}$ ) benötigt. Je nach Versuchstemperatur reicht die berechnete Exothermie von -545 bis -1574 [kJ/kgBM<sub>atro</sub>].

### 7.3. Erkenntnisse

Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Erkenntnis, dass es während der Flüssigphasen-Pyrolyse von biogenen Produkten zu einer Wechselwirkung zwischen den Edukten und dem Trägermedium kommt von großer Bedeutung. Dabei wird ein Teil des Wärmeträgeröles in die Produkte Kohle und ölige Phase überführt.

Eine Lösung für diesen Umstand liefert die Verwendung von kostengünstigen Wärmeträgerölen. Im Zuge dieser Arbeit wurde dies durch das Wärmeträgeröl VGO realisiert. Der Anteil an umgesetztem Wärmeträgeröl VGO wird durch die Wechselwirkung mit Biomasse hauptsächlich in das Produktöl überführt, welches nach externer Hydrierung im Technikum der OMV [80] der ÖNORM EN 590 [81] entspricht (Tabelle 39). Es kommt somit zu einer wirtschaftlichen Aufwertung des eingesetzten Wärmeträgeröles.

Je nach Wahl der Versuchsparameter sind 10 bis 20 [Gew.-%] des Kohlenstoffs im Produktöl biogenen Ursprungs (Abbildung 66, Abbildung 106 und Abbildung 107). In der EU-Direktive 2009/28/EC haben sich die Mitgliedsstaaten der EU darauf verständigt, dass 10 [%] der Kraftstoffe im Jahr 2020 aus nachwachsenden Rohstoffen stammen sollen [3]. Durch das Verfahren der Flüssigphasen-Pyrolyse kann ein normgerechter Treibstoff erzeugt werden, der bereits dieses Beimischungskriterium erfüllt.

Tabelle 39: Vergleich des Produktöles vor und nach der Hydrierung mit ausgewählten Parametern der ÖNORM EN 590.

Parameter	EN 590	Produktöl [82]	Produktöl nach Hydrierung [80, 83]
Schwefelgehalt [mg/kg]	max. 10,0/50,0	92,8	4
Dichte bei 15 [°C]	820 - 845	861,2	838,1
Viskosität bei 40 [°C] [mm <sup>2</sup> /s]	2,00 - 4,5	2,532	2,78
Cetanzahl	min. 51	44,0	54
Aschegehalt [Gew.-%]	max. 0,01	0,008	< 0,001
Flammpunkt [°C]	> 55	47,5	91
Koksrückstand [Gew. %]	max. 0,30	0,36	0,14

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das Verfahren der Flüssigphasen-Pyrolyse kontinuierlich mit verschiedenen Wärmeträgerölcycleströmen betrieben werden kann. Dies stellt eine Voraussetzung für die großtechnische Anwendung dar.

Sowohl die Kinetik als auch die Thermodynamik für das System Holzspäne/VGO konnten erfolgreich beschrieben werden. Wobei die Kinetik der wässrigen Phase in zwei Temperaturbereiche,  $T_R < 350$  [°C] und  $T_R > 350$  [°C], zu unterteilen ist.

Die Klärung der Thermodynamik zeigte, dass die Pyrolysereaktion exotherm ist, jedoch mehr Energie für das Verdampfen der Produkte ( $Q_v$ ) bereitgestellt werden muss, als bei der Reaktion frei wird ( $Q_{\text{Reakt.}}$ ). Durch eine effiziente Energierückgewinnung bei der Kondensation der Produkte kann der Heizaufwand ( $Q_{\text{zu}}$ ) gering gehalten werden (Abbildung 100).

Bei der Wahl der Versuchstemperatur sind mehrere Aspekte zu beachten. Durch höhere Reaktortemperaturen (Abbildung 75) nimmt sowohl die Menge an biogenem als auch fossilem Produktöl zu. Ebenso wird mehr CHO-Phase und Gas gebildet, wohingegen die Menge an Kohle abnimmt (Abbildung 65). Der Heizwert der Kohle steigt nahezu linear mit der Temperatur (Abbildung 68). Jedoch kommt es bei höheren Temperaturen vermehrt zu einem Verkoken des Wärmeträgeröles. Es muss somit je nach Anforderung ein geeigneter Temperaturbereich definiert werden.

Grundsätzlich sind für das Verfahren der Flüssigphasen-Pyrolyse jegliche Biomassen geeignet. Im Zuge dieser Arbeit wurde der Stickstoffgehalt der Biomassen mit 3 [Gew.-%] limitiert. Bei der Verwendung von Biomassen mit einem höheren Stickstoffgehalt kommt es zu einer vermehrten Bildung von stickstoffhaltigen Abbauprodukten und der Abbau-mechanismus der Biomasse ist schwieriger zu beschreiben. Darüber hinaus zeichnen sich stickstoffhaltige Abbauprodukte durch ihre Toxizität und extreme Geruchsintensität aus.

Die Auswahl der Biomasse hat keinen ausgeprägten Einfluss auf die Menge an Produktöl, jedoch muss je nach Biomasse mit einer unterschiedlichen Menge an geschlepptem Wärmeträgeröl gerechnet werden (Abbildung 62). Die Produktspektren der untersuchten Biomassen ähneln sich in der Bildung der Kohle und der Gasphase. Es werden aber unterschiedliche Mengen an wässriger Phase gebildet (Abbildung 55). Der Heizwert der CHO-Phasen liegt bei allen Biomassen zwischen 20 und 23 [MJ/kg] (Abbildung 59). Für die einzelnen Biomassen konnten Produktpfade (Abbildung 122 bis Abbildung 125) definiert werden. Für eine genauere Aufklärung der Reaktionsmechanismen wären weitere Versuche mit weniger komplexen Ausgangsmaterialien (zum Beispiel: Glucose) erforderlich, dies ist Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Ebenso kann durch die vorliegende Arbeit nicht im Detail beantwortet werden, ob es sich bei den Reaktionen um Gasphasen- oder Flüssigphasenreaktion handelt. Die Klärung dieser Frage ist Gegenstand einer weiteren Dissertation die gerade im Bereich der Flüssigphasen-Pyrolyse durchgeführt wird [84].

Kohle stellt eine wichtige Quelle für die Konversion von Energie dar [85]. Der Prozess der

Flüssigphasen-Pyrolyse ermöglicht durch die Wahl der Versuchsparmeter biogene Kohlen mit einer Qualitätsspannweite von Braun- bis Steinkohlen zu erzeugen (Abbildung 126 und Abbildung 127).

Die Kohle hat je nach Versuchstemperatur einen Heizwert von 26 bis 32 [MJ/kg] und stellt bereits ein hochwertiges Produkt dar (Abbildung 68). Sie kann zum Beispiel in pelletierter Form als Heizmedium verwendet werden.

Eine weiterführende Veredelung der Kohle zu biogenen Treibstoffen, zum Beispiel durch die Kohleverflüssigung [86], einem Verfahren das besonders in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts in Deutschland weit verbreitet war, wird, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen, in weiteren Untersuchungen betrachtet werden.

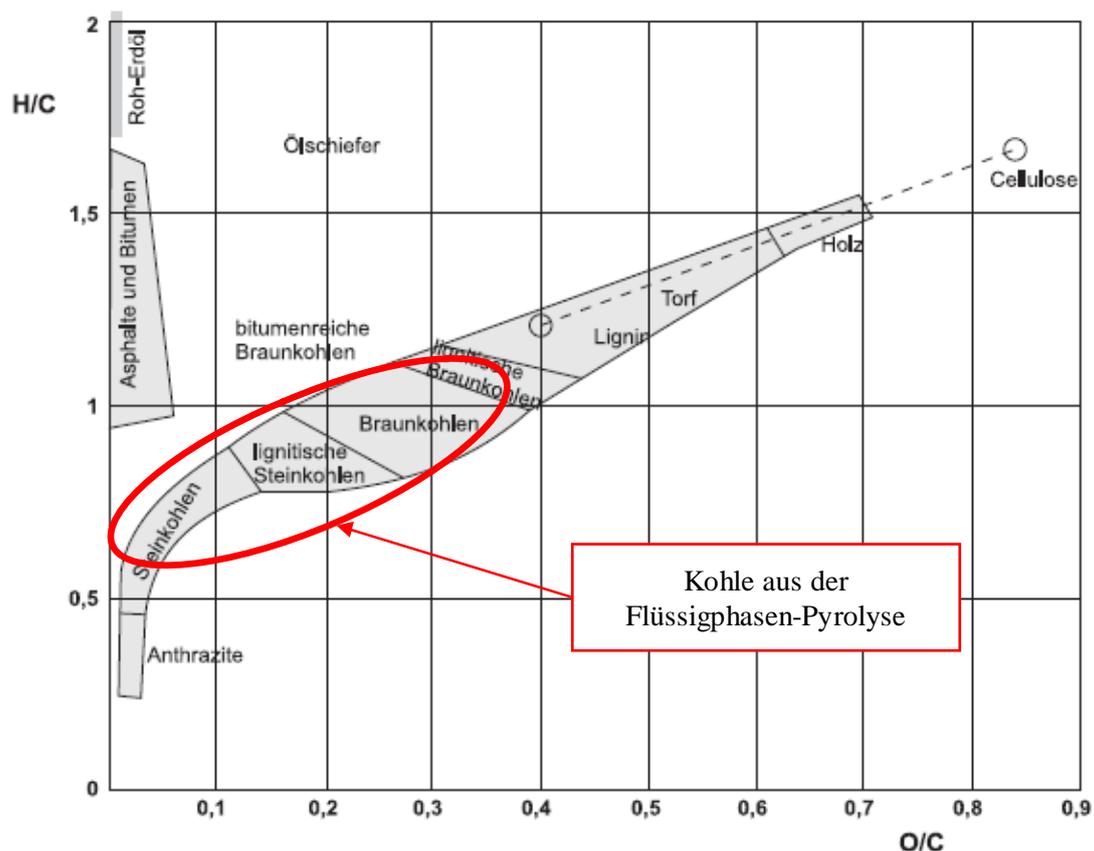


Abbildung 126: Bereich der Kohlen der Flüssigphasen-Pyrolyse im Inkohlungsdiagramm [17, 87]

Die wässrige Phase muss durch weitere Veredelungsschritte zu hochwertigen Produkten aufgewertet werden. Eine Möglichkeit stellt die Separation von Reaktionswasser und CHO-Phase dar. Dieser Schritt wird bereits in einer Diplomarbeit mit dem Titel: TOC-Entfrachtung durch Hydrophobierung [88] genauer untersucht.

Abbildung 127 zeigt das Van Krevelen-Diagramm der Produkte Kohle, Gas und CHO-Phase. Es ist zu erkennen, dass die CHO-Phasen im Vergleich zu den Holzspänen einen geringfügig höheren Energieinhalt bei einer weitaus höheren Energiedichte besitzen.

Das produzierte Gas hat bei einer Reaktortemperatur von  $T_R = 350$  [°C] einen Energieinhalt von etwa 7 [MJ/Nm<sup>3</sup>] und ist somit ein Schwachgas [89], welches unter anderem zur Energieabdeckung des Verfahrens genutzt werden kann.

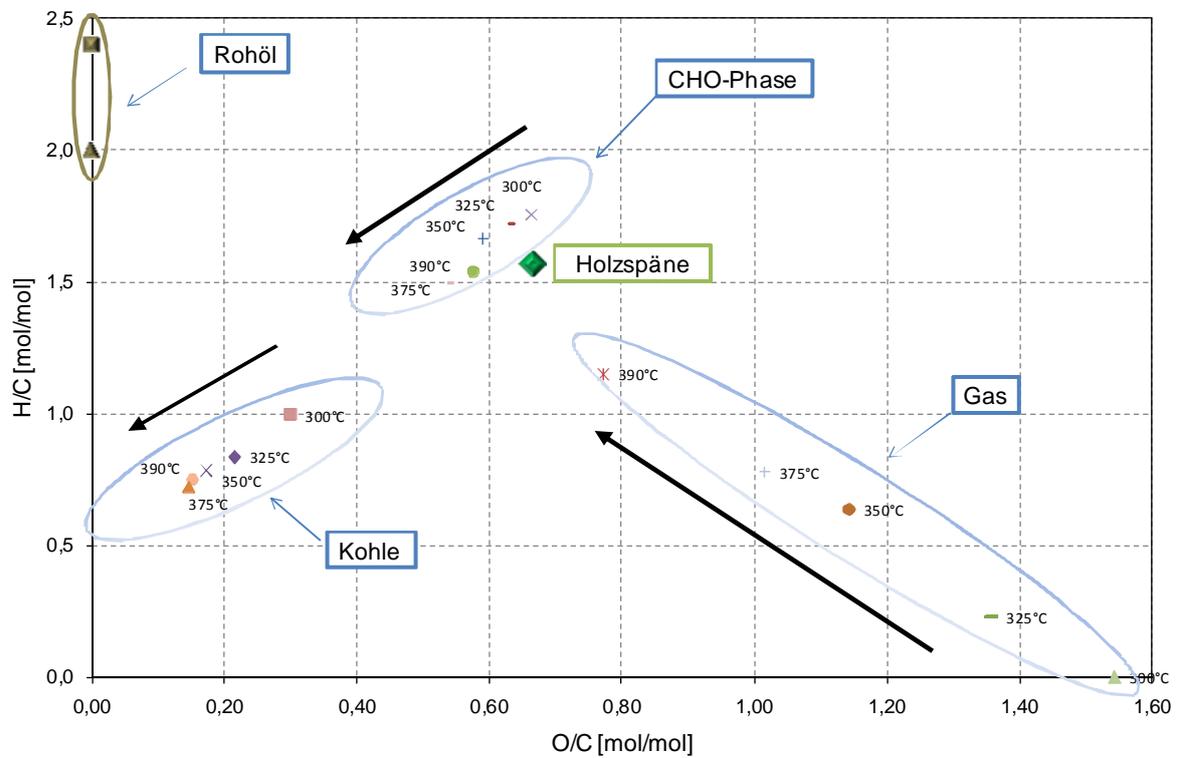


Abbildung 127: Van Krevelen-Diagramm der Produkte Kohle, CHO-Phase und Gas in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (Wärmeträgeröl C23, Biomasse Holzspäne, ohne Begleitheizung).

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit kann durch den Ansatz der effektiven Verwertung aller Produktströme die Flüssigphasen-Pyrolyse einen wertvollen Beitrag zur Verwertung von nachwachsenden Energieträgern leisten.

## 8. ANHANG

### 8.1. Nomenklatur

Symbole		Einheit	alternative Einheiten
	Gewichtsprozent	[Gew.-%]	[g/g], [g/gBM <sub>atro</sub> ]
<b>A</b>	Oberfläche	[m <sup>2</sup> ]	
<b>a</b>	Temperaturleitfähigkeit	[m <sup>2</sup> /s]	
<b>c</b>	Konzentration	[g/gBM <sub>atro</sub> ]	[g/l], [mol/l]
<b>c<sub>max</sub></b>	Maximalkonzentration	[g/gBM <sub>atro</sub> ]	[g/l], [mol/l]
<b>c<sub>p</sub></b>	isobare Wärmekapazität	[J/(gK)]	[kJ/(kgK)]
<b>c<sub>pg</sub></b>	isobare Wärmekapazität Gas	[kJ/(molK)]	[kJ/(kgK)]
<b>c<sub>pl</sub></b>	isobare Wärmekapazität Flüssigkeit	[J/(gK)]	[kJ/(kgK)], [J/(molK)]
<b>c<sub>v</sub></b>	isochore Wärmekapazität	[kJ/(molK)]	[kJ/(kgK)]
<b>E<sub>A</sub></b>	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup></b>	Freie Standardbildungsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>Δ<sub>R</sub>G<sup>0</sup></b>	Freie Standardreaktionsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg], [kJ]
<b>ΔH<sup>0</sup><sub>melt</sub></b>	Standardschmelzenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>ΔH<sup>0</sup><sub>sub</sub></b>	Standardsublimationsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>ΔH<sup>0</sup><sub>vap</sub></b>	Standardverdampfungsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>ΔH<sub>v</sub></b>	Verdampfungsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup></b>	Standardbildungsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg]
<b>Δ<sub>R</sub>H<sup>0</sup></b>	Standardreaktionsenthalpie	[kJ/mol]	[kJ/kg], [kJ]
<b>H<sub>u</sub></b>	Heizwert	[MJ/kg]	
<b>K</b>	Gleichgewichtskonstante	je nach Reaktion	
<b>k</b>	Geschwindigkeitskonstante	1.Ordnung: [1/min], [1/s]	2.Ordnung: [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]
<b>k<sub>0</sub></b>	präexponentieller Faktor	1.Ordnung: [1/min], [1/s]	2.Ordnung: [gBM <sub>atro</sub> /(g·s)]
<b>L</b>	Leistung	[W]	[kW]

<b>m</b>	Masse	[g]	[kg]
<b>p</b>	Druck	[atm]	[bar], [mbar]
<b>Q</b>	Wärmemenge	[kJ]	[kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
<b>Q<sub>K</sub></b>	Kondensationswärme	[kJ]	[kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
<b>Q<sub>R</sub></b>	Reaktionswärme	[kJ]	[kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
<b>Q<sub>V</sub></b>	Verdampfungswärme	[kJ]	[kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
<b>Q<sub>zu</sub></b>	von außen zugeführte Wärmemenge	[kJ]	[kJ/kgBM <sub>atro</sub> ]
<b>r</b>	Radius	[m]	
<b>Δ<sub>f</sub>S<sup>0</sup></b>	Standardbildungsentropie	[kJ/(molK)]	[kJ/(kgK)]
<b>Δ<sub>R</sub>S<sup>0</sup></b>	Standardreaktionsentropie	[kJ/(molK)]	[kJ/(kgK)]
<b>T</b>	Temperatur	[K]	[°C]
<b>t</b>	Zeit	[s]	[min], [h]
<b>T<sub>0</sub></b>	Bezugstemperatur (25 [°C])	[°C]	[K]
<b>T<sub>BH</sub></b>	Begleitheizungstemperatur	[°C]	[K]
<b>T<sub>R</sub></b>	Reaktortemperatur	[°C]	[K]
<b>T<sub>s</sub></b>	Siedetemperatur	[°C]	[K]
<b>T<sub>t</sub></b>	Temperatur zum Zeitpunkt t	[°C]	[K]
<b>T<sub>u</sub></b>	Umgebungstemperatur	[°C]	[K]
<b>U</b>	Innere Energie	[J]	
<b>V</b>	Volumen	[l]	[ml], [m <sup>3</sup> ]
<b>W</b>	Arbeit, Energie	[J]	[Ws], [kWh]
<b>α</b>	Wärmeübergangskoeffizient	[W/(m <sup>2</sup> K)]	
<b>φ<sub>L,t</sub></b>	Übertragungsgrad		
<b>ρ</b>	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]
<b>λ</b>	Wärmeleitfähigkeit	[W/(mK)]	
<b>ν</b>	kinematische Viskosität	[cSt]	[mm <sup>2</sup> /s]
<b>τ</b>	Verweilzeit	[s]	

Konstanten		Wert
<b>R</b>	Gaskonstante	8,314 [J/(molK)]
Definitionen		
Recyclestrom	Verhältnis von gebrauchtem Wärmeträgeröl (TÖL gebraucht) zu Wärmeträgeröl im Reaktor (TÖL ein)	
Kurzschreibweise		
<b>atro</b>	absolut trocken	
<b>Bi</b>	Biot-Zahl	
<b>BM</b>	Biomasse	
<b>Bottom Temperatur</b>	oberhalb dieser Temperatur findet eine Reaktion freiwillig statt	
<b>Ceiling Temperatur</b>	unterhalb dieser Temperatur findet eine Reaktion freiwillig statt	
<b>C23</b>	Wärmeträgeröl aus Triacontan	
<b>C36</b>	Wärmeträgeröl aus Iso-Hexatriacontan	
<b>FF</b>	Furfural	
<b>Fo</b>	Fourier-Zahl	
<b>GA</b>	Glyceraldehyd	
<b>GC-MS</b>	Gaschromatograph gekoppelt mit Massenspektrometer	
<b>HA</b>	Hydroxyaceton	
<b>HAA</b>	Hydroxyacetaldehyd	
<b>LG</b>	Levoglucosan	
<b>MG</b>	Methylglyoxal	
<b>SimDis</b>	simulierte Destillation	
<b>TÖL</b>	Wärmeträgeröl	
<b>VGO</b>	Vakuum Gas Öl	
<b>5-HMF</b>	5-Hydroxymethylfurfural	

## 8.2. Analytik

### 8.2.1. Gaschromatographische Analysen

Die Zusammensetzung der wässrigen Phase und der Gasphase, sowie der Siedeverlauf der öligen Phase wurden durch gaschromatographische Analysen bestimmt.

#### 8.2.1.1. GC-FID/WLD

Die Gasphase wurde mit einem 7890A GC-System der Firma Agilent Technologies auf ihre Zusammensetzung (Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan) untersucht (Tabelle 40).

Tabelle 40: Geräteeinstellungen Gaschromatograph Typ 7890A von Agilent Technologies

<b>Injektor</b>	Probenaufgabe erfolgte von Hand (0,2 ml)
<b>Split</b>	1:12
<b>Säule</b>	HP-PLOT/Q (Agilent Technologies) 30 [m] x 0,53 [mm] Filmdicke 40 [µm] -60 bis 270 [°C]
<b>Detektor</b>	1) Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) 2) Flammenionisationsdetektor (FID)
<b>Bedingungen</b>	Injektor: 220 [°C] Detektor: 270 [°C] FID Detektor: 250 [°C] WLD Ofen: 2 [min] isotherm bei 60 [°C], mit 30 [°C/min] auf 240 [°C], 7 [min] isotherm bei 240 [°C]

Die Detektion der Komponenten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erfolgte am Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Konzentration der Komponente Methan wurde mit dem Flammenionisationsdetektor bestimmt. Bei dieser Analysenmethode kommt es zu einer Querempfindlichkeit von Kohlenmonoxid mit Stickstoff und Sauerstoff, welche berücksichtigt werden muss.

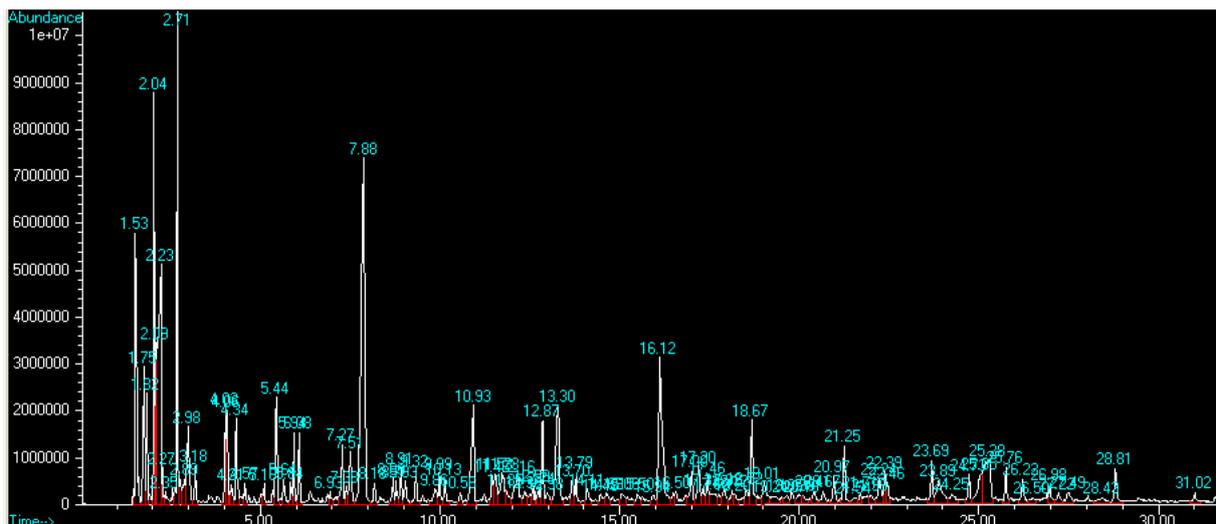
#### 8.2.1.2. GC-MS

Zur qualitativen und quantitativen Auswertung der wässrigen Phase wurde ein 5890 Series Gaschromatograph von Hewlett Packard mit Quadrupolmassenspektrometer verwendet (Tabelle 41).

Tabelle 41: Geräteeinstellungen des Gaschromatograph 5890 von Hewlett Packard

<b>Injektor</b>	Autosampler von Hewlett Packard
<b>Split</b>	1:300
<b>Säule</b>	WCOT fused Silica CP-Sil 8 CB low Bleed/MS 30 [m] x 0,25 [mm] Filmdicke 50 [µm]
<b>Detektor</b>	MS 5971 A, Quadrupolmassenspektrometer
<b>Bedingungen</b>	Injektor: 310 [°C] Detektor: 300 [°C] Ofen: 1 [min] isotherm bei 60 [°C], mit 5 [°C/min] auf 310 [°C], 10 [min] isotherm bei 310 [°C]

Abbildung 128 zeigt, dass bei der Untersuchung der wässrigen Phase über 100 Peaks gefunden werden.

Abbildung 128: Chromatogramm wässrige Phase (Holzspäne, VGO,  $T_R = 350$  [°C])

Die identifizierten Verbindungen (Tabelle 42) wurden übersichtshalber in Oberklassen zusammengefasst. Zur quantitativen Auswertung wurden von einigen Verbindungen die Referenzfaktoren mit Kalibriersubstanzen ermittelt (in Tabelle 42 gekennzeichnet). Den nicht kalibrierten Verbindungen wurden zur quantitativen Auswertung Referenzfaktoren der kalibrierten Verbindungen zugeteilt (Die Zuteilung erfolgte aufgrund von ähnlichen Substanzklassen).

Als interner Standard wurde 2,5-Hexadion (Retentionszeit = 7,9 [min]) verwendet.

Tabelle 42: Identifizierte Verbindungen der wässrigen Phase und deren Einteilung in Oberklassen

Retentionszeit [min]	Substanzklasse
1,5 3,0	<b>Alkohole</b> Methanol* Ethandiol*
18,5 18,9	<b>Brenzcatechine</b> Hydroquinon 4-Methyl-1,2-benzendiol
5,4 5,8 7,4 8,8 12,1 17,1	<b>Furane</b> Furfural* 2-Furanmethanol 2(5H)-Furanon 5-Methylfurfural Tetrahydrofurfurylalkohol 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd
12,8 16,0 22,3 18,6 20,9 21,1 22,4 23,6 24,7 28,8	<b>Guajacole</b> Guajacol* 4-Methylguajacol* Vanillin* 4-Ethylguajacol Eugenol 2-Methoxy-4-propylphenol CIS-Isoeugenol Isoeugenol 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanon 4-Hydroxy-3-methoxyphenylelessigsäure
2,7 4,0 5,9 6,0 7,2 9,0 10,9 13,8	<b>Ketone</b> Hydroxypropanon* 1-Hydroxy-2-butanon 1-Hydroxy-2-pentanon 1-Acetyloxy-2-propanon 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on 3-Ethyl-2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on
9,3 12,3	<b>Phenole</b> Phenol* m-Cresol
1,8 1,8 2,2 4,2	<b>Säuren</b> Ameisensäure* Methylacetat* Essigsäure* Butansäure
25,1 13,7 16,9	<b>Zucker</b> Levoglucosan* 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on 1,4:3,6-Dianhydro- $\alpha$ -d-glucopyranose

\*Referenzfaktor durch Kalibriersubstanz ermittelt.

### 8.2.1.3. GC-SimDis

Der Siedeverlauf der öligen Phase wurde mit einem 7890A GC-System der Firma Agilent Technologies untersucht (Tabelle 43).

Tabelle 43: Geräteeinstellungen Gaschromatograph Typ 7890A von Agilent Technologies

<b>Säule</b>	MXT®-2887 (Restek) 10 [m] x 0,53 [mm] x Filmdicke 2,65 [µm] Maximaltemperatur 400 [°C]
<b>Injektor</b>	7683B Series Injector (Agilent Technologies)
<b>Split</b>	on column
<b>Detektoren</b>	Flammenionisationsdetektor
<b>Bedingungen</b>	Injektor: on column Detektor: 360 [°C] Ofen: Start bei 40 [°C], mit 15 [°C/min] auf 190 [°C], mit 10 [°C/min] auf 360 [°C], 5 [min] isotherm bei 360 [°C]

### 8.2.2. Wasserwertbestimmung

Wassergehalte können mit der Karl-Fischer-Titration bestimmt werden [90]. Zur Bestimmung des Wassergehaltes in der wässrigen Phase wurde das Titriergerät Titro Line KF von der Fima Schott verwendet.

Tabelle 44: Medien für die Karl-Fischer-Titration

<b>Titration:</b>	Aqualine™ Complete 5K
<b>Lösungsmittel:</b>	Hydranal Medium K

Die Titration beruht darauf, dass Schwefeldioxid und Iod nur in Anwesenheit von Wasser zu Iodid und Schwefelsäure reagieren können (Gleichung 35).



Zur Probenvorbereitung wurde in etwa 1 [g] Probe mit rund 9 [g] wasserfreiem Ethanol verdünnt. Für die Bestimmung wurde zirka 1 [ml] der Verdünnung eingewogen und titriert.

### 8.2.3. Elementaranalyse

Zur Elementaranalyse der Komponenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vario MACRO CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH. Dabei werden die Proben mit der Total-Oxidations-Methode in Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff zerlegt und mit Hilfe von Adsorption/Desorption an Säulen separiert. Die Detektion der einzelnen Gase erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Die Sauerstoffgehalte wurden aus der Differenz auf 100 [%] erhalten.

#### 8.2.3.1. Heizwertberechnung

Die Berechnung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe erfolgt mit Hilfe der Elementaranalyse nach der Gleichung von BOIE [91] (Gleichung 36).

Für die Berechnung werden die ermittelten Massenprozent an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff aus der Elementaranalyse und der Wasserwert der Probe benötigt.

$$H_u \text{ [MJ/kg]} = 34,0 \cdot C + 101,6 \cdot (H - 0,11 \cdot H_2O) + 6,3 \cdot N - 9,8 \cdot (O - 0,89 \cdot H_2O) - 2,5 \cdot H_2O \quad (36)$$

### 8.2.4. Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde mit zwei Methoden bestimmt. Erstens durch Ausglühen bei 550 [°C] nach der Europäischen Norm zur Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse von Schlämmen und Schlammprodukten [92] und zweitens wurde die Asche nach einer DGF-Einheitmethode zur Bestimmung des Aschegehaltes von Ölen und Fetten bei 550 bis 600 [°C] ermittelt [93]. Die Ergebnisse der beiden Methoden wurden verglichen und zeigten keinen Unterschied in den erhaltenen Werten.

### 8.2.5. Iodzahlbestimmung

Die Iodzahl wird nach der DGF-Einheitmethode zur Bestimmung von Iodzahlen von tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten nach Wijs bestimmt [94].

Sie wird in [g] Iod pro 100 [g] Probe angegeben und gibt Auskunft darüber, wie viele Doppelbindungen in einer Probe enthalten sind. Auf Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen ist die Methode nur eingeschränkt anwendbar.

### **8.2.6. $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung**

Die  $^{14}\text{C}$ -Altersbestimmung wurden durch das Leibniz-Labor für Altersbestimmung und Isotopenforschung der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel durchgeführt.

Das Leibniz-Labor ist mit einem 3 Millionen Volt Tandetron 4130 Beschleuniger-Massenspektrometer (AMS) der Firma High Voltage Engineering ausgestattet, das für die Messung von  $^{14}\text{C}$  ausgelegt ist. Das besondere Merkmal dieser AMS Anlage ist die gleichzeitige Beschleunigung und Messung aller drei Kohlenstoffisotope ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ). [95, 96]

Da das Alter der verwendeten Biomasse einen Einfluss auf die gemessene  $^{14}\text{C}$ -Konzentration hat wurde immer auch der eingesetzte biogene Rohstoff vermessen.

### **8.2.7. Dichte**

Die Dichte der flüssigen Proben wurde mit einem DMA-40 Dichtemessgerät der Firma Anton Paar bei 20 [°C] vermessen. Das Messprinzip basiert auf der elektronischen Messung der Schwingungsdauer, die je nach Flüssigkeitsdichte unterschiedlich ist.

### **8.2.8. Kinematische Viskosität**

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität erfolgte nach ASTM-Norm [97] mit einem Stabinger Viskosimeter (SVM 3000) der Firma Anton Paar. Mit diesem Gerät ist die simultane Bestimmung von Dichte und kinematischer Viskosität in einem Temperaturbereich von 15 bis 100 [°C] möglich.

### **8.2.9. pH-Wert**

Der pH-Wert der wässrigen Proben wurde mit einem pH-Meter (Orion 5 Star) der Firma Thermo Scientific und einer pH-Einstabmesskette (Polilyte LAB) der Firma Hamilton gemessen.

### 8.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau von lignozellulosehaltiger Biomasse [5] .....	10
Abbildung 2: Zellulose (2 Glucoseeinheiten $\beta$ -glykosidisch verknüpft).....	11
Abbildung 3: Grundbausteine der Hemizellulosen [8, 9].....	12
Abbildung 4: Lignin Grundstrukturen [12].....	12
Abbildung 5: Vorgeschlagene Struktur von Fichtenlignin nach Freudberg und Neish (1968) [12].....	13
Abbildung 6: Strategien zur Verarbeitung von lignozellulosehaltiger Biomasse [4] .....	14
Abbildung 7: Produktverteilung der Flash-Pyrolyse (Temperatur 475 [°C]; Verweilzeit 1 [s]) [17].....	18
Abbildung 8: Verwendungsmöglichkeiten für Pyrolyseöle nach Bridgewater [25] .....	19
Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante - exotherm reversible Reaktion (Beispiel: SO <sub>3</sub> -Gewinnung). [33].....	26
Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der Freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante - endotherm reversible Reaktion (Beispiel: Boudouard-Reaktion). [33].....	26
Abbildung 11: Vereinfachte instationäre Wärmeleitung in einem idealen sphärischen Partikel .....	31
Abbildung 12: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel – mittlere Körpertemperatur [48].....	33
Abbildung 13: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel – Oberflächentemperatur [48] .....	33
Abbildung 14: Dimensionsloses Temperaturfeld bei instationärer Wärmeleitung in der Kugel – Kerntemperatur [48].....	34
Abbildung 15: Vergleich der Strukturinkremente von Essigsäure .....	36
Abbildung 16: Typische Intermediate des pyrolytischen Abbaus von Zellulose [57].....	39
Abbildung 17: Abbau von Zellobiose nach Shen [57].....	40
Abbildung 18: Bildung von Levoglucosan aus Zellobiose über das Intermediat Glucose [57].....	40
Abbildung 19: Abbau von Levoglucosan nach Shen [57].....	41
Abbildung 20: Chemische Strukturen von Buchen-Hemizellulosen [60] .....	45
Abbildung 21: Abbau von Xylose [60].....	46
Abbildung 22: Abbau von 2-O-Acetyl-xylose [60].....	47
Abbildung 23: Abbau von 4-O-Methylglucuronsäure [60] .....	48
Abbildung 24: Abbau von Lignin am Beispiel von Coniferylalkohol [11, 63, 64].....	49
Abbildung 25: Mittlere Körpertemperatur des Partikels und Fourier-Zahl in Abhängigkeit von der Versuchszeit / $\alpha =$ 200 [W/(m <sup>2</sup> K)] .....	52
Abbildung 26: Mittlere Körpertemperatur des Partikels und Fourier-Zahl in Abhängigkeit von der Versuchszeit / $\alpha =$ 600 [W/(m <sup>2</sup> K)] .....	52
Abbildung 27: Oberflächen-, Kern- und mittlere Körpertemperatur eines sphärischen Partikels gegen die Zeit, Bi = 1 und Bi = 10.....	54
Abbildung 28: Mittleren Körpertemperatur eines sphärischen Partikels bei verschiedenen Biot-Zahlen.....	55
Abbildung 29: Vergleich der Auswertverfahren zur Bestimmung der mittleren Körpertemperatur eines sphärischen Partikels mit $\alpha = 200$ [W/(m <sup>2</sup> K)] (1) und $\alpha = 600$ [W/(m <sup>2</sup> K)] (2).....	56
Abbildung 30: Laborreaktor zur Flüssigphasen-Pyrolyse .....	58
Abbildung 31: Laborofen Profitherm PY 12 H und Bentrup TC 507 Regeleinheit der Firma Pyrotec.....	58
Abbildung 32: Schematische Darstellung des Reaktors mit Rührer .....	59
Abbildung 33: Konstruktion der Biomassezugabeschleuse (Schleuse geschlossen) .....	60
Abbildung 34: Biomassezugabeschleuse und Begleitheizung.....	60
Abbildung 35: Massendurchflussmesser zur quantitativen Gasmessung und Probenahmestelle (Gasmaus) inkl. Gasdurchflussrichtung.....	61

Abbildung 36: Allgemeine Versuchsdurchführung.....	63
Abbildung 37: Produkte (von links nach rechts: wässrige Phase, ölige Phase, gebrauchtes Wärmeträgeröl, Kohle, Produktöl und geschlepptes Wärmeträgeröl).....	63
Abbildung 38: Filtration des Wärmeträgeröl-Kohle-Gemisches.....	64
Abbildung 39: Destillationsapparatur.....	64
Abbildung 40: SimDis-Chromatogramm der verwendeten Wärmeträgeröle (GC-SimDis) .....	65
Abbildung 41: Die Rohstoffe Holzspäne (A), Strohgranulat (B), Zellstoff (C) und Kleie (D) .....	66
Abbildung 42: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl C36).....	68
Abbildung 43: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl C23).....	69
Abbildung 44: Sankey-Diagramm der Umwandlung von Biomasse durch Flüssigphasen-Pyrolyse (Wärmeträgeröl VGO).....	69
Abbildung 45: Einfluss des Trageröles auf die Ausbeute an Gasphase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	70
Abbildung 46: Einfluss des Trageröles auf die Ausbeute an Produkten in der wässrigen Phase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	71
Abbildung 47: Einfluss des Trageröles auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	72
Abbildung 48: Einfluss des Trageröles auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	72
Abbildung 49: Einfluss des Trageröles auf die Ausbeute an öligen Produkten ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	73
Abbildung 50: Verteilungsfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	74
Abbildung 51: Summenfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	75
Abbildung 52: Einfluss des Trageröles auf die Zusammensetzung der öligen Phase – eindeutige Abbauprodukte der Biomasse ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	75
Abbildung 53: Elementare Zusammensetzung der öligen Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350$ [°C], ohne Begleitheizung, Holzspäne atro).....	76
Abbildung 54: Elementare Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse (atro) und deren Heizwert ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	78
Abbildung 55: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Produktströme ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	79
Abbildung 56: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute und Zusammensetzung des Gases ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	80
Abbildung 57: Elementare Zusammensetzung der Kohle und deren Heizwert ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	81
Abbildung 58: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute an wässriger Phase und deren Zusammensetzung ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	82
Abbildung 59: Elementare Zusammensetzung der CHO-Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	83
Abbildung 60: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO) – Teil 1.....	84
Abbildung 61: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Zusammensetzung der wässrigen Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO) – Teil 2.....	85
Abbildung 62: Einfluss unterschiedlicher Biomassen auf die Ausbeute an öliger Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	86
Abbildung 63: Elementare Zusammensetzung der öligen Phase und deren Heizwert ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	87

Abbildung 64: Verteilungsfunktion der Siedekurven der öligen Phasen bis Eicosan ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). .....	87
Abbildung 65: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Produktströme ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	89
Abbildung 66: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Aufteilung des biogenen Kohlenstoffs ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	90
Abbildung 67: Einfluss der Reaktortemperatur auf die biogenen Produktströme ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	91
Abbildung 68: Elementare Zusammensetzung der Kohle und deren Heizwert ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	92
Abbildung 69: Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	92
Abbildung 70: Abhängigkeit der Ausbeute an CHO-Phase und Reaktionswasser von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	93
Abbildung 71: Elementare Zusammensetzung der CHO-Phase und deren Heizwert in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	94
Abbildung 72: Zusammensetzung der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro) – Teil 1. ....	95
Abbildung 73: Zusammensetzung der wässrigen Phase in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro) - Teil 2. ....	95
Abbildung 74: Ausbeute an öliger Phase in Abhängigkeit der Versuchstemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	96
Abbildung 75: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktöles von der Versuchstemperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	97
Abbildung 76: Siedekurven der öligen Phasen ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	98
Abbildung 77: Iodzahl des gebrauchten Wärmeträgeröles in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	99
Abbildung 78: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Ausbeute an Gas, Kohle und CHO-Phase (VGO, Holzspäne atro). .....	102
Abbildung 79: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Gasphase (VGO, Holzspäne atro). .....	103
Abbildung 80: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die wässrige Phase (VGO, Holzspäne atro). .....	104
Abbildung 81: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die ölige Phase (VGO, Holzspäne atro). .....	105
Abbildung 82: Summenfunktion der Siedekurven der öligen Phasen. ( $T_R = 350$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	105
Abbildung 83: Einfluss der Begleitheizungstemperatur auf die Iodzahl der öligen Phase und des gebrauchten Wärmeträgeröles (VGO, Holzspäne atro). .....	106
Abbildung 84: Gewichtszeichnung der produzierten kondensierbaren Flüssigkeiten .....	108
Abbildung 85: Bildung an kondensierbaren Produkten [ $g/gBM_{atro}$ ] in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	109
Abbildung 86: Zeitlicher Verlauf der Produktbildung an Kondensierbarem zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen wässriger und öliger Phase ( $T_R = 360$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	110
Abbildung 87: Bildung der wässrigen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). (1) .....	111
Abbildung 88: Bildung der wässrigen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). (2) .....	112
Abbildung 89: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von $k_0$ und $E_A$ - wässrige Phase ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	113
Abbildung 90: Verlauf der Maximalkonzentration an wässriger Phase ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). .....	114
Abbildung 91: Bildung der öligen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). (1) .....	115
Abbildung 92: Bildung an öliger Phase aus der Versuchsreihe: Einfluss der Temperatur (Kapitel 6.4.3) ( $T_{BH} = 200$ [°C],	

VGO, Holzspäne atro).....	115
Abbildung 93: Bildung der öligen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). (2).....	116
Abbildung 94: Bildung der um den Anteil des isothermen Crackens korrigierten öligen Phase bezogen auf die eingesetzte Biomasse ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro).....	117
Abbildung 95: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von $k_0$ und $E_A$ – ölige Phase ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro).....	118
Abbildung 96: Verlauf der Maximalkonzentration an öliger Phase ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). ....	119
Abbildung 97: Ofenleistung und Reaktortemperatur während eines Versuches ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). ....	122
Abbildung 98: Leistung [W] des Reaktorofens mit und ohne BM-Zugabe bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro).....	123
Abbildung 99: Schematische Darstellung der Berechnung der thermodynamischen Daten .....	124
Abbildung 100: Wärmehalt [kJ/kg] bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro). ....	125
Abbildung 101: Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_{Reakt}$ ), bezogen auf das Reaktionswasser bei verschiedenen Reaktortemperaturen ( $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro).....	126
Abbildung 102: Schema der Versuchsdurchführung und Benennung der zugehörigen Stoffströme. ....	129
Abbildung 103: Produktpalette - Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	129
Abbildung 104: Produktpalette - Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	130
Abbildung 105: Produktpalette - Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	131
Abbildung 106: Biogener Kohlenstoffgehalt der Kohle, der öligen Phase und des Produktöles während des Langzeitversuches mit Holzspänen (A,B) bei verschiedenen Recycleströmen ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	132
Abbildung 107: Biogener Kohlenstoffgehalt der Kohle, der öligen Phase und des Produktöles während des Langzeitversuches mit Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	132
Abbildung 108: Zusammenhang zwischen biogenem Kohlenstoff im Wärmeträgeröl und dessen Anreicherung ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	133
Abbildung 109: Biogener Kohlenstoffgehalt des Wärmeträgeröles während des Langzeitversuches mit Holzspänen bei verschiedenen Recycleströmen ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	134
Abbildung 110: Biogener Kohlenstoffgehalt des Wärmeträgeröles während des Langzeitversuches mit Strohgranulat, Recyclestrom 71 [%] ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	134
Abbildung 111: Modellierung des biogenen Kohlenstoffgehalts des Wärmeträgeröles bei verschiedenen Recycleströmen – Biomassen: Holzspäne und Strohgranulat ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	135
Abbildung 112: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	136
Abbildung 113: Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	137
Abbildung 114: Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] - Aufteilung der Produkte biogenen Ursprungs ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	137
Abbildung 115: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung Gasphase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	138
Abbildung 116: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung wässrige Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). ....	139
Abbildung 117: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	140
Abbildung 118: Langzeitversuch Holzspäne (B), Recyclestrom 87 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$ [°C],	

$T_{BH} = 200$ [°C], VGO).....	140
Abbildung 119: Langzeitversuch Strohgranulat (C), Recyclestrom 71 [%] - Zusammensetzung ölige Phase ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). .....	141
Abbildung 120: Summenfunktion der Siedekurven bei unterschiedlichen Wiederholungen (WH) und Recycleströmen – Versuchsreihen A und B ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). .....	142
Abbildung 121: Langzeitversuch Holzspäne (A), Recyclestrom 70 [%] - Iodzahlen ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO). .....	142
Abbildung 122: Produktpfade Zellstoff .....	146
Abbildung 123: Produktpfade Holzspäne .....	146
Abbildung 124: Produktpfade Strohgranulat .....	146
Abbildung 125: Produktpfade Kleie.....	147
Abbildung 126: Bereich der Kohlen der Flüssigphasen-Pyrolyse im Inkohlungsdiagramm [17, 87].....	152
Abbildung 127: Van Krevelen-Diagramm der Produkte Kohle, CHO-Phase und Gas in Abhängigkeit der Reaktor- temperatur (Wärmeträgeröl C23, Biomasse Holzspäne, ohne Begleitheizung). .....	153
Abbildung 128: Chromatogramm wässrige Phase (Holzspäne, VGO, $T_R = 350$ [°C]).....	158

## 8.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Analyse der Biomassezusammensetzung nach Shafizadeh, F. [6].....	11
Tabelle 2: Verschiedene Pyrolyseverfahren unterteilt nach Verweilzeit, Aufheizrate und Endtemperatur [9].....	18
Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Flash-Pyrolyseölen und Erdölprodukten [23] .....	19
Tabelle 4: Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität von Luft und Wärmeträgermedium bei 350 [°C] [28].....	20
Tabelle 5: Einfluss der Vorzeichen von Enthalpie und Entropie auf den freiwilligen Ablauf einer Reaktion. [31] .....	25
Tabelle 6: Literaturstellen $\Delta H_f^0$ , $\Delta G_f^0$ und Konstanten zur $c_p$ Bestimmung .....	27
Tabelle 7: Gegenüberstellung an $\Delta_f H^0$ und $\Delta_f G^0$ aus verschiedenen Literaturquellen (Bezugszustand ideales Gas 298,15K, 1atm).....	28
Tabelle 8: Daten von verschiedenen Biomassen, bei einer Aufheizrate von 100 [K/min] [45].....	30
Tabelle 9: Anerkannte Inkrementenmethoden.....	35
Tabelle 10: Auszug an berechneten $\Delta_f H^0$ Werten von unterschiedlichsten chemischen Klassen und Vergleich mit Inkrementenmethoden.....	37
Tabelle 11: $\Delta H_f^0$ Werte für Zellobiose, D-Glucose und Levoglucosan.....	38
Tabelle 12: Thermodynamische Größen für den Abbau von Zellobiose nach Abbildung 17 und Abbildung 18.....	40
Tabelle 13: Thermodynamische Größen für den Abbau von Levoglucosan nach Abbildung 19 .....	41
Tabelle 14: Thermodynamische Größen für den Abbau von sekundären Abbauprodukten .....	42
Tabelle 15: Thermodynamische Größen für den Abbau von Xylose nach Abbildung 21 .....	46
Tabelle 16: Thermodynamische Größen für den Abbau von 2-O-Acetyl-xylose nach Abbildung 22 .....	48
Tabelle 17: Thermodynamische Größen für den Abbau von 4-O-Methylglucuronsäure .....	48
Tabelle 18: Thermodynamische Größen für den Abbau von Lignin (Coniferylalkohol) .....	50
Tabelle 19: Daten zur Berechnung der instationären Wärmeleitung – Naturholz Fichte, Kiefer [68] .....	51
Tabelle 20: Daten instationärer Wärmeleitung – vereinfachtes Modell.....	51
Tabelle 21: Daten instationärer Wärmeleitung – graphische Auswertung .....	53
Tabelle 22: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\phi_{L,t}$ ) der mittleren Körpertemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi). .....	53
Tabelle 23: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\phi_{L,t}$ ) der Oberflächentemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi).....	54

Tabelle 24: Verweilzeit (t) in [s] zur Erreichung eines bestimmten Übertragungsgrades ( $\phi_{L,t}$ ) der Kerntemperatur bei gegebener Biot-Zahl (Bi) .....	54
Tabelle 25: Zeit [s] zur Erreichung einer mittleren Körpertemperatur von $T = 350$ [°C].....	56
Tabelle 26: Eigenschaften der Wärmeträgeröle .....	66
Tabelle 27: Elementaranalyse der Rohstoffe (atro).....	67
Tabelle 28: Dichte und pH-Wert der wässrigen Phasen.....	73
Tabelle 29: Iodzahl der öligen Phase in Abhängigkeit des Wärmeträgeröles .....	77
Tabelle 30: Grobe Analyse der Biomassezusammensetzung nach Shafizadeh [6].....	79
Tabelle 31: Biogene molare Elementbilanz ( $T_R = 350$ [°C], $T_{BH} = 200$ [°C], VGO, Holzspäne atro).....	99
Tabelle 32: Zusammenhang zwischen Begleitheizungstemperatur, Reaktortemperatur und Gasraumtemperatur .....	101
Tabelle 33: Geschwindigkeitskonstante und Maximalkonzentration - Bildung der wässrigen Phase.....	111
Tabelle 34: Arrhenius Parameter für die Bildung der wässrigen Phase.....	113
Tabelle 35: Geschwindigkeitskonstante und Maximalkonzentration - Bildung der öligen Phase .....	118
Tabelle 36: Arrhenius Parameter für die Bildung der öligen Phase.....	119
Tabelle 37: Leistung [W] des Reaktorofens mit und ohne BM-Zugabe bei verschiedenen Reaktortemperaturen .....	122
Tabelle 38: Reaktionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{Reakt.}}$ ) bezogen auf die Biomasse bei verschiedenen Temperaturen.....	126
Tabelle 39: Vergleich des Produktöles vor und nach der Hydrierung mit ausgewählten Parametern der ÖNORM EN 590.....	150
Tabelle 40: Geräteeinstellungen Gaschromatograph Typ 7890A von Agilent Technologies .....	157
Tabelle 41: Geräteeinstellungen des Gaschromatograph 5890 von Hewlett Packard.....	158
Tabelle 42: Identifizierte Verbindungen der wässrigen Phase und deren Einteilung in Oberklassen .....	159
Tabelle 43: Geräteeinstellungen Gaschromatograph Typ 7890A von Agilent Technologies .....	160
Tabelle 44: Medien für die Karl-Fischer-Titration .....	160

## 8.5. Literaturverzeichnis

1. BDI-BioDiesel International AG. [www.bdi-biodiesel.com](http://www.bdi-biodiesel.com), Stand 24.3.2010.
2. DG Research, EUR 22066, *Biofuels in the EU, a vision for 2030 and beyond*. Final report of the Biofuels Research Advisory Council, 2006.
3. EU-Directive 2009/28/EC - *Promotion of the use of energy from renewable sources*. Official Journal of the EU, L140/16, 23.April 2009.
4. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Chemical Reviews, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
5. Neubauer, Y., *Thermochemische Konversion biogener Roh- und Reststoffe in flüssigen Medien*. Vortrag: Int. Symposium biogener Abfall (Tulln, Österreich), 2009.
6. Shafizadeh, F., *Introduction to pyrolysis of biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1982. **3**(4): p. 283-305.
7. Sandermann, W. and H. Augustin, *Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz*. European Journal of Wood and Wood Products, 1963. **21**(7).
8. Blazej, A., *Chemie des Holzes*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1979.
9. Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
10. Demirbas, A., *Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **72**(2): p. 243-248.
11. Demirbas, A., *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass*. Energy Conversion and Management, 2000. **41**(6): p. 633-646.
12. Reale, S., et al., *Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins*. Mass Spectrometry Reviews, 2004. **23**(2): p. 87-126.
13. Sixta, H., *Vorlesungsskriptum - Cellulose Chemistry*, Technische Universität Graz, 2009.
14. Goyal, H.B., D. Seal, and R.C. Saxena, *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **12**(2): p. 504-517.
15. Demirbas, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. Energy Conversion and Management, 2001. **42**(11): p. 1357-1378.
16. Hamelinck, C.N., et al., *Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential*. Energy, 2004. **29**(11): p. 1743-1771.
17. Behrendt, F., *Direktverflüssigung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen*. Studie für die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, 2006.
18. Elliott, D.C., et al., *Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990*. Energy & Fuels, 1991. **5**(3): p. 399-410.
19. Behrendt, F., et al., *Direct Liquefaction of Biomass*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 667-677.
20. Meier, D. and O. Faix, *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review*. Bioresource Technology, 1999. **68**(1): p. 71-77.
21. Ullmann, F., *Enzyklopädie der technischen Chemie*. Sechster Band, 1.Auflage, 1915.
22. Kaminsky, W., *Pyrolyse von Biomasse*. Chemie Ingenieur Technik, 1989. **61**(10): p. 775-782.
23. Kaltschmitt, M., et al., *Pyrolyse*, in *Energie aus Biomasse*. 2009. p. 671-709.
24. Bridgwater, A.V. and G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(1): p. 1-73.
25. Bridgwater, A.V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, 2003. **91**(2-3): p. 87-102.
26. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*. Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.

27. Laird, D.A., *The Charcoal Vision: A Win Win Win Scenario for Simultaneously Producing Bioenergy, Permanently Sequestering Carbon, while Improving Soil and Water Quality*. Agron J, 2008. **100**(1): p. 178-181.
28. Schwaiger, N., et al., *Liquid products of liquid phase pyrolysis*. Vortrag: AIChE Jahrestagung (Nashville, USA), 2009.
29. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 3. korrigierte Auflage, 2001.
30. Westmeier, S., *Teil 7 - Stoffwerte*. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, 1. Auflage, 1986.
31. Mortimer, C.E. and U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. 8. komplett überarbeitete und erweiterte Auflage, 2003.
32. Emig, G. and E. Klemm, *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 5. aktualisierte und ergänzte Auflage, 2005.
33. *HSC Chemistry, Version 3.0*.
34. *NIST-Datenbank*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>, Stand 9.3.2010.
35. Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. 5. Auflage, 2001.
36. Poling, B.E., et al., *Section 2 - Physical and Chemical Data*. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition, 2008.
37. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87. Auflage Internet Version, 2007.
38. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **80**(1): p. 118-125.
39. Yang, H., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
40. Ranzi, E., et al., *Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis*. Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 4292-4300.
41. Arseneau, D.F., *Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose*. 1998.
42. Orfão, J.J.M., F.J.A. Antunes, and J.L. Figueiredo, *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model*. Fuel, 1999. **78**(3): p. 349-358.
43. Di Blasi, C. and M. Lanzetta, *Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **40-41**: p. 287-303.
44. Várhegyi, G., et al., *Kinetic modeling of biomass pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **42**(1): p. 73-87.
45. Van de Velden, M., et al., *Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction*. Renewable Energy, 2010. **35**(1): p. 232-242.
46. Bilbao, R., A. Millera, and J. Arauzo, *Thermal decomposition of lignocellulosic materials: influence of the chemical composition*. Thermochemica Acta, 1989. **143**: p. 149-159.
47. Schmid, H., *Excel mit VBA in der Wärmetechnik*. 2008.
48. Fuhrmann, H., *Teil 1 - Wärmeübertrager - Apparate und ihre Berechnungen*. Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden, 1. Auflage, 1987.
49. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **78**(2): p. 328-336.
50. Alén, R., E. Kuoppala, and P. Oesch, *Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1996. **36**(2): p. 137-148.
51. Mok, W.S.L. and M.J. Antal, *Effects of pressure on biomass pyrolysis. I. Cellulose pyrolysis products*. Thermochemica Acta, 1983. **68**(2-3): p. 155-164.
52. Shafizadeh, F. and Y.Z. Lai, *Thermal degradation of 1,6-anhydro-.beta.-D-glucopyranose*. The Journal of Organic Chemistry, 1972. **37**(2): p. 278-284.
53. Shafizadeh, F. and Y.L. Fu, *Pyrolysis of cellulose*. Carbohydrate Research, 1973. **29**(1): p. 113-122.

54. Prey, V., W. Eichberger, and H. Gruber, *Die thermische Zersetzung von D-Glucose Teil 1. Die trockene Pyrolyse von D-Glucose im Stickstoffstrom*. Starch - Stärke, 1977. **29**(2): p. 60-65.
55. Shafizadeh, F. and A.G.W. Bradbury, *Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **23**(5): p. 1431-1442.
56. Luo, et al., *Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(18): p. 5605-5610.
57. Shen, D.K. and S. Gu, *The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products*. Bioresource Technology, 2009. **100**(24): p. 6496-6504.
58. Mok, W.S.L. and M.J. Antal, *Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis*. Thermochemica Acta, 1983. **68**(2-3): p. 165-186.
59. Shafizadeh, F., G.D. McGinnis, and C.W. Philpot, *Thermal degradation of xylan and related model compounds*. Carbohydrate Research, 1972. **25**(1): p. 23-33.
60. Shen, D.K., S. Gu, and A.V. Bridgwater, *Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **87**(2): p. 199-206.
61. J. Piskorz, P.M., D. Radlein, and D. S. Scott, *Conversion of Lignins to Hydrocarbon Fuels*. Energy & Fuels, 1989. **3**: p. 723-726.
62. Britt, P.F., et al., *Pyrolysis mechanisms of lignin: surface-immobilized model compound investigation of acid-catalyzed and free-radical reaction pathways*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995. **33**: p. 1-19.
63. Kuroda, K., *Analytical pyrolysis products derived from cinnamyl alcohol-end groups in lignins*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000. **53**(2): p. 123-134.
64. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Secondary reactions of lignin-derived primary tar components*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(1): p. 78-87.
65. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(1): p. 64-70.
66. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **84**(1): p. 79-83.
67. Benson, S.W. and J.H. Buss, *Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties*. The Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(3): p. 546-572.
68. VDI-Wärmeatlas. 10. bearbeitete und erweiterte Auflage, 2006.
69. van Krevelen, D.W. and H.A.G. Chermin, *Erratum: Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions*. Chemical Engineering Science, 1952. **1**(5): p. 238-238.
70. van Krevelen, D.W. and H.A.G. Chermin, *Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions*. Chemical Engineering Science, 1951. **1**(2): p. 66-80.
71. Oja, V. and E.M. Suuberg, *Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of d-Glucose, d-Xylose, Cellobiose, and Levoglucosan*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1998. **44**(1): p. 26-29.
72. Piskorz, J., D. Radlein, and D.S. Scott, *On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1986. **9**(2): p. 121-137.
73. Kawamoto, H., H. Morisaki, and S. Saka, *Secondary decomposition of levoglucosan in pyrolytic production from cellulosic biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 247-251.
74. Milosavljevic, I., V. Oja, and E.M. Suuberg, *Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. **35**(3): p. 653-662.
75. *persönliche Mitteilung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer*. Technische Universität Graz - Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 27.05.2010.
76. *Analysenbericht OMV, LKNr: 2008/037371, allgemeine Technikumsprobe*. 28.07.2008.
77. Hosoya, T., H. Kawamoto, and S. Saka, *Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and*

- char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(1): p. 71-77.
78. *TableCurve 2D 5.0.*
  79. *Standard Test Method for Boiling Range of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography.* ASTM - D6352 - 04, 2009.
  80. *Analysenbericht OMV, GO1 LK 08/005297, VGO/Holz, MRT-TE Pilot Plant, HD3.* 2009.
  81. *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren.* ÖNORM - EN 590, 2004.
  82. *Prüfbericht des Institutes für Mineralölprodukte und Umweltanalytik Ziviltechniker-GesmbH (I.M.U.).* 17.11.2008.
  83. *Prüfbericht des Institutes für Mineralölprodukte und Umweltanalytik Ziviltechniker-GesmbH (I.M.U.).* 01.03.2010.
  84. Schwaiger, N., *Reaktionstechnische Optimierung der Flüssigphasen-Pyrolyse.* Dissertation, laufend.
  85. Longwell, J.P., E.S. Rubin, and J. Wilson, *Coal: Energy for the future.* Progress in Energy and Combustion Science, 1995. **21**(4): p. 269-360.
  86. Heribert, K., *Verfahrenstechnik der Kohlehydrierung in Sumpffphasen-Reaktoren.* Chemie Ingenieur Technik, 1982. **54**(5): p. 409-415.
  87. Belusa, T., et al., *Biomassenutzung - Einordnung des HTC-Verfahrens.* Gülzower Fachgespräche - Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V. - Hydrothermale Carbonisierung - Band 33, 2009.
  88. Prettner, A.K., *TOC-Entfachtung durch Hydrophobierung.* Diplomarbeit, laufend.
  89. *persönliche Mitteilung: Univ.-Prof. Dr.techn. Harald Raupenstrauch.* Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 19.05.2010.
  90. *Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl Fisher titration method.* ÖNORM - EN ISO 12937, 2000.
  91. Beising, R., *Laboranalysen von Brennstoffen zur Emissionsbestimmung.* Vortrag: Workshop - Erstellung einer Datenbasis für Treibhausgas-Emissionsfaktoren für Deutschland (Berlin, Deutschland) 2002.
  92. *Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse.* EN 12879 S 3a, 2000.
  93. *Asche.* DGF Einheitsmethoden - C-III 10, 1997.
  94. *Iodzahl nach Wijs.* DGF Einheitsmethoden - C-V 11d, 2002.
  95. *Leibniz-Labor für Altersbestimmung und Isotopenforschung - Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.* <http://www.uni-kiel.de/leibniz>, Stand 01.06.2010.
  96. Nadeau, M.J., et al., *The Leibniz-Labor AMS facility at the Christian-Albrechts University, Kiel, Germany.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **123**(1-4): p. 22-30.
  97. *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).* ASTM - D7042 - 04 2004.