

Abschlussbericht

Verbundvorhaben BioKW: Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. (LIKAT)
Thünen-Institut für Holzforschung (TI)
PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH (PYTEC)
PHÖNIX Umwelttechnische Anlagen (PHÖNIX)



Förderkennzeichen: 03KB062A-D



Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2011 - 31.12.2013
(kostenneutrale Verlängerung bis 31.06.2014)

Verfasser:
PD Dr. habil. Andreas Martin (LIKAT)
Dr. Dietrich Meier (TI)

Inhaltsverzeichnis

I. Kurze Darstellung

1.	Aufgabenstellung	1
2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand	7
4.1	Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	7
4.2	Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste	19
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	22

II. Eingehende Darstellung

1.	Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen	23
1.1	Verwendung der Zuwendung	23
1.2	Ergebnisse	25
1.2.1.	Abschätzung von Stoff- und Wärmebilanzen	25
1.2.2	Aufbau der Versuchsanlage	27
1.2.3	ZrO ₂ Katalysatormaterialien und deren Charakterisierung	37
1.2.4	Versuchsdurchführung	44
1.2.5	Edukt- und Produktanalytik	47
1.2.5.1	Genutzte Methoden	47
1.2.5.2	Analytik der Reaktionsprodukte des Versuchs „biokw1401“ mit Lignin	50
1.2.5.3	Analytik der Reaktionsprodukte der Deoxygenierungsversuche Bülkau-Pyrolyseöl	60
2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	65

3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	66
4.	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Hinblick auf den Verwertungsplan	67
5.	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	68
6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	69

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Die unausweichliche Verknappung und damit zwangsläufig auch Verteuerung von fossilen Energieträgern wie Erdöl oder Erdgas, auch wenn aktuell politisch getrieben bzw. auch durch den Abbau von Schieferölen die Rohstoffpreise bis um 30-40 % gefallen sind, erfordert die Erschließung neuer Ressourcen für die Gewinnung von erneuerbaren Energieträgern und Rohstoffen für die Stoffwirtschaft. Hier sind insbesondere die Bemühungen zur Nutzung biogener Rohstoffe für die Bereitstellung von Kraftstoffen, trotz aller bislang zu verzeichnenden Schwierigkeiten und Nachteile, zu nennen.

Seit mehreren Jahren werden als Biotreibstoffe der ersten Generation steigende Mengen von reinem Rapsöl oder Biodiesel (Umesterung von Triglyceriden zu Rapsmethylester (RME)) hergestellt, auch tierische Fette finden in den Prozess Eingang. Nach diversen marktregulierenden Eingriffen ist der Absatz in Deutschland rückläufig: 2007 wurden 3,3 Mio. t, 2008 2,7 Mio. t und 2012 2,3 Mio. t Biodiesel abgesetzt. Dagegen steht eine Produktionskapazität von ca. 3 Mio. t. Ein entscheidender Nachteil dieser Treibstoffe im Vergleich mit petrostämmigen Treibstoffen ist ihr geringerer Energiegehalt sowie eine schlechte Haltbarkeit, beides verursacht durch den Sauerstoffgehalt des RME. Hydrierte Pflanzenöle (HVO) haben dagegen Eigenschaften wie petrostämmiger Diesel, erfordern aber weitere Aufarbeitungs- und chemische Transformationsschritte, die das Endprodukt weiter verteuern. Diese Produkte lassen sich ökonomisch nur in Ländern mit der Verfügbarkeit billiger Pflanzenöle (Indonesien, Malaysia) herstellen, das aber stark zum Nachteil von Tier- und Pflanzenwelt und in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Ferner findet Bioethanol in Deutschland Absatz in Vergaserkraftstoffen (E10), nach einem dramatischen Anstieg der Produktion von 2007 bis 2010 stagniert auch hier der Absatz.

Daneben werden heute weltweit und auch in Deutschland parallel Wege der Umsetzung von fester, komplexer Biomasse mit Vergasungstechnologien zu Synthesegas (z.B. Carbo-V®; das von der mittlerweile insolventen CHOREN Gruppe entwickelte Verfahren wurde von der Linde Engineering Dresden GmbH 2012 übernommen) oder mit Flash-Pyrolyse zu Pyrolysekondensat und -coke, der sogenannten Bioslurry (z.B. KIT: bioliq®) beschritten. Ein weiteres Pyrolyseverfahren (BTO®-Verfahren), das ebenfalls zu einem Pyrolysekondensat führt, wurde von der Fa. Pytec GmbH, einem der Projektpartner, entwickelt. Das Verfahren beruht auf einer ablativen Biomassepyrolyse.

Aus allen Pyrolyserouten soll zunächst eine Verdichtung des spezifischen Energiegehalts der Biomasse zur Verbesserung der Energiebilanz und zur Brennwertsteigerung erreicht werden (z.B. Stroh = ca. 2 MJ/kg vs. 15-20 MJ/kg für Pyrolyseöle vs. 42 MJ/kg für Diesel).

Danach erfolgt bei bioliq® wie bei Carbo-V® schon im ersten Schritt die Vergasung zu Synthesegas mit nachgeschalteter Fischer-Tropsch-Synthese (Carbo-V®) oder eine modifizierte Dimethylether-Synthese (bioliq®), die dann optional die weiterführende Synthese von Kohlenwasserstoffen nach MTG (methanol-to-gasoline) oder MTO (methanol-to-olefins) ermöglicht. All diese Verfahren befinden sich im Pilot- bzw. Demonstrationsanlagen-Stadium. Das Pyrolyseprodukt des BTO®-Verfahrens wurde in einem als BHKW arbeitenden, robustem Dieselaggregat zur Stromerzeugung eingesetzt.

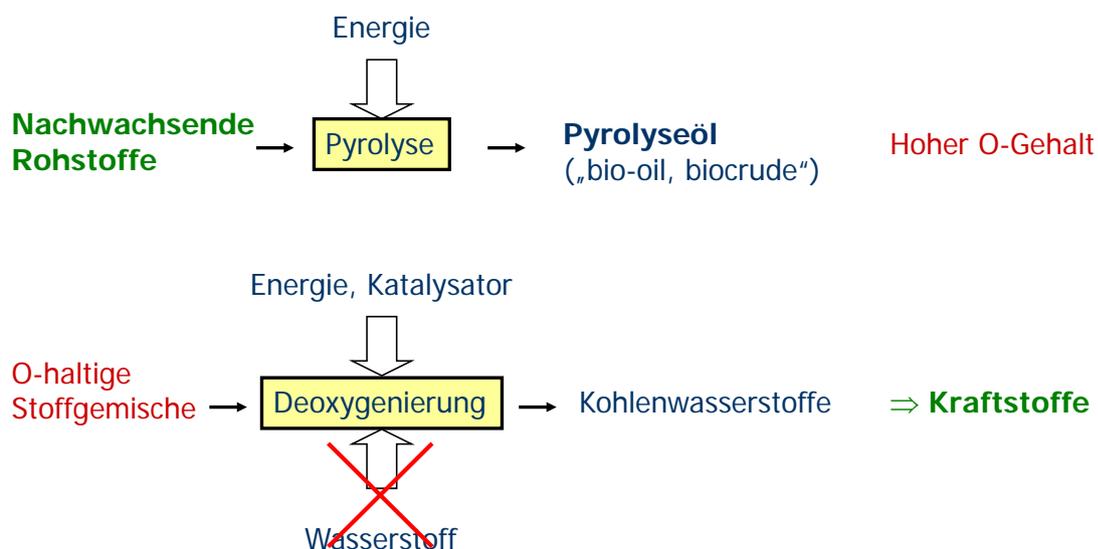
Die in den diversen Pyrolyseverfahren gewonnenen Öle zeichnen sich jedoch durch eine große Vielfalt an chemischen Verbindungen und ihren im Vergleich zu RME noch höheren Sauerstoffgehalt aus; diese Pyrolyseöle werden auch oft unter dem Begriff „bio crude“ oder „bio crude oil“ (BCO) zusammengefasst. Allerdings sind sie ohne weitere Behandlung als Treibstoffe für moderne Verbrennungsmotoren ungeeignet.

Eine vollständige hydrierende Deoxygenierung dieser Öle erscheint heute aufgrund des sehr hohen Wasserstoffbedarfs und -preises aber als nicht wirtschaftlich, es sei denn, dieser würde günstig über Wind- bzw. Solarenergie und nachfolgende Elektrolyse erzeugt. Routen zur Mitraffination dieser BCOs in Raffinerieströmen sind z.T. in der Erprobung, kosten aber ebenfalls weiteren Wasserstoff. Deshalb sind in den Konzepten zur weiteren Nutzung der BCOs wiederum auch Vergasungstechnologien vorgesehen, die in einem weiteren Verarbeitungsschritt die Erzeugung von Synthesegas zum Ziel haben (bioliq®). Dieses wird dann in C-C-Verknüpfungsreaktionen (s.o.) zu Kohlenwasserstoffen, sog. BTL-Treibstoffe, in Analogie zu GTL-Kraftstoffen, die aus Methan über Synthesegas zugänglich sind, umgewandelt. Die BTL-Treibstoffe sind auch als Biotreibstoffe der zweiten Generation bekannt. In der aufwändigen Verfahrenskette (Pyrolyse, Vergasung, Synthese) mit diversen Reinigungs- und Separationsstufen sind aber auch die Nachteile offenkundig.

Neben der Umsetzung diverser holzähnlicher Biomassen in der Vergasung bzw. in Pyrolysen hat ein in den Niederlanden in den 80er und 90er Jahren, ursprünglich von Shell entwickeltes und jetzt von einem Konsortium (Shell, Stork, Biofuel BV, u.a.) kommerzialisiertes Verfahren (HTU - Hydrothermal Upgrading of Biomass) zur Konversion von Haushalts- und landwirtschaftlichen Abfällen interessante Alternativen aufgezeigt. Der in der Biomasse bzw. in den Edukten chemisch gebundene Sauerstoff wird hier vor allem als CO₂ ausgeschleust. Auch das in heißem Hochdruckwasser (HDW) ablaufende hydrothermale CLC (Catalytic Liquid phase Conversion) Verfahren liefert nachweislich Kohlenwasserstoffe im Kraftstoffbereich ohne starke Koks- und Teerbildung neben einer geringeren Menge von CO₂ als in vergleichbaren Verfahren. Hier wird der Sauerstoff der Edukte vor allem über die Wasserbildung mittels in situ generierten Wasserstoffs ausgeschleust.

Kohlenwasserstoffhaltige Produktgemische mit niedrigen Sauerstoffgehalten werden erhalten.

Hauptziel des Verbundvorhabens „BioKW“ war es, eine CO₂-neutrale, nachhaltige Kraftstoffbereitstellung auf Basis biogener Einsatzstoffe unter Kombination von ablativer Pyrolyse und CLC-Verfahren in heißem Hochdruckwasser in Gegenwart heterogener Katalysatoren zu erreichen. Neben der reaktionstechnischen Umsetzung stand die Entwicklung und Charakterisierung eines stabilen, heterogenen Katalysators als wissenschaftliches Arbeitsziel im Fokus der Arbeiten. Ferner war die analytische Aufarbeitung des Reaktanden aber auch des Produktgemisches eine Herausforderung. Technische Arbeitsziele konzentrierten sich vor allem auf den Anlagenbau und die Erprobung des CLC-Verfahrens mit gemeinsamer Umsetzung von BCO und festen Biomassen zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen (s. Abbildung 1).



Sauerstoff wird als CO₂ entfernt; weniger CO₂ entsteht als in vergleichbaren Verfahren

Abbildung 1:

Nutzung von Pyrolyseölen als Edukt der hydrothermalen Deoxygenierung (HDO)

Die feste Biomasse (z.B. Lignin oder Baumrinde) sollte dabei neben dem heißen Hochdruckwasser als Wasserstoffquelle für die Deoxygenierung dienen. Das Projekt zielte auf den Bau und Betrieb einer entsprechenden kontinuierlichen Pilotanlage. An dem Projekt sollten gemeinsam zwei Partner aus der Wirtschaft (der know how-Träger des CLC-

Verfahrens ist als UA in das „BioKW“-Projekt eingebunden) sowie zwei akademische Partner arbeiten. Eine belastbare Datenbasis zum CLC-Verfahren sowie Machbarkeitsstudien im Zusammenhang mit o.g. Applikationen lagen bereits vor.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das LIKAT war zum Antragszeitpunkt und ist heute das größte öffentlich geförderte Forschungsinstitut im Bereich der angewandten Katalyse in Europa (www.catalysis.de) mit gegenwärtig ca. 300 Mitarbeitern. Die Expertisen des Instituts sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet. Im LIKAT besteht langjährige Erfahrung auf den Gebieten der Katalysatorpräparation und -ausprüfung in verschiedenen Labor- und Membranreaktoren sowie entsprechender Charakterisierung und der verfahrenstechnischen Umsetzung von Laborergebnissen in technische Reaktoren und Verfahrensstufen. Aktuell beschäftigt sich der Bereich von PD Dr. Martin auch mit der katalytischen, hydrierenden Deoxygenierung von Pyrolyseölen, ligninstämmigen Ablaugen und anderen Biomassen (HDO).

Das TI (Institut für Holzforschung) erarbeitet auf nationaler und internationaler Ebene Entscheidungshilfen auf wissenschaftlicher Grundlage für die Forst- und Holzwirtschaftspolitik des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) sowie angrenzender Politikbereiche. Hierbei stehen die Qualitätssicherung von Holz und Holzprodukten im Rahmen des Verbraucherschutzes, die Ausweitung des technologischen Potenzials zur Steigerung der Holzverwendung, die stoffliche Nutzung von Lignocellulosen sowie Umwelt- und Klimaaspekte im Vordergrund. Im Bereich chemische Holztechnologie besteht langjährige Erfahrung mit thermochemischen Konversionsverfahren (Pyrolyse, Hydrocracking, hydrothermale Konversion) von biogenen Roh- und Reststoffen sowie der Charakterisierung und Analytik der Edukte und Produkte. Das Team von Dr. Meier ist in verschiedene EU-Projekte als Analysenpartner eingebunden. Eine eigene, leistungsfähige Massenspektrenbibliothek thermischer Abbauprodukte gepaart mit einer speziellen Softwareroutine erleichtert die qualitative und quantitative Auswertung gasförmiger und flüssiger Proben.

Die PYTEC hat das gemeinsam mit TI entwickelte Verfahren der ablativen Pyrolyse entwickelt und in die Technik umgesetzt. Dabei wird der Ausgangsstoff durch kurzzeitiges Erhitzen auf etwa 500 °C unter Ausschluss von Sauerstoff komplett thermisch zersetzt. Neben dem Hauptprodukt BCO gewinnt man noch Holzkohle und Schwachgas. Das Verfahren der ablativen Flash-Pyrolyse ist in der Patentoffenlegungsschrift DE 103 45 842 A1 2005.04.14 niedergelegt. Das Patent für den Pyrolysator ist weltweit angemeldet. Für die Peripherie der ablativen Flash-Pyrolyse wurden weiter wesentliche Basiskompetenzen

geschaffen, auf die aufbauend nun Modifizierungen und Optimierungen durchgeführt werden können. Wichtige Kompetenzen sind unter anderem zu verzeichnen in der Werkstoffauswahl, Trocknerkonfiguration, Kondensation, Produktkonditionierung, Motoradaption, Anlagensteuerung und dem Kooperationsnetzwerk.

Im Rahmen eines Unterauftrags wurde der know how-Träger des CLC-Verfahrens in das Projekt „BioKW“ eingebunden. Kjeld Andersen (Environmental Consulting) arbeitet seit 1982 als unabhängiger Konsultant und Erfinder im Umfeld nachhaltiger Entwicklungen. Er ist der Inhaber mehrerer Patente zum CLC-Verfahren. Vor dieser Zeit arbeitete er 18 Jahre als Chemiker in der F&E Abteilung eines dänischen Engineeringunternehmens und ist Mitinhaber mehrerer Patente. Diese betreffen insbesondere Verfahren zum steam reforming, zur Methanisierung, zur WGS-Reaktion, zum steam cracking und MeOH cracking. Das Renewable Energy House in Brüssel bewertete den CLC-Prozess und bescheinigte ihm viel versprechende Aussichten gegenüber anderen konkurrierenden BTL-Verfahren.

PHÖNIX Anlagen entwickelt, vertreibt und realisiert technische Anlagen im Bereich des Umweltschutzes und der Verfahrenstechnik mit Schwerpunkt in der biologischen Abwassertechnik. Das Produktprogramm umfasst modulare Kläranlagen für kommunale Abwässer von 200 bis 5.000 Einwohnergleichwerte. Von 1982 bis 2000 wurden ca. 200 Anlagen in Deutschland und im Ausland erstellt. In den letzten Jahren erfolgte die Spezialisierung in Richtung verfahrenstechnischer Anlagenbau mit dem Schwerpunkt Konstruktion und Fertigung von Anlagen zur energetischen Biomassennutzung. Im Rahmen dieser Spezialisierung zum Sonderanlagenbauer wurden im Auftrag der PYTRADE die verfahrenstechnischen Komponenten für eine Pyrolyseanlage gefertigt und vor Ort montiert. Des Weiteren wurde diese seit 2002 existierende Pyrolyse-Versuchsanlage kontinuierlich ergänzt und somit ständig den neu erworbenen Kenntnissen technisch angepasst. Neben den vorgenannten Anlagen wurden für die jeweiligen verfahrenstechnischen Stufen ergänzende bzw. erweiternde Apparate und Vorrichtungen konstruiert, gefertigt und montiert. Hierzu gehören beispielsweise: Produkttrockner, Kondensatoren, Produktkühler, allgemeine Sonderstahlbehältnisse, Rührvorrichtungen, Einspritzdüsen-Testanlagen, Düsenreinigungsanlagen sowie dazugehörige Förderanlagen (Pumpen, Verdichter, etc.)

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Als erste Arbeitspakete sollten neben Literatur- und Patentrecherchen rechnergestützte Simulationen unter Annahme von parallelen Massen- und Enthalpiebilanzen durchgeführt werden, bei denen Phasengleichgewichte mit Hilfe der Peng-Robinson-Gleichung berechnet werden sollten, unter Annahme verschiedener Szenarien für die Reaktionsführung in der Deoxygenierungsstufe. Auf diese Weise sollten erste Stoff- und Energiebilanzen abgeschätzt werden, die wiederum zur Auslegung der geplanten Testanlage dienen sollten. Gleichzeitig war vorgesehen, für Edukte und Produkte praktikable Analysetechniken zu etablieren und zu erproben. Daneben sollte begonnen werden, eine geeignete Prozedur zur Katalysatorsynthese (ZrO_2) zu erarbeiten. Eine entsprechende Materialcharakterisierung mit den im LIKAT vorhandenen Festkörper-Charakterisierungsmethoden sollte die Arbeiten begleiten. Ferner sollten Katalysator-Hersteller kontaktiert und die Synthesen der besten Musterproben im kg-Maßstab aufskaliert werden. Im Anschluss an diese vorbereitenden Arbeiten sollte eine Screening-Apparatur mit Pilotanlagencharakter mit einem geeigneten Reaktor (1 Liter Volumen) zur hydrothermalen Deoxygenierung aufgebaut und in diversen Testläufen auf ihre Eignung geprüft werden. Danach sollten sich Umsetzungen mit Pyrolyseölen und/oder fester Biomasse anschließen. Nach erfolgreicher Durchführung eines noch festzulegenden Versuchsprogramms sollten die beteiligten Firmen eine Vermarktungsstrategie erarbeiten.

Durch zunächst administrative Schwierigkeiten sowie langwierige Verzögerungen beim Bau der Versuchsanlage sowie deren Betrieb (teilweise durch Fremdfirmen, z. B. Elektriker, zu verantworten) wurde eine kostenneutrale Verlängerung der Projektlaufzeit notwendig. Der Betrieb der Anlage erwies sich schlussendlich als noch nicht stabil und war durch diverse Verstopfungen, Ausfall von Anlagenteilen, Drucküberschreitungen und aufwendige Umbauten charakterisiert. Einige Arbeitspakete konnten durch die Ausdehnung der Bearbeitungszeit abgeschlossen, andere nur teilweise bearbeitet werden. Durch wirtschaftliche Schwierigkeiten bei den beteiligten Firmen konnte insbesondere im letzten Projektjahr der Versuchsbetrieb nicht wie geplant durchgeführt werden. Das hatte auch nachhaltige Auswirkungen auf das in Aussicht genommene Vermarktungskonzept. Hier zeigte sich auch, dass die Marktsegmente, in denen die beteiligten, eher kleinen Firmen, engagiert waren bzw. in die sie vordringen wollten, noch nicht stabil etabliert sind, drohende Insolvenzen und Personalkürzungen waren die Folge und für das Voranbringen des Projekts nicht förderlich. Trotz der aufgezeigten Schwierigkeiten konnten einige Versuche erfolgreich gefahren werden, das hauptsächliche Projektziel des Nachweises einer Deoxygenierung von Pyrolyseöl unter hydrothermalen Bedingungen in nennenswertem Ausmaß konnte erreicht werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

4.1 Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Dieser Abschnitt fasst den wissenschaftlichen und technischen Stand so zusammen, wie er sich vor Beginn des Projekts darstellte, zzgl. wichtiger Entwicklungen während der Projektlaufzeit.

Mit der Nutzbarmachung von Biomasse im Energie- und Treibstoffsektor wird in zunehmendem Maße in der Fachliteratur die Frage der Entfernung von Sauerstoff aus der ursprünglichen Biomasse oder den überwiegend flüssigen Primärprodukten der Biomasseumwandlung diskutiert [z.B. 1-6]. Biomasse enthält bei einer formalen Zusammensetzung von $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,6}$ üblicherweise 40-44 Gew.-% Sauerstoff in der Trockenmasse. Die Frage nach einer effektiven Deoxygenierung hat aber auch schon Eingang in die industrielle Praxis gefunden. So werden in zunehmendem Maße, zumindest in Großversuchen, Pflanzenöl und/oder Biodiesel als Biokraftstoffe der ersten Generation in Raffinerien mitverarbeitet (Mitraffination, co-refining [1]), um Kohlenwasserstoffe zu erhalten, allerdings meist unter Einsatz von zusätzlichem Wasserstoff. Dieser wird fast ausschließlich noch aus Erdgas oder schweren Rückständen aus der Erdöldestillation über das Dampfreformieren (steam reforming) und nachfolgende Wasser-Gas-Shift (WGS) Reaktion unter hohem Primärenergieaufwand gewonnen, das letztendlich freiwerdende CO_2 belastet unsere Klimabilanz zusätzlich.

Es existieren daneben aber auch eigenständige Verfahren zur Sauerstoffentfernung aus Biokraftstoffen der ersten Generation, so z.B. das NExBTL-Verfahren der finnischen Neste Oil zur hydrierenden Deoxygenierung von RME zu Heptadecan (dem idealen Dieselmotorkraftstoff), es benutzt aber ebenfalls Wasserstoff und z.T. teure Katalysatoren [z.B. 7, 8]. Die vollständige Decarboxylierung (Entfernung der Säure- bzw. Carboxylgruppe) in Fett- bzw. Ölsäuremolekülen in Gegenwart von Basen bei erhöhten Temperaturen gelingt auch ohne zusätzliche Einspeisung von Wasserstoff, wie vom LIKAT, einem der Projektpartner, kürzlich erfolgreich nachgewiesen wurde [9, 10]. Man erhält reine Kohlenwasserstoffe, die direkt in die Destillation einer Raffinerie eingespeist werden können und mit petrostämmigen Motorkraftstoffen identisch sind. Allerdings desaktivieren die eingesetzten basischen Katalysatoren schnell.

Verfahren zur Erzeugung von Biokraftstoffen der zweiten Generation, die eine Konversion von Biomasse in Treibstoffe bei gleichzeitiger Sauerstoffentfernung zum Ziel haben, befinden sich in der Entwicklung oder Erprobung. Sie sollen Biomasse wie Holz oder Stroh unter vollständiger Nutzung der organischen Substanz in BTL-Kraftstoffe überführen. Diese Route

läuft in einem zwei- bzw. mehrstufigen Prozess zum Teil über vorgelagerte Pyrolyse, Vergasung im Hochtemperaturbereich und anschließende Synthese zu flüssigen Kohlenwasserstoffen (Carbo-V®-Verfahren, bioliq®-Verfahren [z.B. 11, 12]). Einen weiteren Ansatz bietet die Veredelung von Biocrude-Öl (BCO) aus der Flash-Pyrolyse von Biomasse. Unter Einsatz von Verfahren zur hydrierenden Deoxygenierung wird BCO soweit teilveredelt (analog zum co-refining), dass sich das Produkt in einer herkömmlichen Erdölraffinerie mitverarbeiten lässt. Die Grundlagen und anwendungstechnischen Möglichkeiten wurden in dem EU-Projekt „BIOCOUP“ untersucht und erprobt [13]. Auch in den USA beschäftigt man sich intensiv mit der Veredelung von BCO. Bereits seit Jahren wird am PNNL (operated by Battelle) Institut in Richland (WA) über die Entfernung von Sauerstoff aus BCO gearbeitet [14]. So wurde vom Department of Energy der USA 16,5 Mio. US\$ für vier Arbeitsgruppen bereitgestellt, um die Veredelung von BCO zu Treibstoffen zu untersuchen [15].

Eigenschaften	Durchschnittswerte
Wassergehalt	20-35 %
pH	2-3
Dichte	1,2 g/cm ³
Kohlenstoff	56 %
Wasserstoff	7 %
Sauerstoff	37 %
Stickstoff	0,1
Viskosität (40°C, 20 % H ₂ O)	40-100 cP
Feinpartikel	<0,3 %
Heizwert	16-18 MJ/kg

Abbildung 2:

Typische Pyrolyseöl Zusammensetzung aus dem BTO®-Verfahren

In den verschiedenen Pyrolyseverfahren zur Biomasse-„Verflüssigung“ finden sich im Pyrolyseöl naturgemäß hohe Anteile an chemisch gebundenem Sauerstoff, insbesondere Carbonsäure- und Ketofunktionen, die zum einen Korrosionsprobleme verursachen und andererseits Oligomerisierungsneigung haben und destabilisierend wirken (Abbildung 2). Auch das ablativ Verflüssigungsverfahren der Pytec GmbH [16, 17] führt zu solch einem Produkt. Nachteilig sind den Bio-Ölen außerdem das Auftreten teerartiger, oligomerer Verbindungen, die aus Spaltprodukten des Lignins, sog. „pyrolytic lignin“, bestehen [18, 19] bis hin zum Vorhandensein von Mikro-Kokspartikeln, was zu prozesstechnischen Problemen

und zu Betriebsausfällen führen kann. In dieser Form können die Rohprodukte i.d.R. nicht unmittelbar technisch genutzt werden.

Im Folgenden soll näher auf Direktverflüssigungsverfahren eingegangen werden, d.h. die Betrachtung von Verfahren zur Erzeugung von BCO's bzw. Pyrolyseölen sowie Kohlenwasserstoffen ohne den Umweg Vergasung bzw. Synthesegas. In [20] sind die Aktivitäten der letzten Jahre zusammengefasst und kritisch evaluiert, auch die Studie von F. Behrendt et al. [21] gibt einen umfassenden Überblick und nennt neben positiven Ansätzen auch Entwicklungen, deren Ergebnisse falsch interpretiert werden bzw. die nicht zielführend sind. Eine Zusammenfassung verschiedener Ansätze zum „upgrading“ von BCOs gibt auch D.C. Elliott in [14].

Das BTO®-Verfahren der Pytec GmbH [16, 17, 20] beruht auf den Arbeiten von Lédé [22]. Mit wissenschaftlicher Unterstützung des TI (Institut für Holzforschung HH-Bergedorf) wurde der weltweit erste ablative Flash-Pyrolysereaktor entwickelt. Das Grundprinzip dieser Anlage ist das Anpressen des Pyrolyseguts an eine heiße rotierende Oberfläche, wobei dieses unter inerten Reaktionsbedingungen abschmilzt (Ablation = abschmelzen), die gebildeten Produkte abdampfen, als BCO kondensieren und in modifizierten Motoren als Brennstoff genutzt werden können. Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der Energiegehalte der im BTO® Verfahren gebildeten Produkte.

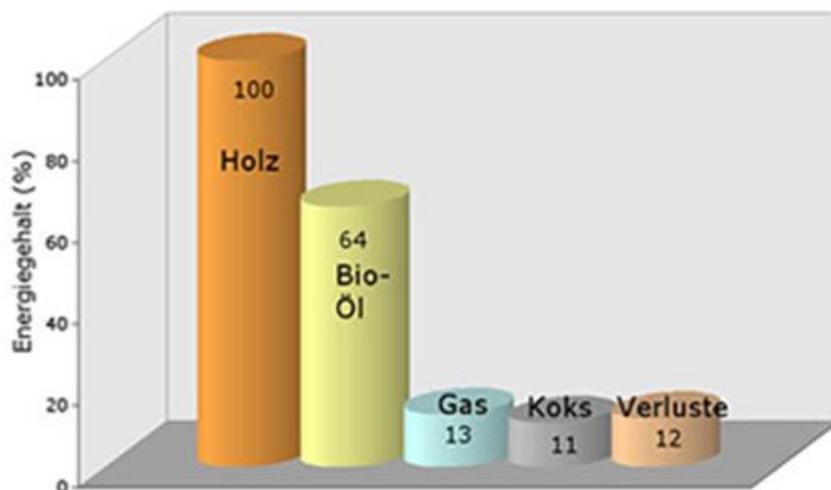


Abbildung 3:

Typische Energiegehalte der Produkte bei der Biomassetransformation nach dem BTO® Verfahren

Die Vorteile dieser Reaktorbauform gegenüber anderen Pyrolysetechnologien sind die sehr guten Wärmeübertragungsraten, hohe Raum-Zeit-Ausbeuten und das einfache und kompakte Reaktordesign. Die Pytec GmbH betreibt seit 2003 einen Laborreaktor mit einem Durchsatz von 16 kg(Holz)/h. Auf den gewonnenen Erkenntnissen basierend wurde eine 6-12 t(Holzhackschnitzel)/d Pyrolyseanlage entwickelt, die sich in der Erprobungsphase befindet. Abbildungen 4 und 5 fassen schematisch die wichtigsten Baueinheiten des BTO®-Verfahrens zusammen.

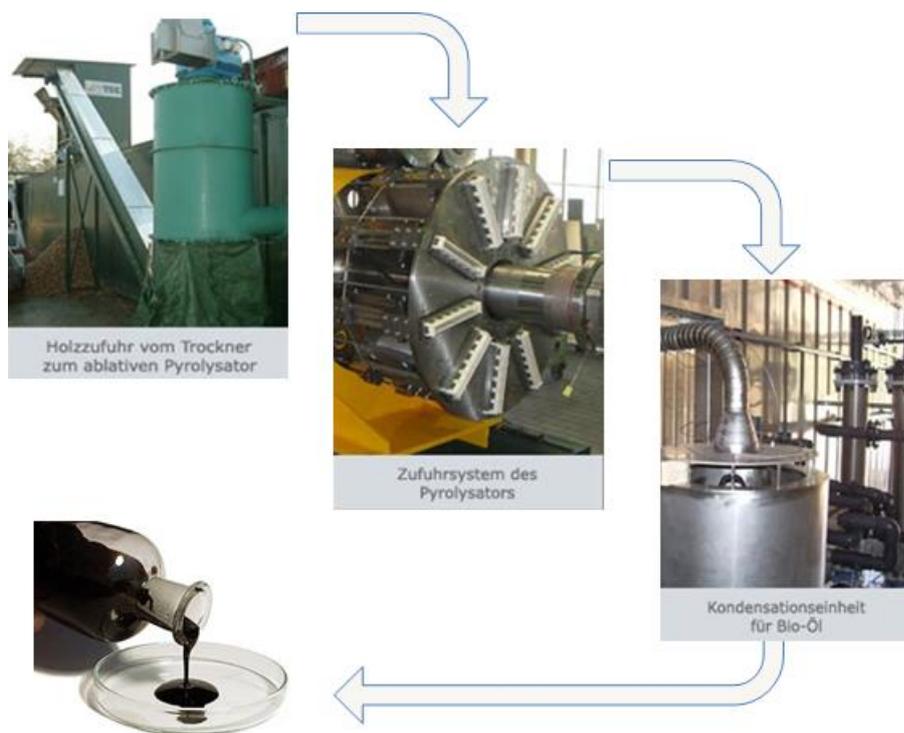


Abbildung 4:

Komponenten des ablativen Pyrolyse-Reaktors in der BTO®-Demoanlage

Das von der Shell in den 1980er Jahren eingeführte HTU-Verfahren (HydroThermal Upgrading, Abbildung 6) [23] setzt in heißem Hochdruckwasser (300-350 °C, 120-180 bar) organische Abfallstoffe in ein Prozessgas, ein Flüssigprodukt und einen Feststoffrest um. Interessanterweise enthält das Reaktionsgas einen hohen Anteil an CO₂ und die Flüssigfraktion entsprechend wenig chemisch gebundenem Sauerstoff. Dieses Verfahren zeigte erstmalig im technischen Maßstab die Applikation hydrothormaler Bedingungen zur Deoxygenierung. Auch das in Dänemark entwickelte CatLiq® Verfahren (Abbildung 7) der

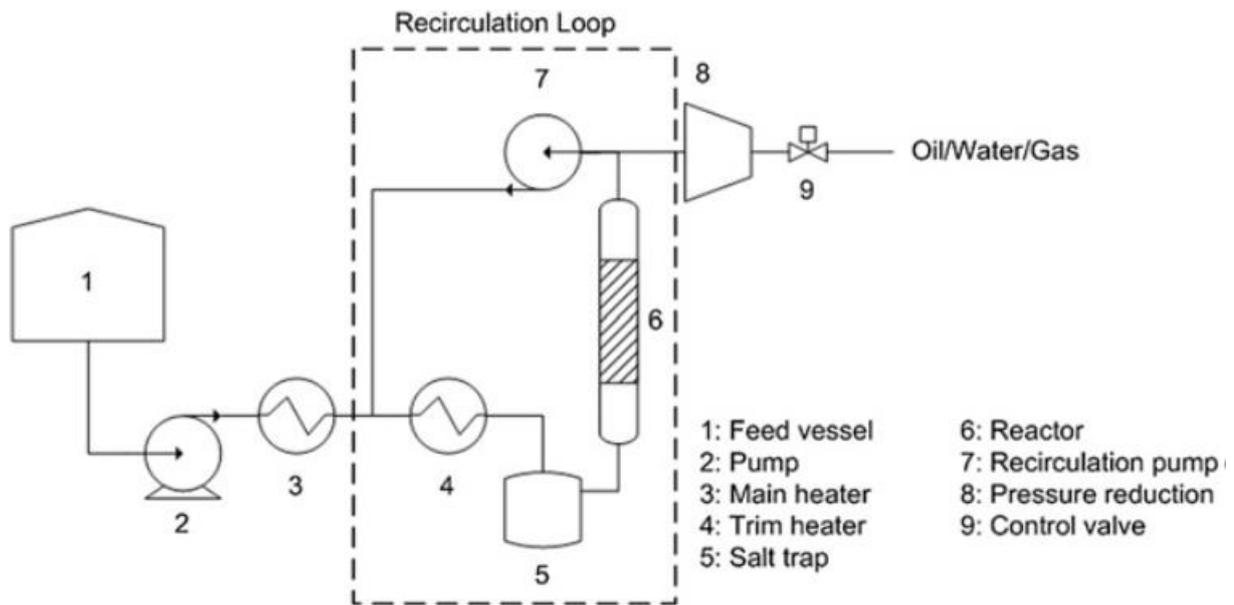


Abbildung 7:

Blockschema des CatLiq®-Verfahrens

Das CLC-Verfahren ist ein katalytischer Prozess unter Nutzung von speziell präpariertem ZrO_2 , der in heißem (alkalisiertem) Hochdruckwasser abläuft [25,26,27]. ZrO_2 deshalb, weil dieses Oxid den harschen Reaktionsbedingungen am besten widersteht. Dabei sind keine teuren Edelmetalle als zusätzliche Katalysatorkomponenten erforderlich. Das Verfahren ist sehr breit anwendbar und wurde mit verschiedenen organischen Rohstoffen wie Maissilage, Gerstenstroh, Gülle und Sondermüll in Pilotanlagen erfolgreich getestet.

CLC unterscheidet sich von anderen BTL-Verfahren, die zusätzlichen Wasserstoff nutzen, durch die „in situ“ Erzeugung von Wasserstoff und die drastisch gesenkte CO_2 -Emission, und es zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass es bei vollständigem Umsatz weder Koks noch Teer produziert. Ein essentielles Merkmal ist der so genannte „hot reactor effluent recycle“, der während des Vorheizens effektiv Verkokung und/oder Polymerisation verhindert (Abbildung 8). Ein weiterer Vorteil des Prozesses ist seine Thermoneutralität, d.h. für die chemische Umwandlung wird keine zusätzliche Wärme benötigt (autothermer Betrieb). Dieses Prinzip war in Deutschland geschützt [25] und ist Stand des Wissens. Für das CLC-Verfahren sind diverse Patente erteilt [z.B. 26,27,28].

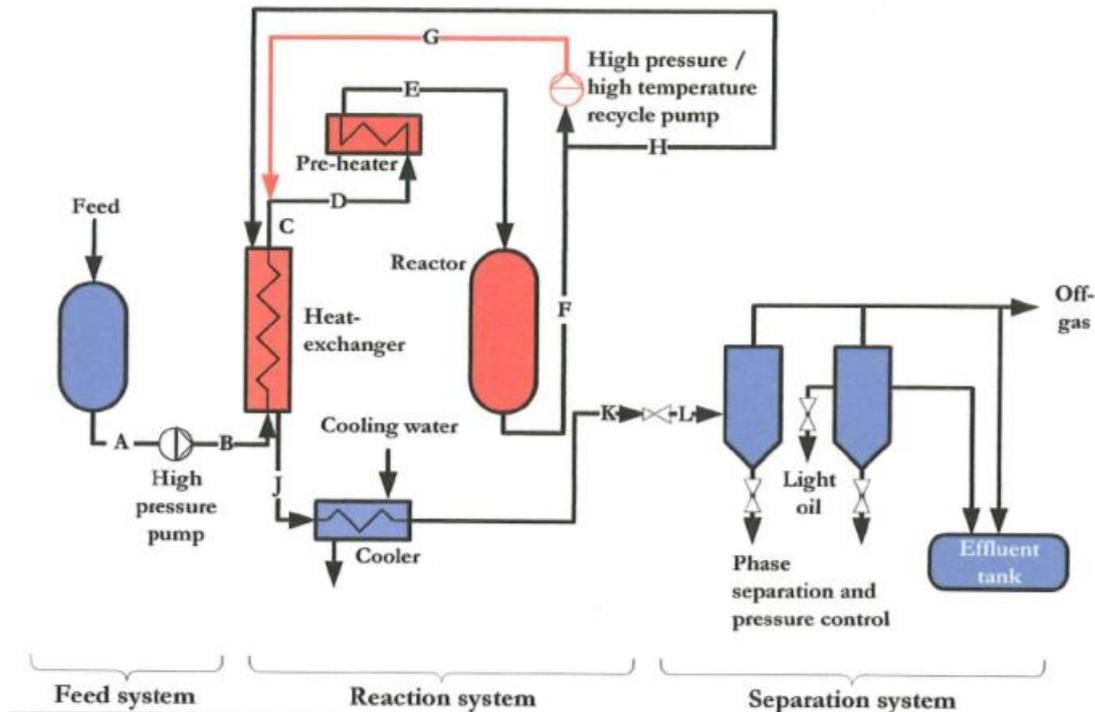


Abbildung 8:

Blockschema des vollständigen CLC-Verfahrens („hot recycle“ rot dargestellt)

Ein ähnliches Reaktionsprinzip beschreibt ein in 2011 erschienener Artikel, allerdings wird darin über die Umsetzung feuchter Biomasse in ein BCO durch Hydrothermalreaktion in nahkritischen Wasser berichtet [29]. Als Katalysatoren kamen Carbonate und Metalloxide zum Einsatz, BCOs mit Sauerstoffanteilen um ca. 10 Gew.-% wurden erhalten.

Das CLC-Verfahren stellt eine innovative Lösung zur hydrothermalen Umwandlung schwerer Öle, organischer Reststoffe jeglicher Art und Biomassen dar. Das Verfahren ist sehr robust gegenüber wechselnden Einsatzstoffen und hocheffizient hinsichtlich der erzielbaren Deoxygenierungsgrade. Eine Veredelung von BCO mit einem kontinuierlichen Verfahren in heißem Hochdruckwasser ist noch nicht beschrieben, könnte aber nicht zuletzt auch aufgrund der verfahrenstechnischen, stofflichen und energetischen Vorteile zu interessanten Ergebnissen führen. Erwartet werden als Reaktionsprodukte nahezu sauerstofffreie Kohlenwasserstoffgemische im C-Zahlbereich von Motorkraftstoffen.

Wasser ist ein besonderes Reaktionsmedium [30], das über einen weiten Temperatur- und Druckbereich bemerkenswerte Eigenschaftsänderungen erfährt. Insbesondere in der Nähe des kritischen Punkts ($T = 374 \text{ °C}$, $p = 221 \text{ bar}$) ändern sich die Eigenschaften dramatisch (Abbildung 9). So ist z.B. in unterkritischem Wasser das Ionenprodukt größer als bei

Umgebungsbedingungen (Maximum von ca. 10^{-11} bei 250-300 °C), d.h. eine Säure-Base-Katalyse wird unterstützt (z.B. Dehydratisierungen). Ferner gelingt der Abbau von Kohlehydraten schon ab 200 °C, der von Lignin bei etwa 400 °C.

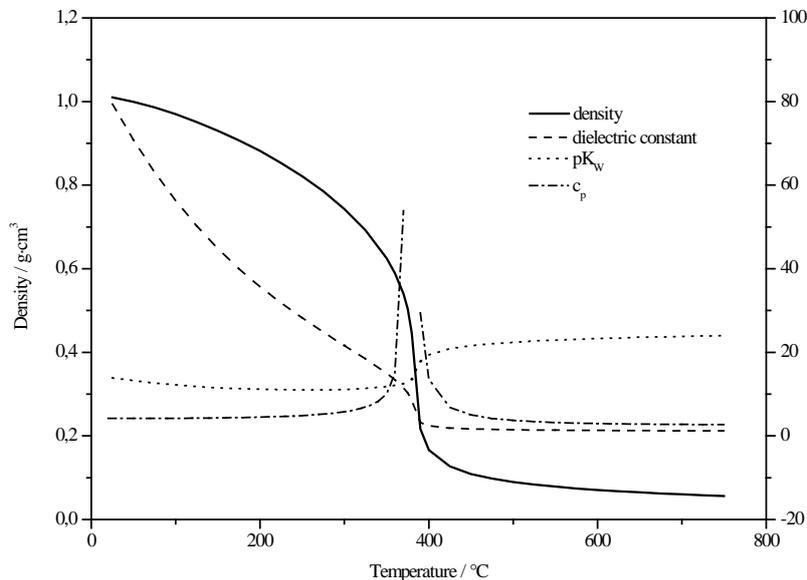


Abbildung 9:

Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser bei 250 bar in Abhängigkeit von der Temperatur [31]

Überkritisches Wasser (scH₂O) zeichnet sich vor allem durch ein gutes Lösevermögen für unpolare organische Verbindungen aus, es ist komplett mischbar mit Gasen und weist ein sehr kleines Ionenprodukt (bis unter 10^{-20}) auf; scH₂O begünstigt Radikalreaktionen und die Bildung von Gasen nimmt zu (vorteilhaft für die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser z.B. zur Wasserstoffherzeugung). Problematisch ist das Aufheizen von biomassehaltigen wässrigen Eduktströmen da Zwischenprodukte entstehen können, die zur Verkokung führen, d.h. die Reaktionsführung ist entscheidend für die Effizienz des Gesamtprozesses. Deshalb ist eine rasche Aufheizung des Zustroms vorteilhaft (Mischung mit heißem Hochdruckwasser) und in situ erzeugter Wasserstoff unterdrückt unerwünschte Zwischenprodukte durch hydrierende Reaktionen.

Alle beschriebenen hydrothermalen Prozesse zur Deoxygenierung von Biomassen arbeiten im unterkritischen Bereich des Reaktionsmediums Wasser bei Temperaturen bis ca. 360 °C

(Abbildung 10). Im Gegensatz zur überkritischen Reaktionsführung können sich hierbei zweiphasige Reaktionsgemische bilden.

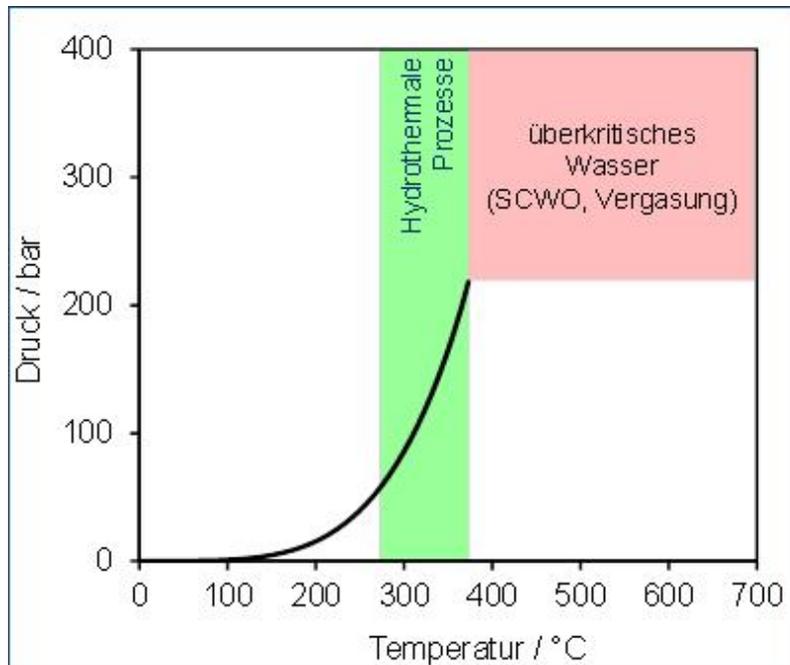


Abbildung 10:

Arbeitsbereiche typischer hydrothermaler Prozesse (z. B. Deoxygenierung)

Vor allem Alkalimetallcarbonate und -hydroxide (bevorzugt Kalium) sind als homogene Katalysatoren für hydrothermale Umsetzungen von Biomasse bekannt [32,33] (Abbildung 11). Sie zeigen einen positiven Effekt auf die Geschwindigkeit der Biomasseumwandlung. Vorteilhaft erscheint hier auch, dass Biomasse bereits Kalium enthält (bis zu 5 Gew.-%). Intermediär kommt es zur Bildung von KOH; dieses reagiert mit CO, welches im heißen Hochdruckwasser als Bestandteil von Synthesegas vorliegt (CO und H₂ als Endprodukt des Abbaus von Biomasse im Rahmen des APR - aqueous phase reforming - Prozesses [34]). Als Reaktionsprodukt bildet sich dann das Formiat-Anion (HCOO⁻), das zu Hydrogencarbonat reagiert und im Wässrigen letztendlich CO₂ freisetzt. Somit wird die Deoxygenierung beschleunigt und die Gasausbeute erhöht. Ferner nimmt die Anwesenheit von Alkali auf die Wassergas-Shift Reaktion Einfluss ((CO+H₂O → CO₂+H₂), zudem werden Koks vorläufer (z.B. Furfurale) unterdrückt.

Einen weiteren förderlichen, allerdings nicht katalytischen Effekt hat die Beimischung von solchen Carbonaten und Hydroxiden auf die Löslichkeit zahlreicher Reaktanden wie Lignin oder der daraus entstehenden Phenolderivate.

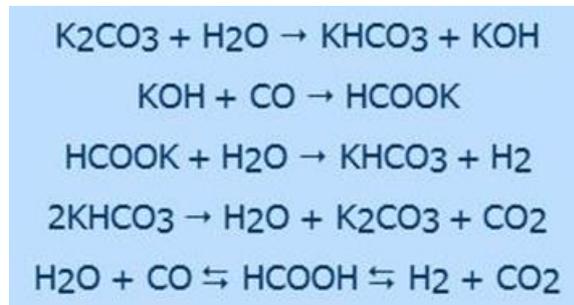


Abbildung 11:

Mechanistische Vorstellungen zur Wirkung von Alkalkationen während der Deoxygenierung von Biomasse

Neben homogenen Katalysatoren sind nur wenige heterogene Katalysatoren bekannt, die unter diesen harschen Reaktionsbedingungen stabil sind (ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3). Dies bezieht sich aber zumeist nur auf die nicht messbaren Masseverluste solcher Katalysatoren, während sich ihre Kristallstrukturen dramatisch verändern können (z. B. die Umwandlung von Al_2O_3 in Boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$). Zu beachten ist vor allem, dass die typischerweise porösen Katalysatoren (auch technische Produkte wie Formlinge) empfindlich auf Druckschwankungen reagieren, bei denen durch plötzliches Freisetzen von zuvor gelösten Gasen mechanische Zerstörungen auftreten können. Von den genannten Oxiden wird berichtet, dass sie Oxygenate auf der Oberfläche aktivieren und u.a. die Decarboxylierung von Carbonsäuren katalysieren. Ferner verringern sie die Bildung von festen Reaktionsprodukten. Schwach azide Katalysatoren wie z.B. ZrO_2 führen dabei zu weniger Verkokung und verstärkter Wasserstoffbildung [35,36,37].

Weiterführende Literatur und Publikationen, die erst während der Laufzeit des Projekts bekannt wurden, sind u.a. auch im Punkt 4.2 angeführt.

- 1 FNR Fachtagung Neue Biokraftstoffe, Berlin, 2010 (http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_432-index.htm).
- 2 S. Lestari, P Mäki-Arvela, H. Bernas, O. Simakova, R. Sjöholm, J. Beltramini, G.Q.M. Lu, J. Myllyoja, I. Simakova, D.Yu. Murzin, *Energy & Fuels* 23(8) (2009) 3842-3845.
- 3 I. Graca, A. Fernandes, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, S. Laforge, P. Magnoux, F.R. Ribeiro, *Fuel*, 90 (2011) 467-476.
- 4 N. Yan, Y.A. Yuan, R. Dykeman, Y.A. Kou, P.J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 5549-5553.
- 5 Y. Xu, T.J. Wang, L.L. Ma, Q. Zhang, W. Liang, W., *Applied Energy*, 87 (2010) 2886-2891.
- 6 R.J. French, J. Hrdlicka, R. Baldwin, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29 (2010) 142-150.
- 7 Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (2009); <http://de.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>.
- 8 EP 1396531 (Neste Oil Oy) 2004.
- 9 Abschlussbericht AiF-Vorhaben FKZ KF0375302KF6 „Anlage zur Herstellung von Dieselkraftstoff aus pflanzlichen Ölen und Fetten (2009).
- 10 DE Az10 2009 045 399.7 (06.10.2009).
- 11 http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2003-2/ws2003-2_05_02.pdf
- 12 <http://www.bioliq.de/>
- 13 <http://www.biocoup.com/>
- 14 D.C. Elliott, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1792-1815.
- 15 <http://www.energy.gov/9462.htm>
- 16 DE 10345842 (30.09.2003).
- 17 Zusammenfassende Ergebnisse der Ökobilanz des BtO®-Verfahrens der PYTEC GmbH (25.02.2009).
- 18 B. Scholze, D. Meier, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 60 (2001) 41-54.
- 19 R. Bayerbach, D. Meier, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85 (2008) 98-107.
- 20 Gülzower Fachgespräche Band 28, Biocrudeoil, FNR 2008.

- 21 F. Behrendt et al., Studie im Auftrag der FNR (08.06.2006) „Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen 114-50-10-0337/05-B“.
- 22 J. Lédé, J.P. Diebold, G.V.C. Peacock, J. Piskorz „The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials“; in: A.V. Bridgewater, D.G.B. Boocock (Eds.) Thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic & Professional. 1997 p. 27.
- 23 <http://www.cpi.umist.ac.uk/eminent/Confidential/meeting/RigaMeeting/Riga%20Workshop/PresenatieHTUBiofuel.ppt>
- 24 R.P. Nielsen, G. Olofsson, E.G. Søgaaard, Biomass and Bioenergy 39 (2012) 399-402.
- 25 EMINENT2: TREN/06/FP6/EN/S07.56209/019886, FP6 Co-financed project
- 26 DE 4000999 (16.01.1990).
- 27 EP 0402405 (02.03.1988).
- 28 EP 1862527 (30.05.2006, Az 06388037).
- 29 A. Hammerschmidt, N. Boukis, E. Hauer, U. Galla, E. Dinjus, B. Hitzmann, T. Larsen, S.D. Nygaard, Fuel 90 (2011) 555-562.
- 30 A. Kruse „Wasser: eine magische Zutat? Die Rolle des Wassers bei hydrothermalen Verfahren“ Fachforum „Hydrothermale Prozesse“ zur Gewinnung hochwertiger Chemikalien und marktfähiger Energieträger, DBFZ, Leipzig, 11.-12.11.2014
- 31 IAPS Supplementary Release on Saturation Properties of Ordinary Water Substance (1986).
- 32 A. Kruse, CIT 83 (2011) 1381-1389.
- 33 A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3516-3521.
- 34 R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, Nature 418 (2002) 964-967.
- 35 M. Watanabe, H. Inomata, K. Arai, Biomass and Bioenergy 22 (2002) 405-415.
- 36 M. Watanabe, H. Inomata, R.L. Smith, K. Arai, Appl. Catal. A 219 (2001) 149-156.
- 37 P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, Applied Catalysis A: General 407 (2011) 1-19.

4.2 Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Fachliteratur, Schlüsselpublikationen:

Singh, R., Prakash, A., Dhiman, S.K., Balagurumurthy, B., Arora, A.K., Puri, S.K. and Bhaskar, T., *Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers*, *Bioresour. Technol.*, 165 (2014) 319-322.

Nguyen, T.D.H., Maschietti, M., Belkheiri, T., Åmand, L.-E., Theliander, H., Vamling, L., Olausson, L. and Andersson, S.-I., *Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 86 (2014) 67-75.

Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J. and Jones, S.B., *Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process*, *Bioresour. Technol.*, Ahead of Print (2014).

Christensen, P.R., Moerup, A.J., Mamakhel, A., Glasius, M., Becker, J. and Iversen, B.B., *Effects of heterogeneous catalyst in hydrothermal liquefaction of dried distillers grains with solubles*, *Fuel*, 123 (2014) 158-166.

Tekin, K., Karagoz, S. and Bektas, S., *Effect of sodium perborate monohydrate concentrations on product distributions from the hydrothermal liquefaction of Scotch pine wood*, *Fuel Process. Technol.*, 110 (2013) 17-23.

Tekin, K. and Karagoez, S., *Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass*, *Res. Chem. Intermed.*, 39 (2013) 485-498.

Kruse, A., Funke, A. and Titirici, M.-M., *Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 17 (2013) 515-521.

Kang, S., Li, X., Fan, J. and Chang, J., *Hydrothermal conversion of lignin: A review*, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 27 (2013) 546-558.

Du, L., Wang, Z., Li, S., Song, W. and Lin, W., *A comparison of monomeric phenols produced from lignin by fast pyrolysis and hydrothermal conversions*, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11 (2013) 135-145.

Chang, S., Zhao, Z., Zheng, A., Li, X., Wang, X., Huang, Z., He, F. and Li, H., *Effect of hydrothermal pretreatment on properties of bio-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor*, *Bioresour. Technol.*, 138 (2013) 321-328.

Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahe, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Le Masle, A., Quoineaud, A.A. and Cansell, F., *Correspondence*

between structure and reactivity during hydrothermal conversion of lignocellulosic macromolecules, Oil Gas Sci. Technol, 68 (2013) 741-752.

Wang, H., Liu, X., Liu, Y., Chen, P. and Sun, J., *Hydrothermal liquefaction of wheat straws for bio-oil and related analyses*, Adv. Mater. Res. (Durten-Zurich, Switz.), 347-353 (2012) 2419-2422.

Villadsen, S.R., Dithmer, L., Forsberg, R., Becker, J., Rudolf, A., Iversen, S.B., Iversen, B.B. and Glasius, M., *Development and Application of Chemical Analysis Methods for Investigation of Bio-Oils and Aqueous Phase from Hydrothermal Liquefaction of Biomass*, Energy Fuels, 26 (2012) 6988-6998.

Toor, S.S., Rosendahl, L., Nielsen, M.P., Glasius, M., Rudolf, A. and Iversen, S.B., *Continuous production of bio-oil by catalytic liquefaction from wet distiller's grain with solubles (WDGS) from bio-ethanol production*, Biomass Bioenergy, 36 (2012) 327-332.

Tekin, K., Karagoez, S. and Bektas, S., *Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral*, J. Supercrit. Fluids, 72 (2012) 134-139.

Cheng, S., Wilks, C., Yuan, Z., Leitch, M. and Xu, C., *Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent*, Polym. Degrad. Stab., 97 (2012) 839-848.

Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahe, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Quoineaud, A.-A. and Cansell, F., *Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways*, Biomass Bioenergy, 46 (2012) 479-491.

Toor, S.S., Rosendahl, L. and Rudolf, A., *Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies*, Energy, 36 (2011) 2328-2342.

Hammerschmidt, A., Boukis, N., Hauer, E., Galla, U., Dinjus, E., Hitzmann, B., Larsen, T. and Nygaard, S.D., *Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment*, Fuel, 90 (2011) 555-562.

Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahe, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Fonverne, A. and Cansell, F., *Hydrothermal conversion of glucose in a batch reactor. A detailed study of an experimental key-parameter: The heating time*, Journal of Supercritical Fluids, 58 (2011) 114-120.

Zhang, Y., *Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil, in Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, H.P. Blaschek, T.C. Ezeji, J. Scheffran, (Eds.), Blackwell Publishing, 2010, pp. 201-232.

Wahyudiono, Sasaki, M. and Goto, M., *Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor*, Fuel, 88 (2009) 1656-1664.

Knežević, D., van Swaaij, W.P.M. and Kersten, S.R.A., *Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48 (2009) 4731-4743.

Knežević, D., *Hydrothermal conversion of biomass*, Department of Chemical Engineering, Twente University, Enschede, 2009, pp. 159.

Demirbas, A., *Biorefineries: Current activities and future developments*, Energy Convers. Manage., 50 (2009) 2782-2801.

Wahyudiono, Fujinaga, S., Sasaki, M. and Goto, M., *Recovery of phenol through the decomposition of tar under hydrothermal alkaline conditions*, Chemical Engineering & Technology, 29 (2006) 882-889.

Informationsdienste:

Patentrecherchen mit DEPATISNET (www.depatisnet.de)

Literaturrecherchen mit elsevier-scopus Datenbank (www.elsevier.com/online-tools/scopus) sowie Web of science (www.webofknowledge.com) und Scifinder (<https://scifinder.cas.org>).

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Katalysatorsynthese, insbesondere der Tablettierung, wurde mit der Fa. CRI Catalyst Leuna GmbH zusammengearbeitet. Das Katalysatorpulver wurde entsprechend einer vorliegenden Vorschrift im LIKAT hergestellt und dann bei o.g. Firma zu Tabletten (3x3 mm) verpresst. Hierfür Herrn Dr. Andreas Klemt recht herzlichen Dank.

Zirkonoxid-Katalysatormuster wurden von Chemikalienhändlern, aber auch von der Firma Saint-Gobain NorPro bezogen. Für letzteres Muster Herrn Dr. Michael Pabel herzlichen Dank.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse im Einzelnen

1.1 Verwendung der Zuwendung

Die Wirtschaftlichkeit der Kurzzeit-Pyrolyse (flash pyrolysis) zur Gewinnung von Pyrolyseöl (und entsprechend Pyrolysegas und -teer bzw. -koks) hängt zurzeit noch entscheidend davon ab, ob durch eine sinnvolle Nutzung in einem zweiten Schritt der Veredelung kostengünstig und effektiv interessante Produkte für den Chemie- und Energiemarkt erzeugt werden können. Einzige bislang kommerzielle Anwendung von Pyrolyseölen ist deren Nutzung als Raucharomen. Aktuell werden Pyrolyseöle in Versuchsanlagen sowohl thermisch als auch chemisch genutzt (Abbildung 12).

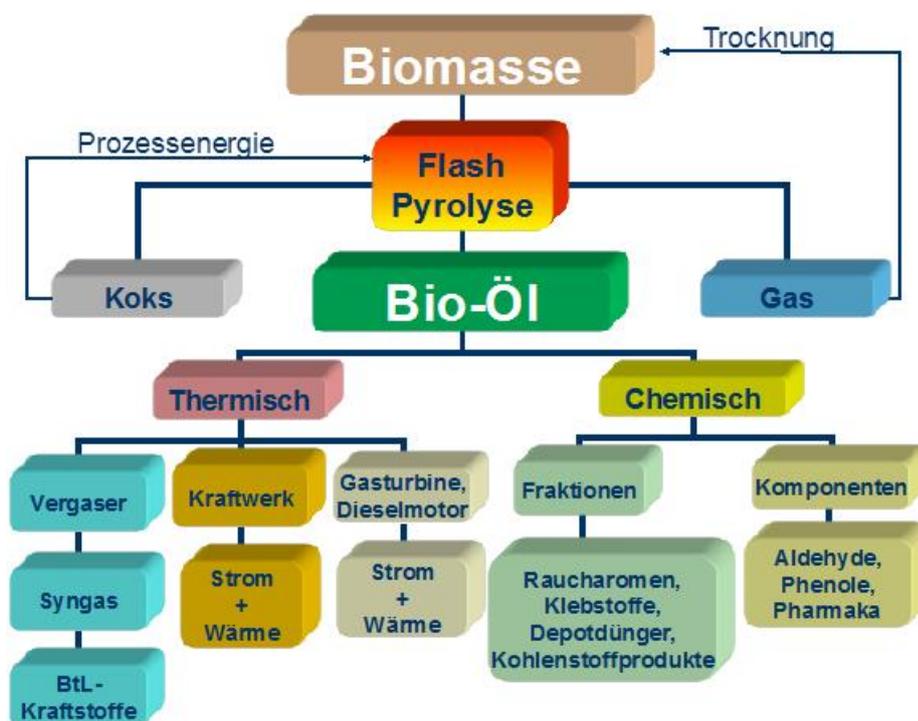


Abbildung 12:

Zukünftige Möglichkeiten der Verwendung von Pyrolyseölen

So werden sie zur direkten Verbrennung in Heizkesseln als Zumischung genutzt. Dieses Verfahren wird in Finnland und Kanada praktiziert. Sie können auch für die Stromerzeugung in Dieselmotoren oder Gasturbinen Verwendung finden. Eine weitere Applikationsmöglichkeit

ist ihr Einsatz in Vergasern, um Synthesegas zu erzeugen und anschließend in einer Methanol- oder Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) Chemieprodukte oder Kraftstoffe zu erzeugen. Dieses Konzept nutzt z.B. das im KIT entwickelte bioliq® Verfahren; eine Maische von Pyrolysegas und feinvermahlener Kohle (ebenfalls aus der Pyrolyse) wird als Edukt für einen Vergaser zur Synthesegas-Erzeugung benutzt. Eine große Pilotanlage, die auf die Produktion von Dimethylether fokussiert, ist am KIT in Betrieb.

Aus dieser Ausgangssituation entwickelte sich für das Projekt die Aufgabe der hydrothermalen Deoxygenierung (HDO) von Pyrolyseölen zu idealerweise sauerstofffreien Kohlenwasserstoffgemischen bzw. sauerstoffarmen Vorprodukten, die als drop-in fuels, Zumischungen zu konventionellen Treibstoffen oder im Rahmen der Co-Raffination in Raffinerien Verwendung finden könnten.

Aus o.g. Gründen konzentrierten sich die Aufgaben des Projektteams auf die Errichtung einer entsprechenden Versuchsapparatur mit Pilotanlagencharakter (maximaler Durchsatz bis 2 l(Flüssigkeit)/h) auf der Basis vorangegangener Abschätzungen zum Stoff- und Wärmemanagement. Ferner war eine der Aufgaben, einen heterogenen Katalysator (hier ein spezielles ZrO_2) in einer größeren Menge (5-10 kg) und in einer entsprechenden Verformung (Tabletten, Extrudate o.ä.) herzustellen. Neben der Erprobung diverser Analytikmethoden sollte auch geprüft werden, inwieweit vereinfachte Methoden zur Gruppenanalytik an Stelle zeitaufwändiger Komplettanalysen zu aussagefähigen Ergebnissen für die Gesamteffizienz des Verfahrens führen können. Basierend auf den Ergebnissen zur HDO in der Pilotanlage sollte durch die beteiligten Firmen ein Vermarktungskonzept erarbeitet werden. Begleitend sollte durch alle Projektabschnitte eine regelmäßige Prüfung der relevanten Literaturbereiche erfolgen, um neue Entwicklungen rechtzeitig zu erkennen.

Die Zuwendungen wurden daher überwiegend für den Aufbau der Versuchsapparatur, die Bereitstellung der Chemikalien und Analytik sowie für die Finanzierung der wissenschaftlichen Mitarbeiter und die im Rahmen des Projektes getätigten Reisen eingesetzt. Besonders intensiv war die Reisetätigkeit zum Austausch des Projektstands, zur Diskussion relevanter Fragestellungen und zur Durchführung von Versuchen an der Testapparatur mit Standort in HH-Bergedorf.

1.2 Ergebnisse

1.2.1 Abschätzung von Stoff- und Wärmebilanzen

Das CLC-Verfahren ermöglicht die hydrothermale Deoxygenierung von Biomasse (Pyrolyseöl, aber auch feste Biomasse wie Lignin, feinteiliges Holz oder Rindenabfall) ohne die zusätzliche Einspeisung von Wasserstoff. Die Biomasse wird in heißem, mit K_2CO_3 alkalisiertem Hochdruckwasser (unterkritisch, ca. 340-360 °C und 220 bar) in einem zylindrischen Reaktor (1 l Volumen) mit Hilfe eines oxidischen, oberflächenreichen und vor allem stabilen Adsorptionsmittels (hier ZrO_2), oft auch als Katalysator bezeichnet, wobei dessen Wirkungsweise nicht eindeutig verstanden ist, umgesetzt (deoxygeniert). Der Zustrom muss alkalisiert sein ($pH > 7$) um einerseits Säure-Korrosion zu vermeiden und die Löslichkeit von Reaktanden zu erhöhen, andererseits soll die Bildung von Alkaliformiat als Intermediat bei der Deoxygenierung einen essentiellen Reaktionsschritt darstellen.

Das mit Biomasse (Pyrolyseöl) versetzte alkalisierte Wasser wird mit Hilfe einer Pumpe (I) gefördert, erwärmt und mittels eines „hot recycles“ schnell auf Reaktionstemperatur erhitzt. Mittels des Zustroms (Pumpe I) und der „hot recycle“ Pumpe (II) kann die Verweilzeit des Stoffstroms im Reaktor reguliert werden. Das Recycle-Verhältnis kann durch den unterschiedlichen Betrieb der beiden Pumpen realistischer Weise im Bereich von 1 : 1 bis ca. 1 : 12 eingestellt werden. Phasengleichgewichte wurden mit Hilfe der Peng-Robinson-Gleichung (Quelle: DECHEMA) berechnet, unter Annahme verschiedener Szenarien für die Reaktionsführung in der Deoxygenierungsstufe.

Auf dieser Basis wurden Stoff- und Wärmebilanzen sowie Temperaturprofile unter Annahme verschiedener Reaktionsszenarien abgeschätzt (Recycle-Verhältnis, Eduktkonzentration, Umsatz, Deoxygenierungsgrad). Die Stoff- und Energiebilanzen wurden nach einer ersten groben Abschätzung weiter angepasst bzw. verfeinert. Besonders die Wärmeübertragungseigenschaften der vorgesehenen Wärmeaustauscher sowie die Qualität des erwünschten Produkts (Flüssigkeit vs. Gas) wurden bei den weiteren Berechnungen in den Mittelpunkt gestellt. In den folgenden Tabellen 1 und 2 ist dargestellt, wie sich im Rahmen der Simulationsrechnung die Produktzusammensetzung in Abhängigkeit vom Deoxygenierungs- bzw. Veredelungsgrad und der gewünschten Produktrichtung (Gas vs. Flüssigkeit) ändert.

Mass Frac	EDUKT	PRODUKT	
		Veredelungsgrad	
		20%	50%
ACETIC-ACID	0,0558	0,0206	0,0057
ACETALDEHYD	0,1117	0,0143	0,0000
ACETON	0,0782	0,0373	0,0244
FURAN	0,0503	0,0288	0,0123
METHOXY-PHENOL	0,0648	0,0411	0,0168
LGLUCOSID	0,1144	0,0267	0,0045
QUERCITIN	0,2234	0,1421	0,0579
WATER	0,3015	0,3853	0,4110
TOLUENE	0,0000	0,0755	0,1231
C6H14	0,0000	0,0028	0,0023
C8C18	0,0000	0,0670	0,0956
C7H16	0,0000	0,0656	0,1001
H2	0,0000	0,0000	0,0001
CO2	0,0000	0,0500	0,0741
XYLENE	0,0000	0,0430	0,0719
Total Flow kg/hr	50	41,51	42,20
Temperature C	20	20	20
Pressure bar	1	260	260

Mass Frac	EDUKT	PRODUKT	
		Veredelungsgrad	
		20%	50%
ACETIC-ACID	0,0558	0,0370	0,0156
ACETALDEHYD	0,1117	0,0333	0,0171
ACETON	0,0782	0,0401	0,0182
FURAN	0,0503	0,0314	0,0135
METHOXY-PHENOL	0,0648	0,0443	0,0185
LGLUCOSID	0,1144	0,0341	0,0040
QUERCITIN	0,2234	0,1530	0,0640
WATER	0,3015	0,3728	0,4073
C2H6	0,0000	0,0089	0,0153
C4H10	0,0000	0,0435	0,0864
C3H8	0,0000	0,0213	0,0400
TOLUENE	0,0000	0,0773	0,1360
C6H14	0,0000	0,0040	0,0020
CO2	0,0000	0,0508	0,0778
XYLENE	0,0000	0,0483	0,0841
Total Flow kg/hr	50	39,50	38,20
Temperature C	20	20	20
Pressure bar	1	260	260

Tabellen 1 und 2:

Abschätzung der Produktzusammensetzung mit zwei angenommenen Deoxygenierungsgraden (20 und 50 %) bei bevorzugter Bildung von Flüssigprodukt (oben) bzw. Gas (unten)

Ein entsprechendes Prozessschema mit allen wichtigen Anlagenteilen, zugehörigen Auslegungsdaten und Betriebsparametern und den daraus resultierenden Stoffströmen und Wärmebilanzen wurde erstellt (Abbildung 13). Dieses bildete dann auch die Basis für die Erstellung des MSR-Konzepts.

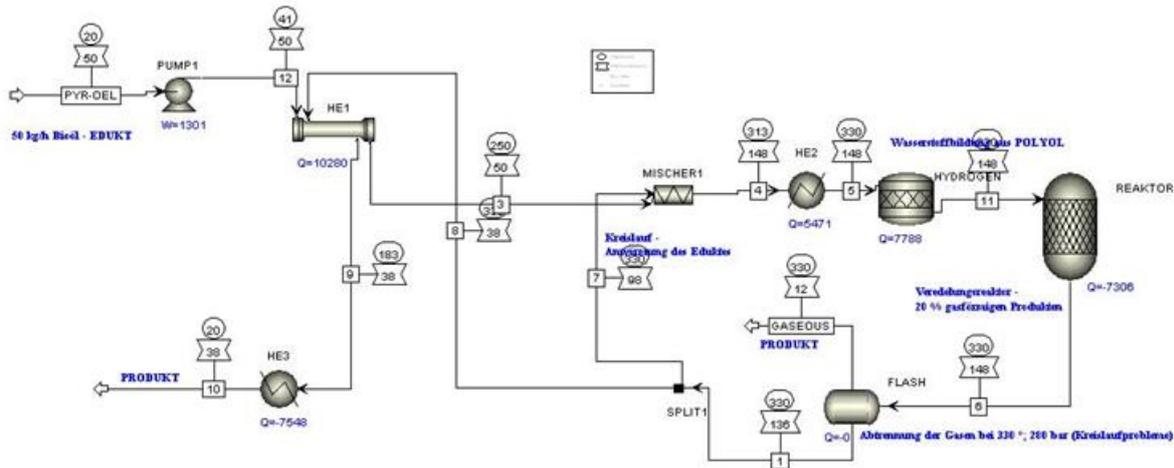


Abbildung 13:

Anlagen-und Prozessschema unter Annahme bestimmter Stoffströme, Drücke und Temperaturen

Die Wärmenutzung entspricht den bekannten Kenndaten des CLC-Prozesses; es gibt zwei Szenarien, entweder mit bevorzugter Bildung von flüssigen oder gasförmigen Produkten. Das nötige Bilanzierungswerkzeug (Software) wurde ebenfalls erarbeitet, für weitere Rechnungen und die exakte Bilanzierung sollten dann im weiteren Verlauf experimentelle Daten genutzt werden.

1.2.2 Aufbau der Versuchsanlage

Im Sommer 2012 konnte nach Klärung der Freigabe der Investitionsmittel zügig an der Bestellung/Beschaffung der Anlagenteile gearbeitet werden. Vor allem die Pumpen (Fa. LEWA) hatten sehr lange Lieferzeiten (bis zu 12 Wochen). Die Pumpen wurden als Kolbenpumpe (Pumpe I) bzw. Membranpumpe (Pumpe II) beschafft. Die „hot recycle“ Pumpe II verfügte über einen von der Pumpe getrennten zweiten Pumpenkopf, der der hohen Temperatur des „hot recycle“ ausgesetzt werden konnte. Probleme traten während

der gesamten Betriebszeit durch das gleichzeitige Fördern von Feststoffen und Ausgasen (Bildung von Gasblasen im Pumpenkopf führen zur Unterbrechung der Förderung) auf. Ein weiterer Schwachpunkt war die fehlende Kontrolle der tatsächlichen Leistung der Pumpe II; Hinweise auf unzureichende Umwälzraten ergaben sich aus den Temperaturen am Ein- und Austritt des Kreislaufs. Eine direkte Messung des tatsächlichen Massestroms im „hot recycle“ war mit laborüblichen Instrumenten nicht möglich. In späteren Umbauphasen wurden zusätzlich Entlüftungs- und Rückschlagventile eingebaut, was zu deutlichen Verbesserungen in der Anlagenleistung führte.

Der Reaktor und wichtige Anlagenteile wie Wärmetauscher und Vorheizter waren im Herbst 2012 verfügbar. Undichtigkeiten am Wärmetauscher und am Vorheizter verzögerten den Anlagenbau. Ferner waren Thermoelemente nur unzureichend vorhanden und schlecht platziert, so dass mehrfach nachgerüstet werden musste. Große Probleme bereitete die erste Version des Vorheizers mit außenliegender Heizmanschette (Abbildung 14), der mehrfach durch Kurzschluss ausfiel und ersetzt werden musste. Auch eine Konstruktion der Werkstatt des TI zeigte Unzulänglichkeiten und konnte nicht im Dauerbetrieb verwendet werden (Abbildung 15). Als verlässlich zeigte sich letztendlich eine Konstruktion, die sich schon im LIKAT bewährt hatte (Hersteller: Fa. HDT Sigmar Mothes GmbH, Berlin), mit welcher das Feed beim Durchgang durch ein in einen elektrisch beheizten Aluminiumblock eingegossenen ¼“ Rohr (6 m) aufgeheizt wird.

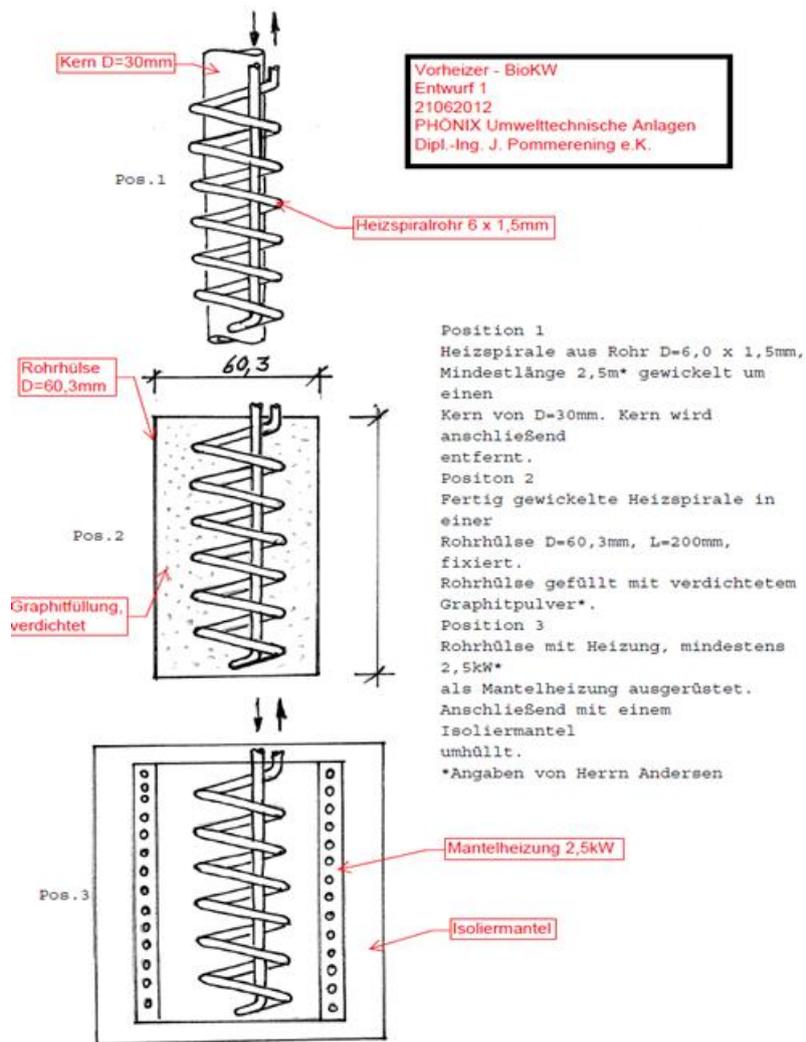


Abbildung 14:

Konstruktionszeichnungen zum ersten Vorheizer-Modell (Fa. Phönix)



Abbildung 15:

Zweiter Vorheizler mit innenliegender Heizung

Ein weiterer kritischer Punkt war die Anlagensteuerung (MSR-Konzept und Ausführung, Abbildung 16). Zum einen waren z.T. Thyristorschaltungen für die Heizungen zu schwach ausgelegt, andererseits war nicht klar, welche Thermoelemente welchen Messstellen zugeordnet waren. Anfangs waren auch die Drucksensoren falsch angeschlossen, so dass Überdruck nicht rechtzeitig signalisiert wurde und die Berstscheibe ansprach. Hier muss bei zukünftigen Projekten mehr Augenmerk auf das bedarfsgerechte Erstellen eines MSR-Konzepts, der MSR-Technik und das Zusammenwirken mit Anlagenteilen im Betrieb verwendet werden.

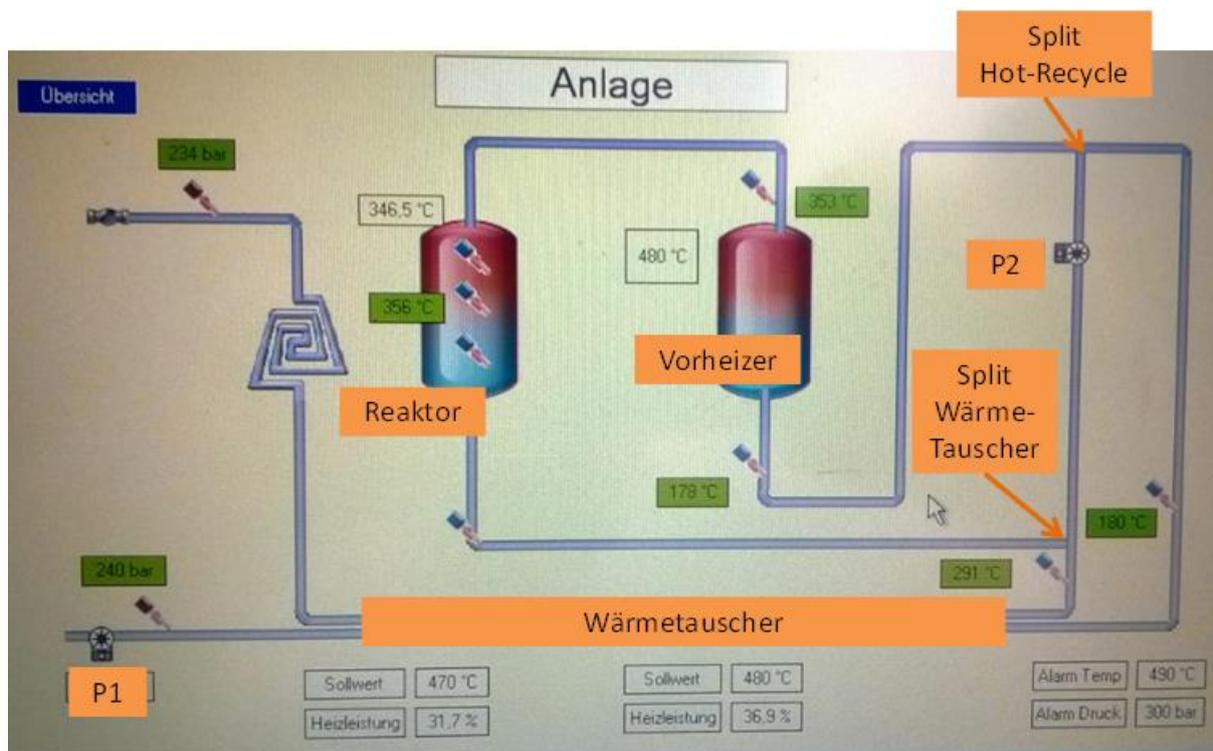
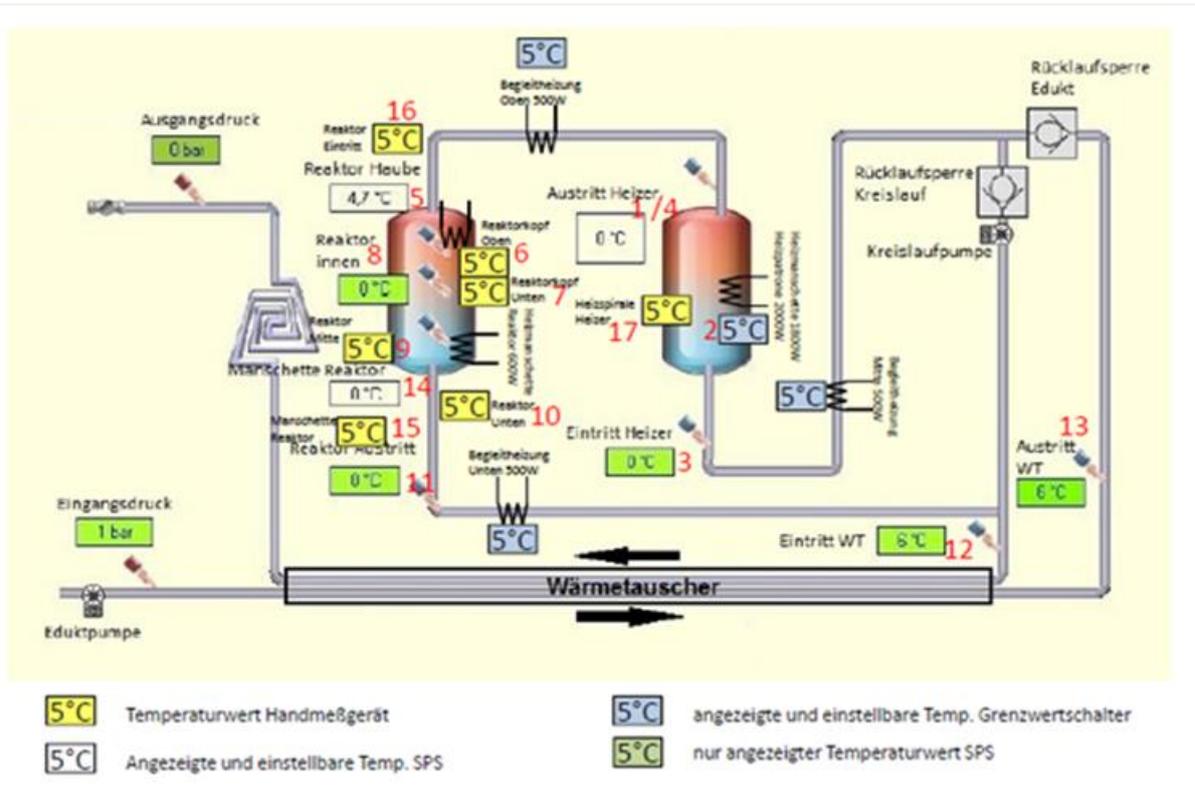


Abbildung 16:

Interaktiver Monitor mit Darstellung aller Anlagenteile zur Anlagensteuerung mit Anzeige wichtiger Temperaturen und Drücke

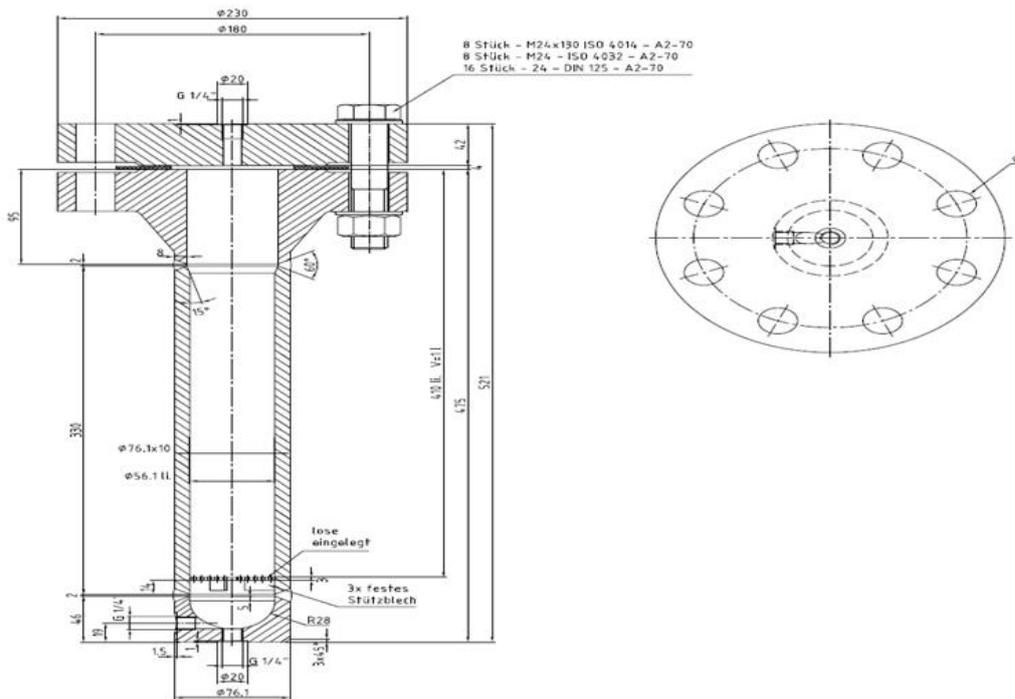


Abbildung 17:
Konstruktionszeichnung für den Reaktor (Fa. Phönix)

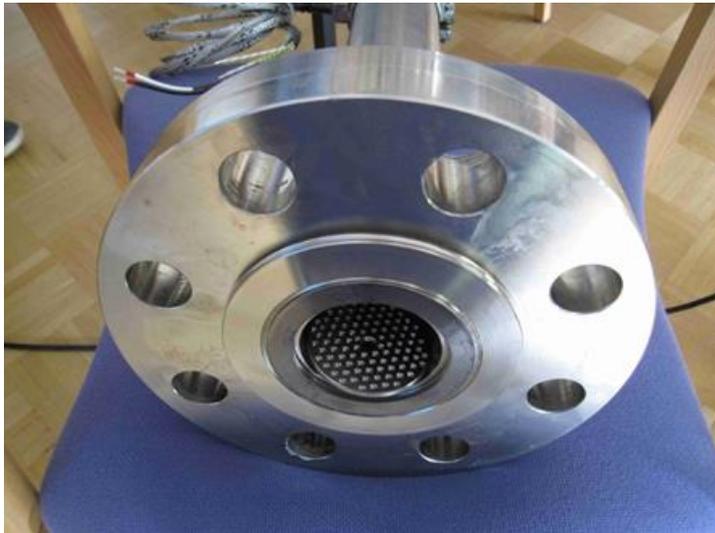


Abbildung 18:
Reaktor (liegend) inkl. perforierte Katalysatorauflage



Abbildung 19:

CLC-Reaktor nach Fertigstellung im September 2012

Der CLC-Reaktor (Volumen 1 l) zur Aufnahme des ZrO_2 -Katalysators war im Spätsommer 2012 fertig gestellt (Abbildungen 17-19). Er verfügte über ein Katalysatorsieb und einen Durchlass für eine Thermoelementenhülse. Am Reaktor war nur eine Ringheizung im unteren Drittel angebracht, die nur zum Ausgleich von Wärmeverlusten betrieben werden sollte.

Seitens TI wurde schon frühzeitig der Kontakt zur Hochschule für Angewandte Wissenschaften HH-Bergedorf (HAW) hergestellt, da das dort verfügbare großzügig gestaltete Technikum zur Aufstellung der Anlage genutzt werden sollte. Während des Baus der Anlage und der Inbetriebnahme gab es einen intensiven Austausch mit der HAW, um die näheren technischen und administrativen Details bezüglich Betrieb der Anlage und der entsprechenden Sicherheitsfragen zu klären. Federführend war seitens der HAW Herr Prof. Dr. Willner. Ferner wurden Absprachen zur Fixierung von Reaktorvolumina, Rohrdurchmessern und verfahrenstechnischen Komponenten getroffen. Diese gingen einher mit einer zunächst teilweisen Fixierung des Anlagenaufbaus.

Ein erheblicher Teil der verfügbaren Projektzeit in 2012 musste auf die Koordination der Anlagenaufstellung für den Standort HAW aufgebracht werden; denn von dieser Seite waren unerwartet umfangreiche administrative Aufgaben hinzugekommen (Sicherheitsaspekte, Kooperationsvertrag etc., s. Abbildung 20). Vor dem Hintergrund der geltenden Sicherheitsrichtlinien war zusätzlich die Erstellung von Gefährdungsbeurteilungen und Arbeitsanweisungen für den Anlagenbetrieb erforderlich. Eine Kooperationsvereinbarung zwischen den Partnern des BioKW-Projekts und der HAW wurde durch die Rechtsabteilungen von TI und LIKAT geprüft und ergänzt und von den Partnern unterzeichnet.

Anlagenaufbau: Planung/Realisierung

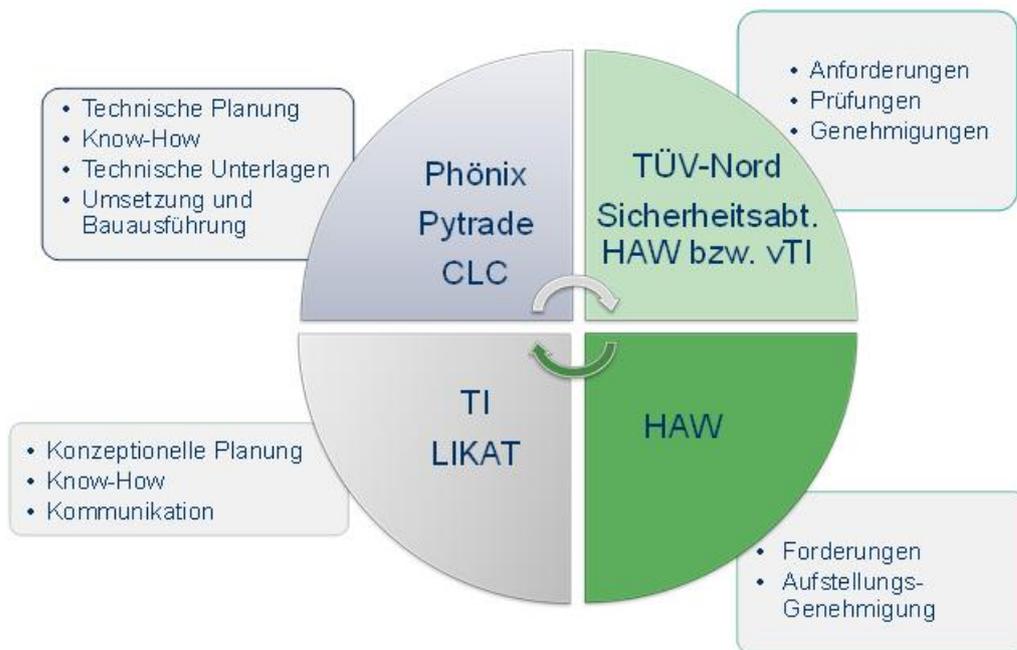


Abbildung 20:

Planung und Realisierung der CLC Anlage sowie involvierte Partner

Die Anlage wurde dann im 1. Quartal 2013 an der HAW aufgebaut (Abbildungen 21 und 22) und mit der beschriebenen MSR-Einheit versehen, die zum Betrieb der Vorlagenbehälter, der Pumpen und aller Heizungen und damit zur Steuerung von Reaktionstemperatur und -druck vorgesehen war. Die Anlage wurde nach weiteren Umrüstungen (weiteren Ventilen, Thermoelementen u.a.) komplettiert und stand seitdem für die Tests zur Verfügung.



Abbildung 21:

CLC-Anlage am Aufstellungsort HAW im Aufbaustadium

Beim Betrieb der Anlage waren verschiedene technische Probleme zu lösen (z. B. Ansprechen der Berstscheibe durch Überdruck, Kurzschlüsse in der Elektrik, Fehler in der programmierbaren Steuerung, defekte Sensoren, überlastete Heizungen, Funktionsbeeinträchtigungen des ursprünglichen Druckregelventils durch Kavitation etc.). TI als Projektpartner vor Ort war vielfach nur damit beschäftigt, Reparaturen durchzuführen oder zu beaufsichtigen, Hersteller zu kontaktieren, Ersatzteile zu beschaffen oder neue Bauteile zu entwickeln und herzustellen, was zu weiterem Zeitverlust führte. Die anfallenden Mehrkosten in der Größenordnung von ca. 10000 € wurden von TI und LIKAT aus Drittmitteln getragen. Drei Beispiele sollen den zusätzlichen Aufwand illustrieren:



Abbildung 22:

Dosiereinheit mit Waage und Rührer

i) Vorheizer: Wie oben schon erwähnt erreichte der original eingebaute Vorheizer von Anfang an nicht die erwarteten Wärmeübertragungen. Er bestand aus einer Edelstahlrohrspirale in einem mit Graphit befüllten Behälter ebenfalls aus Edelstahl (s.o.). Um Staubbildung zu vermeiden, wurde das Graphit bei der Befüllung mit Wasser benetzt und lag bei Auslieferung immer noch im feuchten Zustand vor. Beim Hochfahren der Heizung kam es daher zu Dampfentwicklung, die dann letztlich einen Kurzschluss an der Heizung herbeiführte. Nach Austausch der Heizung zeigte sich, dass der Vorheizer nicht die erhoffte Heizleistung erbringen konnte und Reaktortemperaturen nur bis 300 °C erlaubte.

Daraufhin wurde bei TI ein neuer Vorheizer hergestellt (s.o.). Auf Graphit als Wärmeträger wurde vollständig verzichtet und stattdessen einfacher handhabbares Siliziumcarbid eingesetzt. Soweit wie möglich wurde Edelstahl durch das wesentlich besser Wärme leitende Aluminium ersetzt, und der Wärmeeintrag in nicht erforderliche Hohlräume wurde durch zusätzliche Isolierung mit Mineralwolle behindert. Aber auch dieser Vorheizer konnte im Dauerbetrieb aufgrund zu geringer Leistung nicht genutzt werden.

Schlussendlich wurde, wie schon oben erwähnt, ein erwiesenermaßen robuster Vorheizer aus dem LIKAT als Behelfslösung eingesetzt, der stabil betrieben werden konnte. Allerdings wurde aufgrund des etwas geringeren Rohrquerschnitts von ¼" nicht ganz die vorgesehene

Flussrate erreicht. Der Vorheizer sollte mittelfristig durch ein analog gefertigtes Bauteil mit größerem Rohrquerschnitt ersetzt werden.

ii) Rohrbegleitheizungen: Im Betrieb zeigte sich unter anderem auch, dass immense Wärmeverluste außerhalb der beheizten Zonen auftraten. Zunächst wurden daher alle unbeheizten Bauteile mit Mineralwolle isoliert. Trotzdem konnten die Wärmeverluste nicht soweit ausgeglichen werden, dass die gewünschten Prozessbedingungen (ca. 360°C, 220 bar) stabil aufrechtzuerhalten waren. Daher wurden zusätzlich alle Rohrleitungen mit Heizschnüren umwickelt und zusätzlich noch entsprechende Regelstrecken im System integriert.

iii) Kreislaufregelung („hot recycle“): Der sogenannte „hot recycle“ ist ein wesentliches und patentiertes Prinzip im CLC-Prozess. Die Anlage verfügt über zwei Pumpen, am Eingang befindet sich Pumpe I, die den Zulauf im Prozess gewährleistet, während die Pumpe II intern die Aufgabe hat, einen Teil des Produktstromes am Splitpunkt „Wärmetauscher“ abzuziehen, um ihn am Splitpunkt „Hot-Recycle“ dem frischen Eduktstrom beizumischen. Damit wird zum Einen bezweckt, dass unvollständig umgesetzte Edukte mehrfach rezykliert werden, gleichzeitig soll der durch den Wärmetauscher nur mäßig erwärmte Eduktstrom durch das Beimischen des heißen Produktstroms quasi schlagartig erwärmt werden. Dieser Vorgang soll sehr effizient die Bildung von Koks verhindern. Zunächst zeigte die Pumpe II jedoch nicht die in sie gesetzten Erwartungen hinsichtlich der Effizienz bei der Einspeisung des eher „kalten“, aus dem Wärmetauscher kommenden „frischen“ Reaktandenzustroms zum „heißen“ Stoffstroms. Dies war an den zu niedrigen Temperaturen am Reaktoreingang ablesbar. Erst durch den Einbau von Rückschlagventilen wurde diese Situation bereinigt und es konnte eine effiziente Aufheizung festgestellt werden. Trotzdem blieb unklar, ob Pumpe II verlässlich arbeitete, hier muss eine Flussüberwachung zur Kontrolle des Stoffstroms eingebaut werden.

Ferner wurde sehr viel Zeit darauf verwendet, mit dem Lieferanten der Steuerelektronik, immer wieder bestimmte Programmroutinen der Steuersoftware zu überarbeiten (Alarmgrenzen, Anzeigemodus) sowie zahlreiche andere elektrische Probleme zu lösen.

1.2.3 ZrO₂-Katalysatormaterialien und deren Charakterisierung

Für die Auswahl geeigneter und vorzugsweise verformter ZrO₂-Materialien (Pellets, Tabletten) wurden bekannte Hersteller kontaktiert und entsprechende Musterproben im kg-Maßstab beschafft. Parallel wurde eine erprobte – aber von kommerziellen Anbietern so nicht verwendete – Synthesevorschrift des Unterauftragnehmers K. Andersen für ein dicht

gepresstes ZrO_2 am LIKAT verwendet, um im weiteren Projektverlauf Vergleichswerte für die Bewertung der kommerziellen Materialien zu gewinnen. Dicht gepresstes ZrO_2 mit einer vergleichsweise niedrigen Porosität ist notwendig, um mechanischen Stress bis zu einem gewissen Grade abzuwenden, der z.B. durch die Bildung von Gasblasen im Korninneren entsteht. Zu starke Gasentwicklung, z.B. beim schlagartigen Entspannen, kann so zu einer Zerstörung des Katalysatorpellets führen; kleine Katalysatorpartikel würden so mit dem Fluid ausgetragen. Untenstehendes Schema (Abbildung 23) zeigt das Herstellungsverfahren für aktives ZrO_2 aus einem speziellen Zr-Precursor nach der Vorschrift von K. Andersen. Diese Zr-Precursor-Verbindung wurde in zwei Kalzinierungsschritten in ein monoklines ZrO_2 überführt, welches anschließend noch verformt werden musste. Als Bindemittel für die Kompaktierung diente Mg-Stearat.

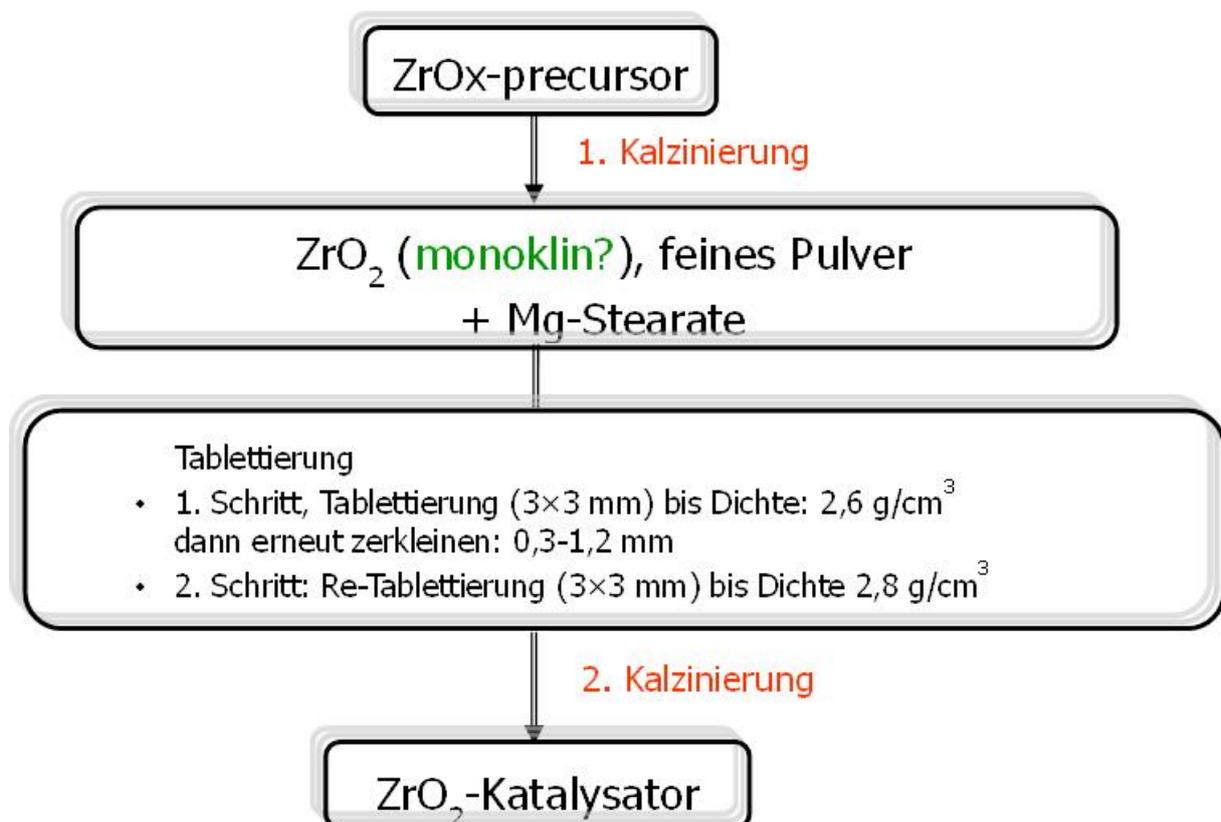


Abbildung 23:

Schematische Darstellung der ZrO_2 -Präparation nach K. Andersen

Die 1. Kalzinierung wurde im Luftstrom (CLC1) bzw. ohne Anwesenheit von Luft (CLC2) in zwei Ansätzen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass das Produkt ohne Kontakt zu Sauerstoff

gelb gefärbt war. Die anschließende 2. Kalzinierung bei höherer Temperatur ergab in beiden Fällen (in Abwesenheit von Sauerstoff) weiße Produkte (CLC1B und 2B, Abbildung 24). Das Ziel der Kalzinierungen war, eine monokline ZrO_2 -Phase herzustellen, die in den späteren Biomasseumsetzungen im heißem Hochdruckwasser stabil sein sollte.

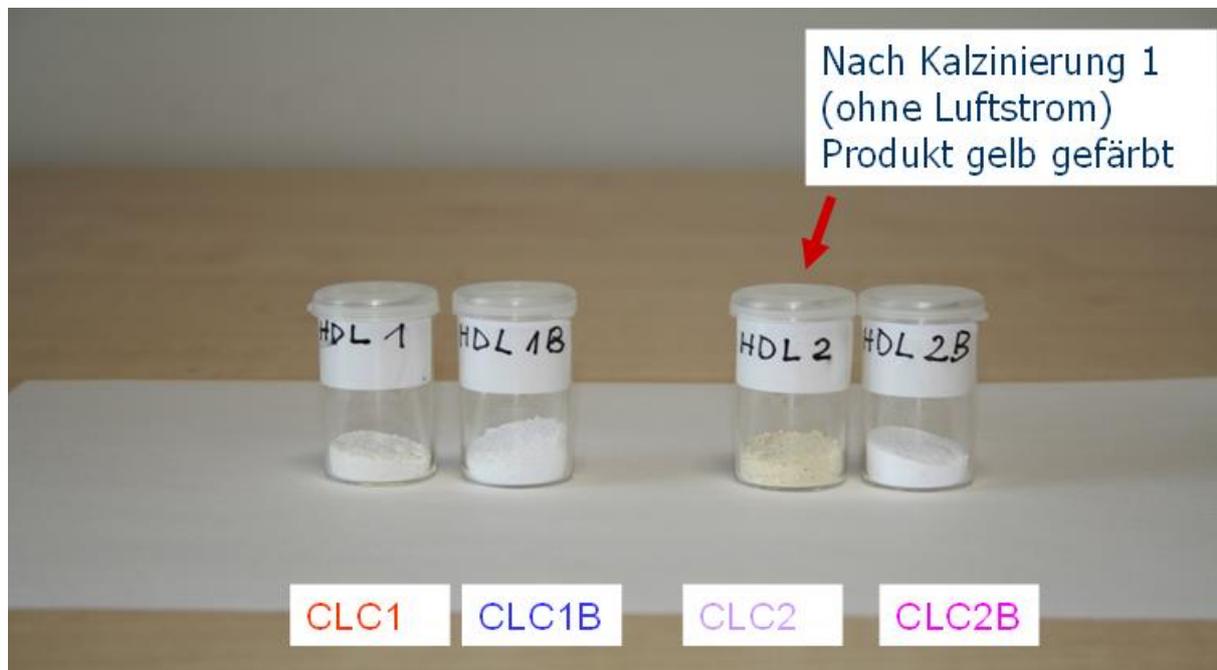


Abbildung 24:

ZrO₂-Reaktionsprodukte nach 1. und 2. Kalzinierung

Im Gegensatz zur Angabe in der ursprünglichen Vorschrift wurden unabhängig von der Kalzinieratmosphäre bei der 1. Kalzinierung, d.h. ohne oder mit Luftstrom, überwiegend ZrO_2 in tetragonale Phase erhalten. Nur bei der Probe, die in Gegenwart von Sauerstoff kalziniert wurde, waren auch schon Anteile des monoklinen ZrO_2 in den Röntgendiffraktogrammen (XRD patterns) sichtbar (Abbildung 25). Diese Phasenzusammensetzung änderte sich auch nicht in der 2. Kalzinierung, hier war nach wie vor überwiegend tetragonale Phase neben wenig monokliner Phase nachweisbar (Abbildung 26). Erst nach Abkühlung der Proben nach der 2. Kalzinierung auf Raumtemperatur fand jedoch die gewünschte Phasentransformation (tetragonal zu monoklin) statt (Abbildung 27).

Im LIKAT wurde in mehreren kleineren Ansätzen ausreichend Material (mindestens 1,5 Liter für den CLC Reaktor, aufgrund der hohen Dichte von ZrO_2 mussten ca. 10 kg Material hergestellt werden) für die spätere Verformung hergestellt. Zukünftige größere Chargen

müssen (industriell) in geeigneten Kalzinieröfen hergestellt werden, das Kalzinieren in einem Muffelofen führt bei zu großen Mengen (Dickbett) zu inhomogenen Produkten.

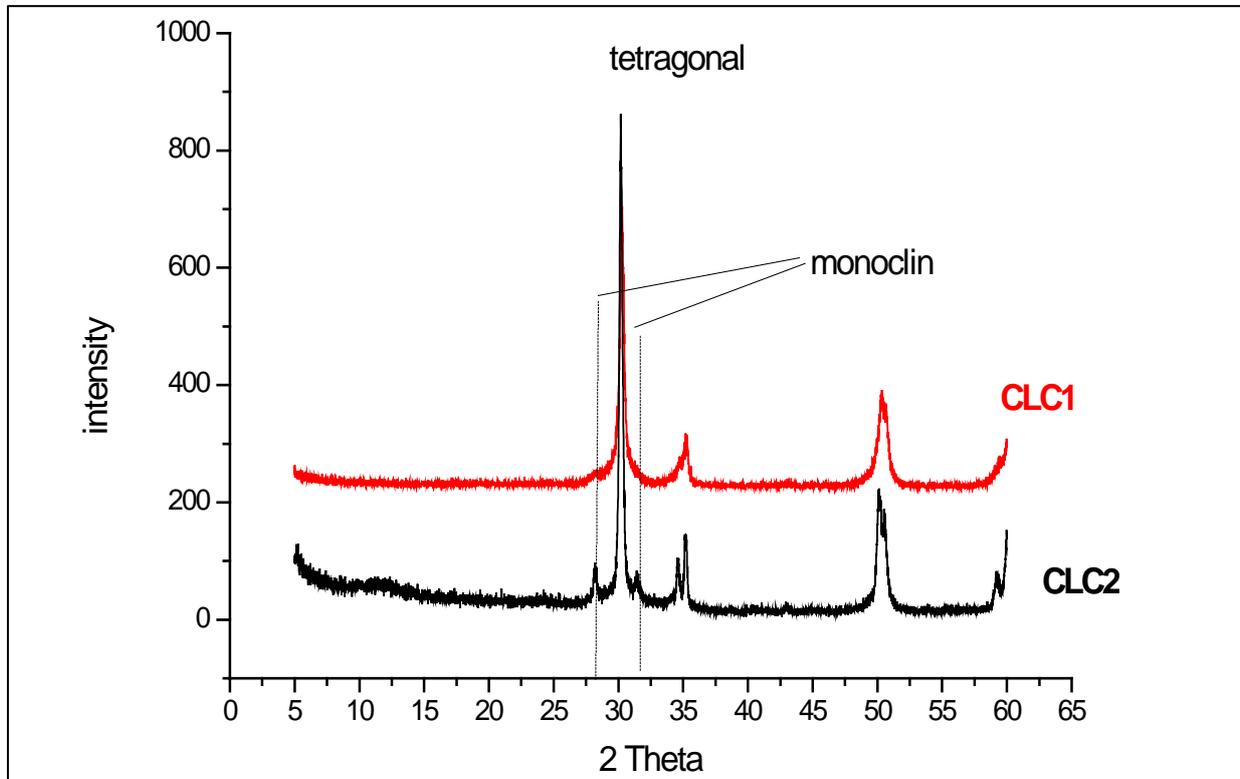


Abbildung 25:

Röntgendiffraktogramme der CLC1 und CLC2 Proben nach der ersten Kalzinierung

Wie oben schon angedeutet wurde die hydrothermale Stabilität dieser Materialien (jeweils 1 g) in einem 25 ml-Rührautoklaven (jeweils 10 ml Füllung, Rührer 700 U/min) bei 300 °C und etwa 80-85 bar über 120 Stunden getestet. Dabei wurden zwei Testprozeduren verwendet: a) mit Wasser, 0,5 Gew.-% Kaliumcarbonat und Stickstoff als Inertgas und b) zusätzlich mit Pyrolyseöl. Insgesamt wurden 8 solcher Tests durchgeführt. Vor und nach dem Einsatz wurden die Proben mit Standardmethoden (BET, XRD) physikalisch-chemisch charakterisiert. Das CLC1B-Material zeigte eine BET-Oberfläche von ca. 12 m²/g.

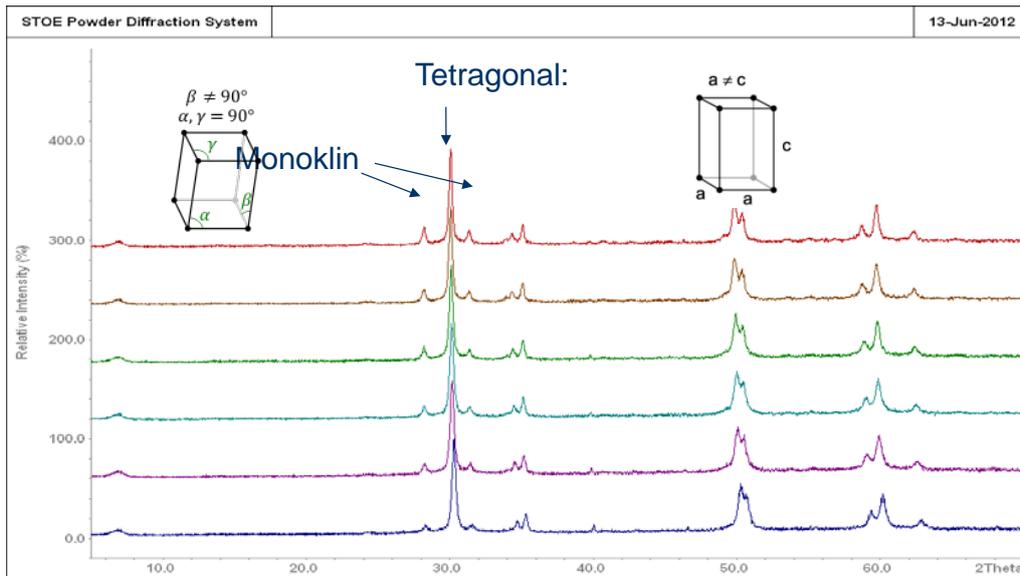


Abbildung 26:

Röntgendiffraktogramme der CLC1 Probe mit steigender Temperatur (von unten nach oben) bis zum Endstadium (CLC1B)

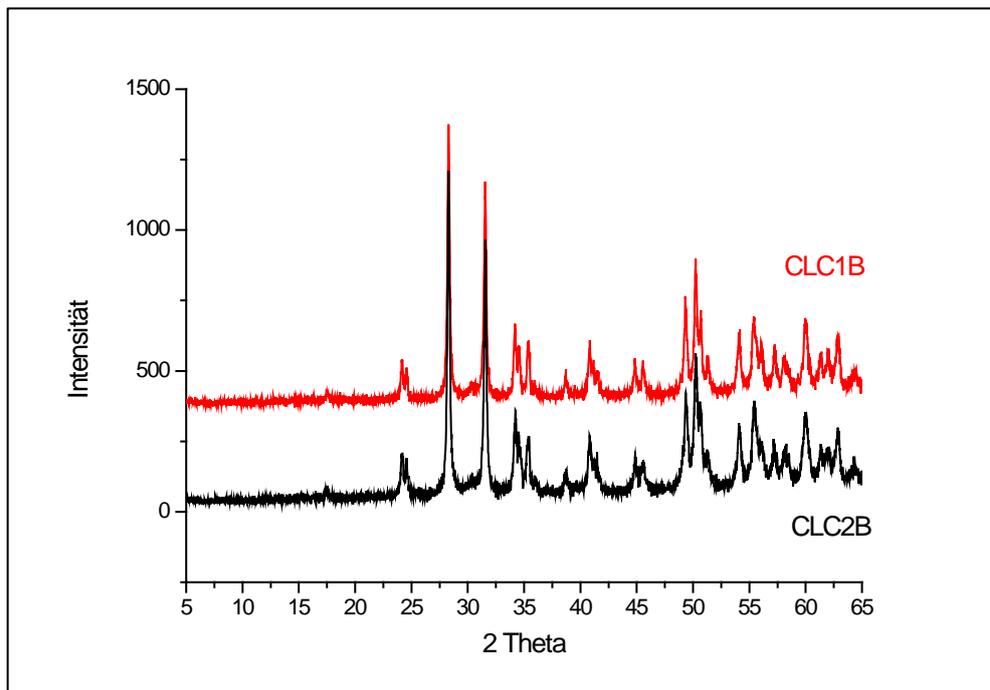


Abbildung 27:

Röntgendiffraktogramme der CLC1B- und CLC2B-Proben nach der zweiten Kalzinierung und Abkühlung (Nachweis der Ausbildung der monoklinen Phase)

Wie aus den Röntgendiffraktogrammen der ZrO_2 -Proben hervorgeht, zeigten die Proben nach Versuchsende keine Phasenumwandlungen, die monokline Phase war stabil (Abbildung 28). Ferner zeigten die Materialien keinen messbaren Verlust an Zr (ICP-Analyse). Andererseits weisen die mit Pyrolyseöl getesteten Proben hohe Kohlenstoffgehalte bis 35 Ma.-% (CHN-Elementaranalyse) auf, die auf die Adsorption von Edukt bzw. Intermediaten zurückgeführt werden konnten. Die spezifischen BET-Oberflächen nahmen besonders bei den kommerziellen Materialien (ursprünglich bis zu $100 \text{ m}^2/\text{g}$) deutlich ab (in Gegenwart von Pyrolyseöl bis zu 95 %), während die LIKAT-Probe deutlich stabiler war (Oberflächenverluste nur um ca. 10 %).

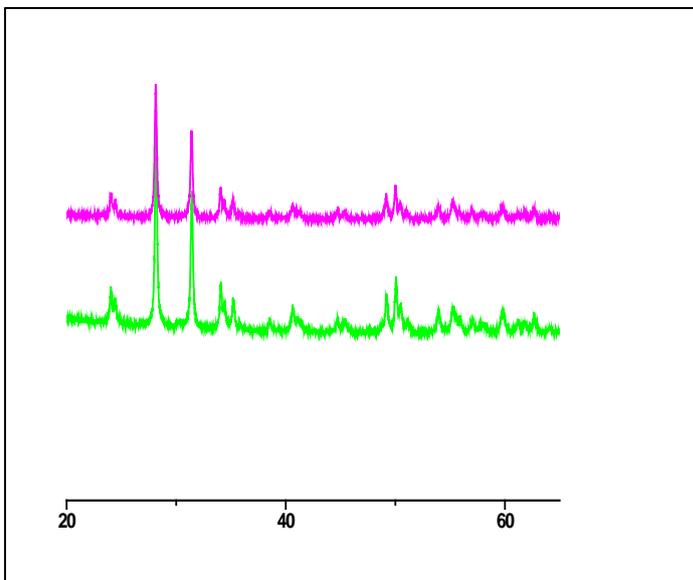


Abbildung 28:

Röntgendiffraktogramme der CLC1B-Probe vor (oben) und nach einem 120 h-Versuch (unten) in heißem Hochdruckwasser (keine Phasenveränderung nachweisbar)

Zirkonoxide sind schwach azide Materialien, ihre aziden Eigenschaften können z.B. mit Adsorptions-/Desorptionsuntersuchungen unter Zuhilfenahme von CO_2 als Probenmolekül bestimmt werden. Auch dazu wurden am LIKAT Untersuchungen durchgeführt. Die Proben wurden nach CO_2 -Adsorption von 50 auf 700 °C aufgeheizt (10 K/min) und entsprechende Desorptionsprofile aufgenommen. Die Profile der Materialien, die nach der 1. Kalzinierung erhalten wurden, unterscheiden sich deutlich, diejenigen nach der 2. Kalzinierung zeigen für die ohne Sauerstoffzugang kalzinierte Probe einen zusätzlichen Desorptionspeak. Die beiden Profile der Probe CLC1 nach 1. und 2. Kalzinierung unterscheiden sich degegen nicht

wesentlich (Abbildung 29). Nähere Untersuchungen zu den Unterschieden wurden aber nicht durchgeführt. Die desorbierte, spezifische CO_2 -Menge von CLC1B lag bei $0,019 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$.

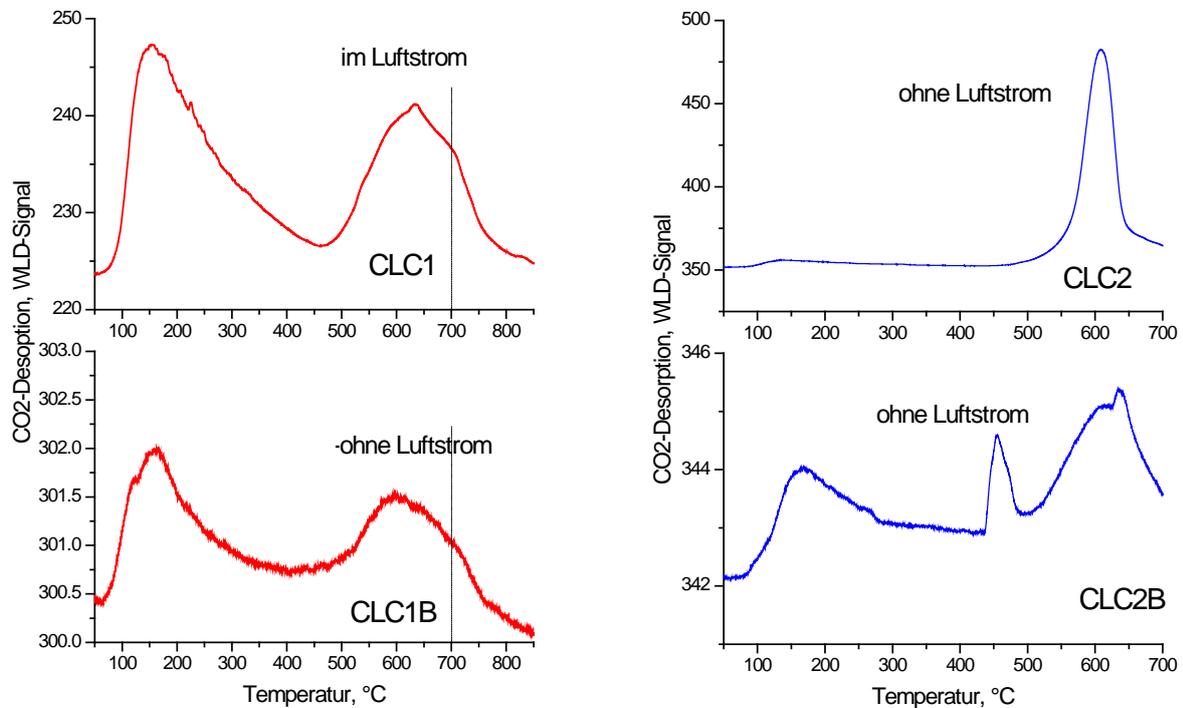


Abbildung 29:

Profile temperatur-programmierter Desorptionsuntersuchungen von adsorbiertem CO_2 unter Nutzung von ZrO_2 -Proben nach der 1. und 2. Kalzinierung

Das nach der 2. Kalzinierung vorliegende Katalysatorpulver wurde nach Kontaktierung mehrerer Firmen (Fette Compacting GmbH, Paul-Otto Weber GmbH) mit Unterstützung der Firma CRI Catalyst Leuna GmbH zu Tabletten ($3 \times 3 \text{ mm}$) verformt (Dichte des Endprodukts bei $2,1 \text{ g/cm}^3$, Bruchfestigkeit bei 50 N/mm^2 , Abbildung 30). Einige Festkörpercharakterisierungen, die mit dem kompaktierten Material durchgeführt wurden, zeigten gleiche Ergebnisse wie mit dem Katalysatorpulver nach der 2. Kalzinierung.



Abbildung 30:

Bei CRI Catalyst Leuna GmbH kompaktierter Katalysator

Als Alternative wurde kommerzielles ZrO_2 (Lieferant Alfa Aesar (#43815), 1/8" Pellets, Durchmesser ca. 3,2 mm) verwendet, um nicht in den ersten Tests die im LIKAT aufwändig hergestellte Charge benutzen zu müssen. Die spezifische BET-Oberfläche betrug laut Hersteller $90 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem mittleren Porendurchmesser von 8-40 nm (bimodale Porenradienverteilung, mittleres Porenvolumen $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$).

1.2.4 Versuchsdurchführung

Auf Grund des bei der Fertigstellung der CLC-Anlage aufgetretenen Zeitverzugs konnte erst in der zweiten Jahreshälfte 2013 mit ersten Testläufen begonnen werden. Das erste Halbjahr 2013 wurde von allen Partnern im Wesentlichen darauf verwendet, technische Probleme zu lösen.

Auf Grundlage erster erfolgreicher Testläufe im Sommer 2013 konnte dann im Spätsommer 2013 der Versuchsplan - zunächst noch mit wässrigen Modellmischungen (z.B. Ethanol, Essigsäure, Guajacol und Furan jeweils in Wasser mit Zumischung von 2 Gew.-% K_2CO_3) - festgelegt werden. Ansätze von jeweils ca. 50 l wurden hergestellt. Anschließend sollte dann

der Einsatz von alkalisiertem, wässrigem Pyrolyseöl (3-10 Gew.-%), auch in Gegenwart fester Biomasse wie z.B. Lignin oder feinteiliger Pappel- bzw. Birkenrinde erfolgen.

Der erste Versuch mit Guaiacol (o-Methoxyphenol) als Modellverbindung (Versuchsbezeichnung: biokw1401) lief über ca. 1,5 Stunden, und es wurden regelmäßig Flüssigproben vom Produktstrom entnommen. In unten stehender Abbildung 31 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen (GC-MS/FID) dieser Proben dargestellt. Eine Gasanalytik war zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich.

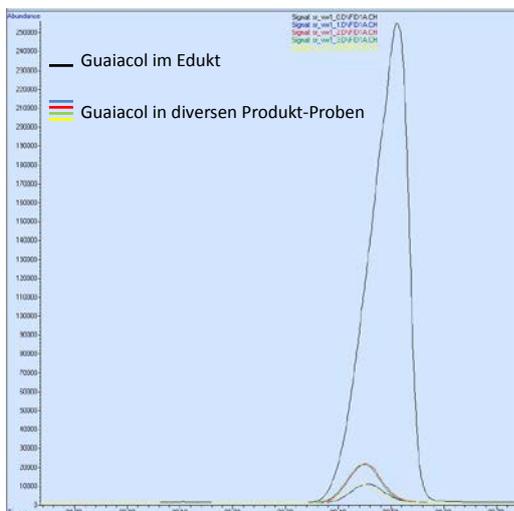


Abbildung 31:

Guaiacol-Peakflächen im Edukt bzw. in diversen Produkt-Proben, die mittels gaschromatographischer Messungen (GC-MS/FID) erhalten wurden.

Daraus ist erkennbar, dass der Guaiacol-Gehalt im Produkt stark zurückgeht, es also im Versuch fast vollständig umgesetzt wurde. Bis auf eine geringe Menge an Dihydroxybenzol, das aber auch schon im Edukt als Verunreinigung auftrat, konnten keine weiteren Produkte detektiert werden. Entweder war die zudosierte Menge Guaiacol zu gering und es erfolgte vollständige Vergasung oder Guaiacol und/oder Reaktionsprodukte hafteten sehr stark am Katalysatormaterial.

Aufgrund weiterer technischer Schwierigkeiten blieb es zunächst bei diesem einen Versuch mit Guaiacol. Es wurden wiederum diverse Test mit einzelnen Anlagenkomponenten durchgeführt, Apparateile ausgetauscht, nachgebessert sowie umgebaut. Deshalb wurde erst im Januar 2014 erneut ein Versuch - diesmal mit Lignin (Organosolv) als

Modellsubstanz - durchgeführt. Lignin wurde gewählt, da es eine hochmolekulare aromatische Struktur besitzt und eine vollständige Vergasung erst einmal nicht zu erwarten ist.

Der Versuch verlief insgesamt störungsfrei, Abbildung 32 zeigt alle Proben, die im Versuch „biokw1401“ generiert wurden:

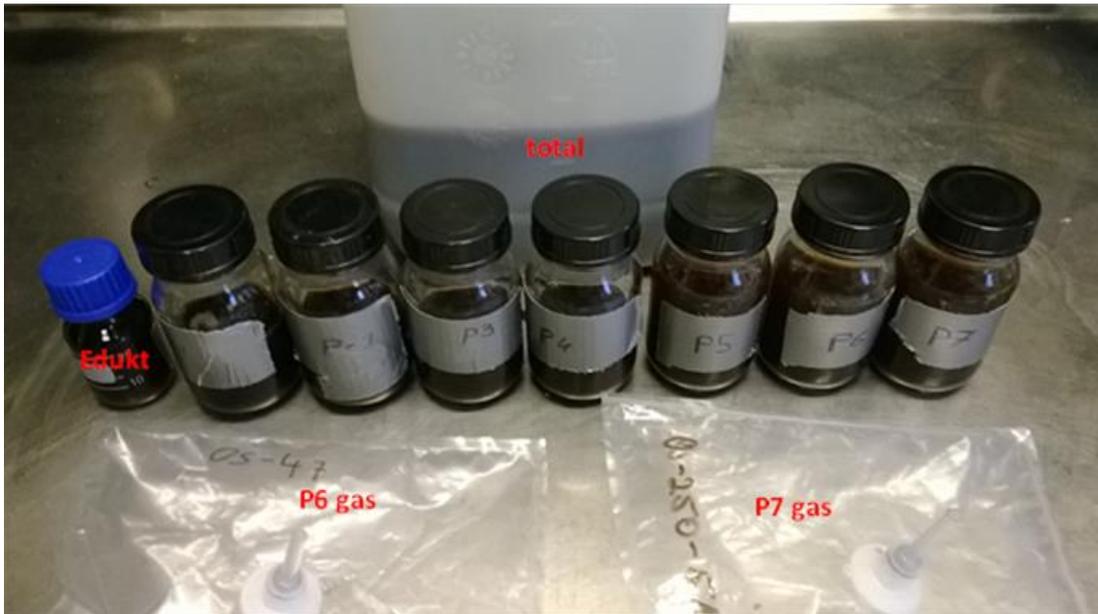


Abbildung 32:

Edukt- und Produktproben des Lignin-Versuchs „biokw1401“

i) Als Edukt wurde eine wässrige Lösung mit einem Gehalt von 2 Gew.-% K_2CO_3 und 3 Gew.-% Organosolv-Lignin (Alcell Prozess) gewählt.

ii) Im Verlaufe des Tests wurden insgesamt 7 Einzel-Proben genommen. Der Rest des Produkts wurde in einem Kanister gesammelt und wird als Probe „total“ im Analysenprogramm geführt.

iii) Zusätzlich wurde parallel zu jeder flüssigen Probe auch die Gasphase am Ausgang des Abscheiders entnommen und in je einem Gasbeutel gesammelt.

Alle Analytikmethoden, die zur Analyse der Produkte aus Versuch biokw1401 angewendet wurden sowie entsprechende Ergebnisse dazu sind im nachfolgenden Abschnitt zusammengefasst.

Im weiteren Projektverlauf wurden dann an der HAW insbesondere mit engagierter personeller Beteiligung der Fa. Pytec im März und April 2014 weitere Versuchsreihen gefahren. Für diese Tests wurde das von der Fa Pytec in 2011 am Standort Bülkau hergestellte Pyrolyseöl genutzt. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser Charge wurden oben schon zusammenfassend dargestellt. Das C : H : O Masseverhältnis lag bei ca. 56 : 7 : 37 (bezogen auf Trockenmasse), der Wasseranteil bei ca. 25-30 Gew.-%. Ferner wurde noch mittels Verbrennungsanalyse der TOC Wert (total organic carbon), der IC Wert (inorganic carbon) und damit der TC Wert (total carbon) des Edukts bestimmt sowie mit NMR-Spektroskopie eine Gruppenanalyse durchgeführt.

Angestrebt waren Reaktionstemperaturen von 340-360 °C bei Reaktionsdrücken um 220 bar. Als weiterer Einflußparameter war in gewissen Grenzen eine Variation der Verweilzeit im Reaktor möglich. Diese konnte einerseits durch den Volumenstrom des Zulaufs eingestellt werden, andererseits war die Möglichkeit der Einflußnahme durch einen Variation der Leistung der „hot recycle“ Pumpe II gegeben. Weiterhin wurde der Anteil des Pyrolyseöls in der Vorlage variiert (3 bzw. 10 Gew.-%).

Die Versuche wurden mit einigen weiteren Testreihen im August 2014 fortgesetzt. Von den Versuchsreihen wurden kontinuierlich Flüssigproben (30 min-Intervalle) sowie Gasanalysen (noch über Gasbeutel; da diese aber nicht immer dicht waren bzw. mehrfach verwendet wurden, sind die Ergebnisse teilweise fehlerbehaftet. Eine GC für die Gasphasenanalyse wäre hier zweckmäßig). Die Anlage konnte mit dem aktualisierten Stand der diskutierten Komponenten und der MSR-Technik über mehrere Stunden ohne Ausfälle betrieben werden. Allerdings kam es bei der höchsten Pyrolyseöl-Konzentration zum plötzlichen Druckanstieg (offenbar massive Ablagerung durch coke-Abscheidung o.ä.) mit Ansprechen der Berstscheibe. Dies war eher auf die ungünstigen Reaktionsbedingungen und nicht auf Defekte zurückzuführen.

1.2.5 Edukt- und Produktanalytik

1.2.5.1 Genutzte Methoden

Im TI verwendete GC-Methode zur Gasanalytik

Für die Erfassung des gesamten Volumenstroms wurde eine Ritter-Laborgasuhr verwendet, die direkt an die Abgasleitung der CLC Anlage hinter dem Flüssigabscheier angebracht wurde. In regelmäßigen Abständen von ca. 15 min wurden Proben mit Hilfe von 1-Liter Gasbeuteln genommen, die teilweise parallel am TI und LIKAT analysiert wurden. Am TI kam ein speziell ausgerüsteter Gaschromatograph (Agilent 6890) zum Einsatz, der mit zwei

100 µl Probenschleifen sowie einem 8-Port Einlassventil für die Probenaufnahme aus einem Gasbeutel ausgerüstet ist. Die Trennung der Gasbestandteile erfolgte an einer CP PoraPlotQ-Säule (30mx0.53mm, Filmdicke 20 µm). Folgende Temperaturen wurden eingehalten: Injektor:60 °C, Detektor (FID) 300 °C, Ofen: 30 °C, 7,5 Minuten isotherm, 20 °C/Minute bis 175 °C, 14 min. isotherm, 25 °C/min, 6 min. isotherm. Mithilfe eines Methanizers konnten die sauerstoffhaltigen Gase CO und CO₂ an einem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff direkt methanisiert werden und als Methan im FID nachgewiesen werden.

Im LIKAT verwendete GC-Methode (Gasanalytik)

Im LIKAT wurde ein GC HP7890 mit einem automatischen Probenahmesystem und drei parallelen Analysenlinien für die Gasanalyse verwendet. Die Gasbeutel wurden direkt mit dem Einlass des GC verbunden; die automatische Befüllung der Probenschleifen erfolgte mit einem Unterdruck-Controller und die nachfolgende Injektion direkt auf die GC-Trennsäulen. Die Analyse erfolgt deshalb praktisch kontaminationsfrei.

[Linie 1: FID, Poraplot Q-HT, 25 m × 0,53 mm × 20 µm, 20 ml/min He; Analyse von Kohlenwasserstoffen]

[Linie 2: WLD, Poraplot Q-HT, 25 m × 0,53 mm × 20 µm, 25 ml/min He; Analyse von CO₂ und Wasser]

[Linie 3: WLD, CP-Molesieve 5A, 25 m × 0,53 mm × 50 µm, 25 ml/min He; Analyse von Permanentgasen (H₂, He, Ar, O₂, N₂, CO, CO₂ etc.)]

T-Programm: 40 °C - 10 K/min - 70 °C - 25 K/min - 230 °C (50,6 min) = 63 min

Alle genannten Stoffe wurden mit Hilfe von Prüfgasen kalibriert und die nachfolgend dargestellten Analysenergebnisse geben die tatsächlichen Konzentrationen in Vol.-% wieder.

TOC

Mit dem im LIKAT verwendeten >>Total organic Carbon Analysator<< der TOC-V Serie von SHIMADZU ist die Bestimmung von TC (total carbon), IC (inorganic carbon), TOC (total organic carbon), NPOC (non-purgeable organic carbon) möglich. Dieses Gerät bietet somit die Möglichkeit, den gesamt Kohlenstoffgehalt einer flüssigen Probe mit einer guten Reproduzierbarkeit (Variationskoeffizient von 1,5 %) zu bestimmen.

Die Ermittlung der organischen Kohlenstoffgehalte (TOC) der in der CLC-Anlage erhaltenen Proben erfolgte mittels der Differenzmethode durch Messung des IC sowie TC (TOC = TC –

IC) durch katalytische, vollständige Verbrennung bei 680 °C und anschließende Detektion von CO₂ mittels NDIR (Nichtdispersiver Infrarotsensor).

Ein zweites TOC-Gerät war am TI in Hamburg verfügbar. Es besitzt die gleiche Funktionsweise wie das LIKAT Gerät, stammt von der Fa. elementar und hat den Modellnamen highTOC. Zur Validierung der Messergebnisse wurden die Messgenauigkeiten beider Geräte durch den Austausch von Standardproben verglichen und die Edukt- und Produktproben aus einer Reihe von Tests parallel analysiert.

Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (C, H, N, S) ist mit einer katalytischen Verbrennung in reinem Sauerstoff bei 1000 °C möglich, wobei die Detektion für Stickstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und für die anderen Elemente mit einem IR-Detektor erfolgt.

Die in der CLC-Anlage erhaltenen Proben wurden mit einem C/H/N/S-Mikroanalysator >>TruSpec CHNS Micro>> der Firma LECO untersucht. Die Messgenauigkeit bei der Kohlenstoff-Bestimmung (von 2 mg Probe mit C-Gehalten von 0,002-100 %) erreichte eine Standardabweichung (StAbw) von < 1 % (Relativwert) bzw. von ± 0,001 % (Absolutwert).

[Wasserstoff im Bereich von 0,020-50 %: StAbw <1 % bzw. ± 0,010 %]

[Stickstoff im Bereich von 0,020-50 %: StAbw <1 % bzw. ± 0,010 %]

[Schwefel im Bereich von 0,040-65 %: StAbw <1 % bzw. ± 0,020 %]

¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie untersucht die elektronische Umgebung einzelner Atome und die Wechselwirkungen mit ihren Nachbaratomen. Mit ihr können Aussagen über funktionelle Gruppen und Struktur einer reinen flüssigen Substanz oder auch über den Anteil von Stoffgruppen (z.B Phenole, Alkane) mit gleichen funktionellen Gruppen in flüssigen Stoffgemischen im Sinne einer Gruppenanalyse getroffen werden.

Für die flüssigen CLC-Proben, die vor und nach der Reaktion entnommen wurden, konnte eine Veränderung der sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen halbquantitativ erfasst werden. Dies erfolgte mittels eines Spektrometers der Firma BRUKER (>>AV 300<<) mit einem Magnetfeld von 7,0 Tesla und einer Protonen-Resonanz-Frequenz von 300 MHz.

1.2.5.2 Analytik der Produkte des Versuchs „biokw1401“ mit Lignin

Zunächst lag der Fokus der Analytik auf der umfangreichen Auswertung der im Versuch „biokw1401“ (mit Lignin) erhaltenen Proben. Die komplette Aufarbeitung der Proben und Erfassung aller Bestandteile erforderte die Zerlegung in verschiedene Fraktionen, die insgesamt zu etwa zehn verschiedenen chromatographischen Analysen führten. Hiermit sollten möglichst alle Produkte quantitativ identifiziert werden, um ein Verständnis für die ablaufenden Reaktionen zu gewinnen. Außerdem sollte gleichzeitig eine für zukünftige Tests deutlich vereinfachte Routineanalytik (z. B. Verwendung von Summenparametern oder Leitkomponenten) etabliert werden.

a) Analytik der Gasfraktion

Für die Gasanalyse wurden Teflon-Gasbeutel (0,5 l) für einige Minuten an den Ausgang des Gas-Flüssig-Abscheiders gekoppelt. Diese Proben wurden dann über einen Probengeber, ausgestattet mit zwei Probenschleifen definierten Volumens, ins GC-System aufgegeben. Die Messungen wurden mit der einer Referenzgas-Mischung verglichen und dadurch quantitativ ausgewertet.

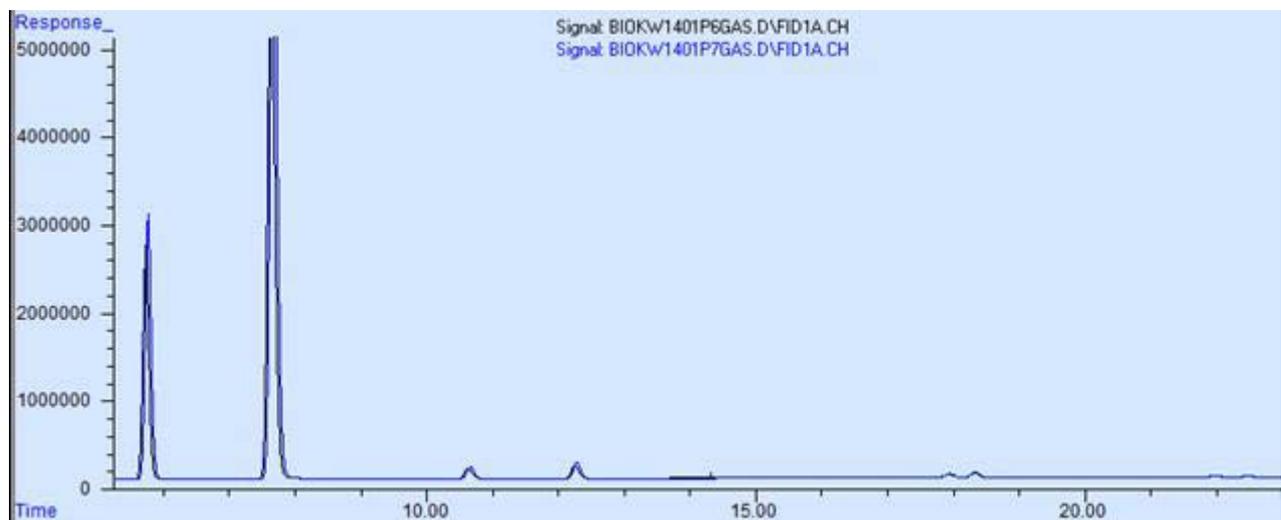


Abbildung 33:

Chromatogramme (GC-FID) und tabellarische Auswertung der Gasanalysen.

	RT	P6	P7
	[min]	[%]	[%]
Methane	5.768	24.7	23.8
Kohlendioxid	7.634	70.8	71.0
Ethylene	10.600	1.4	1.3
Ethane	12.285	1.7	1.8
Propylene	17.900	0.6	0.6
Propane	18.337	0.75	0.8
Σ C-4 Moleküle	21-22.5	0.5	0.75

Tabelle 3:

Auswertung der GC-Analyse von zwei Gasproben aus Versuch biokw1401.

Abbildung 33 zeigt die Chromatogramme im Overlay und Tabelle 3 die rechnerische Auswertung der Analysen P6 und P7. Die angegebenen Retentionszeiten lassen sich direkt der X-Achse des Chromatogramm-Overlays zuordnen. Die Chromatogramme, aufgenommen in einem Abstand von 30 min, sind nahezu identisch, dies lässt auf eine stabile Produktgas-Zusammensetzung schließen. Die Prozent-Werte der Tabelle entsprechen den Flächenanteilen der einzelnen Peaks bezogen auf deren ie Gesamtfläche. Die Hauptprodukte sind also CO₂ und Methan, weitere Permanentgase konnten nur in geringen Konzentrationen gemessen werden.

b) Analytik der Flüssigprodukte

Eine weitere geeignete Analysenmethode ist die GC-MS/FID Analyse der Flüssigkeiten. Da die Proben generell einen hohen Gehalt an Wasser aufweisen (ca. 95 Gew.-%), konnte in diesem Fall nur ein spezielles GC-System, ausgestattet mit einer polaren WAX-Säule, eingesetzt werden.

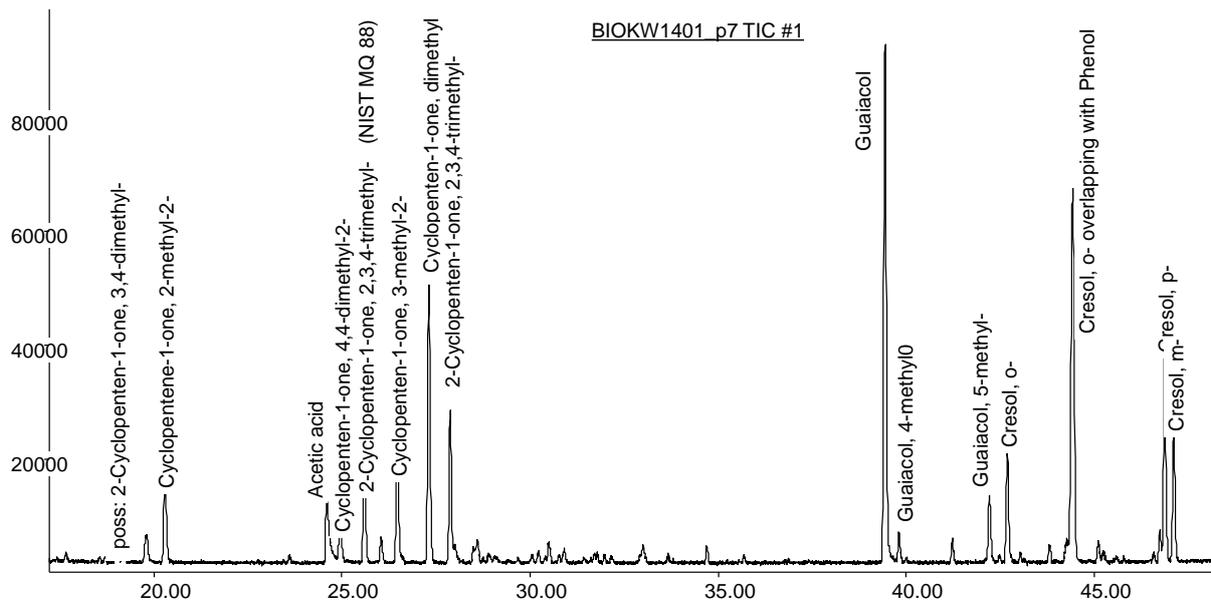


Abbildung 34:

Chromatogramm-Ausschnitt aus der GC-MS-Analyse von Probe Biokw1401_7 auf der polaren WAX-Säule.

In Abbildung 34 sieht man als Beispiel die gaschromatographische Auswertung der wichtigsten Peaks in der Probe biokw1401_7. Als Ergänzung sind einige quantitative Ergebnisse in untenstehender Tabelle 4 zusammengefasst. Für die Analysen wurden zunächst nur die Proben 1, 7 und „total“ eingesetzt. Im Vergleich zeigen sich hauptsächlich quantitative Unterschiede, zwischen Probe 1 und 7 ist erkennbar, dass der Gehalt an monomeren Substanzen zugenommen hat. Interessant ist insbesondere der relativ hohe Gehalt an Essigsäure. Insgesamt wurden die höchsten Gehalte an Produkten bei der Probe „total“, also der Sammlung aller im Versuch angefallenen Restmengen, festgestellt. Daraus lässt sich schließen, dass im Verlauf des Versuches eine gewisse dynamische Änderung auftrat.

	Probe 1	Probe 7	Probe total
NONAROMATIC COMPOUNDS	1.08	1.35	8.52
Acids	1.04	1.09	7.10
Nonaromatic Ketones	0.04	0.26	1.41
AROMATIC COMPOUNDS	0.13	0.48	4.28
Catechols	n.q.	n.q.	n.q.
Aromatic Esters	0.05	0.00	0.00
Lignin derived Phenols	0.00	0.21	2.89
Guaiacols (Methoxy phenols)	0.00	0.27	1.39
OTHER ORGANIC COMPOUNDS	0.04	0.76	1.67
Miscellaneous	0.04	0.76	1.67
wt.% bezogen auf Ligningehalt im Edukt	1.26	2.59	14.47

Tabelle 4:

Qualitative und quantitative Zusammensetzung ausgewählter Proben aus dem Versuch „biokw1401“, erstellt mit GC-MS/FID.

Anschließend wurde eine umfassende Auswertung der in ausreichend großer Menge vorhandenen Probe „biokw1401 total“ durchgeführt. Damit sollten die geeignetsten Analysen-Verfahren ermittelt werden, um dann für die Proben 1-7 charakteristische Veränderungen im Produkt-Strom aufdecken zu können und um in weiteren Versuchen den analytischen Aufwand zu verringern und nicht das gesamte Methoden-Portfolio zu nutzen. Für die Analyse auf zusätzlichen Analyse-Systemen (Größenausschluß-Chromatographie → GPC oder klassische Gaschromatographie auf mittelpolaren Säulen) war zunächst eine entsprechende Aufarbeitung erforderlich. Dazu wurden verschiedene Verfahren angewendet, um die Probe zu konzentrieren bzw. zu reinigen, in spezifische Molekülgruppen aufzuteilen oder die chemisch-physikalische Konstitution in geeigneter Weise zu beeinflussen.

Konkret wurden dazu die folgenden Methoden angewendet:

i) Ansäuerung

Die alkalischen Bedingungen in der originalen Probe führen zu einer Deprotonierung und mögliche Zielprodukte des CLC-Prozesses (z. B. Phenole) liegen als Phenolate, also in wasserlöslicher Salzform, vor. Dadurch sind diese in nachfolgenden GC-Analysen, die eine Verdampfung des Analyten erfordern, schlecht detektierbar. Durch Zugabe von Säure (z. B. Phosphor-Säure) erfolgt eine Protonierung und die Phenole liegen wieder in ihrer „freien“ Form vor. Abbildung 35 zeigt den visuellen Unterschied von unbehandelter und angesäuerter

Probe. Für die Ansäuerung wurden 100 ml Probe im Meßzylinder abgemessen und mit 85%iger Phosphorsäure von pH 8 auf ca. pH 2 eingestellt (ca. 5 ml wurden zugeben).



Abbildung 35:

Vergleich angesäuerte und unbehandelte Probe „biokw1401 total“.

ii) Dichlormethan (DCM-Extraktion)

Für diese Extraktion wurde die angesäuerte Probe 3 x mit DCM (ca. 50 ml) ausgeschüttelt und mit gewogenem Filterpapier (vorher getrocknet) filtriert. Die Extrakt-Fractionen wurden anschließend über Nacht mit Natriumsulfat wasserfrei getrocknet. Das Filtrat wurde in einen 250 ml-Rundkolben überführt, bei ca. 50 °C wurde das DCM abrotiert und der Rückstand dann in einen 25 ml-Spitzkolben überführt, vollständig eingeeengt und der Rückstand wurde gewogen (ca. 140 mg / 100 ml Edukt-Lösung) und dann für die weitere GC-Analyse aufgearbeitet.

In Abbildung 36 findet sich das Gaschromatogramm aus der Analyse eines DCM-Extrakts aus der Probe biokw1401 total. Im Gegensatz zur beschriebenen direkten Analyse auf der WAX-Säule sind hier selektiv die aromatischen Komponenten angereichert. Man findet dabei zahlreiche aromatische Substanzen, die in der direkten Analyse nicht sichtbar werden (z. B. Catechole), andererseits werden polare Substanzen wie z. B. die Essigsäure in diesem Verfahren diskriminiert.

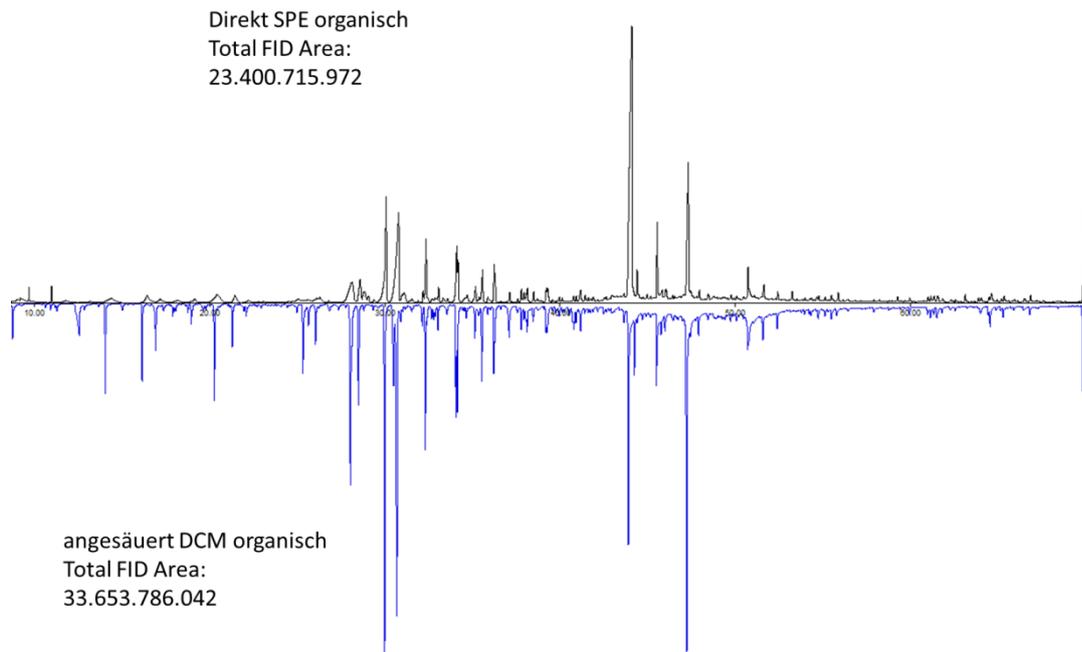


Abbildung 36:

Gaschromatogramm aus der Analyse eines DCM-Extrakts aus der Probe „biokw1401 total“.

iii) Festphasen-Extraktion (SPE)

Die Festphasen-Extraktion (solid phase extraction SPE) ist eine besondere Technik, die quasi wie ein chemischer „Filter“ eine Probe nach bestimmten Eigenschaften auftrennen kann. Im vorliegenden Fall wurden C-18 „reverse phase“ Säulen auf Silikat-Basis verwendet, um die Probe in polare und unpolare Fraktionen trennen zu können.

In der nachfolgenden Abbildung 37 ist die grundsätzliche Vorgehensweise dargestellt. Im linken Bild (Retention) wird die zuvor filtrierte Probe auf eine konditionierte C-18 Säule aufgebracht. Man sieht, dass sich die unpolaren (aromatischen und damit farblich aktiven Substanzen) auf der Säule konzentrieren, während die polaren Substanzen die Säule direkt passieren und sich als klare Flüssigkeit im darunter aufgestellten Gefäß sammeln. Im nächsten Schritt (Elution) wird das Auffanggefäß zunächst gewechselt und dann die auf der Säule verbliebenen Substanzen mit einem geeigneten Lösemittel (hier Aceton) herunter gewaschen. Man hat nun zwei Fraktionen, die auf unterschiedliche Weise in der

nachfolgenden Analyse genutzt werden können. Der Hauptvorteil ist, dass die zuvor in wässriger und ggf. alkalischer Lösung befindlichen Aromaten nun in einer für die klassische GC-Analyse geeigneten Lösung vorliegen. Auch für die aromatische SPE-Fraktion erfolgten GC-Analysen. Erwartungsgemäß sind diese im Ergebnis denen der DCM-Extraktion ähnlich, so dass Abbildung 37 auch hier als grundsätzliches Beispiel dienen soll. Es zeigen sich ebenfalls sehr hohe Peak-Flächen für Catechole, allerdings findet man in der SPE-Extraktion zusätzlich auch Essigsäure. Weitere Untersuchungen werden demnächst entscheiden, welche der Extraktionen zukünftig für die Analyse eingesetzt werden soll.

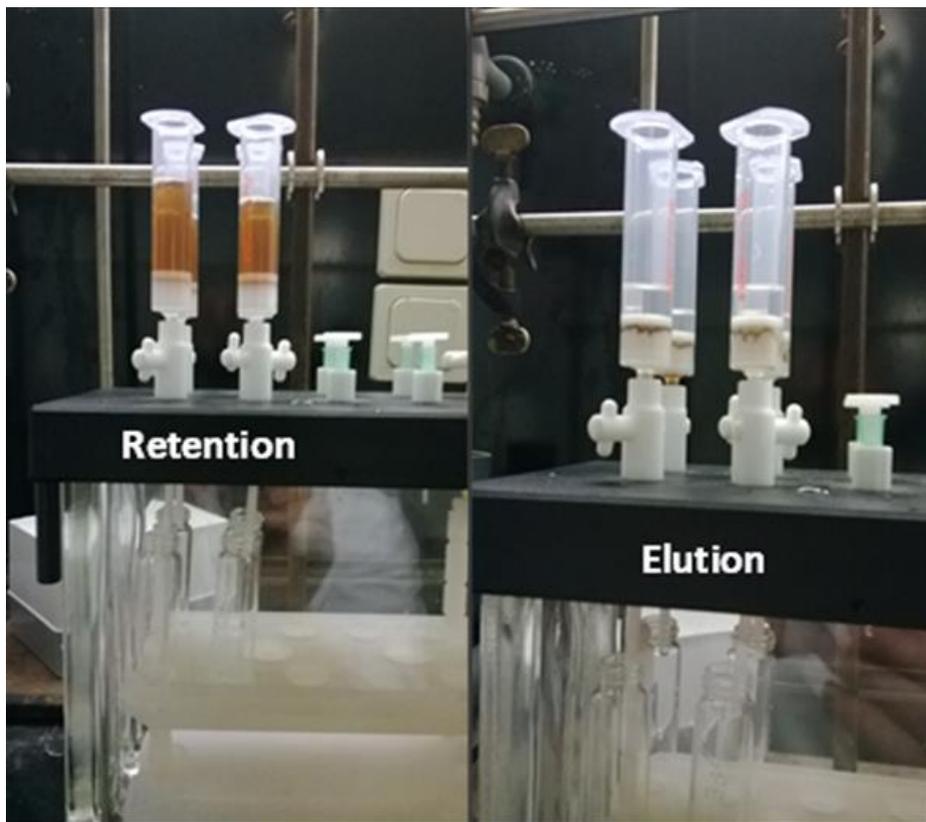


Abbildung 37:

SPE-Fraktionierung der unbehandelten Probe.

iv) Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung (Lyophilisation) ist eine sehr simple aber effektive Methode, um flüchtige und nicht flüchtige Substanzen in einer Lösung zu trennen. Abbildung 38 zeigt einige Beispiele von Rückständen, die mittels Gefriertrocknung gewonnen wurden. Die

Bestimmung von gravimetrischen Werten der einzelnen Fraktionen ist ein direktes Ergebnis dieser Probenvorbereitung. In Tabelle 5 sind als Beispiel die Lyophilisate einiger Fraktionen verglichen. Die unbehandelte Probe „biokw1401 total“ hat demnach einen Trockenmassegehalt von 3,41 Gew.-%. Die Filtration ergibt einen Differenzwert von 0,3 %, so dass demzufolge 3,1 Gew.-% der Edukte in Lösung vorlagen. Entsprechend kann man in Tabelle 5 die gravimetrischen Effekte der Festphasenextraktion und des Ansäuerns ablesen.

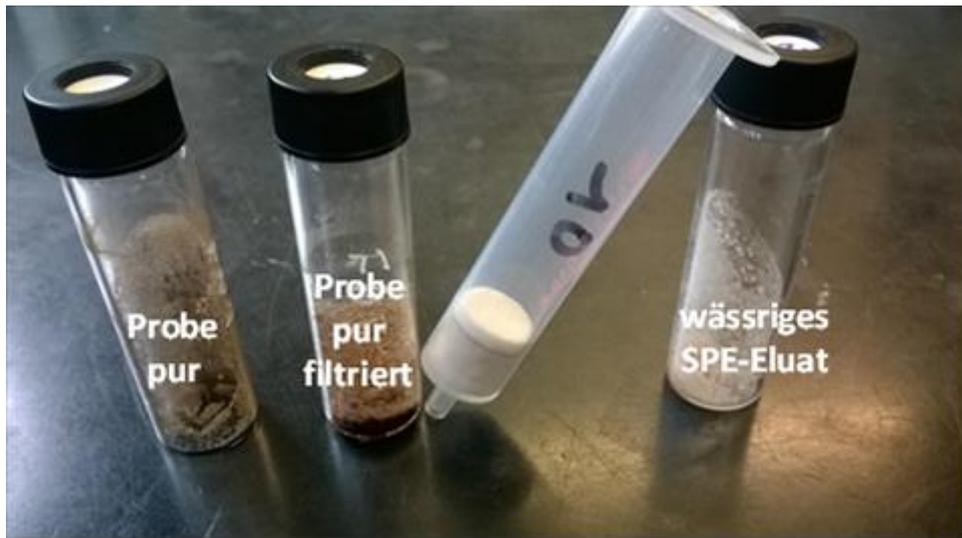


Abbildung 38:

Lyophilisations-Rückstände bei unterschiedlicher Probenvorbereitung ausgehend von Probe „biokw1401 total“.

	Wt. %	Vorbehandlung
Probe unbehandelt	3.41%	Nach Lyphilisation
	3.11%	Nach Filtration & Lyphilisation
	2.41%	Probe C-18 SPE wasser Phase, Lyphilisation
	0.64%	Probe C-18 SPEorganische Phase & Vakuumdestillation
Probe angesäuert	6.08%	Nach Filtration & Lyphilisation
	5.04%	Probe C-18 SPE wasser Phase, Lyphilisation
	0.89%	Probe C-18 SPEorganische Phase & Vakuumdestillation

(Anmerkung: Die Massenzunahme der Rückstände beim Ansäuern durch Phosphorsäure ist auf die zusätzlich Bildung von Phosphaten zurückzuführen).

Tabelle 5:

Lyophilisationsrückstände in diversen Fraktion der Probe biokw1401 total.

v) Derivatisierung (Acetylierung)

Wie schon mehrfach erwähnt zeigt Abbildung 39, dass die Probe „biokw1401 total“ sehr deutliche Signale für Catechole aufzeigt. Die Quantifizierung ist allerdings problematisch, da diese auf Grund ihrer Polarität in komplexer Wechselwirkung mit der GC-Säule und zudem auch mit anderen Matrix-Komponenten stehen. Durch eine vorhergehende Derivatisierung der Catechole werden diese stabiler und lassen sich dann sehr viel zuverlässiger bestimmen. Im TI wurde dazu eine Acetylierungs-Methode entwickelt, die zurzeit für die Proben angewandt wird. Die Acetylierung erfordert wasserfreie Proben, somit eignen sich die in Abschnitt (iv) dargestellten Lyophilisate besonders für diese Analyse.

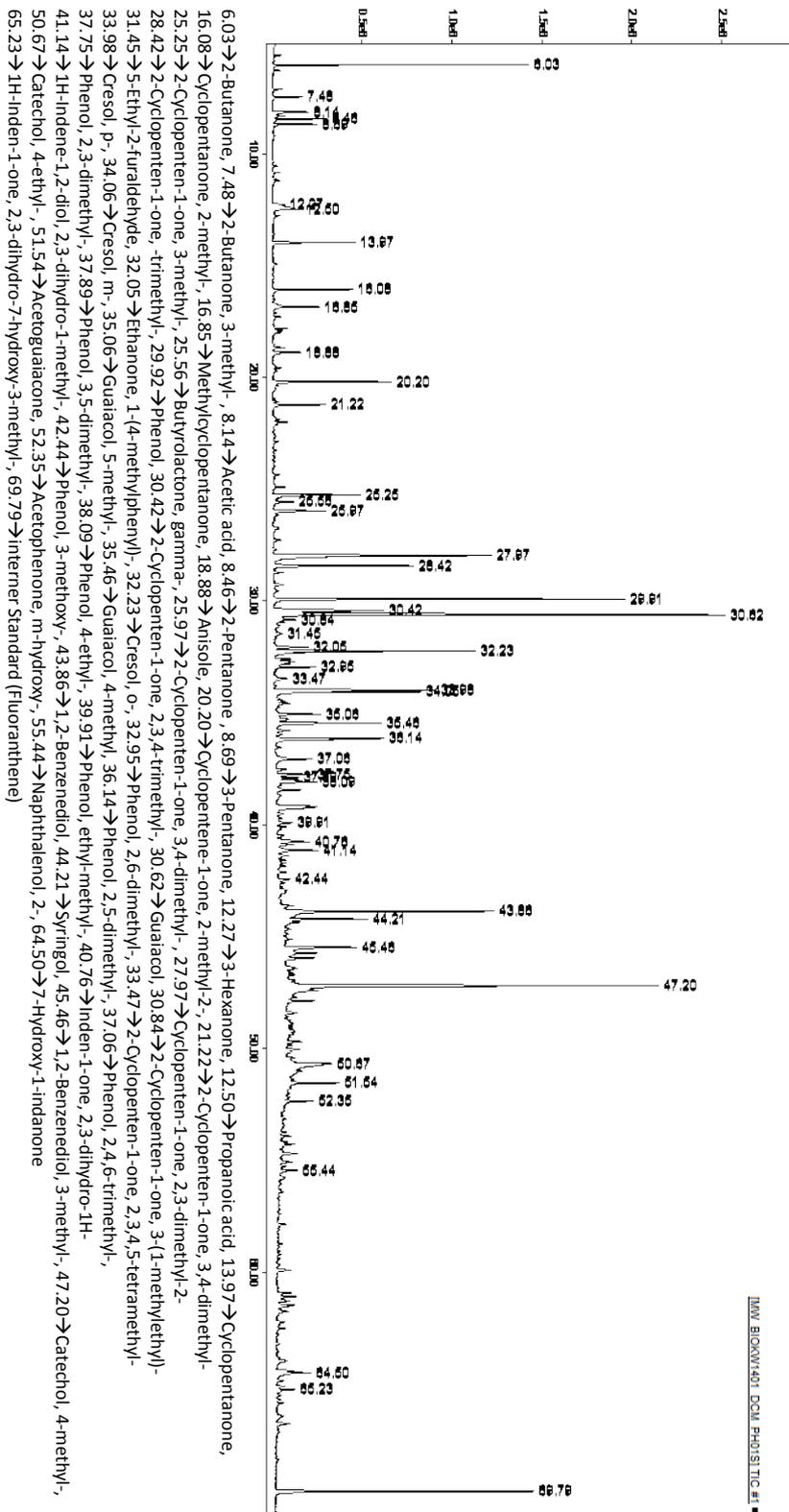


Abbildung 39:

Gaschromatographische Analyse des angesäuerten DCM-Extrakts aus Probe biokw1401 total.

1.2.5.3 Analytik der Reaktionsprodukte der Deoxygenierungsversuche unter Verwendung von Pyrolyseöl (Bülkau)

Die Zusammensetzung des verwendeten Pyrolyseöls ist oben schon genannt. Da die Analytik des reinen Pyrolyseöls eher aufwendig ist, wurde mittels TOC-Analytik die wässrige Einsatzlösung analysiert. Diese Analytikmethode lieferte im Weiteren recht zuverlässige Ergebnisse und gab einen ersten Eindruck über das Ausmaß der Deoxygenierung. Bei einer Lösung mit 3 Gew.-% Pyrolyseöl (plus 2 Gew.-% K_2CO_3 und 0,3 Gew.-% einer feinvermahlenden Birkenrinde („Sappi01“)) betrug der TC-Wert im Mittel ca. 13000 mg/l (TOC = 11370 mg/l, IC = 1630 mg/l). Bei Erhöhung des Pyrolyseöl-Gehalts auf 10 Gew.-% (3,8 Gew.-% K_2O_3 , ohne Sappi01) erhöhte sich der TOC-Wert auf ca. 40000 mg/l, was einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Methode entspricht. Gleichzeitig wurde der K_2CO_3 -Anteil auf 3,8 Gew.-% erhöht, was sich im TC-Anstieg auf ca. 2400 mg/l äußerte.

Daneben wurde das Edukt mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit verschiedenen deuterierten Lösemitteln untersucht. Es lagen vor allem Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde und Alkohole vor (Abbildung 40).

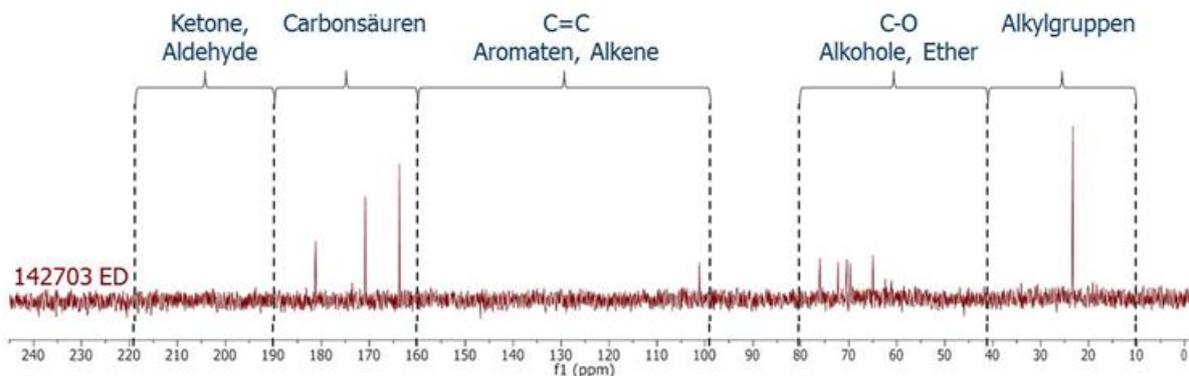


Abbildung 40:

^{13}C -NMR-Spektrum des eingesetzten Pyrolyseöls

In nachfolgender Tabelle 6 sind die wichtigsten Versuche und Ergebnisse der Testperiode von März bis August 2014 zusammengefasst. Als Edukt wurden Lignin und Pyrolyseöl (mit und ohne Birkenrinde „Sappi01“) in zwei unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Alle folgenden Versuche sind mit dem Versuchsdatum gekennzeichnet, z.B. 142703 steht für den Versuch vom 27.03.2014; die Probennummer zeigt die jeweilige Uhrzeit der Probenahme. ED steht für Edukt und PD für Produkt. Es wurden wiederum in 30-minütigen Abständen

Flüssigproben genommen sowie Gasanalysen gezogen (Gasbeutel). Die Gasbildung wurde mit einer Gasuhr gemessen, der flüssige Produktstrom wurde durch Auswiegen erfasst. Aus den TOC-Werten der Eduktlösung und denen der Produktfraktion zzgl. des Anteils an C₁-Verbindungen im Abgas (hauptsächlich CO₂ neben etwas Methan) wurde eine erste Abschätzung der C-Bilanzen ($C_{\text{Produkt}} / C_{\text{Einsatz}} \cdot 100$) erstellt. Diese liegt nach unserer Einschätzung bei 65-70 % schon ganz gut, darunter liegende Werte sind zu niedrig. Im Weiteren muss die Analytik (Gruppenanalytik und nicht die einzelner Verbindungen) weiter verbessert werden. Mit dem Produktstrom ausgeschleuste Feststoffe (Koks) bzw. Adsorbate am Katalysatormaterial sind in die Bilanzierung nicht mit eingegangen.

Test Nr.	26.03.2014				27.03.2014 #3				27.03.2014 #4				02.04.2014				20.08.2014		
Probe Nr.	15:00	15:30	16:00	16:20	12:45	13:15	13:45	14:15	15:00	15:30	16:00	16:30	12:30	13:00	13:30	14:00	16:30	17:00	17:30
Edukt	Lignin (Organosolv) 65% C				Pyrolyseöl Bülkau vom 07.06.2011 mit 10% Feststoff (Sappi01)								Pyrolyseöl						
Organik [wt%]	3				3.3				3.3				3.3				10		
K ₂ CO ₃ [wt%]	2				2				2				2				3.87		
Wasser [wt%]	95				94.7				94.7				94.7				86.9		
TC [mg/L]	16865				12573				12573				13415				42253		
IC [mg/L]	1611				1591				1591				1664				2354		
TOC [mg/L]	15254				10982				10982				11751				39899		
Produkt																			
Masse [kg/0.5h]	0.961	0.963	0.993	0.582	0.872	1.079	1.012	0.865	0.292	0.395	0.398	0.425	0.877	0.699	0.791	0.729	0.814	0.805	0.828
Volumenstrom [L/h]	1.926	1.930	1.989	1.167	1.748	2.161	2.027	1.733	0.585	0.791	0.798	0.852	1.758	1.401	1.585	1.460	1.443	1.443	2.104
TC [mg/L]	4734	5282	5742	5817	6246	7507	7421	7588	7209	7189	7223	7186	7037	7800	7744	8105	12454	11914	12714
IC [mg/L]	1807	1962	2044	2066	1653	1507	1420	1430	1409	1433	1439	1424	1609	1561	1538	1527	1916	1991	1863
TOC [mg/L]	2927	3320	3698	3751	4593	6000	6001	6158	5800	5756	5784	5762	5428	6239	6206	6581	10538	9923	10851
Gas																			
Volumen [Ln/0.5h]	1.3	1.5	1.5	0.9	1.8	4.0	4.1	3.6	1.5	2.0	2.0	2.1	2.4	2.6	2.8	3.3	6.6	7.3	7.3
Volumenstrom [Ln/h]	2.6	3.0	3.0	1.8	3.7	8.1	8.1	7.2	3.0	3.9	4.0	4.1	4.9	5.3	5.7	6.6	13.1	14.6	14.6
C ₁ -Gehalt Gas [Vol.%]							48.7	65.8		61.9	56.9	53.9					85.9	84.7	82.1
C-Bilanz	27	31	28	48	52	57	67	70	58	53	64	62	57	65	64	66	43	42	31

Tabelle 6:

Auswahl von BioKW Versuchen mit Pyrolyseöl (Bülkau), sowie Lignin und einer Baumrinde (Sappi01) als Beimischung.

Die ¹³C-NMR-Analytik zeigte für die Flüssigprodukte geringere bzw. veränderte Anteile an Oxygenaten und eine deutliche Zunahme der Alkylgruppen, was auf eine Deoxygenierung hindeutet (Abbildung 41). Weitere NMR-Analysen in anderen deuterierten Lösungsmitteln zeigten eine stärkere Zunahme des Anteils von Alkylgruppen. Starke Veränderungen sind ebenfalls in den Gaschromatogrammen von Edukt und flüssigem Produkt zu sehen, allerdings können nur ca. 25-30 % der Komponenten mit GC nachgewiesen werden (Abbildung 42). Der bei weitem größere Anteil der Verbindungen erschließt sich hier nicht, da diese wahrscheinlich nicht unzersetzt verdampfbar sind. Klar wird aber, dass

Zuckerbruchstücke wie Hydroxypropanon oder γ -Butyrolacton sowie Ligninbestandteile wie Guaiacole oder Syringole abgebaut werden; in der Konsequenz nehmen Verbindungen wie Essigsäure oder Phenol(e) zu.

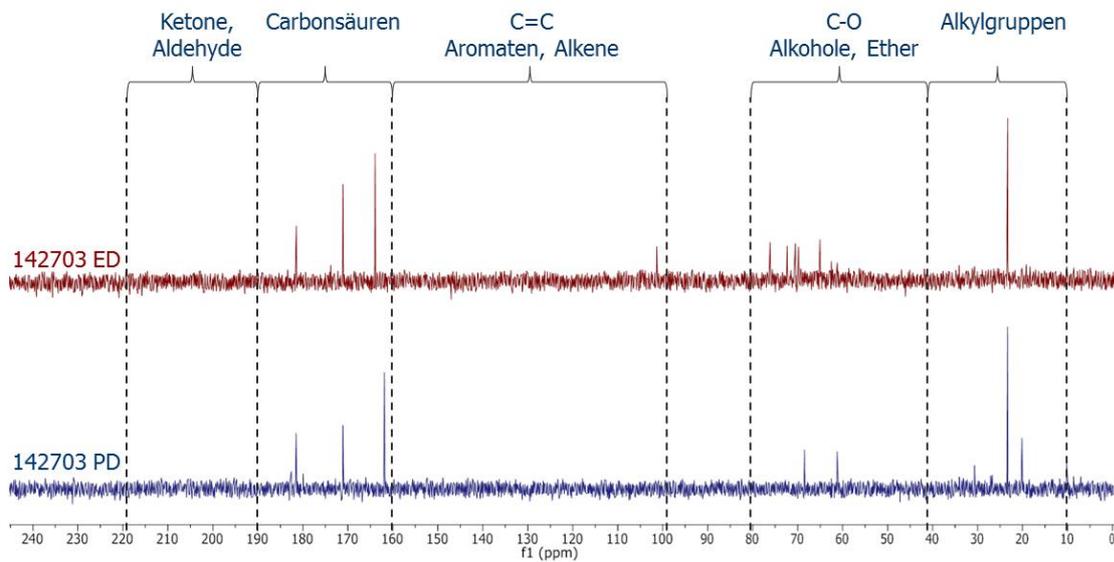


Abbildung 41:

^{13}C -NMR-Spektren des eingesetzten Pyrolyseöls (ED) und einer Produktfraktion (PD) aus dem Versuch biokw142703

Die Gasanalyse zeigte vor allem das Auftreten von CO_2 neben etwas Methan (Abbildungen 43 und 44). In der parallelen Gasanalyse für Permanentgase wurden Luft (resultierend aus der Undichtigkeit der Beutel) sowie 10-15 Vol.-% Wasserstoff nachgewiesen. Konzentrationen von 50-70 Vol.-% CO_2 zeigen eindeutig in Richtung Deoxygenierung. Wie schon oben angemerkt, sollte zukünftig mit einer on line-Gasanalytik gearbeitet werden, denn diese besitzt erhebliche Vorteile gegenüber einer Probennahme mit Gasbeuteln.

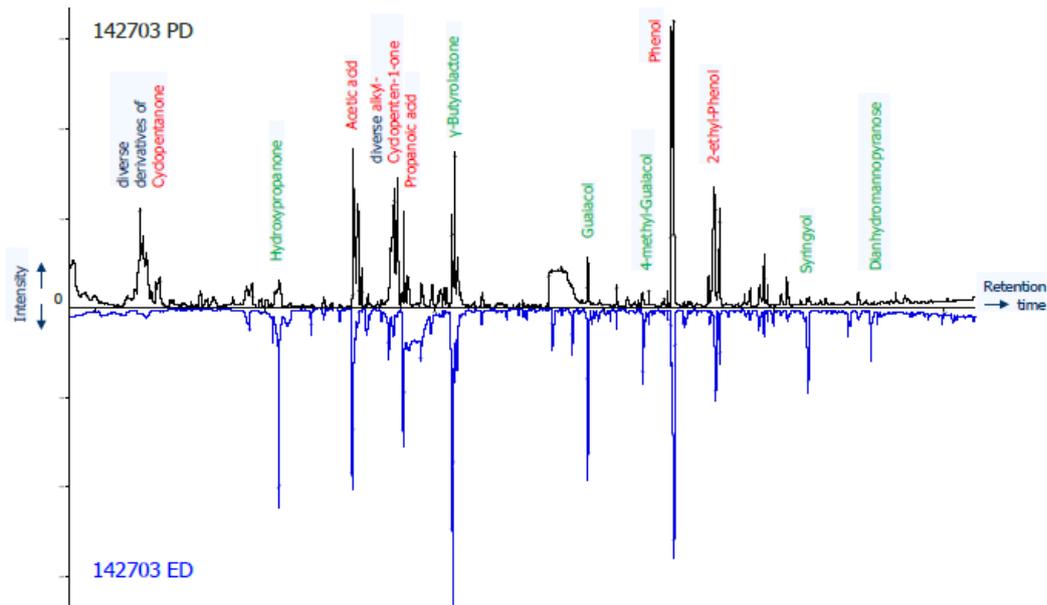


Abbildung 42:

Gaschromatogramme des Edukts (unten) und des Produkts (oben) aus dem Versuch biokw142703

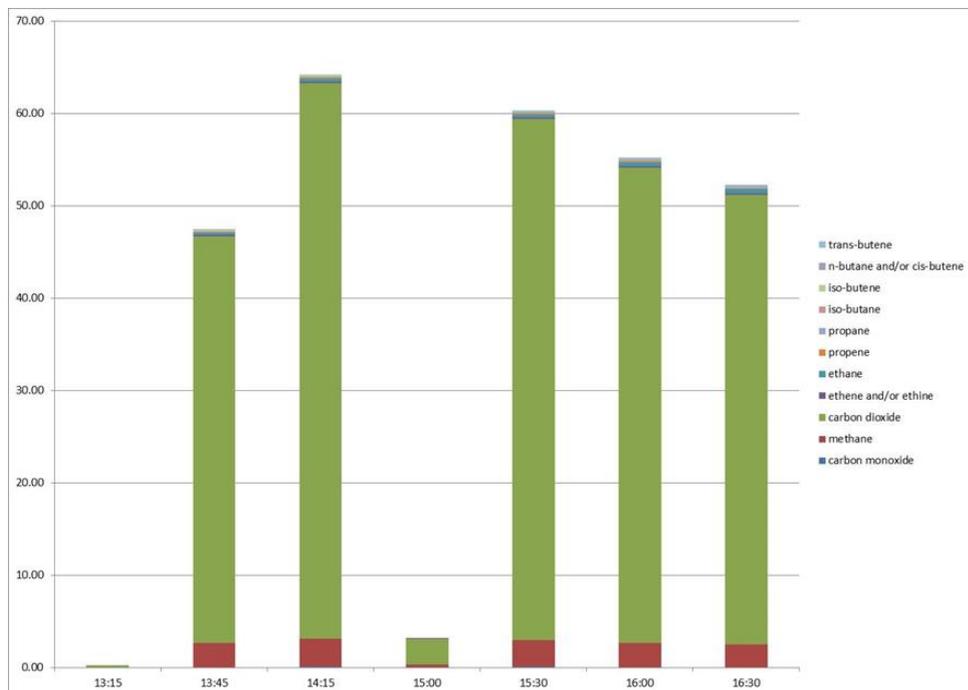


Abbildung 43:

Gasanalysen aus dem Versuch 142703

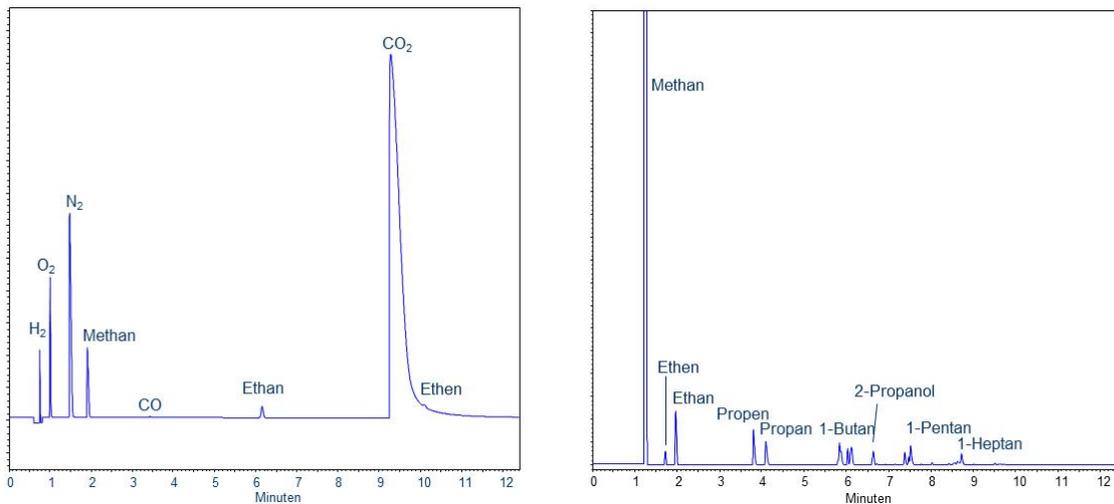


Abbildung 44:

Produkte aus der Analyse der Gasphase aus Versuch 142703-14:15

Die Versuchsauswertung wurde fortgesetzt, um eine Aussage zur Effektivität der Deoxygenierung machen zu können. Unter Hinzuziehung weiterer Ergebnisse (z.B. blieb der IC-Wert in Edukt- und Produktlösung annähernd gleich (Probe #142703-1415), im Pyrolyseöl (Edukt) befanden sich ca. 37 Gew.-% Sauerstoff, Ausschluss von Luft als „Verunreinigung“ in der Gasphase) ergaben sich ca. 92 Vol.-% CO₂ im Abgas. Damit kann für diese ersten Versuche ein Deoxygenierungsgrad von 40-65 % konstatiert werden. Die Notwendigkeit der Analytik von Koks und Hochsiedern wie Oligomere oder teerartige Verbindungen zur Verbesserung der C-Bilanz ist offensichtlich.

Leider konnten aufgrund der fortgeschrittenen Projektlaufzeit nicht mehr Versuche, insbesondere unter Variation von Temperatur, Druck und vor allem Verweilzeit, durchgeführt werden. Das soll aber in 2015 bei TI nachgeholt werden. Dazu wurde die Anlage in einem ersten Schritt zu TI umgesetzt und aktuell werden bestimmte Bauteile ersetzt und Erfahrungen beim Betrieb in die apparative Gestaltung umgesetzt.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Untenstehende Abbildung 45 zeigt die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises. Dabei wird in geplante und tatsächliche Ausgaben unterschieden. Insgesamt ist festzustellen, dass die tatsächlichen Ausgaben nicht signifikant von den geplanten Ausgaben abweichen. Es gab leichte Verschiebungen hinsichtlich der Finanzierung des wissenschaftlichen Personals, der Investitionen und der tatsächlichen Ausgaben zuungunsten der in Anspruch genommenen Reisemittel.

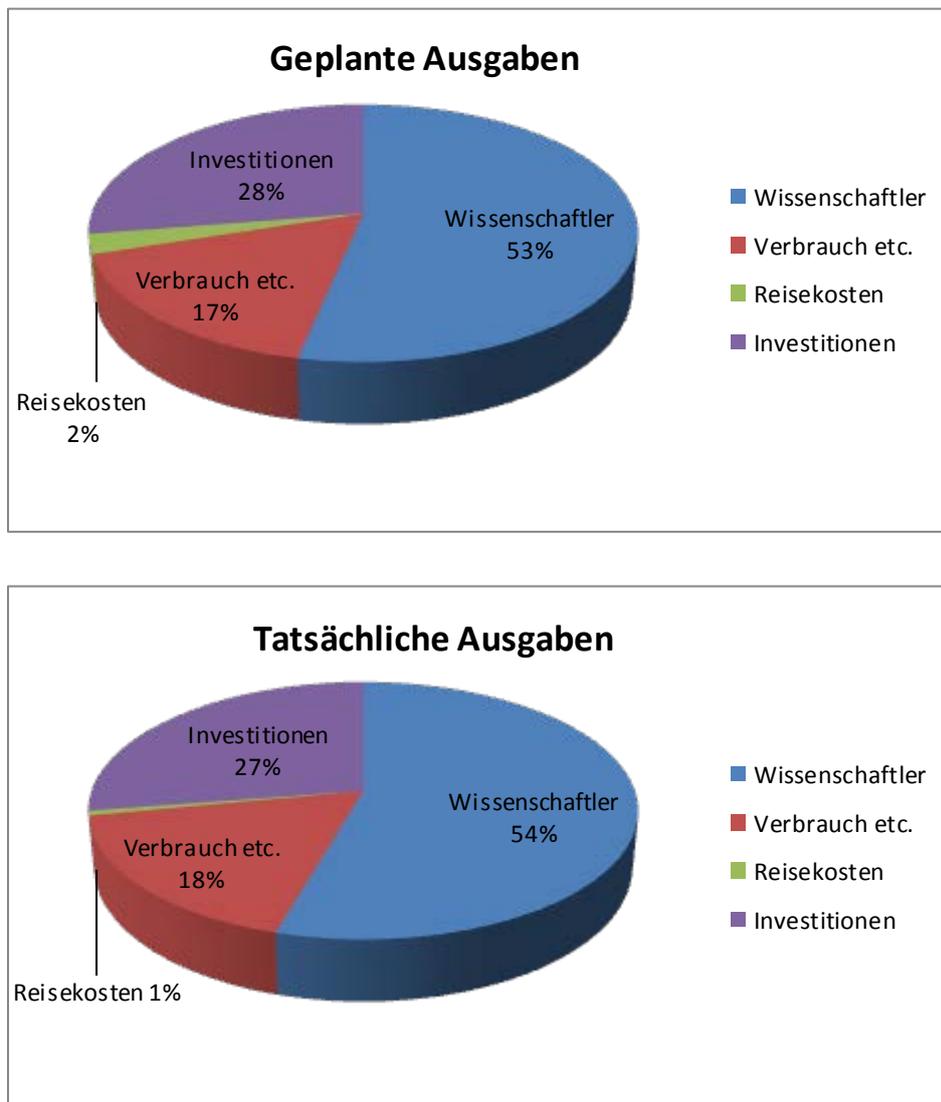


Abbildung 45:

Anteile verschiedener Positionen an den Gesamtausgaben.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle Arbeitspunkte wurden entsprechend dem Projektantrag in Angriff genommen. Trotz einer kostenneutralen Verlängerung konnten diese nicht vollständig bearbeitet werden. Mehrfache Verzögerungen wie die langwierigen Verhandlungen zur Freigabe der Investmittel bei TI sowie die ständigen Rückschläge beim Testbetrieb der Apparatur standen einem antragsgerechten Abarbeiten der Arbeitspakete entgegen. Im AP6 konnten weniger Versuche als geplant durchgeführt werden, und ein geplanter Dauertest über 100 h wurde nicht ausgeführt. AP7 unter Führung der PYTEC sah vor, die Ergebnisse der Versuche in ein Vermarktungskonzept münden zu lassen und so die angestrebte Verwertung von Pyrolyseölen aus der Kurzzeitpyrolyse nach dem BTO®-Verfahren zu realisieren. Dieses Arbeitspaket wurde nicht erfüllt, insbesondere veranlasst durch zwischenzeitliche erhebliche wirtschaftliche Schwierigkeiten beider beteiligter Firmen (Insolvenz, Entlassung von Mitarbeitern). Trotzdem entsprachen die tatsächlich durchgeführten Tätigkeiten den geplanten Arbeiten. Daher ist die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit gegeben.

Während des Projektes aufgetretene Probleme hinsichtlich des Betriebs der Anlage sowie bei der Produktanalytik wurden durch eigene Mittel und die Einbindung von Stammpersonal behoben. Ein im LIKAT durch eigene Finanzierung beschaffter TOC-Analysator kam ausnahmslos im Rahmen des Projektes zum Einsatz.

Die wasserstofffreie Umwandlung von Pyrolyseölen aus nachwachsenden Rohstoffen in raffinerietaugliche Kohlenwasserstoffgemische ist nach wie vor eine attraktive Alternative zu bekannten Verfahrenskonzepten der ersten und zweiten Generation zur Biomassenutzung, die bisher nur im Labormaßstab getestet wurden oder aufgrund technischer Probleme an anderen F&E Stellen eingestellt wurden.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Hinblick auf den Verwertungsplan

Aus bekannten und schon o.g. Gründen (Zeitverzug bei Fertigstellung und dem Betrieb der CLC-Anlage) wurde das Projekt kostenneutral bis zum 31.06.2014 verlängert. Wegen der zeitlichen Verzögerungen konnten die Arbeitspakete nicht mehr in der ursprünglich geplanten Form bearbeitet werden. Im gesamten Jahr 2012 wurde im Wesentlichen an der Anlage gebaut. Das erste Halbjahr 2013 wurde im Wesentlichen darauf verwendet, technische Probleme zu lösen, erst in der zweiten Jahreshälfte 2013 sowie Anfang 2014 konnten erste Versuche durchgeführt werden. Ein Versuchsbetrieb mit Pyrolyseöl erfolgte erst Mitte 2014.

Eine direkte Verwertung der Projektergebnisse durch die Industriepartner war neben der Generierung neuer Erkenntnisse Ziel des Verbundvorhabens. Die von den akademischen Partnern IT und LIKAT erarbeiteten *wissenschaftlich-technischen* Ergebnisse erbrachten eine Reihe neuer Resultate in Bezug auf die diskontinuierliche und kontinuierliche, hydrierende sowie hydrothermale Deoxygenierung von Pyrolyseölen. Diese finden sich in zahlreichen Veröffentlichungen wieder sowie wurden auf Fachtagungen der Öffentlichkeit vorgestellt. Aus *wirtschaftlicher* Sicht zeigte sich allerdings, dass die Schwierigkeiten beim Betrieb der Anlage sowie die monetären Probleme bei den Industriepartnern dazu führten, dass im Rahmen des Projekts keine Aktivitäten zur Vermarktungsstrategie erfolgten.

Die Anlage wurde im Oktober/November von der HAW an den Standort des Projektpartners TI überführt. Die Anlage soll weiter verbessert und aufgerüstet werden (verbesserter Vorheizer, on line-GC für Gase, verbesserte elektronische MSR-Überwachung). Ein weiterer Versuchsbetrieb ist von TI und LIKAT in Aussicht genommen worden, auch unter Verwendung weiterer potenzieller Edukte (z.B. wässrige Algenkultur oder Ablaugen aus der Papier- und Zellstoffindustrie). Konkret sind Versuche zur hydrothermalen Deoxygenierung ligninstämmiger Abfallprodukte im Rahmen eines in 2014 begonnenen EU-Projekts für 2015/2016 vorgesehen (ERA-WoodWisdom: Flüssige Brennstoffe aus Lignin, FKZ: 22005914). Daher wird die Anlage weiter genutzt, es soll weiteres Wissen angesammelt werden und sich in gemeinsamen Veröffentlichungen von TI und LIKAT wiederfinden.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Am LIKAT wurde eine Literaturrecherche zum Stand von Wissenschaft und Technik durchgeführt, die auf die Schwerpunkte bio-oil, catalysts, upgrading und hydrodeoxygenation fokussiert wurde. Die Recherche wurde von Arbeiten des Projektpartners TI zum gleichen Thema unterstützt. Die wasserstofffreie Deoxygenierung von Pyrolyseöl an heterogenen Katalysatoren wurde andernorts vor Projekteinreichung noch nicht untersucht, eine Arbeit zu einem ähnlichen Thema wurde allerdings schon in 2011 durch das KIT veröffentlicht (s. u., Hammerschmidt et al.).

Ferner wurde von der Pytec eine Patentrecherche durchgeführt, bei der die Schutzrechte der Fa. „Environmental Consulting Catalysts & Processes for a Sustainable Development“ (Kjeld Andersen, Am Moor 9, 25588 Mehlbek) besonders hervorgehoben wurden, da sich das BioKW Verfahren partiell auf sie bezieht (EP 1 862 527, „A process for the production of light hydrocarbons from natural bitumen or heavy oils“, DE 34 38 217 „Katalysator für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen“, DE 25 29 316 „Katalysator für die Herstellung von methanreichen Gasen“, DE 30 47 825 „Verfahren und Katalysator zur Herstellung einer Gasmischung mit einem hohen Gehalt an Methan“, DE 198 35 479 „Verfahren zum katalytischen Entfernen von Metallverbindungen aus Schwerölen“ (mit den parallelen und nicht erloschenen Patenten US 6,325,921 und EP 978 552), sowie die EP 0 402 405 (und zugehörige deutsche Übersetzung DE 689 11 516 „Vergasungs-Verfahren“). Schließlich existieren drei Offenlegungsschriften: DE 40 00 999 A1 „Verfahren zur Erhitzung bei der Umwandlung von instabilen, chemischen Verbindungen in Flüssigphase unter erhöhtem Druck und Temperatur“, US 3,872,179 „Process for catalytic steam cracking“ sowie EP 1 046 706A1 „Method and apparatus for the continuous biocatalytic conversion of aqueous solutions, having one or more degassing stages“.

A. Hammerschmidt, N. Boukis, E. Hauer, U. Galla, E. Dinjus, B. Hitzmann, T. Larsen, S.D. Nygaard

Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment

Fuel 90 (2011) 555.

T.D.H. Nguyen, M. Maschietti, T. Belkheiri, L.-E. Åmand, H. Theliander, L. Vamling, L. Olausson, S.-I. Andersson

Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water

J. Supercrit. Fluids 86 (2014) 67.

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die von den Partnern erarbeiteten wissenschaftlichen Ergebnisse des Projekts, auch von Ergebnissen verwandter Forschungsarbeiten, die in die Projektbearbeitung eingeflossen sind, wurden in Fachzeitschriften und -tagungen publiziert bzw. als Vortrag oder Poster vorgestellt:

Publikationen:

P.T. Patil, U. Armbruster, M. Richter, A. Martin

Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of Organosolv lignin in subcritical and supercritical solvents

Energy Fuels 25 (2011) 4713.

A. Martin, P.T. Patil, U. Armbruster

Catalytic Hydroprocessing in supercritical ethanol

III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Cartagena de Indias (Colombia), 2013, Conference report, T5-07, ISBN;: 978-958-99607-2-1

M. Windt, A.M. Azeez, D. Meier

Novel Gas Chromatography-Mass Spectrometry Methods for Characterization of Volatile Organic Compounds and Water in Fast Pyrolysis Liquid

Energy Fuels, 27 (2013) 7413.

P. Patil, U. Armbruster, A. Martin

Hydrothermal liquefaction of wheat straw in hot compressed water and subcritical water-alcohol mixtures

J. Supercrit. Fluids 93 (2014) 121.

T.M. Huynh*, U. Armbruster, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin

The influence of Cobalt in bimetallic Ni-Co catalyst supported on H-Beta for phenol hydrodeoxygenation

Chim. Oggi 32(2) (2014) 40-45.

T.M. Huynh*, U. Armbruster, M.-M. Pohl, M. Schneider, J. Radnik, D.-L. Hoang, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin

Hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil over non-noble bimetallic catalysts based on Ni

ChemCatChem 6 (2014) 1940-1951.

S. Mohite, U. Armbruster, M. Richter, A. Martin

Impact of chain length of saturated fatty acids during their heterogeneously catalyzed

deoxygenation

Journal of Sustainable Bioenergy Systems, 4 (2014) 183-193.

A. Martin*, U. Armbruster, K. Andersen, M. Windt, D. Meier

Hydrothermal deoxygenation of pyrolysis oil in hot compressed water

Energy Fuels (in preparation)

D. Meier and M. Windt, *Analysis of bio-oils*, in *Transformation of Biomass - Theory to Practice*, A. Hornung, Editor. 2014, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK. pp. 227-256.

Das Projektvorhaben wurde ferner im Rahmen eines internationalen Newsletters (IEA Bio-Energy Task 34 Pyrolysis, Ausgabe Dezember 2011) dem Fachpublikum vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden umfangreiche Literaturrecherchen, erweitert auch um den Schwerpunkt „Hydrothermale katalytische Konversion in wässrigem Medium“, durchgeführt. Diese Daten sollen auch in der BioKW-Literaturreche von HTB/LIKAT (AP1) verwendet werden.

Vorträge und Poster:

P.T. Patil, U. Armbruster, A. Martin

Catalytic Liquefaction of Lignocellulosic Biomass in Hot Compressed Water (Poster)

15th Intl. Congress on Catalysis, München, 01.-06. Juli 2012.

A. Martin*, P.T. Patil, U. Armbruster

Catalytic Hydroprocessing of Lignin in Supercritical Ethanol (Vortrag)

III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, Cartagena de Indias, Colombia, April 1-5, 2013.

T.M. Huynh*, U. Armbruster, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin

Effect of second metal (Cu, Co) on catalytic performance of bimetallic Ni-based catalyst for phenol HDO (Vortrag)

10. Green Chemistry Conference. Barcelona. 05.-07.11.2013

T.M. Huynh, U. Armbruster, U. Bentrup, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin

The effect of support on bimetallic Ni-Co catalysts for phenol hydrodeoxygenation (Poster)

47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Germany, March 12-14, 2014

T.M. Huynh*, U. Armbruster, B.M.Q. Phan, D.A. Nguyen, A. Martin

Impact of second metal (Cu, Co) on catalytic performance of bimetallic Ni - based catalyst for Phenol HDO (Vortrag)

ProcessNet 2014, Aachen, 30.09.-02.10.2014

A. Martin*, U. Armbruster, K. Andersen, M. Windt, D. Meier

Hydrothermale Deoxygenierung von Pyrolyseöl in nahekritischem Wasser (Vortrag)

Fachforum „Hydrothermale Prozesse“ zur Gewinnung hochwertiger Chemikalien und marktfähiger Energieträger, DBFZ, Leipzig, 11.-12.11.2014

M. Windt, D. Meier

Energetisch/chemische Nutzung von Lignocellulosen durch Flash-Pyrolyse-Technologien, Produkte und Herausforderungen (Vortrag)

30. Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung, Karlsruhe, 10. – 13. September 2012

D. Meier

Chemicals and Fuels from Fast Pyrolysis of Biomass - Current Activities at Thünen Inst. of Wood Research (Vortrag)

wiss. Kolloquium, Brno University of Technology, Czech Republic, 25.11.2013

M. Windt, D. Meier

Flash-Pyrolyse Öl "Potentiale, Charakterisierung und Fraktionierung (Vortrag)

Jahrestreffen der Fachgemeinschaft SuPER; Frankfurt, 5.- 6. November 2013

D. Meier

Direkte thermochemische Verflüssigung von biogenen Einsatzstoffen (Vortrag)

ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 30.09.2014 – 02.10.2014

Während der 4. Statuskonferenz des Förderprogramms zur „Optimierung der energetischen Biomassenutzung“ am 5.-6.11.2012 wurde das BioKW-Projekt durch HTB (Michael Windt) präsentiert. Zwecks Möglichkeit für einen gezielten Gedankenaustausch und vertiefende Fachgespräche wurde das Projekt bei dieser Gelegenheit auch in die Fokusgruppe „Biokraftstoffe“ einbezogen.

Innerhalb der Fokusgruppe wurde zwischenzeitlich ein Arbeitsmeeting am Rande der Leipziger Biokraftstoff-Fachgespräche am 13.11.2012 durchgeführt.

Auf der „30. Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung“ 10.-13.09.20112 in Karlsruhe wurde in einem Übersichtsvortrag von Herrn Windt, neben

wissenschaftlich technischen Aspekten des BCO, auch das BioKW-Projekt einem breitem Fachpublikum vorgestellt.

Im Rahmen des Projektes wurden Ergebnisse erarbeitet, die in 2015 in eine Dissertation einfließen werden. Die Ergebnisse werden teilweise im Rahmen der Dissertationsschrift veröffentlicht.

Darüber hinaus haben die Projektergebnisse Eingang in die Vorlesungsreihe „**Vertiefte Heterogene Katalyse**“ an der Universität Rostock im Rahmen des Masterstudiengangs gefunden. Die Vorlesung wird u.a. von PD A. Martin gehalten.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundvorhaben BioKW: Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Martin, Andreas Meier, Dietrich	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2014
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Str. 29a, D-18059 Rostock Thünen-Institut für Holzforschung, Leuschnerstr. 91b, D-21031 Hamburg PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH, Streitmoor 4, D-21339 Lüneburg PHÖNIX Umwelttechnische Anlagen Diopl.-Ing. Jürgen Pommerening e.K., Frohnauer Str. 4, D-21502 Geesthacht	9. Ber. Nr. Durchführende Institution keine Angaben
	10. Förderkennzeichen 03KB062A-D
	11. Seitenzahl 72
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundeswirtschaftsministerium Berlin Scharnhorststr. 34-37 D-10115 Berlin	13. Literaturangaben 37
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 45
16. Zusätzliche Angaben keine Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) keine Angaben	
18. Kurzfassung Hauptziel des Verbundvorhabens „BioKW“ war es, eine CO₂-neutrale, nachhaltige Kraftstoffbereitstellung auf Basis biogener Einsatzstoffe unter Kombination von ablativer Pyrolyse und CLC-Verfahren in heißem Hochdruckwasser in Gegenwart eines heterogenen Katalysatoren zu erreichen. Neben der reaktionstechnischen Umsetzung stand die Entwicklung und Charakterisierung eines stabilen ZrO₂-Katalysators als wissenschaftliches Arbeitsziel im Fokus der Arbeiten. Ferner war die analytische Aufarbeitung des Reaktanden aber auch des Produktgemisches eine Herausforderung. Technische Arbeitsziele konzentrierten sich vor allem auf den Anlagenbau und die Erprobung des CLC-Verfahrens mit gemeinsamer Umsetzung von BCO und festen Biomassen zur Gewinnung von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen. Die feste Biomasse (z.B. Lignin oder Baumrinde) sollte dabei neben dem heißen Hochdruckwasser als Wasserstoffquelle für die Deoxygenierung dienen. Das Projekt zielte auf den Bau und Betrieb einer entsprechenden kontinuierlichen Pilotanlage. An dem Projekt arbeiteten gemeinsam zwei Partner aus der Wirtschaft (der know how-Träger des CLC-Verfahrens war als UA in das „BioKW“-Projekt eingebunden) sowie zwei akademische Partner. Eine belastbare Datenbasis zum CLC-Verfahren sowie Machbarkeitsstudien im Zusammenhang mit o.g. Applikationen lagen bereits vor. Trotz Problemen bei der Herstellung der Anlage bzgl. Verlässlichkeit der Bauteile im Betrieb wurden eine Reihe von Versuchen unter Nutzung von BTO®-Pyrolyseöl und Lignin bzw. Baumrinde durchgeführt. Erwartungsgemäß gestaltete sich die Analytik, besonders des Produktstromes aufwändig, trotzdem konnte unter Zuhilfenahme von NMR, GC/MS und TOC-Bestimmung eine Deoxygenierung nachgewiesen werden. Der Grad der Sauerstoffentfernung bezogen auf das Edukt lag bei ca. 40-65 %. Die Notwendigkeit der Analytik von Koks und Hochsiedern wie Oligomere oder teerartige Verbindungen zur Verbesserung der C-Bilanz ist offensichtlich.	
19. Schlagwörter Hydrothermale Deoxygenierung, Biomasse, Pyrolyseöl, Katalyse, kontinuierlicher Betrieb	
20. Verlag keine Angaben	21. Preis keine Angaben

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) final report
3. title Joint research project BioKW: Common catalytic conversion and biocrude and biomass towards liquid hydrocarbons in hot compressed water	
4. author(s) (family name, first name(s)) Martin, Andreas Meier, Dietrich	5. end of project 30th June 2014
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Albert-Einstein-Str. 29a, D-18059 Rostock Thünen-Institut für Holzforschung, Leuschnerstr. 91b, D-21031 Hamburg PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH, Streitmoor 4, D-21339 Lüneburg PHÖNIX Umwelttechnische Anlagen Diopl.-Ing. Jürgen Pommerening e.K., Frohnauer Str. 4, D-21502 Geesthacht	9. originator's report no. not specified
	10. reference no. 03KB062A-D
	11. no. of pages 72
12. sponsoring agency (name, address) Bundeswirtschaftsministerium Berlin Scharnhorststr. 34-37 D-10115 Berlin	13. no. of references 37
	14. no. of tables 6
	15. no. of figures 45
16. supplementary notes not specified	
17. presented at (title, place, date) not specified	
18. abstract The joint research project „BioKW“ aimed at CO₂ neutral, sustainable generation of motor fuels based on renewable resources by combining the ablative pyrolysis and CLC processes, the latter running in hot compressed water, in presence of a heterogeneous catalyst. Besides basic reaction engineering, the scientific focus was set on the development and characterization of a stable zirconia catalyst. Furthermore, challenging work-up and analytical quantification of feed and product had to be carried out. The technical targets focused on the construction of a continuous CLC demonstration plant and tests with simultaneous conversion of BCO and solid biomass into liquid hydrocarbons. Such solid biomass (e.g., lignin or tree bark) may serve as hydrogen source for the desired deoxygenation reaction. Among the project partners were two private enterprises and two academic institutions (whereas the know-how was provided by the inventor of the CLC process, acting as a sub-contractor within this cooperation project). Authoritative sources of data for the CLC process and feasibility studies related to the mentioned processes are available. Despite technical problems during construction and operation of the demonstration plant, a series of tests with BTO® pyrolysis oil, lignin and tree bark were completed. As expected, analytical quantification of the product stream demanded extensive efforts; however, by means of NMR, GC/MS and TOC techniques the successful deoxygenation of such feedstock was proved. The degree of deoxygenation reached 40-65%. Detection of by-products as coke and oligomers demonstrate the need for further improvement of analytical routines to complete the carbon balance.	
19. keywords Hydrothermal deoxygenation, biomass, pyrolysis oil, catalysis, continuous processing	
20. publisher not specified	21. price not specified