



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Hamburg University of Applied Sciences

Gutachten zur
**Katalytischen Drucklosen Verölung
(KDV-Verfahren)
der Firma Alphakat**

erstellt durch
Prof. Dr.-Ing. Thomas Willner

**Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Fakultät Life Sciences am Campus Bergedorf
Department Verfahrenstechnik
Labor Verfahrenstechnik
Lohbrügger Kirchstr. 65, D-21033 Hamburg**

für die
**Freie und Hansestadt Hamburg
Behörde für Wirtschaft und Arbeit
Amt Wirtschaft, Hafen, Technologie
Alter Steinweg 4, D-20459 Hamburg**

Hamburg, den 12. November 2009

Inhalt

	Seite
Zusammenfassung	3
1 Auftrag und Arbeitsgrundlage	5
2 Prinzip und Charakterisierung des KDV-Verfahrens	6
3 Zielprodukt Dieseldieselkraftstoff	10
4 Eigenschaften von Biomasse	12
5 Eigenschaften zeolithischer Katalysatoren	20
6 Experimentelle Untersuchungen zum KDV-Verfahren	23
6.1 Eingesetztes Grundöl zum Anfahren des KDV-Prozesses	24
6.2 Eingesetzter KDV-Katalysator	25
6.3 KDV-Versuchsapparatur im 5 kg/h-Technikumsmaßstab	27
6.4 Versuchsapparatur im 1 kg/h-Labormaßstab	33
6.5 Experimentelle Ergebnisse	35
6.5.1 KDV-Vergleichsversuche an Technikums- und Laboranlage	36
6.5.2 KDV-Versuche mit Grundöl ohne Rohstoff (Blindversuche)	39
6.5.3 KDV-Versuche mit Stroh	42
6.5.4 Ausblick auf andere Rohstoffklassen	52
7 Diskussion der Ergebnisse zum KDV-Verfahren	53
Quellen	55

Zusammenfassung

Im Auftrag der Freien und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft und Arbeit, wird das KDV-Verfahren („Katalytische Drucklose Verölung“) der Firma Alphakat GmbH begutachtet. Insbesondere ist die Frage zu beantworten, ob das KDV-Verfahren biogene Reststoffe (Biomasse) in Dieselmotorkraftstoff umwandeln kann. Arbeitsgrundlage sind die wissenschaftlichen experimentellen Arbeiten zum KDV-Verfahren an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW Hamburg) in den Jahren 2005 bis 2008 unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Thomas Willner und die Eigendarstellung der Firma Alphakat.

Das KDV-Verfahren ist ein Direktverflüssigungsverfahren, das organische Substanzen einstufig unter Verwendung einer Schwerölphase als Reaktionsmedium bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C unter Atmosphärendruck mit Unterstützung von Katalysatoren in flüssige Brennstoffe und Nebenprodukte umwandelt. Nach Darstellung von Alphakat soll das KDV-Verfahren in der Lage sein, biogene Reststoffe aus dem land- und forstwirtschaftlichen Bereich wie Stroh und Holz und viele andere organische Abfallstoffe unmittelbar in Dieselmotorkraftstoff umzuwandeln. Die experimentellen Untersuchungen an der HAW Hamburg am Beispiel von Stroh als biogener Modellsubstanz haben jedoch ergeben, dass die Produktöle mit dieselähnlicher Zusammensetzung nicht aus den biogenen Einsatzstoffen stammen, sondern aus dem mineralischen Grundöl, welches zum Anfahren des Prozesses zu Beginn im Reaktor vorgelegt wird. Dieses Startöl wird während des Prozesses nicht regeneriert, so dass der Prozess zum Erliegen kommt, sobald das Startöl aufgebraucht ist. Ferner wurde festgestellt, dass die schnell laufenden Hochtemperatur-Pumpen (von Alphakat „Turbinen“ oder „Kammermischer“ genannt), die als Energieeintragssysteme eingesetzt werden, aufgrund extremer thermischer und mechanischer Belastungen sehr störanfällig sind. Hier ist Alphakat gefordert, die Langzeittauglichkeit neuer Pumpenentwicklungen nachzuweisen. Schließlich konnte praktisch keine Wirksamkeit des eingesetzten Zeolith-Katalysators, der zudem beim Einsatz von Biomasse sehr schnell verkockt, festgestellt werden. Dieser Befund wird auch durch Untersuchungen des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. bestätigt. Ein weiterer Problempunkt ist die kontinuierliche Entfernung von festen Rückständen und verbrauchtem Katalysator aus dem System.

Der Anspruch von Alphakat, aus organischen Reststoffen durch direkte einstufige thermochemisch-katalytische Umwandlung einen Dieselmotorkraftstoff herzustellen, lässt sich nach wissenschaftlicher Erkenntnis nur mit reinen Kohlenwasserstoffen, die überdies geradkettig und gesättigt sein müssen, verwirklichen. Insofern beschränkt sich der Einsatzbereich des KDV-Verfahrens prinzipiell im Wesentlichen auf Altöle und reines Polyethylen. Bei Fetten und Wachsen ist das KDV-Verfahren aufgrund des Sauerstoffgehaltes bedingt geeignet. Dabei entsteht zwar kein normgerechter Diesel, aber wenn die Fette und Wachse genügend langkettig und gesättigt sind, können Produkte entstehen, die ggf. als Diesel-Zumischkomponenten geeignet sind.

Aus thermodynamisch-chemischen Gründen ungeeignet ist das KDV-Verfahren für folgende Stoffgruppen, aus denen unter den Randbedingungen des KDV-Verfahrens keine n-Alkane im Dieselsiedebereich entstehen können:

- Lignocellulosen (z. B. Biomassen wie Energiepflanzen, Holz, Stroh, Raps, Grasschnitt, pflanzliche Produkte, entsprechende landwirtschaftliche Abfallprodukte usw. sowie Verarbeitungsprodukte wie Papier, Pappe, Zellstoff usw.),
- proteinhaltige Stoffe (z. B. Klärschlamm, Tiermehl und andere Tierabfallprodukte, Lebensmittel usw.),
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z. B. Gummi, Autoreifen usw.),
- Kunststoffe mit verzweigten, aromatenhaltigen und/oder fremdatomhaltigen Molekülen (z. B. Polypropylen, Polyester, Polyamide, PVC, Polystyrol usw.),
- fremdatomhaltige Öle (z. B. PCB- und PCT-haltige Transformatorenöle usw.),
- verkohlte Stoffanteile (z. B. in Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle)
- sowie aromatenreiche Raffinerierückstände, Bitumina, Asphaltene und Teere.

Bei den letztgenannten Stoffen kommen zudem oft erhöhte Schwefelgehalte vor, die eine Nachbehandlung der Öle erforderlich machen. Grundsätzlich problematisch sind auch gemischte Abfallfraktionen (z. B. Shredderleichtfraktion, Krankenhausabfall, Hausmüll usw.), da diese große Anteile an den oben genannten Problemstoffen, die nicht direkt in Diesel umwandelbar sind, enthalten.

1 Auftrag und Arbeitsgrundlage

Im Auftrag der Freien und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft und Arbeit, Amt Wirtschaft, Hafen, Technologie, Alter Steinweg 4, D-20459 Hamburg, ist das Verfahren der „Katalytischen Drucklosen Verölung“ (KDV-Verfahren) der Firma Alphakat Gesellschaft für Katalytische Aufbereitungstechnologien mbH in D-96155 Buttenheim (Alphakat) zu begutachten. Insbesondere ist die Frage zu beantworten, ob das KDV-Verfahren in der Lage ist, Biomasse (z. B. biogene Reststoffe aus dem land- und forstwirtschaftlichen Bereich, aber auch aus dem Haus- und Gewerbemüllbereich) in Dieselkraftstoff umzuwandeln.

Arbeitsgrundlage sind die wissenschaftlichen experimentellen Arbeiten zum KDV-Verfahren an der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW Hamburg) in den Jahren 2005 bis 2008 unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Thomas Willner und die Eigendarstellung der Firma Alphakat /1/.

2 Prinzip und Charakterisierung des KDV-Verfahrens

Das KDV-Verfahren von Alphakat, wie es auf der Homepage der Firma /1/ beschrieben und in Abb. 1 im Fließbild dargestellt ist, gehört zur Gruppe der so genannten Direktverflüssigungsprozesse. Darunter versteht man Verfahren, welche hochmolekulare organische Substanzen wie Altöl, Kunststoffe oder Biomasse bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 250 und 500 °C durch Krackreaktionen (**Kracken** = Spaltung von Molekülen, im Falle großer Molekülketten auch **Depolymerisation** genannt) einstufig (direkt) in flüssige Brennstoffe, so genannte Rohöle, umwandeln. Das KDV-Verfahren arbeitet unter **Atmosphärendruck** bzw. leichtem Unterdruck bei Temperaturen meist **zwischen 300 und 400 °C**.

Innerhalb der **Direktverflüssigung** gehört das KDV-Verfahren zur Gruppe der Ölphasen-Prozesse, bei denen die Umwandlungsreaktionen in einer **Schwerölsumpfphase** durchgeführt werden. Die Schwerölphase, die bei Reaktionstemperatur nicht verdampft, dient hierbei als flüssiges Reaktionsmedium für die kontinuierlich zugeführten Einsatzstoffe. Aus dieser Sumpfphase heraus verdampfen die Produktöldämpfe zusammen mit anderen flüchtigen Komponenten wie Gasen, Wasser und ggf. zahlreichen wasserlöslichen Verbindungen wie organischen Säuren, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen usw.. Dieses Prinzip nennt man **Reaktivdestillation**, d. h. die Kombination von Reaktion und Destillation. Der Reaktor ist gleichzeitig erste Destillationsstufe zur Verdampfung der Zielprodukte. Die Zielprodukte werden außerhalb des Reaktors durch **Kondensation** verflüssigt und aufgefangen. Grundsätzlich können weitere Destillationsstufen wie zum Beispiel eine Rektifikation zur Fraktionierung der erzeugten Rohöle analog zur Erdölverarbeitung folgen.

Weitere Informationen zum Prinzip und zu unterschiedlichen Varianten von Direktverflüssigung von Biomasse sowie zu den grundlegenden Funktionen der Sumpfphase und der Reaktivdestillation sind in Band 28 „Biocrudeoil“ der Gölzower Fachgespräche, herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), zu finden /2/.

Beim KDV-Verfahren wird der Prozess angefahren, indem ein **mineralölstämmiges Grundöl bzw. Startöl als Schwerölsumpfphase** im Reaktor vorgelegt wird und zunächst zusammen mit einer zugemischten Erstfüllung an Katalysatorpulver auf Reaktionstemperatur vorgeheizt wird, bevor die kontinuierliche Zufuhr an Rohstoff beginnt. Die Schwerölsumpfphase nimmt an den Umwandlungsreaktionen teil und verbraucht sich demzufolge. Im Idealfalle wird sie kontinuierlich durch Zwischenprodukte aus den Zersetzungsreaktionen der Rohstoffe ersetzt. Die Frage, ob dies tatsächlich gelingt oder ob ständig neues Schweröl (Grundöl) von außen zugeführt werden muss, ist von zentraler wirtschaftlicher Bedeutung und auch Gegenstand dieses Gutachtens. Ferner reichern sich in der Schwerölphase feste Rückstände an, die stetig und zuverlässig abgetrennt werden müssen. Auch dies stellt eine nicht unwesentliche verfahrenstechnische Herausforderung dar.

Im Falle des KDV-Verfahrens werden die Umsetzungsprozesse durch den Einsatz von **Feststoff-Katalysatoren, die als Pulver in der Schweröl-Reaktionsphase** vorgelegt und fein verteilt werden, unterstützt. Katalysatoren haben grundsätzlich die Aufgabe, Aktivierungsenergien chemischer Reaktionen zu senken und dadurch Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen, Reaktionstemperaturen abzusenken und/oder Reaktionen zu lenken, ohne dabei im Idealfalle selber verbraucht zu werden. Beim KDV-Verfahren werden ionentauschaktive Zeolithe (kristalline Alkali- oder Erdalkali-Aluminosilikate) als Katalysator eingesetzt, die zusätzlich die Aufgabe haben, Schadstoffe wie Schwermetalle und Halogene (z. B. Chlor) zu binden. In diesem Falle wird der Katalysator verbraucht und muss regeneriert werden. Gemäß Alphakat lässt sich der Katalysator hierbei durch die Zugabe von Kalk oder Soda regenerieren /1/.

Eine technische Besonderheit des KDV-Verfahrens ist die **mechanische Energiezufuhr**. Diese geschieht über schnell laufende Hochtemperatur-Pumpen (in der Legende von Abb. 1 „**Hochleistungskammermischer**“ genannt und im Titel von Abb. 1 als „**Turbine**“ bezeichnet), welche die Schwerölsumpfphase im Kreislauf fahren. Dadurch sollen unerwünschte Temperaturgradienten im Reaktorsystem vermieden bzw. nahezu homogene Temperaturfelder erreicht werden. Diese Energieeintragungspumpen sind extremen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt, da das Kreislaufsumpföl unter den vergleichsweise hohen

Reaktionstemperaturen, in der Regel zwischen 300 und 400 °C, zu fördern ist und mit abrasiven Feststoffen wie dem Katalysatorpulver und mineralischen Rückständen aus den Einsatzstoffen belastet ist. Eine wichtige Frage ist daher die Standzeit dieser Energieeintragssysteme.

Nach Angaben von Alphakat liegt eine chemische Besonderheit des KDV-Verfahrens darin, dass unabhängig vom Einsatzstoff unmittelbar **Dieselmkraftstoff** als fertiges Produkt entsteht. Als geeignete Einsatzstoffe werden von Alphakat sowohl „Abfall- und Reststoffe“ wie

- Kunststoffe aller Art, einschließlich des PVC-Anteils,
- Gummi und Autoreifen,
- Altöle, Wachse und Fette aller Art einschließlich Trafo- und Hydrauliköle,
- landwirtschaftliche Abfälle, Tierabfallprodukte und verdorbene Lebensmittel,
- Krankenhausabfälle, sterilisiert, entwässert und getrocknet sowie
- alle Raffinerierückstände, Bitumen, Teere etc.

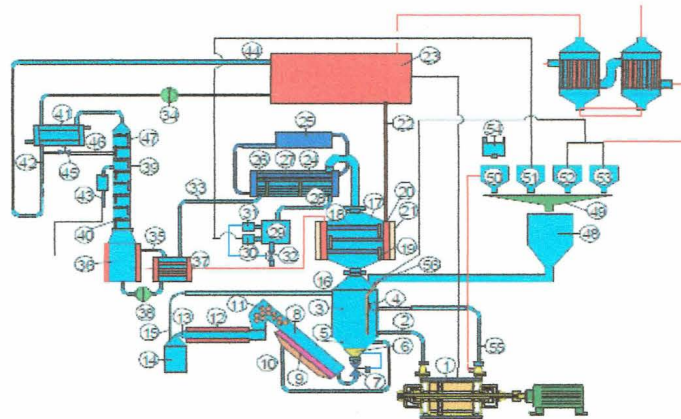
als auch „biologisch nachwachsende Rohstoffe“ (Biomasse) wie

- Holz,
- Raps und
- sonstige pflanzliche Produkte

angegeben /1/.

Diese Aussage widerspricht völlig der Erfahrung mit allen anderen bekannten Direktverflüssigungsverfahren, bei denen stets **Rohöle** produziert werden, die in der Regel keine oder nur sehr begrenzte Ähnlichkeit mit herkömmlichen Erdölprodukten, insbesondere Kraftstoffen, haben, außer man setzt aliphatisches Altöl oder vergleichbare Substanzen als Rohstoff ein. Die Frage, ob diese Besonderheit des KDV-Verfahrens tatsächlich realisierbar ist für all die zahlreichen und chemisch sehr unterschiedlichen von Alphakat genannten Reststoffarten, insbesondere für biogene Reststoffe (Biomasse), steht im Zentrum dieses Gutachtens.

Das weltweit erste Patent einer mit Turbine geheizten
Chemieanlage
Hier die Erzeugung von Diesel in dem KDV-Prozeß –
Anlage Kanada



- | | |
|---|---|
| 1.Hochleistungskammermischer | 50.pH – Messer |
| 2.Ansaugleitung des Hochleistungskammermischers | 31.Leitfähigkeitsmessung |
| 3.Separator | 32.Ablassventil |
| 4.Venturidüsen | 33.Rohrleitung Diesel |
| 5.Konischer Teil des Separators | 34.Vakuumpumpe |
| 6.Feste Rückstände (Schlamm) | 35.Wärmeträgerkreislauf |
| 7.Austragsklappe | 36.Umlaufverdampfer |
| 8.Pressschnecke | 37.Rohrleitung |
| 9.Filterwand | 38.Umlaufpumpe |
| 10.Produktdampfrückleitung | 39.Destillationsanlage |
| 11.Rückstandskuchen | 40.Glockenböden |
| 12.Heizschnecke | 41.Kondensator |
| 13.Düse | 42.Produktableitung Generator |
| 14.Heißproduktlagerbehälter | 43.Produktableitung Endprodukt |
| 15.Produktdampfrückleitung | 44.Leitung zum Stromerzeuger |
| 16.Mitteldestillate | 45.Refluxventil |
| 17.Dampfbehälter | 46.Produktrücklauf |
| 18.Destillationsboden | 47.Obere Kolonnenböden |
| 19.Rücklaufkanal | 48.Eingangsteil Rohstoff- und Reststoffzugabe |
| 20.Heizung | 49.Eingangstrichter |
| 21.Isolation | 50.Dosiereinrichtung für Katalysator |
| 22.Abgasleitung | 51.Dosiereinrichtung für Neutralisationsmittel |
| 23.Stromerzeuger | 52.Reststoffeintrag flüssig |
| 24.Kondensator | 53.Reststoffeintrag fest |
| 25.Kühlkreislauf | 54.Big- bag- Entleerungsvorrichtung |
| 26.Trennblech | 55.Temperaturmeßgerät nach Hochleistungskammermischer |
| 27.Überlauf | 56.Niveaumessgerät |
| 28.Wasserableitung | |
| 29.Wasser- und pH – Behälter | |

Abb. 1: Fließbild des KDV-Verfahrens von Alphakat /1/

3 Zielprodukt Dieselkraftstoff

Nach Angaben von Alphakat sollen mit Hilfe des KDV-Verfahrens unabhängig vom Einsatzstoff stets Dieselkraftstoffe erzeugt werden /1/. Voraussetzung für die Beurteilung dieser Behauptung ist die Kenntnis der Eigenschaften des Zielproduktes.

Dieselmotorkraftstoff, auch Dieselöl genannt, fällt bei der Destillation von Erdöl in Form von leichtem Gasöl (Mitteldestillat) an, und zwar als Destillationsschnitt etwa zwischen 180 und 380 °C. Hauptbestandteile von Diesel sind lineare, gesättigte Kohlenwasserstoffe, so genannte **n-Alkane**, die Kohlenstoff-Kettenlängen (C-Zahl) im Wesentlichen von C-9 bis C-23 haben. Demnach haben Dieselmoleküle näherungsweise die chemische Summenformel $(CH_2)_n$, so dass **Dieselmoleküle** in chemischen Reaktionsgleichungen näherungsweise durch die kurze Formel **CH₂** repräsentiert werden können.

Ein typisches mittleres Dieselmolekül ist beispielsweise n-Cetan, wie in Abb. 2 gezeigt. Danach ist die Cetanzahl benannt, eine Kennzahl des Diesel, die ein Maß für die Zündfähigkeit ist. Die **Cetanzahl** nach EN 590 muss mindestens 51 betragen, damit der Diesel eine ausreichende Zündfähigkeit besitzt. Sowohl **Linearität** als auch **Sättigung** der Kohlenwasserstoffe sind für eine genügend hohe Cetanzahl nötig. Verzweigte und ungesättigte - insbesondere aromatische - Kohlenwasserstoffe verschlechtern die Cetanzahl.

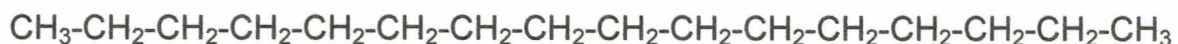


Abb. 2: Typisches Dieselmolekül n-Cetan = n-Hexadecan = C₁₆H₃₄

Eine typische GC-MS-Analyse (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analyse) eines Dieselkraftstoffs ist in Abb. 3 gezeigt. Die C-Nummern an der Spitze der dominierenden Peaks in Abb. 3 repräsentieren dabei die homologe Reihe der n-Alkane und geben die jeweilige Kohlenstoff-Kettenlänge an.

Wichtige Normeigenschaften von Diesel nach EN 590 sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Heizwert von Diesel liegt bei etwa 42,5 MJ/kg.

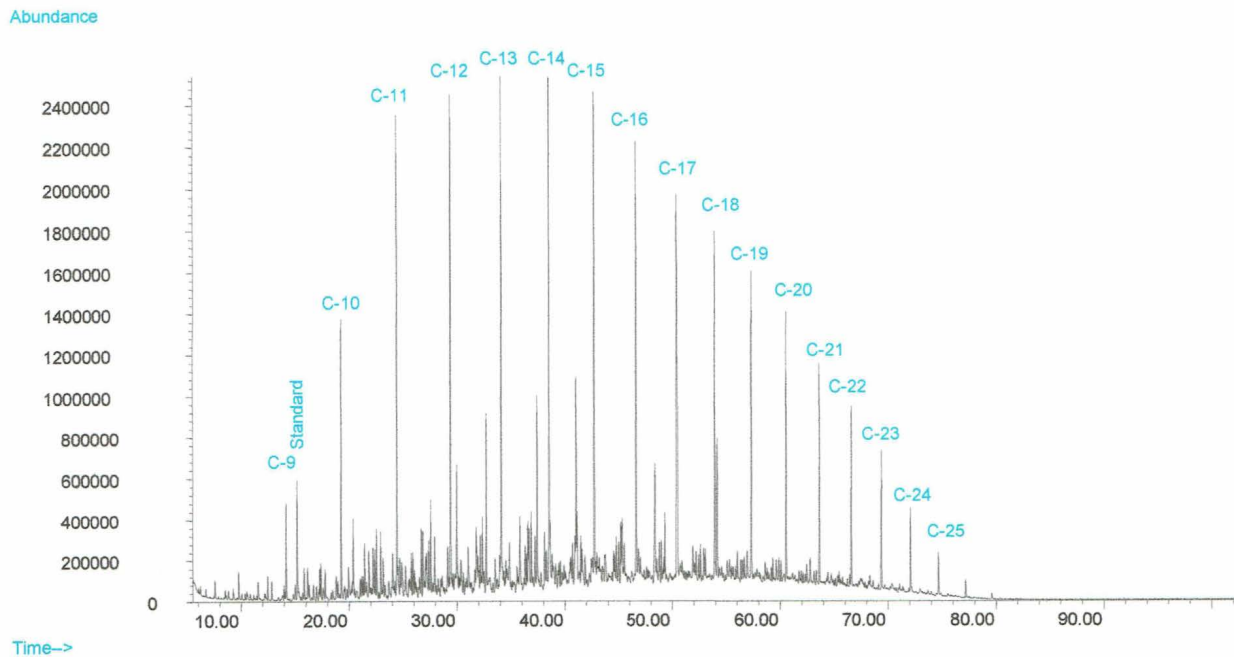


Abb. 3: GC-MS-Analyse eines handelsüblichen Dieselmotorkraftstoffs
(C-Nr. an den Peaks = Kohlenstoffkettenlänge des zugehörigen n-Alkans)

Tab. 1: Eigenschaften von Dieselmotorkraftstoff nach EN 590
(PAK = polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)

Parameter	min.	max.	Einheit
Cetanzahl (Standard)	51		
Dichte bei 15 °C	820	845	kg/m³
kinematische Viskosität bei 40 °C	2,0	4,5	mm²/s
Flammpunkt	55		°C
Koksrückstand		0,30	Gew.%
Aschegehalt		0,01	Gew.%
Wasseranteil		200	mg/kg
Schwefelgehalt		10	mg/kg
PAK-Gehalt		11	Gew.%
Destillatanteil bei 250 °C		65	Vol.%
Destillatanteil bei 350 °C	85		Vol.%
Destillationstemperatur bei 95 Vol.%		360	°C
Fettsäuremethylester-Anteil		5	Vol.%

4 Eigenschaften von Biomasse

Nach Angaben von Alphakat soll es mit Hilfe des KDV-Verfahrens möglich sein, durch einstufige thermochemische Verflüssigung auch aus Biomasse, die praktisch keine Kohlenwasserstoffe enthält, sondern überwiegend aus stark sauerstoffhaltigen und auch aromatischen organischen Molekülen besteht, unmittelbar **n-Alkane** von Dieselqualität zu erzeugen /1/. Die Diskussion der Frage, ob dies möglich ist, und die Interpretation der experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf diese Frage kann nur vor dem Hintergrund der Zusammensetzung und der chemischen Eigenschaften von Biomasse geführt werden.

Feste pflanzliche Biomassen wie Stroh, Holz u. ä. gehören zu den so genannten Lignocellulosen. Sie bestehen im Wesentlichen aus Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Einige typische Zusammensetzungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Im Falle von Stroh und Holz ist der Hauptbestandteil Cellulose, der rund die Hälfte der Trockensubstanz ausmacht. Der Rest lässt sich in der Regel zu etwa gleichen Teilen Hemicellulosen und Lignin zuordnen.

Tab. 2: Zusammensetzung von Biomasse in Gew.% der Trockenmasse /3/

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Stärke/Zucker
Zuckerrübe	7	8	1	72
Weizenpflanze	18	12	8	38
Maispflanze	19	11	9	40
Weizenstroh	38	26	18	-
Corn stover	38	22	18	-
Miscanthus	47	20	25	-
Nadelholz	44	19	28	-
Pappelholz	50	17	18	-
Buche	42	23	20	-
Zeitungspapier	61	16	21	-

Cellulose

Cellulose gehört zu den Kohlenhydraten und ist ein langkettiges, unverzweigtes Polysaccharid. Der Polymerisationsgrad (die Anzahl der Monomereinheiten in einem Polymermolekül) der Cellulose liegt bei pflanzlicher Biomasse zwischen 7.000 und 15.000 /4/. Die Brutto-Summenformel von Cellulose lautet $[C_6H_{10}O_5]_n$. Cellulose besteht aus Zuckereinheiten, und zwar aus β -Glucose-Einheiten als Monomere, die $\beta(1,4)$ -glucosidisch verknüpft sind, wie in Abb. 4 gezeigt. Aufgrund der langen unverzweigten Molekülketten dient Cellulose als zugfesteste Gerüstsubstanz der Pflanzenfasern. Die noch freien Hydroxylgruppen ragen aus diesem Band heraus und sind in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu Nachbarketten auszubilden. In der festen Cellulosesubstanz liegen diese Ketten mehr oder weniger parallel aneinander gelagert und bilden dabei kristalline Bereiche aus.

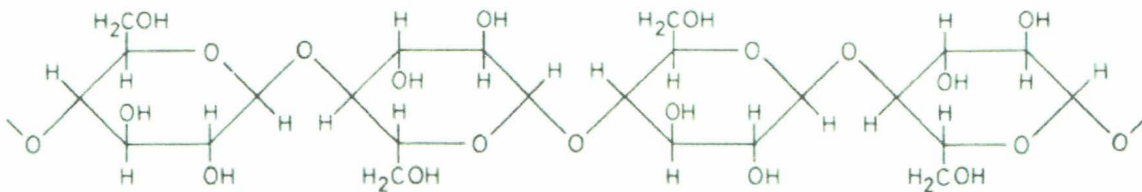


Abb. 4: Strukturformel von Cellulose /4/

Die thermische Stabilität von Cellulose ist mäßig. Im Falle thermischer Zersetzung, die zwischen 250 und 300 °C beginnt und bei 350 °C ihr Maximum hat /4/, brechen unabhängig davon, ob Katalysatoren eingesetzt werden oder nicht, unter anderen die C-O-Bindungen, insbesondere die glucosidischen Verknüpfungen zwischen den Monomeren (Glucose-Einheiten) /4/. Abb. 5 zeigt vereinfacht mögliche Reaktionspfade der thermischen Zersetzung von Cellulose. Es entstehen fast ausschließlich sauerstoffhaltige Verbindungen wie Anhydrozucker (z. B. Levoglucosan), Furane sowie niedermolekulare Säuren, Alkohole, Aldehyde etc., alles Moleküle, die keinerlei Verwandtschaft zu Dieselmolekülen haben (vergl. Abschn. 2).

Im Hinblick auf die Frage, ob sich dabei Dieselmoleküle bilden können, ist weiterhin von Bedeutung, dass Kohlenstoff-Kettenlängen (C-Ketten) von maximal 6 C-Atomen entstehen. Durch reine Depolymerisation (Spaltung von Molekülen) ohne überlagerte Polymerisation (fortlaufende Verknüpfung von Molekülen zu längeren Ketten) besteht also keine Möglichkeit, aus Cellulose Dieselmoleküle zwischen C-9 und C-23 (vergl. Abschn. 2) zu erzeugen. Außerdem, selbst wenn überlagerte Polymerisation stattfinden würde, wäre es ohne Hydrierung durch Hochdruck-Wasserstoff nicht möglich, unter Abspaltung der zahlreichen OH-Gruppen (vergl. Abb. 4) gesättigte n-Alkane, die für Diesel essentiell sind (vergl. Abschn. 2), zu bilden.

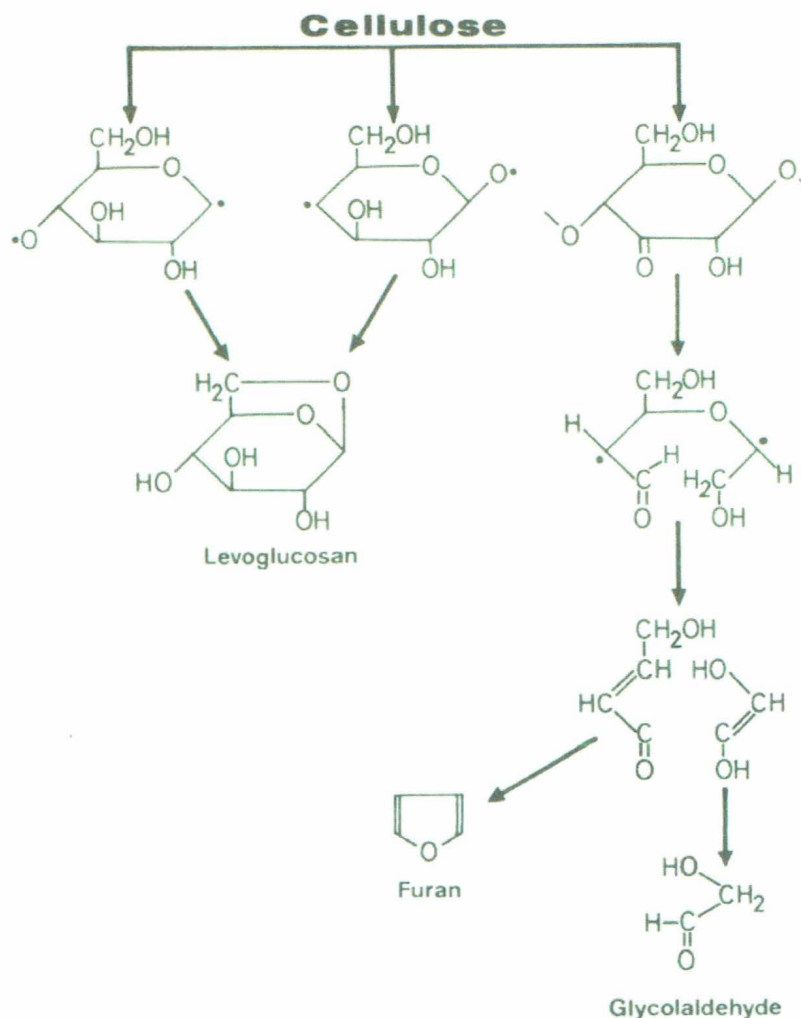


Abb. 5: Vereinfachte Reaktionswege der thermischen Zersetzung von Cellulose /4/

Hemicellulosen (Polyosen)

Hemicellulosen oder Polyosen zählen - wie die Cellulose - zu den Kohlenhydraten. Im Gegensatz zur Cellulose sind Hemicellulosen räumlich vernetzt und dienen so im Pflanzenmaterial als Kittsubstanz zur Aufnahme von Druckbelastungen. Sie bestehen aus unterschiedlichen Zuckerbausteinen, überwiegend Pentosen. Der Polymerisationsgrad der Hemicellulosen ist deutlich geringer als bei Cellulose und wird in der Regel zwischen 50 und 200 angegeben. Abb. 6 zeigt ein Beispiel für einen Ausschnitt aus einem Hemicellulosenmolekül.

Unter den drei Hauptkomponenten von Lignocellulosen ist die Temperaturstabilität von Hemicellulosen am geringsten. Der Zerfall beginnt schon ab etwa 220 °C /4/. Im Falle thermischer Zersetzung wiederum unabhängig davon, ob Katalysatoren eingesetzt werden oder nicht, gilt für Hemicellulosen aufgrund der chemischen Verwandtschaft praktisch das gleiche wie für Cellulose (siehe oben). So ist es unter Bedingungen des KDV-Verfahrens also auch nicht möglich, aus Hemicellulosen Dieselmoleküle zu erzeugen.

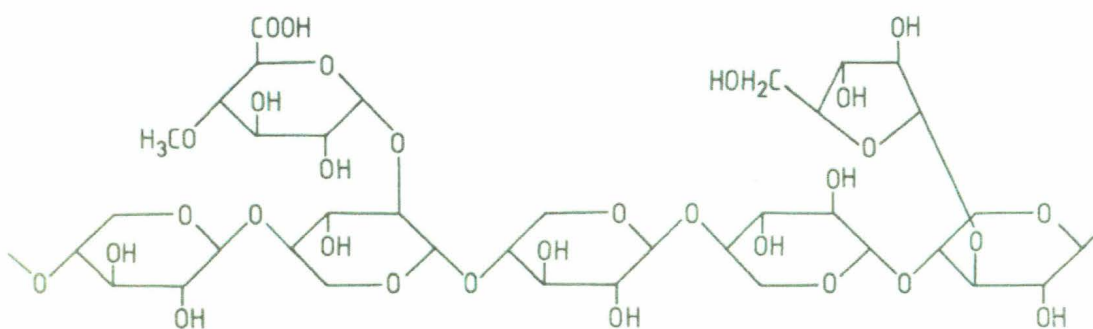


Abb. 6: Strukturformel für Hemicellulosen von Nadelholz /4/

Lignin

Lignin, von der ursprünglichen Wortbedeutung her der eigentliche „Holzstoff“, trägt als räumlich vernetzte Kittsubstanz mit besonders hoher Festigkeit maßgeblich zur enormen Druckstabilität von holziger Stengel- oder Stammsubstanz bei und ermöglicht die unglaublichen Wachstumshöhen von Bäumen. Weiterhin bietet es durch den hydrophoben Charakter Schutz vor dem Eindringen von Wasser in das Zellwandmaterial. Lignin gehört nicht zu den Kohlenhydraten wie Cellulose und Hemicellulosen, sondern ist ein aromatisches Polymer, welches im Wesentlichen aus Phenylpropan-Einheiten aufgebaut ist /4/. Abb. 7 gibt ein Strukturbeispiel.

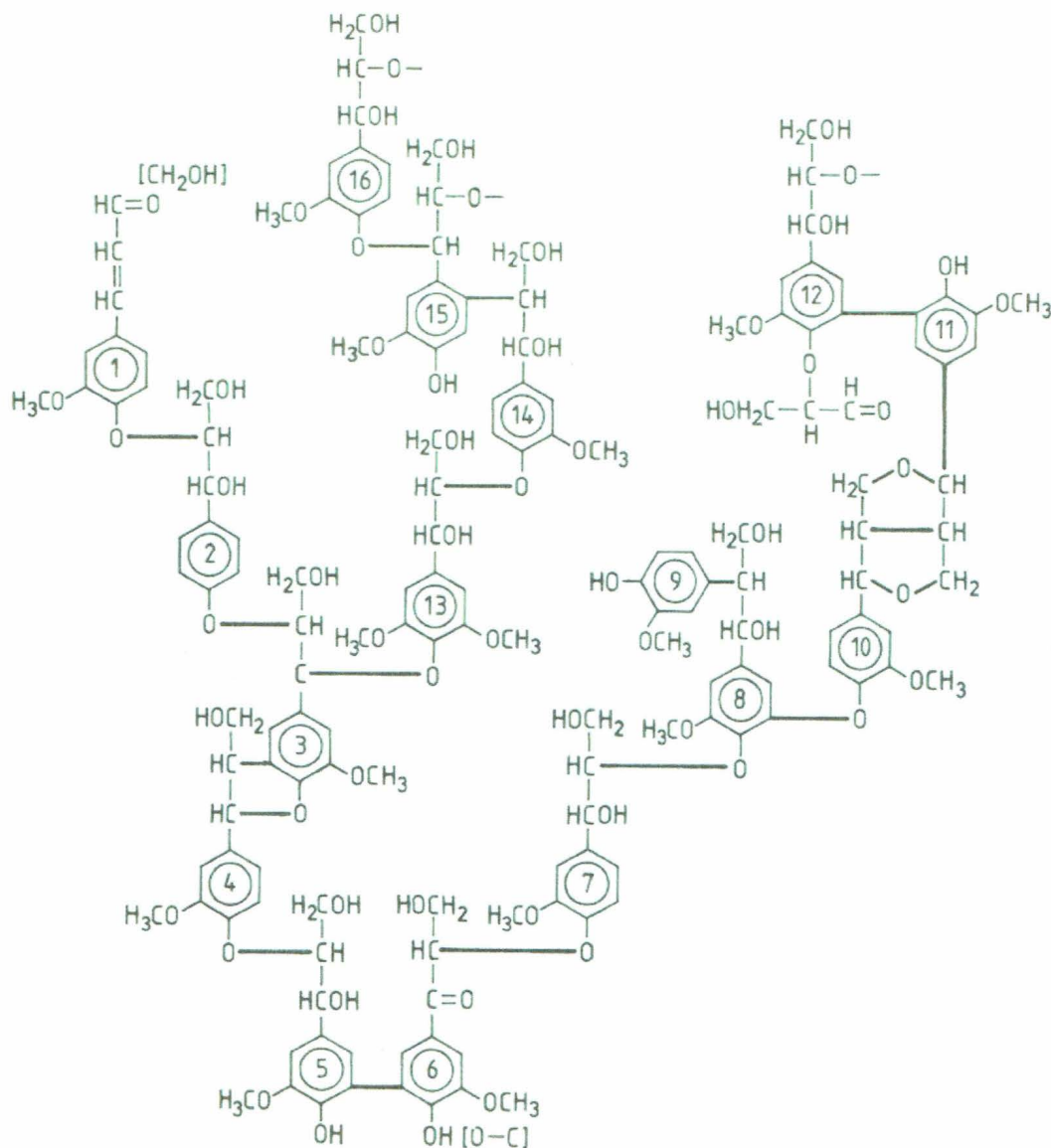


Abb. 7: Strukturformel für Fichten-Lignin nach Adler /4/

Lignin ist thermisch relativ stabil. Im Vergleich zu den anderen Lignocellulosen-Komponenten - Hemicellulosen und Cellulose - zersetzt sich Lignin unter dem Einfluss von Hitze am langsamsten. Der thermische Abbau ist auch bei 500 °C noch nicht abgeschlossen /4/. Im Wesentlichen werden bei der thermischen Zersetzung die Phenylpropan-Einheiten (Monomere) vereinzelt. Insbesondere bleiben die Aromatenkerne (Benzolringe) aufgrund ihrer besonders hohen thermischen Stabilität im Temperaturbereich des KDV-Verfahrens erhalten. Typische Abbauprodukte des Lignins zeigt Abb. 8. An dieser Grundcharakteristik kann auch der Einsatz von Katalysatoren nichts ändern. Selbst wenn es gelänge, die Aromatenkerne (Benzolringe) aufzubrechen, würde es erheblich an Wasserstoff mangeln, um gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane) zu erzeugen. Daher können unter den Bedingungen des KDV-Verfahrens auch aus Lignin keine Dieselmoleküle entstehen.

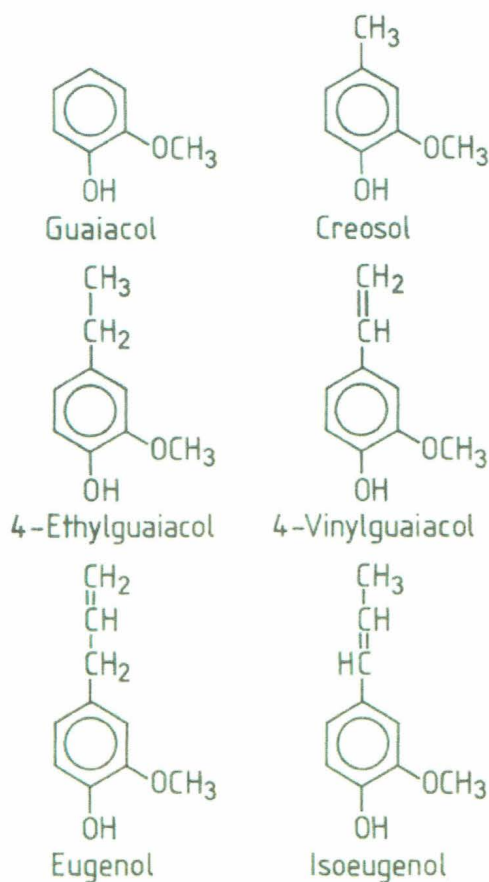


Abb. 8: Abbauprodukte der thermischen Zersetzung von Lignin /4/

Nebenbestandteile

Zu den Nebenbestandteilen zählen die Extraktstoffe. Mit diesem Begriff sind alle niedermolekularen hydrophoben Verbindungen des Holzes, die man mit organischen Lösemitteln extrahieren kann, zusammengefasst. Sie bestehen im Wesentlichen aus Fetten, Wachsen, Harzen und Gerbstoffen. Anorganische Nebenbestandteile werden als Asche bezeichnet. Die Extraktstoffe spielen bei der thermischen Zersetzung von Biomasse eine untergeordnete Rolle, da sie in Biomasse nur in geringen Anteilen meist deutlich unter 10 % vorkommen /4/.

Pyrolyse von Biomasse

Bei allen thermochemischen Zersetzungsprozessen, auch katalytischen, spielen pyrolytische Reaktionen eine wichtige Rolle. Daher gibt das Studium der Pyrolyse Informationen über das grundlegende Zersetzungsverhalten organischer Materialien. Pyrolyse ist die Bezeichnung für den thermischen Abbau chemischer Verbindungen unter Ausschluss von Sauerstoff. Bei reiner Pyrolyse ohne Zusatz- oder Hilfsstoffe ist das Reaktionsmedium eine sauerstofffreie Inertgasatmosphäre, die die flüchtigen Zersetzungsprodukte aufnimmt. Bei der Pyrolyse entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte. Je nach Ziel der Pyrolyse wird versucht, die Ausbeute eines dieser Produkte zu maximieren.

Die klassische Pyrolyse von Holz erzeugt bei langsamer Erhitzung und mäßigen Temperaturen bis etwa 450 °C Holzkohle als Hauptprodukt (Holzverkohlung).

Die Flash-Pyrolyse verfolgt das Ziel, Biomasse durch besonders schnelle Erhitzung auf Temperaturen zwischen 450 und 500 °C direkt in überwiegend flüssige Produkte (Pyrolyse- oder Bio-Öle) umzuwandeln. Flashpyrolyseöle sind allerdings keine „Öle“ im klassischen Sinne. Sie sind bis zu einem gewissen Grade sogar hydrophil und demzufolge unlöslich in normalen Ölen. Üblicherweise enthalten sie etwa 25-30 % gelöstes Wasser. Der Heizwert von Flashpyrolyseölen ist extrem niedrig, oft sogar etwas niedriger als der Heizwert des Biomasserohstoffes. Der Stand der Flashpyrolyse ist von Meier beschrieben /5/.

Hochtemperaturpyrolyse schließlich bei Temperaturen von meist über 800 °C führt überwiegend zu gasförmigen Zersetzungsprodukten.

Alle Pyrolyseverfahren basieren dabei auf dem thermischen Abbau der organischen Polymere unter Sauerstoffausschluss. Wie oben beschrieben werden dabei die Hauptbestandteile der Biomasse (Cellulose, Hemicellulosen und Lignin) unter Einwirkung von Hitze größtenteils in niedermolekulare Bruchstücke gespalten. Unzählige verschiedene Zersetzungsreaktionen laufen dabei aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien in den Hauptkomponenten ab. In Abb. 9 ist der pyrolytische Abbau von Buchenholz mittels Thermogravimetrie dargestellt. Die Zersetzung der Biomasse beginnt bei etwa 220°C und ist zunächst im Wesentlichen auf die thermische Zersetzung der Hemicellulosen, oberhalb von 250 °C gefolgt von der Cellulose, zurückzuführen. Die ersten Zersetzungsprodukte bestehen hauptsächlich aus Wasser, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methanol und Essigsäure. Im Bereich von 330 bis 400 °C befindet sich die Hauptphase des pyrolytischen Abbaus von Lignin /6/.

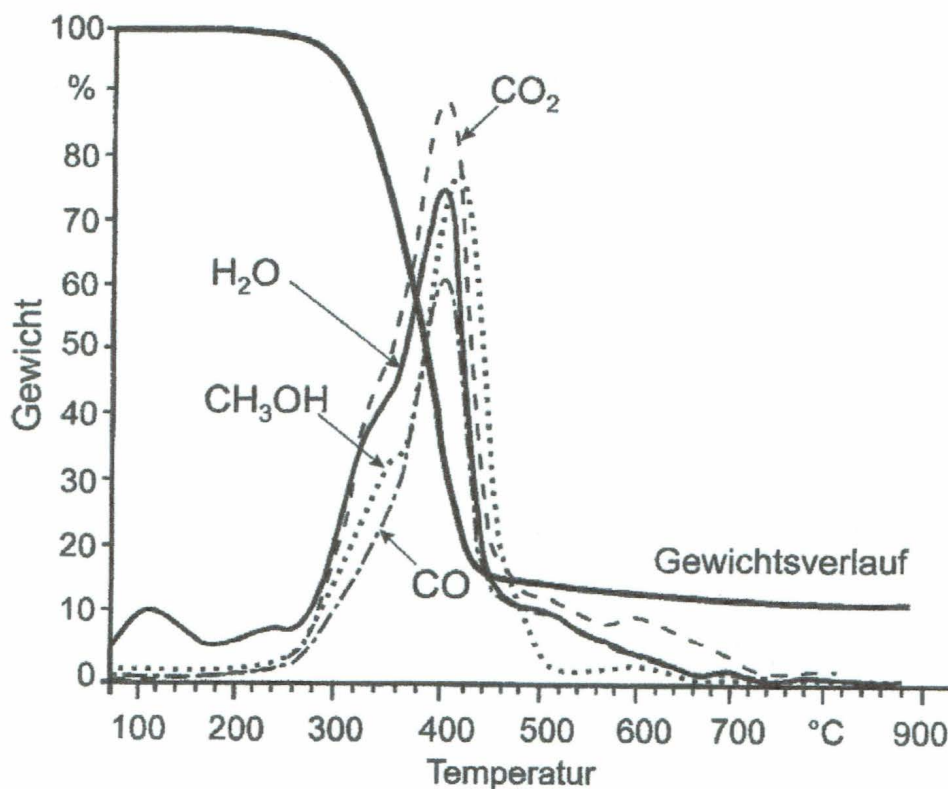


Abb. 9: Abbau von Buchenholz unter Temperatureinfluss (Heizrate 20 °C/min) /6/

5 Eigenschaften zeolithischer Katalysatoren

Ein wichtiges Merkmal des KDV-Verfahrens von Alphakat ist der Einsatz von Zeolithen vom A-Typ (siehe Abschn. 6.2) als Katalysatoren, die in Pulverform in die Schweröl-Sumpfpfase des Reaktorsystems eingerührt werden. Im Folgenden sind einige grundlegende Eigenschaften solcher Katalysatoren zusammengefasst.

Zeolithe sind kristalline Alkali- oder Erdalkali-Aluminosilikate. Die Grundbausteine bestehen aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern (Siliziumoxid- und Aluminiumoxid-Tetraeder). Durch Verknüpfung solcher Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome bilden sich sekundäre Baueinheiten der Zeolithe, die sich zu kristallinen Aluminosilikaten zusammensetzen, welche streng regelmäßige Porensysteme mit jeweils einheitlichen Porenweiten im Bereich von Moleküldurchmessern besitzen. Abb. 10 zeigt die Struktur eines A-Zeoliths, wobei jede Ecke eines Polygons jeweils ein Silizium- oder Aluminiumatom repräsentiert, während im Mittelpunkt jeder Kante ein Sauerstoffatom sitzt /7/.

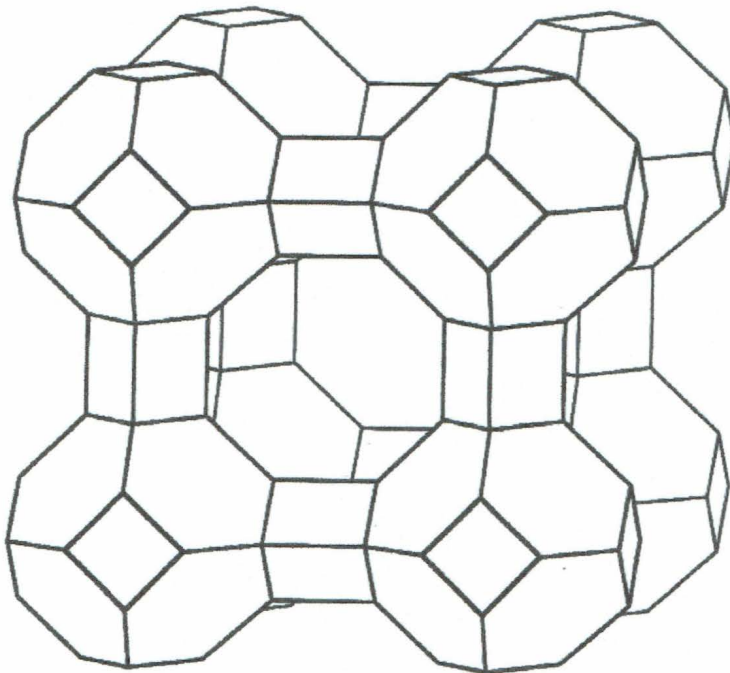
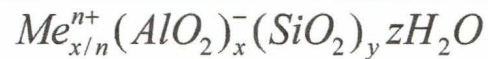


Abb. 10: Kristallstruktur eines A-Zeoliths /7/

Zeolithe besitzen die folgende allgemeine Summenformel /7/:



In dieser Formel entspricht n der Wertigkeit des metallischen Kations Me, meist Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium der Wertigkeit 1 oder Erdalkalimetalle wie Calcium oder Magnesium der Wertigkeit 2. Das Molverhältnis y/x bzw. Si/Al-Verhältnis bestimmt in bedeutendem Maße die Struktur und die Eigenschaften der Zeolithe. Ein A-Zeolith hat beispielsweise ein Si/Al-Verhältnis von 1 bis 1,5. Wegen der einheitlichen Porengröße im Bereich von Molekülgrößen und der definierten Porenstruktur werden Zeolithe häufig auch als Molekularsiebe bezeichnet.

Bei dem **Zeolith A407 von Alphakat** (siehe Abschn. 6.2) handelt es sich um die Natriumform eines A-Zeoliths. Nach Auskunft des Herstellers Tricat/Südchemie in Bitterfeld ist dieser Zeolith ein schwach aktiver Katalysator der Porenweite von rund $4 \cdot 10^{-10}$ m (0,4 nm). In solche sehr kleinen Poren passen nur kleine, unverzweigte Moleküle hinein.

Abb. 11 gibt einen Überblick über Zeolithe mit unterschiedlichen Porenweiten im Vergleich mit Molekülgrößen /8/. Aus Abb. 11 ist ersichtlich, dass in den Alphakat-Katalysator A407 mit 0,4 nm Porenweite (= **Na-Zeolith vom Typ A = NaA „4A“** in Abb. 11) weder die Rohstoffmoleküle noch die gewünschten Zielmoleküle von Dieselfraktionen hineinpassen. Daher kann dieser Katalysator über seine Poren weder die Umwandlung der Rohstoffmoleküle noch die Bildung von Dieselmolekülen unterstützen. Seine Unwirksamkeit in für Katalysatoren bereits recht hoher Konzentration von 10 Gew.% in der Reaktorsumpfphase wurde vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. bestätigt /9/.

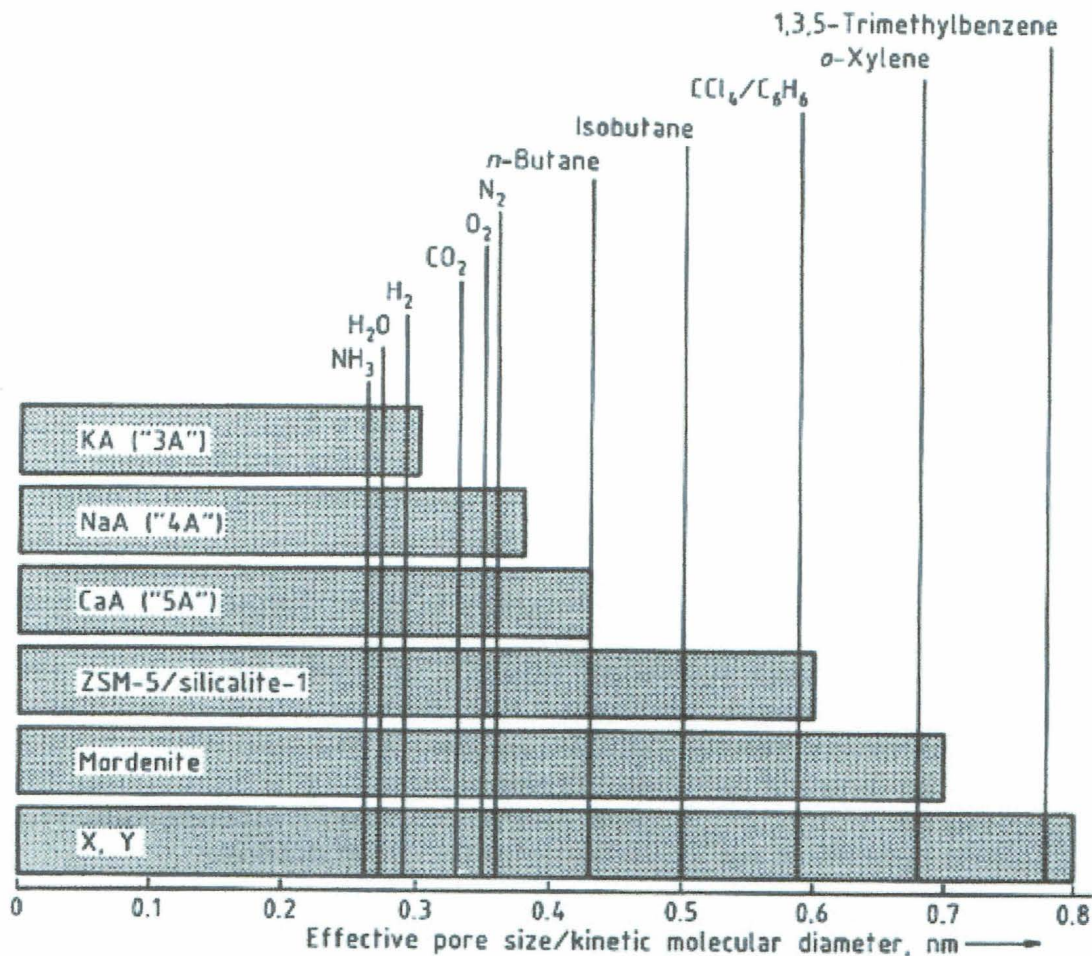


Abb. 11: Porengrößen industrieller Zeolithe im Vergleich mit Molekülgrößen /8/

An der HAW Hamburg konnte eine schwache Wirksamkeit des Alphakat-Katalysators A407 erst in extrem hohen Konzentrationen von über 25 Gew.% in der Reaktorsumpfpphase nachgewiesen werden. Diese Beobachtung bestätigt, dass dieser Katalysator unter Bedingungen des KDV-Prozesses nicht wie sonst bei zeolithischen Katalysatoren üblich über seine große innere Oberfläche (Porenoberfläche), sondern nur über seine vergleichsweise kleine äußere Oberfläche (Partikeloberfläche) wirksam sein kann. Überdies verliert der Katalysator bei der Umwandlung von Biomasse oder vergleichbaren zur Verkohlungs neigenden Stoffen infolge von Verkokung seiner Oberfläche sehr schnell vollends seine Wirksamkeit (schnelle Deaktivierung).

6 Experimentelle Untersuchungen zum KDV-Verfahren

In den Jahren 2005 bis 2007 wurde das KDV-Verfahren an der HAW Hamburg unter Leitung von Prof. Willner im Auftrag der Volkswagen AG in Wolfsburg und der Lanor Energy Systems Deutschland GmbH in Oer-Erkenschwick experimentell im Technikumsmaßstab (Rohstoffkapazität 5 kg/h) untersucht. Die Versuchsanlage im Technikumsmaßstab wurde von Alphakat gekauft und im Technikum der HAW Hamburg installiert und betrieben. Für den mechanischen Energieeintrag wurden Pumpen von Speck Pumpen Systemtechnik GmbH (Speck) in Roth bei Nürnberg eingesetzt. Dabei wurde eng mit der Firma Speck, die 2004 für Alphakat deren erste kommerzielle KDV-Anlage in Mexiko mit Pumpen ausgestattet hat und daher über die größte praktische Erfahrung in diesem Bereich verfügte, kooperiert. Als Modellrohstoff für Biomasse wurde an der Technikumsanlage überwiegend Getreidestroh eingesetzt.

Spezielle wissenschaftliche Fragestellungen wie die Stabilisierbarkeit der Sumpfphase, die Herkunft der dieselähnlichen Produktölphase sowie die Reaktionswege der eingesetzten Biomasse und des vorgelegten Schweröles als Startsumpphase wurden parallel und im Anschluss bis 2008 im Labormaßstab (Rohstoffkapazität 1 kg/h) untersucht. Die Laboranlage diente auch zur Durchführung vergleichender Untersuchungen an unterschiedlichen Rohstoffen von Biomasse (z. B. Getreidestroh, Miscanthusstroh, Rapspresskuchen, Holz) über Klärschlamm und Tiermehl bis hin zu plastikhaltigen Abfallstoffen (z. B. Shredderleichtfraktionen, Krankenhausabfällen, DSD-Fraktionen, kontaminierte Plastikabfälle, Reinplastiksorten). Des Weiteren wurden auch flüssige Einsatzstoffe wie z. B. Fette und Öle, Altöle, Vakuumrückstände aus der Erdölverarbeitung und Pyrolyseöle getestet.

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Technikums- und Laboranlage wurde in Vergleichsversuchen bestätigt. Dieses Gutachten konzentriert sich auf die Untersuchungen mit Modellcharakter zur Strohumsetzung, die an beiden Apparaturen durchgeführt wurden.

6.1 Eingesetztes Grundöl zum Anfahren des KDV-Prozesses

Das Anfahren des Prozesses geschieht gemäß dem KDV-Verfahren über **Vorlage eines mineralölstämmigen Grundöles, auch als Startöl, Vorlageöl oder Anfahröl bezeichnet**, in das eine erste Füllung an Katalysatorpulver (siehe Abschn. 6.2) eingemischt ist (Versuchsdurchführung siehe Abschn. 6.3 und 6.4). Für die Untersuchungen wurde dafür ein temperaturbeständiges **Umlauföl von BP vom Typ Energol CS 220** verwendet. In Tab. 3 sind Eigenschaften des Vorlageöls angegeben.

Tab. 3: Eigenschaften des Grundöls: BP Umlauföl vom Typ Energol CS 220

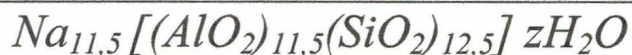
Klassifikation	paraffinbasisch
Dichte bei 15 °C	888 kg/m ³
Viskosität bei 40 °C	214 mm ² /s
Viskosität bei 100 °C	18,3 mm ² /s
Siedeanfang	ca. 400 °C
Siedeende	ca. 630 °C
Flammpunkt	290 °C
Pourpoint	-12 °C
Wassergehalt	0,04 %
Schwefelgehalt	ca. 0,3 %
Sauerstoffgehalt	< 1 %
Paraffin-C-Anteil	60-61 %
Naphthen-C-Anteil	33-36 %
Aromaten-C-Anteil	4-6 %
Jodzahl	ca. 5
Oxidasche	< 0,01 %

Herstellerangaben

6.2 Eingesetzter KDV-Katalysator

Gemäß dem KDV-Verfahren wird der Prozess mit einem mineralölstämmigen Grundöl (siehe Abschn. 6.1), in das eine erste Füllung an Katalysatorpulver eingemischt ist und während der Rohstoffzufuhr weiterer Katalysator zum Ausgleich verbrauchten Katalysators zugeführt wird (Versuchsdurchführung siehe Abschn. 6.3 und 6.4), angefahren. Als **Katalysator** wurde ein **ionentauschaktives Aluminosilikat** der Firma Alphakat vom Typ **A407** vom Hersteller Tricat/Südchemie in Bitterfeld verwendet. In Tab. 4 sind Eigenschaften des Katalysators angegeben. Abb. 12 zeigt eine an der HAW Hamburg vermessene Partikelgrößenverteilung des Katalysators, die einen mittleren Partikeldurchmesser von rund 7 µm ergibt. Das Wasserabgabeverhalten des Katalysators bei ansteigender Temperatur ist anhand einer thermogravimetrischen Messung in Abb. 13 dargestellt.

Die über eine Elementaranalyse ermittelte stöchiometrische Zusammensetzung des Katalysators führt in guter Näherung zu folgender Zeolith-Formel:



Tab. 4: Eigenschaften des Katalysators von Alphakat vom Typ A407

Makroskopische Form	weißes Pulver
Zeolith-Typ ¹⁾	A
Zeolith-Form ¹⁾	Na-Form
Porenweite ¹⁾	0,4 nm
Mittlerer Partikeldurchmesser ²⁾	7 µm
Innere Porenoberfläche (BET) ²⁾	177 m ² /g
Wasserabgabe bis 400 °C ²⁾	20 % bzgl. Einwaage
pH-Wert ²⁾	10-11

¹⁾ Angabe des Herstellers Tricat/Südchemie in Bitterfeld

²⁾ Messung HAW Hamburg

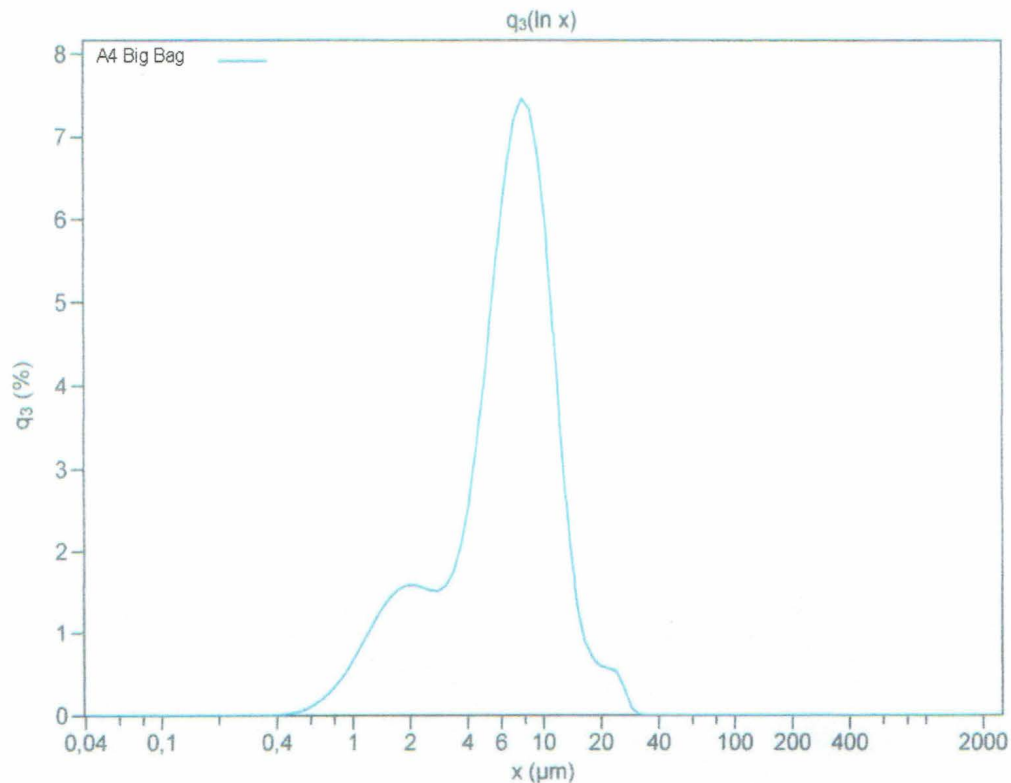


Abb. 12: Partikelanalyse des Katalysators A407 (Studienprojekt M. Eichler, H. Kamm, S. Schippang, HAW Hamburg, Juni 2007)

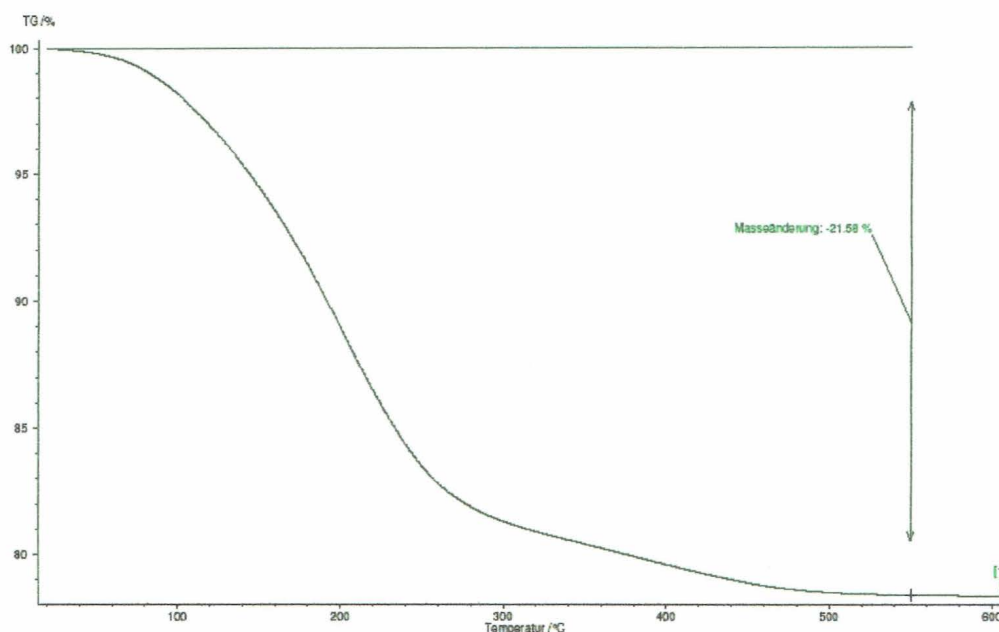


Abb. 13: Wasserabgabeverhalten des Katalysators A407 in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen über den Gewichtsverlust durch Thermogravimetrie, Heizrate 10 K/min unter Argonatmosphäre (Masterarbeit K. Oswald, HAW Hamburg, Dez. 2004, Messung TU Hamburg-Harburg)

6.3 KDV-Versuchsapparatur im 5 kg/h-Technikumsmaßstab

Im Jahr 2005 wurde eine 5 kg/h-Technikumsanlage von Alphakat gekauft und im Technikum des Arbeitsbereichs Verfahrenstechnik der HAW Hamburg am Campus Bergedorf installiert. Die Kapazität von 5 kg/h bezieht sich auf die Rohstoffzufuhr. Die Anlage arbeitet unter **Atmosphärendruck** und ist für einen halbkontinuierlichen Betrieb konzipiert, d. h. kontinuierlich bezüglich der Rohstoffzufuhr sowie der Gas- und Kondensat-Produkt-Abfuhr, aber diskontinuierlich bezüglich der festen Reaktionsrückstände, die sich während des Versuches im Reaktor anreichern und erst nach Versuchsende abgelassen und entsorgt werden können. Der Temperaturarbeitsbereich liegt **zwischen 300 und 400 °C**.

Das Fließbild der Anlage ist in Abb. 14 dargestellt. Die Edelstahlapparatur besteht im Kern aus einem Reaktor mit einem Volumen von etwa 40 Litern, durch den die Schwerölsumpfphase als Reaktionsmedium kontinuierlich im Kreislauf geführt wird. Dieser Schwerölkreislauf wird durch ein Hochtemperaturpumpensystem aufrechterhalten, das das Schweröl aus dem unteren Teil des Reaktors bei Atmosphärendruck ansaugt und über ein Drosselventil einem Zyklonabscheider zuführt, der direkt oben auf dem Reaktor installiert ist.

Weitere Funktionen des Hochtemperaturpumpensystems sind einerseits die Homogenisierung der Schwerölsumpfphase und andererseits der Energieeintrag in das Reaktorsystem. Es wurden unterschiedliche Pumpen der Firma Speck eingesetzt. Die Tests an der KDV-Technikumsanlage der HAW Hamburg wurden in direkter Zusammenarbeit mit Speck durchgeführt. Die Firma Speck hat bereits die erste kommerzielle KDV-Anlage, die im November 2004 in Mexiko in Betrieb genommen wurde, mit Energieeintragungspumpen bestückt und hatte somit die längste Erfahrung in diesem Zusammenhang.

Der direkt über dem Reaktor befindliche Zyklon (vergl. Abb. 14) hat die Funktion, die Schwerölsumpfphase zurück in den Reaktor laufen zu lassen, dabei die gas- und dampfförmigen Reaktionsprodukte abzutrennen und diese nach oben an die senkrecht darüber installierte mehrstufige Destillationskolonne weiterzuleiten. Am oberen Ausgang der Destillationskolonne werden die gas- und dampfförmigen

Reaktionsprodukte einem Kondensator zugeführt, in dem die dampfförmigen Produkte als Öl- und Wasserphase kondensiert (verflüssigt) werden, um schließlich in den nachfolgenden Kondensatvorlagen aufgefangen zu werden. Der Füllstand des Schwerölsumpfes im Reaktor wird über einen Füllstandsanzeiger und ein Ausgleichsgefäß mit Sichtfenster kontrolliert.

Die Zufuhr zerkleinerten und getrockneten Rohstoffes (Biomasse wie z. B. Stroh) sowie des pulverförmigen Katalysators geschieht kontinuierlich über eine Förderschnecke. Dabei wird der Rohstoff direkt in die vorgeheizte Schwerölsumpffphase im Reaktor geleitet. Nach Ende eines Versuches wird der Reaktorsumpfinhalt mit den darin angereicherten festen Rückständen einschließlich des Katalysators unten aus dem Reaktor in einen Sumpfauffangbehälter abgelassen. Mit diesem Testaufbau gemäß Abb. 14 sind die wesentlichen Merkmale des KDV-Verfahrens (vergl. Abb. 1) wie ein **Schwerölsumpfkreislauf mit fein verteiltem Katalysatorpulver**, ein **Hochtemperaturpumpensystem zum mechanischen Energieeintrag** (in der Legende von Abb. 1 „Hochleistungskammermischer“ genannt und im Titel von Abb. 1 als „Turbine“ bezeichnet), eine Separationseinheit (in der Technikumsanlage bestehend aus Reaktor und Zyklon, in Abb. 1 „Separator“ genannt mit zusätzlicher Feststoffabscheidung) mit der Funktion der **Reaktivdestillation** (gleichzeitig Reaktion und erste Destillationsstufe zur Abtrennung der Produktdämpfe) sowie **Produktkondensation** im Technikumsmaßstab realisiert und der wissenschaftlichen Untersuchung zugänglich.

Abb. 15 zeigt die 5 kg/h Versuchsanlage im Technikum der HAW Hamburg im Aufbau noch ohne Isolation. In Abb. 16 ist die Anlage im betriebsbereiten Zustand zu sehen.

Eine **apparative Problemstelle** blieben die **Hochtemperaturpumpen** zum Energieeintrag während der gesamten Jahre der Untersuchungen an der Technikumsanlage. Alle von der Firma Speck eingesetzten Varianten konnten den thermischen und mechanischen Belastungen (vergl. Abschn. 2) trotz der Erfahrung von Speck in diesem Bereich (s. o.) nicht länger als einige Tage standhalten. Das war für die Testfahrten zwar ausreichend, zeigt aber eine Problemstelle für die technische Realisierung des KDV-Verfahrens. In diesem Punkt besteht also eine besondere Herausforderung für die Apparateentwicklung von Alphakat.

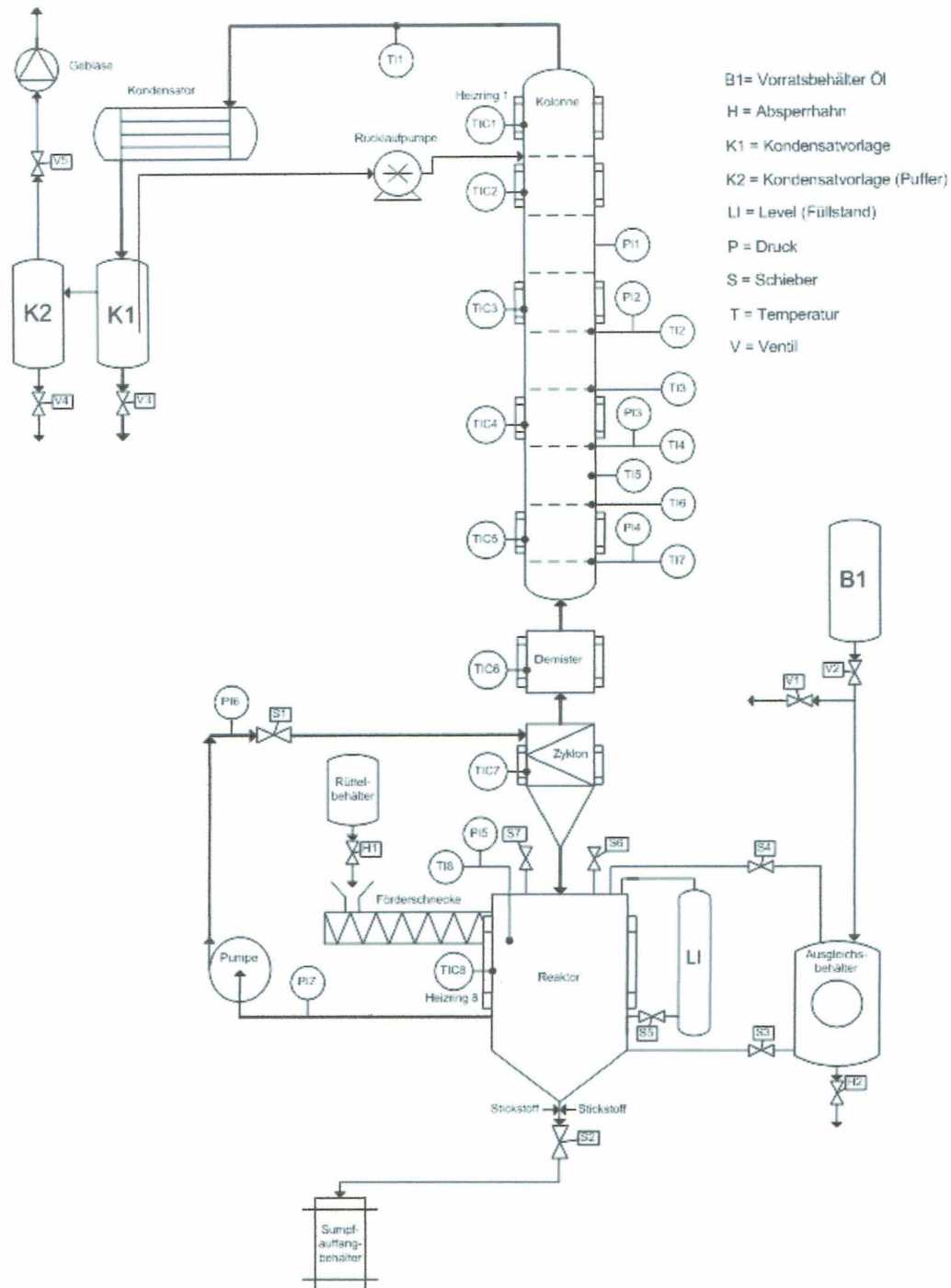


Abb. 14: Fließbild der halbkontinuierlichen 5 kg/h KDV-Technikumsanlage



Abb. 15: Halbkontinuierliche 5 kg/h KDV-Technikumsanlage im Aufbau

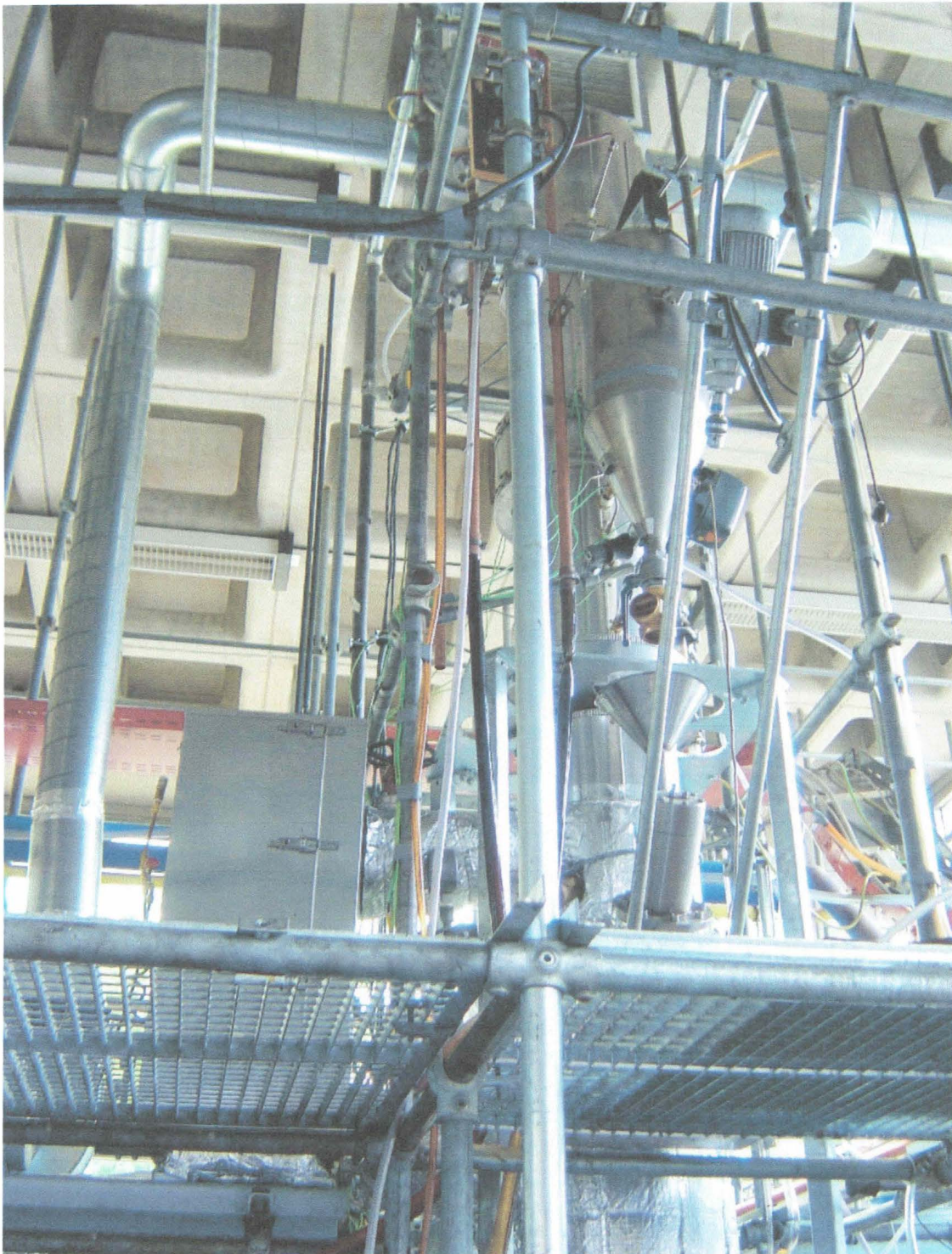


Abb. 16: Halbkontinuierliche 5 kg/h KDV-Technikumsanlage im Betriebszustand

Das Anfahren des Prozesses in der Technikumsanlage geschieht gemäß dem KDV-Verfahren über Vorlage eines mineralölstämmigen Grundöles bzw. Startöles, in den eine erste Füllung an Katalysatorpulver eingemischt ist. Für die Untersuchungen wurden dafür ein temperaturbeständiges Umlauföl von BP vom Typ Energol CS 220 (siehe Abschn. 6.1) und als Katalysator ein ionentauschaktives Aluminosilikat der Firma Alphakat vom Typ A407 (siehe Abschn. 6.2) vom Hersteller Tricat/Südchemie in Bitterfeld verwendet.

Die vorgelegte Mischung an Vorlageöl (Grundöl) und Katalysator wird zunächst mittels der Hochtemperatur-Kreislaufpumpe auf Reaktionstemperatur zwischen 300 und 400 °C aufgeheizt. In Abb. 17 ist das Aufheizverhalten der Anlage wiedergegeben. Dies geschieht in luftfreier Inertgasatmosphäre (Stickstoff). Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wird diese konstant gehalten und die kontinuierliche Zufuhr an zerkleinertem und getrocknetem Rohstoff (z. B. Stroh) zusammen mit einem gewissen Anteil an frischem Katalysatorpulver über die Förderschnecke beginnt. Während dieser Förderzeit werden die Produktkondensate aufgefangen. Spätestens wenn die Anreicherung der Feststoffe in der Reaktor-Sumpfphase es erfordert, wird die Rohstoffförderung eingestellt und der Versuch beendet. Der Reaktorsumpf wird in den Sumpfauffangbehälter abgelassen.

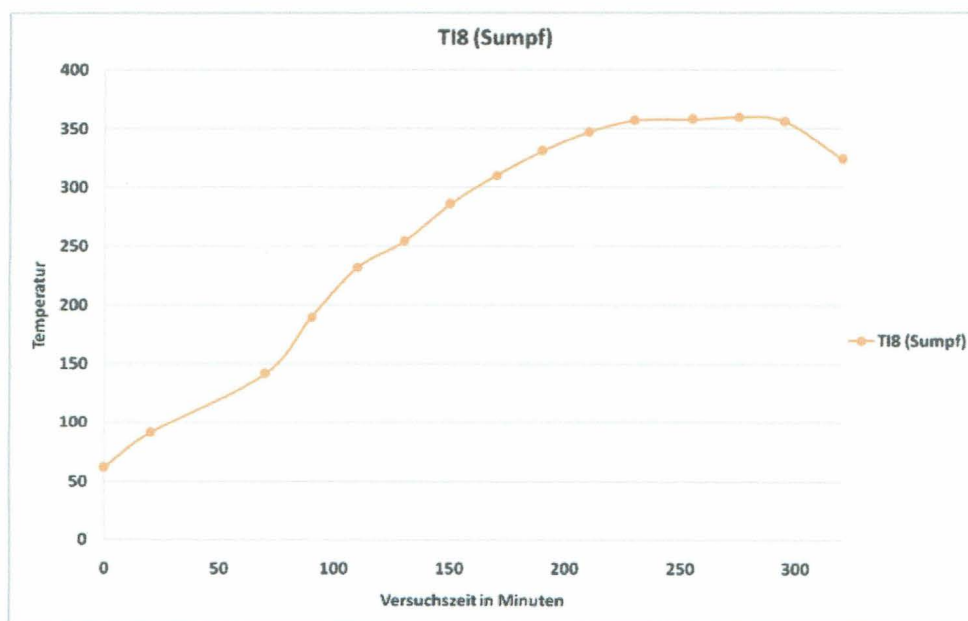


Abb. 17: Beispiel einer Aufheizkurve der 5 kg/h KDV-Technikumsanlage

6.4 Versuchsanlage im 1 kg/h Labormaßstab

Spezielle Untersuchungen zum KDV-Verfahren wurden an einer 1 kg/h Laboranlage durchgeführt (siehe Abschn. 6.5).

An der 1 kg/h-Laboranlage sind bis auf den mechanischen Energieeintrag alle wesentlichen Bedingungen der KDV-Technikumsanlage (**Atmosphärendruck, Temperatur 300 bis 400 °C, kontinuierliche Zufuhr an Rohstoff und Katalysator, Schwerölsumpfphase, Art des Grundöls bzw. Startöls, Art des Katalysators, Reaktivdestillation, kontinuierliche Produktabfuhr und Produktkondensation**) realisiert.

Das Prinzip des Aufbaus Laboranlage ist in Abb. 18 wiedergegeben. In Ergänzung zeigt Abb. 19 ein Foto der Apparatur. Auslegungsleistung ist 1 kg/h Rohstoffdurchsatz. Die Schwerölsumpfphase wird in der Laboranlage in einem elektrisch beheizten Rührreaktor, Innendurchmesser 268 mm, mit rund 10 Liter Volumen vorgelegt. Im unteren Teil des Reaktors befindet sich die Flüssig- bzw. Sumpfphase mit dem suspendierten Katalysator, der bei jedem Versuch zum Großteil noch vor der Heizphase eingerührt wird. Nach Inertisierung und Aufheizung des Reaktors wird der feste zerkleinerte Rohstoff zusammen mit einem weiteren Katalysatoranteil zum Ausgleich des Katalysatorverbrauchs kontinuierlich über eine Förderschnecke direkt in die auf Reaktionstemperatur vorgeheizte Sumpfphase gefahren und bei einer Drehzahl von etwa 200 U/min eingerührt. Die aufsteigenden Produktdämpfe verlassen den Reaktor kontinuierlich am Kopfausgang und werden über einen wassergekühlten Kondensator geleitet. Das Kondensat, z. B. aus einer schwereren Wasserphase und der darüber liegenden leichteren Produktölphase bestehend, wird in einem Scheidetrichter aufgefangen, das Reaktionsgas mittels eines Elektrofilters von Aerosolen gereinigt, abgefackelt und abgezogen. Feste Rückstände und Schwerölanteile verbleiben wie auch in der 5 kg/h Technikumsanlage (Abschn. 6.3) im Reaktorsumpf und werden nach Versuchsende in die Sumpfvorlage abgelassen.

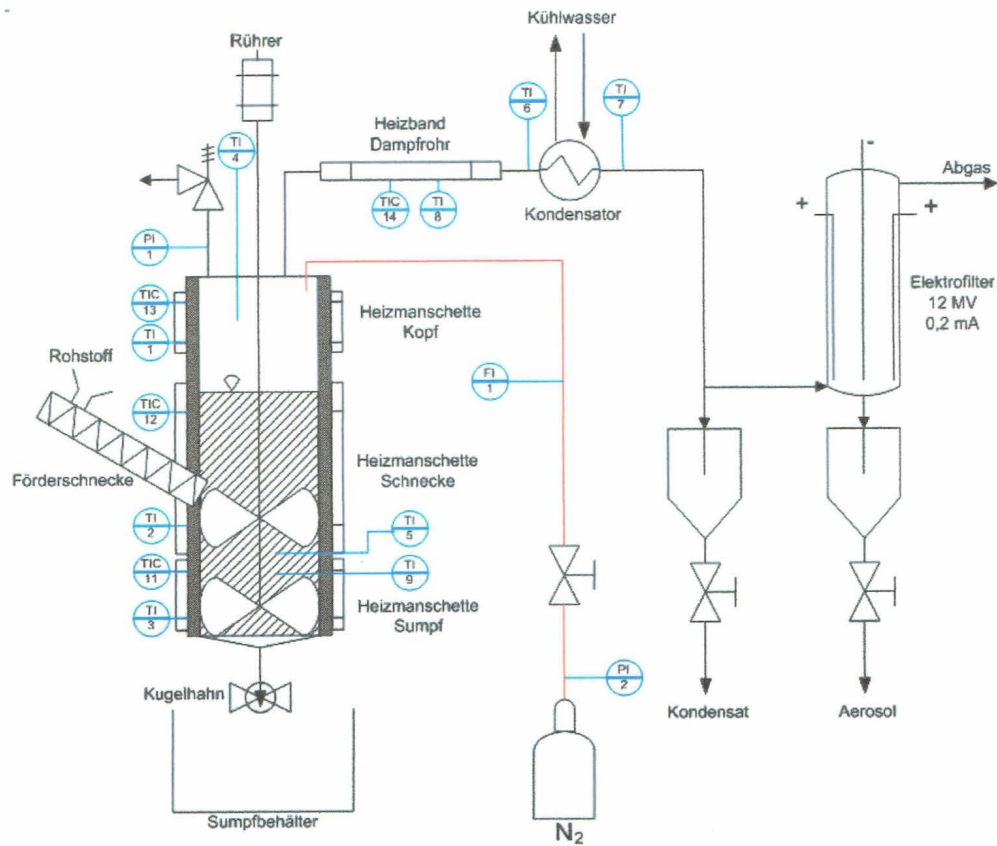


Abb. 18: Fließbild der halbkontinuierlichen 1 kg/h Laboranlage

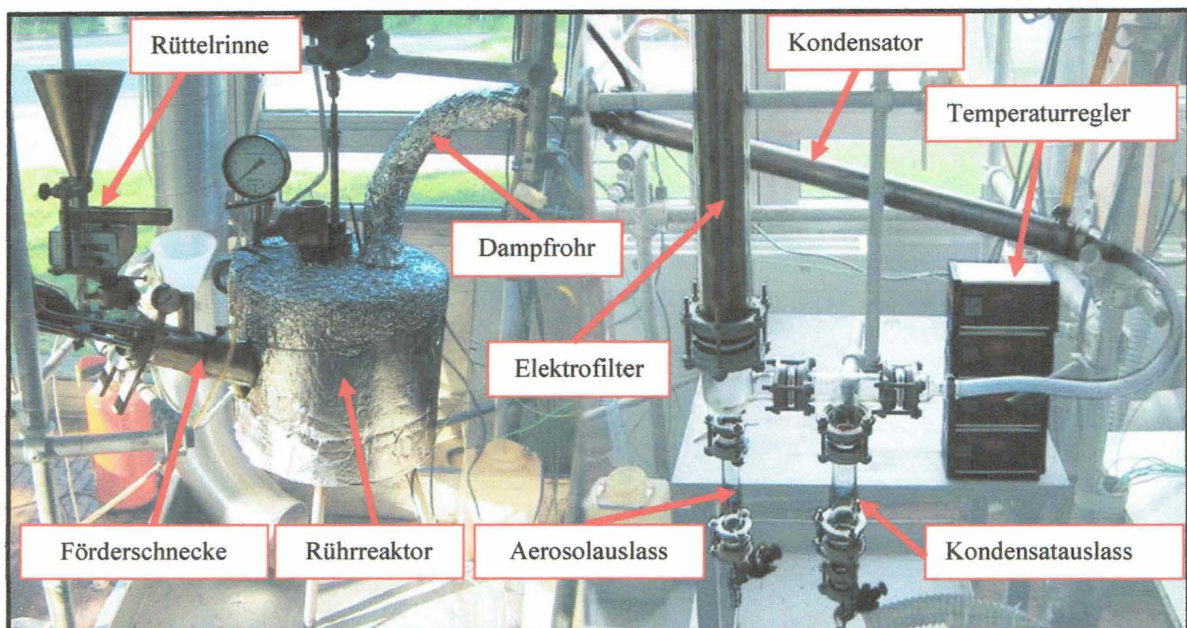


Abb. 19: Experimenteller Aufbau der halbkontinuierlichen 1 kg/h Laboranlage

6.5 Experimentelle Ergebnisse

Die wesentlichen Untersuchungen an der 5 kg/h Technikumsanlage (siehe Abschn. 6.3) wurden mit Stroh als Modells substanz für trockene Biomasse-Reststoffe (Lignocellulosen) durchgeführt. Zur Untersuchung spezieller wissenschaftlicher Fragestellungen zum KDV-Verfahren wie Stabilisierbarkeit der Sumpffphase, Herkunft der dieselähnlichen Produktölphase sowie Reaktionswege der eingesetzten Biomasse und des vorgelegten Schweröles als Startsumpffphase wurden im Technikum der HAW Hamburg Versuche an einer halbkontinuierlichen Laboranlage mit einer Rohstoffkapazität von 1 kg/h gefahren.

Die **Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse von KDV-Versuchen an der 5 kg/h Technikumsanlage und der 1 kg/h Laboranlage** wurde in Vergleichsversuchen sowohl am Beispiel von Blindversuchen (nur Grundöl ohne Rohstoff) als auch für Strohumwandlung **bestätigt** (Abschn. 6.5.1). In diesem Bericht sind überwiegend die Ergebnisse der präziser auswertbaren Laborversuche dargestellt.

Der Betrieb unter KDV-Bedingungen ist in Abschn. 6.3 und 6.4 beschrieben. Für die Untersuchungen wurden als Grund- bzw. Startöl ein temperaturbeständiges Umlauföl von BP vom Typ Energol CS 220 (siehe Abschn. 6.1) und als Katalysator ein Zeolith von Alphakat vom Typ A407 (siehe Abschn. 6.2) verwendet.

In Vorversuchen an der 1 kg/h Laboranlage wurde gefunden, dass der Katalysator A407 sehr schwach aktiv ist und ungewöhnlich hohe Startkonzentrationen in der Reaktorsumpffphase benötigt, damit überhaupt eine Wirkung festgestellt werden kann. Je nach eingesetztem Rohstoff sollte die Startkonzentration an Katalysator im Grundöl bei über 20 Gew.% der Suspension liegen. Meist wurde in Testversuchen zum Zweck des Nachweises einer Wirkung sogar eine Startkonzentration von 33 Gew.% Katalysator im Reaktorsumpf beim Anfahren des Prozesses (Aufheizphase) vorgelegt.

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse beschrieben. Die **Probleme mit den KDV-Hochtemperaturpumpen** an der 5 kg/h Technikumsanlage sind im Abschn. 6.3 dargestellt.

6.5.1 KDV-Vergleichsversuche an Technikums- und Laboranlage

Die Vergleichbarkeit von KDV-Versuchen an der 5 kg/h Technikumsanlage und 1 kg/h Laboranlage wurde am Beispiel von Strohumbwandlung bestätigt anhand von

- Blindversuchen (nur Grundöl ohne Strohzufuhr),
- Verkokungsneigung an den Reaktorwänden,
- Temperaturkontrolle,
- GC-MS-Analysen der Produktöle und
- C14-Analysen der Produktöle.

Diese Aspekte werden im Folgenden diskutiert.

In **Blindversuchen** wird die Zersetzungsgeschwindigkeit des reinen Grundöls ohne Rohstoffzufuhr anhand des Kondensatmassenstroms ermittelt. Tab. 5 zeigt, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit des Grundöls an beiden Anlagen im Rahmen der Messgenauigkeit (an der Technikumsanlage auf 1 Stelle genau, an der Laboranlage auf 2 Stellen genau) übereinstimmt. Dies ist gleichzeitig ein Hinweis darauf, dass die Temperaturkontrolle der Laboranlage dem Pumpenenergieeintrag der Technikumsanlage praktisch ebenbürtig ist. Dies wird bestätigt durch die vollständige Vermeidung von Verkokung an den Reaktorwänden in beiden Anlagen (s. u.).

Tab. 5: Vergleich von Technikums- und Laboranlage im KDV-Blindversuch (nur Grundölkracken ohne Stroh) bei 370 °C (Messung HAW Hamburg)

	Technikumsanl.	Laboranl.
Spez. Kondensatmassenstrom in g/(min kg Grundöl)	0,3	0,33

Ein wichtiges Merkmal des KDV-Prozesses ist die **Unterdrückung der Verkokung der Reaktionswände** infolge optimaler Homogenität des Temperaturfeldes durch den Pumpenenergieeintrag anstelle eines konventionellen über Temperaturgradienten gesteuerten Wärmefluss über beheizte Wände oder Einbauten. Langjährige Versuche bestätigen trotz des konventionellen Energieeintrages an der Laboranlage die vollständige Vergleichbarkeit von Technikums- und Laboranlage. Dies wurde erreicht durch optimierte Rührerwirkung an der Wandinnenseite des Reaktors der Laboranlage. Dadurch konnte auch an der Laboranlage für alle bisher gefahrenen Rohstoffe jegliche Verkokungsneigung an der Reaktorwand im Bereich der Sumpfphase stets vollständig vermieden werden.

Die **Temperaturkontrolle** ist in beiden Anlagen vergleichbar. Dies wird bestätigt durch gleiche Blindwerte der Grundöllumwandlung bei gleicher Sumpftemperatur (siehe Tab. 5) sowie durch die vollständige Unterdrückung von Verkokung an den Reaktionswänden in beiden Anlagen (s. o.).

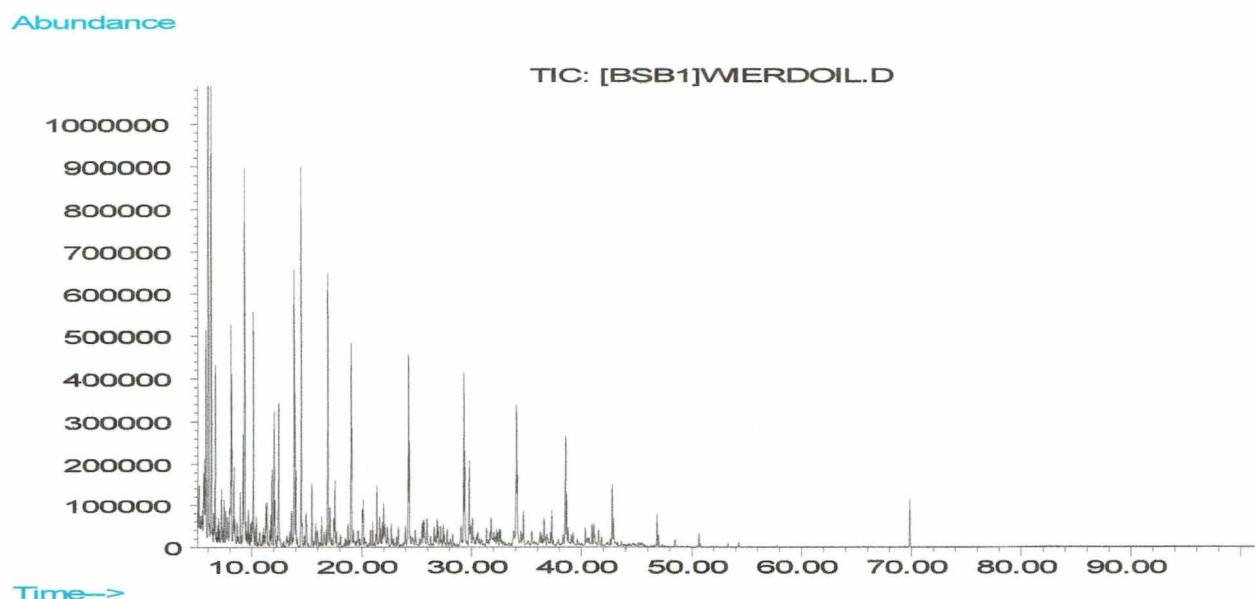


Abb. 20: GC-MS-Analyse des Produktöles aus einem Strohumwandlungsversuch an der Technikumsanlage bei 370-380 °C (Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)

Anhand von **GC-MS-Analysen** (Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Analysen) der Produktöle lässt sich erkennen, ob die Umwandlungsreaktionen über gleiche oder unterschiedliche Reaktionswege laufen. In Abb. 20 ist eine typische GC-MS-Analyse für einen Strohversuch an der Technikumsanlage wiedergegeben. Vergleicht man diese Analyse mit den entsprechenden für die Laboranlage (Abb. 22 und 23), so stellt man gute Übereinstimmung fest. In beiden Produktölen dominieren die gesättigten linearen Kohlenwasserstoffe (n-Alkane) bei ähnlicher Relativverteilung. Geringfügige Unterschiede sind lediglich in der Obergrenze der Kettenlänge zu erkennen. An der Technikumsanlage ist der Kettenlängenbereich nach oben etwas stärker begrenzt (Abb. 20) als an der Laboranlage (Abb. 22 und 23). Die Ursache dafür liegt im internen Rücklauf innerhalb der Destillationskolonne, die in der

Technikumsanlage über dem Reaktor installiert ist und durch die die Produktdämpfe vor deren Kondensation geleitet werden (vergl. Abb. 14), während in der Laboranlage die Produktdämpfe direkt am Austritt des Reaktors ohne Rücklauf kondensiert werden (vergl. Abb. 18). Infolge des Rücklaufs in der Destillationskolonne der Technikumsanlage werden die längerkettigen Kohlenwasserstoffe zum Teil bereits in der Destillationskolonne kondensiert und erreichen daher den Produktkondensator nach der Kolonne nicht bzw. nur in geringerem Anteil. Dies steht aber nicht im Widerspruch zur Vergleichbarkeit des KDV-Kernprozesses in beiden Anlagen. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der GC-MS-Analysen bestätigen, dass die Umwandlungsreaktionen in beiden Anlagen über die gleichen Reaktionswege laufen.

Tab. 6: Vergleich von Technikums- und Laboranlage anhand der C14-Analyse des jeweiligen Produktöles aus Strohversuchen mit der daraus abgeleiteten quantitativen Bestimmung des biogenen Kohlenstoffanteils (C-Anteils) im Produktöl

	Technikumsanl.	Laboranl.
Biogener C-Anteil im Produktöl in %	< 5 % ¹⁾	< 10 % ²⁾

¹⁾ Ingenia Consultants & Engineers, Eindhoven, NL, Juni 2007

²⁾ Shell, NL, Jan. 2007

Als vielleicht wichtigstes Vergleichbarkeitskriterium können im Falle von Biomasseverflüssigungstests **C14-Analysen** (Analyse des radioaktiven C14-Isotops = Kohlenstoff-14-Isotop) von Produktölen betrachtet werden. C14-Analysen erlauben die Unterscheidung von biogenem (aus Biomasse stammendem) und fossilem Kohlenstoff in der Ölprobe. In Tab. 6 sind zwei C14-Analysen von typischen Produktölen aus KDV-Strohversuchen an Technikums- und Laboranlage angegeben. In beiden Fällen ist der biogene Kohlenstoffanteil im Produktöl sehr gering (< 5 bzw. < 10 %). Das heißt, **die Produktöle mit den dieselähnlichen Komponenten (n-Alkanen), wie in den GC-MS-Analysen dargestellt (vergl. Abb. 3, 20, 22 und 23), stammen sowohl im Technikums- als auch im Laborbetrieb praktisch ausschließlich aus dem fossilen Grundöl und nicht aus dem Stroh.** Damit sind die theoretischen Überlegungen bestätigt, dass aus den Molekülen von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin unter KDV-Bedingungen keine n-Alkane im Dieselsiedebereich entstehen können (vergl. Abschn. 4).

6.5.2 KDV-Versuche mit Grundöl ohne Rohstoff (Blindversuche)

Um den Einfluss des Rohstoffes (z. B. Stroh) auf die Produktbildung herauszufinden, wurden Vergleichsversuche mit reinem Startöl ohne Strohzufuhr gefahren, so genannte **Blindversuche**. Um außerdem die Grundwirkung des Katalysators zu testen, wurden Blindversuche sowohl **mit Katalysator („katalytische“ Versuche)** als auch **ohne Katalysator („thermische“ Versuche)** durchgeführt.

Abb. 21 zeigt anhand der **Produktentwicklung** (Kondensatmassenstrom) als Maß für die Geschwindigkeit der Umsetzung des Grundöls, dass in vergleichenden Blindversuchen mit und ohne Katalysator **keine Wirkung des Katalysators auf die Umsetzung des reinen Grundöls** ohne Rohstoff nachweisbar ist, obwohl die Katalysatorkonzentration in den katalytischen Tests mit 33 Gew.% im Sumpf extrem hoch eingestellt wurde. Die Kurven in Abb. 21 geben die reaktionskinetische Modellrechnung für eine Reaktion 1. Ordnung wieder, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten zeigt.

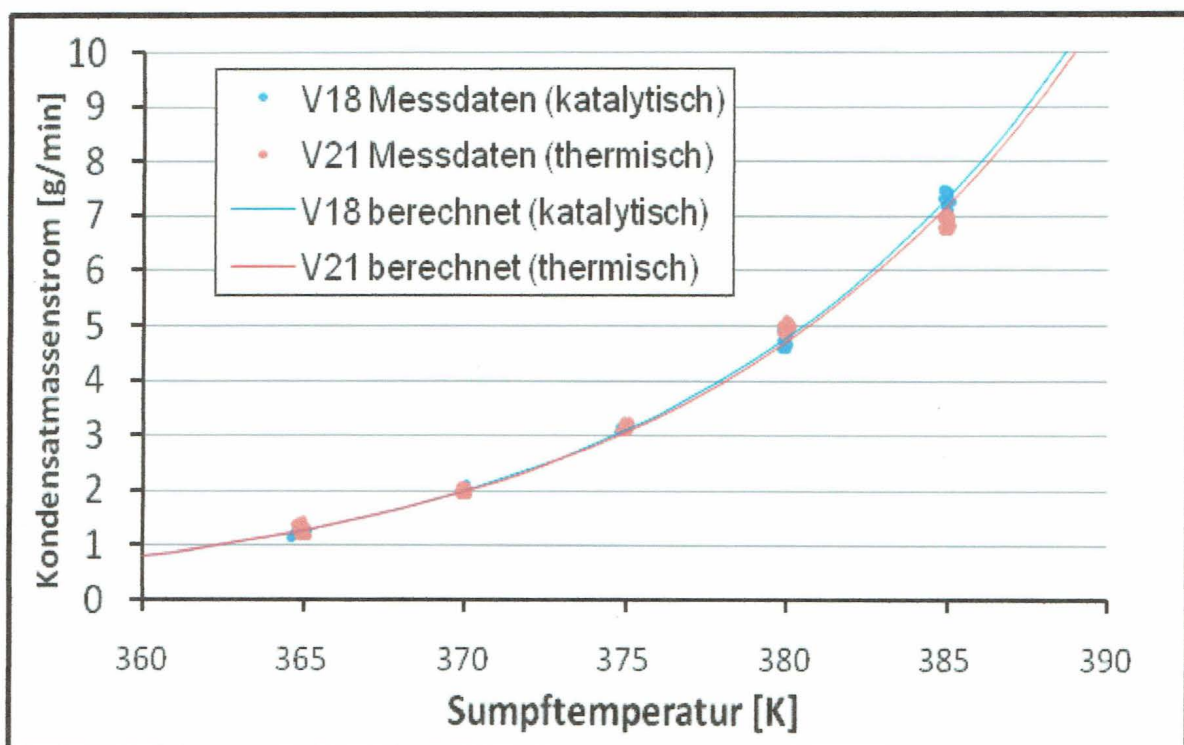


Abb. 21: Vergleich der Produktentwicklung bei thermischen (ohne Katalysator) und katalytischen (mit 33 % Katalysator A407 lutro) Blindversuchen für eine Startmenge von 6 kg Grundöl, Laboranlage (Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008) *lutro = lufttrocken, Korrektur: Die Sumpftemperatur ist in °C angegeben.*

Die **Unwirksamkeit des Katalysators bei reiner Grundöllumsetzung** (Blindversuche) wird auch durch vergleichende Messungen der **Aktivierungsenergien** für die katalytische und thermische Grundöllumsetzung (siehe Tab. 7) sowie durch den Vergleich der **Produktölszusammensetzung** anhand von GC-MS-Analysen in Abb. 22 und 23 deutlich. Tab. 7 zeigt praktisch identische Aktivierungsenergien für die thermischen und katalytischen Reaktionen. Dies ist ein klarer Hinweis, dass der Katalysator seine Wirkung, die insbesondere in einer Absenkung der Aktivierungsenergie bestehen würde, nicht entfalten kann. Entsprechend zeigen auch Abb. 22 und 23 keine signifikanten Unterschiede im Komponentenspektrum der Produktöle. Dieses Ergebnis bestätigt die theoretischen Überlegungen, dass die Poren des A407 zu eng für die zu behandelnden Kohlenwasserstoffmoleküle des Grundöles sind und somit nicht die für eine katalytische Wirksamkeit benötigte Porenoberfläche zur Verfügung steht (Abschn. 5).

Tab. 7: Vergleich der Aktivierungsenergien für thermische und katalytische Grundöllumsetzung im Temperaturbereich 360 bis 400 °C; katalytische Bedingung: 33 Gew.% A407 im Sumpf, Laboranlage (Masterarbeit Th. Thomé, HAW Hamburg, Febr. 2006)

	katalytisch	thermisch
Aktivierungsenergie in kJ/mol	294,8	299,9

Gleichwohl finden wir beim reinen Grundölkracken unabhängig vom Katalysatoreinsatz sehr gute Produktölqualität im Hinblick auf die Erzeugung von Dieselkraftstoff. Dieser Befund lässt sich aus Abb. 22 und 23 im Vergleich mit der Dieselanalyse (Abb. 3) ableiten. Die Produktölanalyse in Abb. 22 und 23 zeigen im Kettenlängenbereich zwischen C-9 und C-23 die gewünschten n-Alkane, die für eine gute Dieselqualität wichtig sind. Zusätzlich enthält das Produktöl noch eine kurzkettige Fraktion unterhalb der Kettenlänge C-10. Diese kurzkettige Fraktion entspricht dem Siedebereich einer Benzinfraktion. Allerdings würde diese Benzin-Siedefraktion eine schlechte Benzinqualität ergeben, da **n-Alkane zwar gute Cetanzahlen** (für Diesel) aber **schlechte Oktanzahlen** (für Benzin) ergeben.

Dieser Befund für Grundöl lässt sich auf die Anwendung des KDV-Verfahrens auf **Altöle** übertragen. Man darf demnach erwarten, dass das KDV-Verfahren bei Altölen auch ohne Einsatz des KDV-Katalysators befriedigende Dieselkomponenten erzeugen kann.

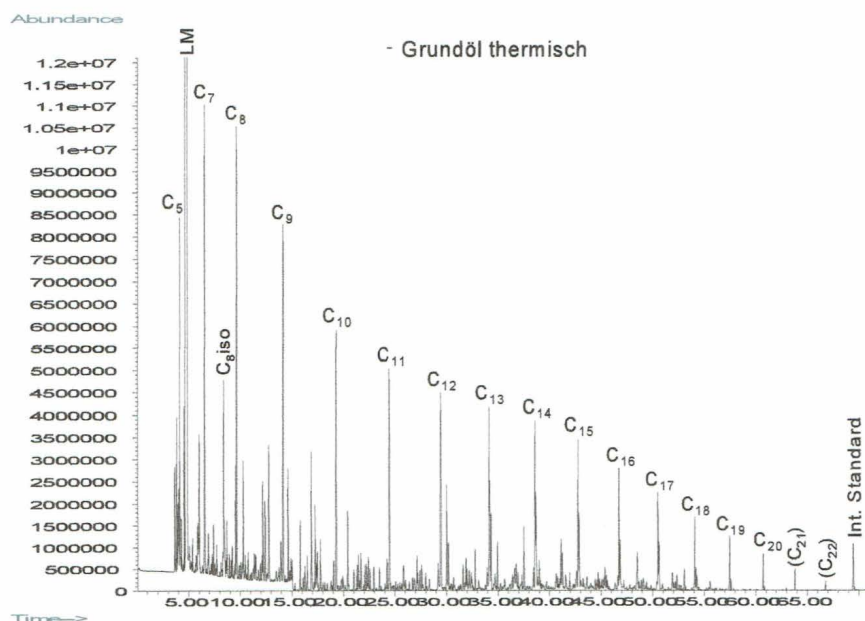


Abb. 22: GC-MS-Analyse des Produktöles des thermischen Grundölkrackens (Blindversuch), mittlere Reaktionstemperatur 380 °C. (Diplomarbeit Th. Thomé, HAW Hamburg, März 2005; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)
(C-Nr. an den Peaks = Kohlenstoffkettenlänge des zugehörigen n-Alkans; vergl. Abb. 3)

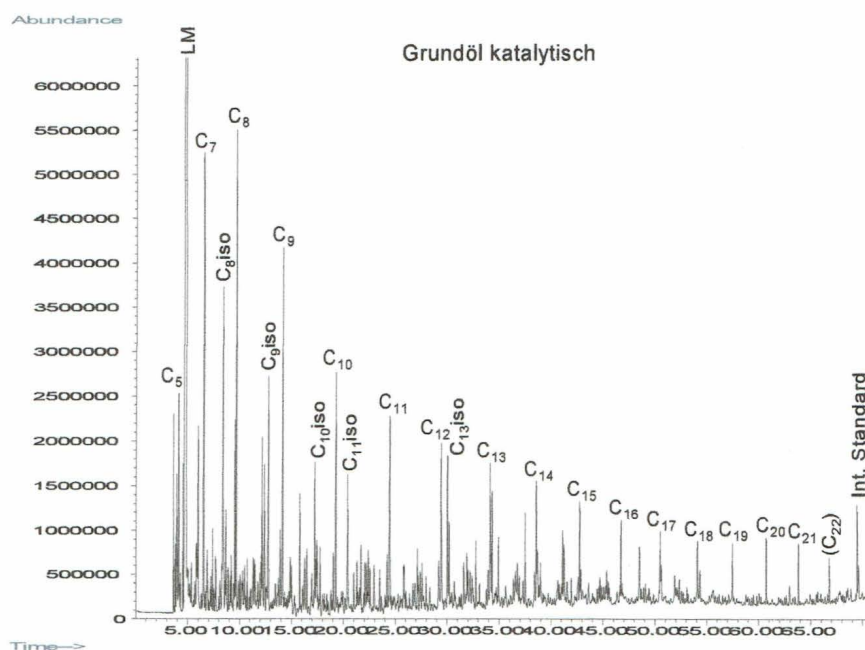


Abb. 23: GC-MS-Analyse des Produktöles des katalytischen Grundölkrackens (Blindversuch), mittlere Reaktionstemperatur 380 °C, 33 Gew.% A407 im Sumpf. (Diplomarbeit Th. Thomé, HAW Hamburg, März 2005; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)
(C-Nr. an den Peaks = Kohlenstoffkettenlänge des zugehörigen n-Alkans; vergl. Abb. 3)

6.5.3 KDV-Versuche mit Stroh

Die meisten Testversuche zum KDV-Verfahren an der 5 kg/h Technikumsanlage (Abschn. 6.3) wurden mit Getreidestroh gefahren. Wie in Abschn. 6.5 beschrieben wurden spezielle Untersuchungen insbesondere zur Verbesserung des Verständnisses für die chemischen Abläufe (z. B. die Herkunft der dieselähnlichen Produktanteile, die Katalysatorfunktion und der Rohstoffeinfluss) sowie die Bilanzen wurden an der 1 kg/h Laboranlage durchgeführt.

Tab. 8 zeigt Rohstoffeigenschaften des eingesetzten Strohs. Die Aufbereitung des Rohstoffes, insbesondere die Zerkleinerung auf eine Partikelgröße von unter 5 mm, wurde an der HAW Hamburg vorgenommen.

Tab. 8: Zusammensetzung von Getreidestroh
(Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008)

Feuchte bzgl. Einwaage (lutro)	12,4 %
organischer Anteil bzgl. Einwaage (lutro)	84,6 %
anorganischer Anteil bzgl. Einwaage (lutro)	3,0 %
(unterer) Heizwert Hu	15,9 MJ/kg

(lutro = lufttrocken)

Bei Auswertung und Interpretation der Strohversuche ist zu berücksichtigen, dass sich in dem aufgefangenen **Produktkondensat bis zu vier verschiedene Flüssigphasen** voneinander trennen können, die sich in der Reihenfolge zunehmender Dichte von oben nach unten anordnen. In Abb. 24 ist das entsprechende Erscheinungsbild an den Messzylindern zum Auffangen des Strohkondensats, welches bei einem KDV-Testlauf erzeugt wird, dargestellt. Zur Begriffsklärung sind in Abb. 24 die Bezeichnungen für die einzelnen Phasen, so wie sie im Folgenden verwendet werden, eingefügt. Von oben nach unten sind dies die leichte Ölphase (dunkelbraun, dünnflüssig), die mittlere Ölphase (schwarzbraun, dünnflüssig), die wässrige Phase (rötlich braun bis beige, dünnflüssig) und die schwere Ölphase (schwarzbraun, dünnflüssig).

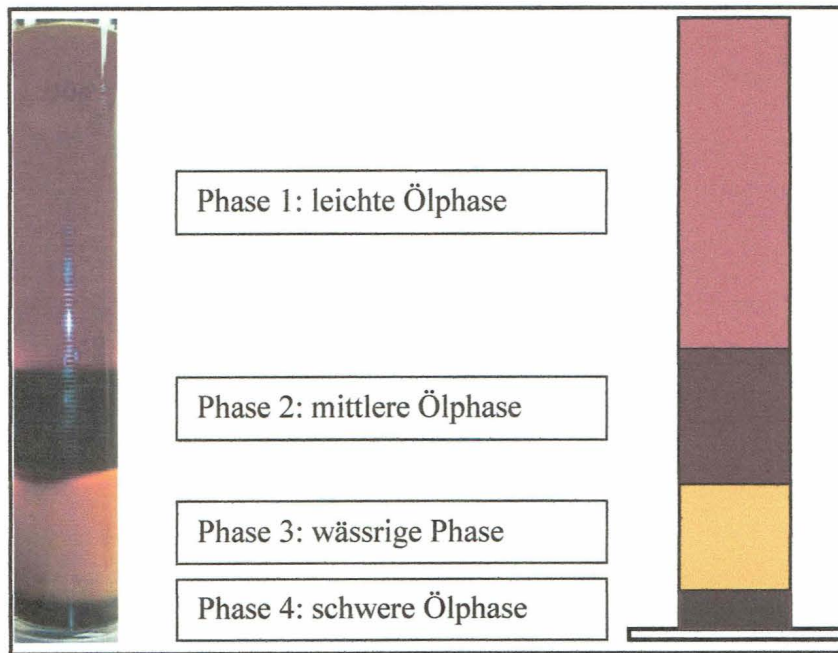


Abb. 24: Bezeichnung der Kondensatphasen einer aufgefundenen Fraktion (= ein gefüllter Messzylinder entspr. einer Versuchszeit von 20-30 min an der Laboranlage) aus einem Strohversuch (Masterarbeit A. Lücken, HAW Hamburg, April 2008)

Wie den Abschnitten 6.3 und 6.4 zu entnehmen ist, durchläuft ein KDV-Versuch folgende Versuchsphasen:

- 1.) **Aufheizphase ohne Rohstoffzufuhr:** Beim katalytischen Versuch wird die vorgelegte Grundöl-Katalysator-Mischung (Suspension der Sumpfphase) bzw. im thermischen Vergleichsversuch nur Grundöl ohne Katalysator auf die gewünschte Reaktionstemperatur (im Falle von Stroh 370 °C) aufgeheizt.
- 2.) **Reaktionsphase mit Rohstoffzufuhr:** Bei konstant gehaltener Reaktionstemperatur wird der Rohstoff (Stroh), im katalytischen Fall zusammen mit etwas Katalysator zum Ausgleich verbrauchten Katalysators, kontinuierlich in die Sumpfphase des Reaktors gefördert, und es wird kontinuierlich Kondensat als Flüssigprodukt aufgefangen.
- 3.) **Abkühlphase ohne Rohstoffzufuhr:** Am Ende eines Versuches, z. B. wenn die Obergrenze der Feststoffkonzentration durch Anreicherung fester Rückstände im Reaktor erreicht ist, wird die Rohstoffzufuhr gestoppt, nach einer gewissen Nachlaufzeit die Energiezufuhr abgeschaltet und während des Abkühlens die Reaktorsumpfphase aus dem Reaktor abgelassen.

Für einen typischen **katalytischen Strohversuch** mit A407 an der Laboranlage ist der Versuchsablauf anhand der Kondensatfraktionen, die im Laufe des Versuches in Messzylindern aufgefangen wurden, in Abb. 25 dargestellt. Jede „Fraktion“ bedeutet dabei ein gefüllter Messzylinder, der in Abb. 25 etwa einer Versuchszeit von 26 min entspricht. Die Wasserphase während der Heizphase stammt aus dem im Sumpf vorgelegten Katalysator. Während der Rohstoffzufuhr einschließlich der Nachlaufphase entsteht die wässrige Phase aus dem Rohstoff Stroh. Parallel dazu tritt während der Rohstoffzufuhr eine schwere Ölphase (Phase 4) auf, eine mittlere Ölphase (Phase 2) ist dagegen kaum nachweisbar.

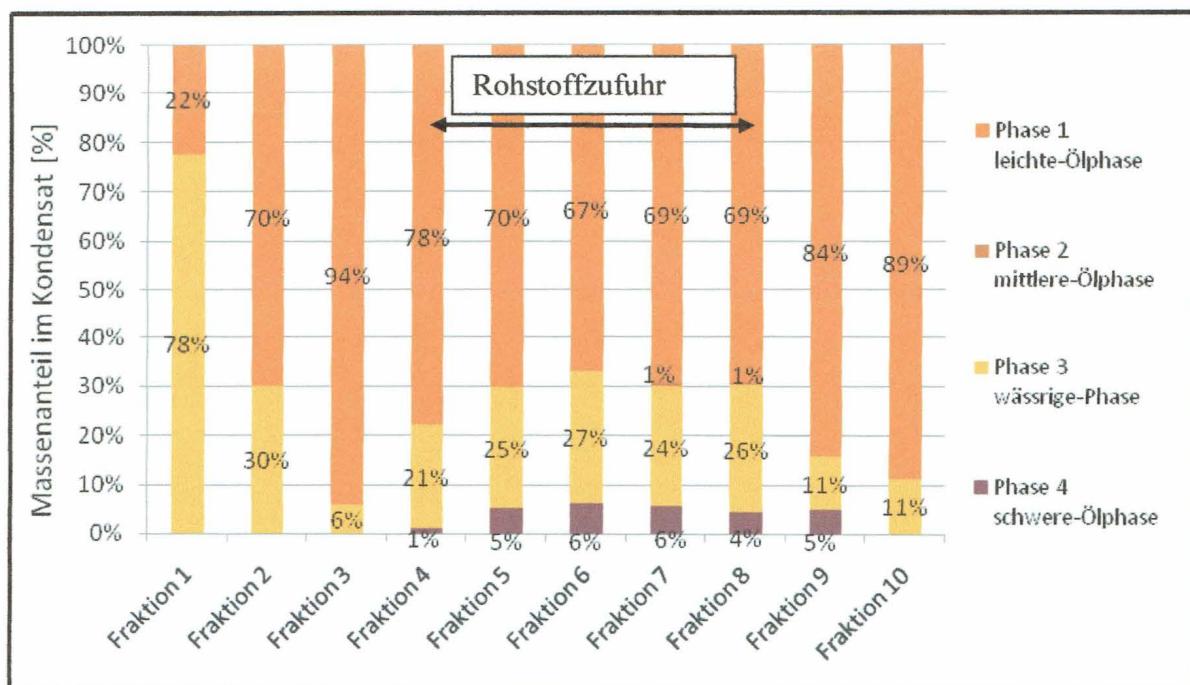


Abb. 25: Kondensatfraktionen, aufgefangen in einem katalytischen 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, 33 Gew.% A407 (lutro) im Sumpf (Masterarbeit A. Lücken, HAW Hamburg, April 2008)
lutro = lufttrocken

In Abb. 26 mit Tab. 9 ist die GC-MS-Analyse der schweren Ölphase gezeigt. Die Analyse zeigt typische Biomassezersetzungsprodukte, insbesondere ligninstämmige Phenol-derivate. Damit stammt diese Ölphase eindeutig aus der Biomasse (Stroh).

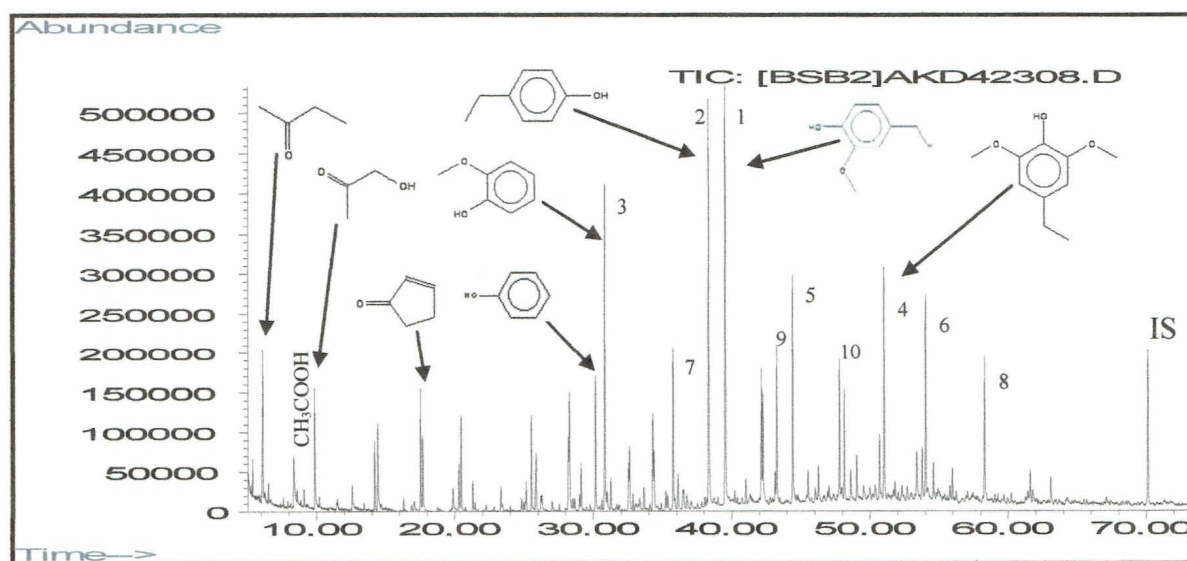


Abb. 26: GC-MS-Analyse der schweren Ölphase von Fraktion 8 aus Abb. 25; katalytischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, 33 Gew.% A407 (lutro) im Sumpf
(Masterarbeit A. Lücken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg); *lutro* = lufttrocken

Tab. 9: Peak-Identifikation zur GC-MS-Analyse aus Abb. 26

Nr.	R.T.	Name	Summenformel	Struktur
1	39.542	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$	
2	38.334	Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	
3	30.861	Phenol, 2-methoxy-	$C_7H_8O_2$	
4	51.042	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy	$C_{10}H_{14}O_3$	
5	44.408	Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	
6	54.040	n.i.		
7	35.750	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	$C_8H_{10}O_2$	
8	58.291	4-(1-Propenyl)-Syringol	$C_{11}H_{14}O_3$	
9	43.256	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	$C_{10}H_{14}O_2$	
10	47.786	Iso-eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	

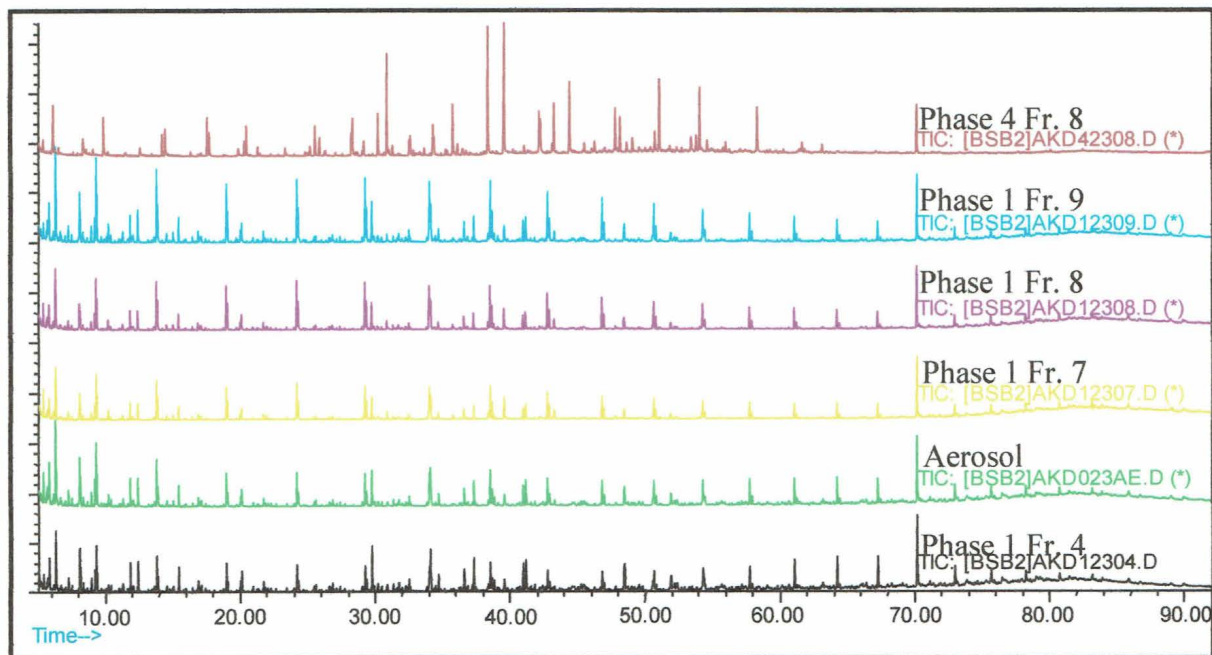


Abb. 27: GC-MS-Analysenvergleich für unterschiedliche Kondensatphasen aus Abb. 25; katalytischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, 33 Gew.% A407 (Iutro) im Sumpf
(Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg);
Iutro = lufttrocken

Abb. 27 schließlich liefert einen Vergleich der GC-MS-Analysen für unterschiedliche Produktkondensatphasen des katalytischen Strohversuchs von Abb. 25. Für die leichte Ölphase (Phase 1), überwiegend aus n-Alkanen bestehend, ist während der gesamten Rohstoffzufuhrperiode keine Veränderung und damit kein Rohstoffeinfluss erkennbar. Außerdem ist keine Ähnlichkeit zwischen der Phase 1 und der biogenen Phase 4 zu beobachten. Vielmehr zeigt die Übereinstimmung der leichten Ölphase (Phase 1) mit Produktölen aus Blindversuchen, an denen ausschließlich Grundöl ohne Rohstoff beteiligt ist (vergl. Abb. 22 und 23), dass die n-Alkan-haltige leichte Ölphase (Phase 1) eindeutig aus dem fossilen Grundöl stammt. Dieser Befund bestätigt die C14-Analyse (siehe Abschn. 6.5.1).

Zum Vergleich ist in Abb. 28 ein typischer **thermischer Strohversuch** (ohne Kat.) dargestellt. Wie im Falle des katalytischen Strohversuchs (Abb. 25) entspricht eine Fraktion wieder etwa einer Versuchszeit von 26 min. Während der Heizphase gibt es diesmal im Gegensatz zu Abb. 25 keine Wasserphase, da diesmal kein Katalysator als Wasserquelle eingesetzt wird. Während der Rohstoffzufuhr einschließlich der Nachlaufphase entstehen wässrige Phase aus dem Rohstoff Stroh sowie mittlere Ölphase (Phase 2) und schwere Ölphase (Phase 4). Die Entstehung der mittleren Ölphase im thermischen Strohversuch (Abb. 28) ist ein deutlicher Unterschied zum katalytischen Strohversuch (Abb. 25). **Eine nähere Überprüfung dieses Unterschiedes anhand vergleichender Untersuchungen der festen Rückstände im Sumpf zeigt, dass damit keineswegs eine katalytische Aktivität des A407 nachgewiesen ist. Vielmehr verhindert der A407 die Freisetzung der mittleren Ölphase (Phase 2) schlicht durch Anlagerung und Bindung derselben.**



Abb. 28: Kondensatfraktionen, aufgefangen in einem thermischen 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, kein Katalysator (Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008)

In Abb. 29 und 30 mit Tab. 10 und 11 sind jeweils die GC-MS-Analyse der schweren Ölphase (Phase 4) und der mittleren Ölphase (Phase 2) gezeigt. Die Analysen zeigen, dass beide Ölphasen praktisch die gleichen typischen Biomassezersetzungsprodukte wie im katalytischen Strohversuch (Abb. 26 mit Tab. 9) beinhalten. Damit stammen beide Ölphasen (Phase 2 und 4) eindeutig aus der Biomasse (Stroh).

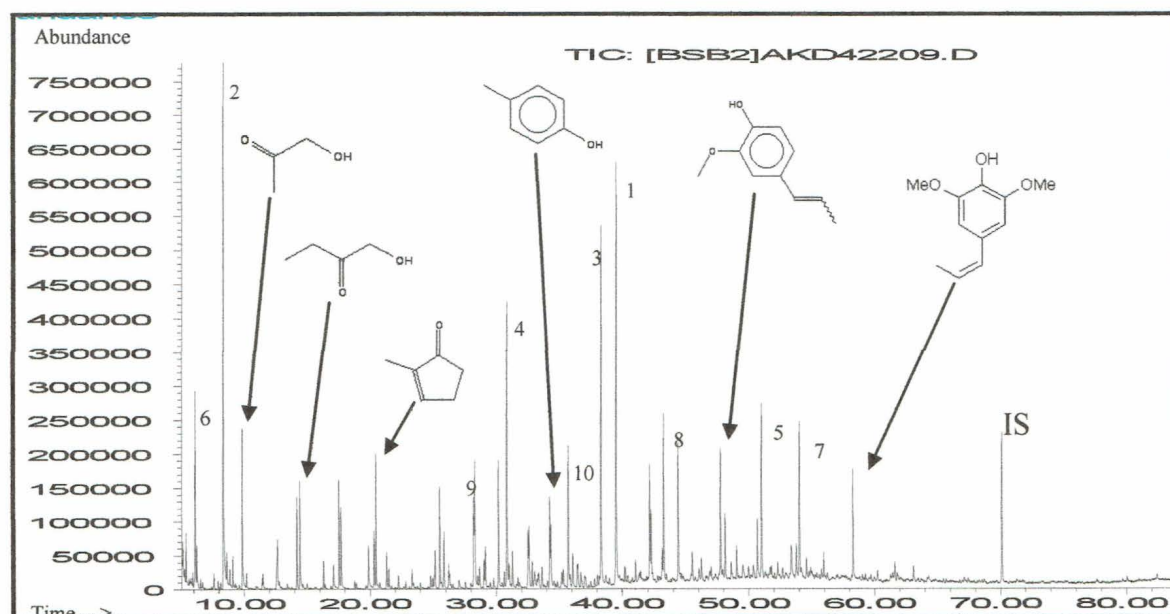


Abb. 29: GC-MS-Analyse der schweren Ölphase (Phase 4) von Frakt. 9 aus Abb. 28; thermischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, kein Katalysator (Masterarbeit A. Lücken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)

Tab. 10: Peak-Identifikation zur GC-MS-Analyse aus Abb. 29

Nr.	R.T.	Name	Summenformel	Struktur
1	39.541	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$	
2	8.342	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	
3	38.333	Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	
4	30.860	Phenol, 2-methoxy-	$C_7H_8O_2$	
5	51.030	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy	$C_{10}H_{14}O_3$	
6	6.129	2-Butanone	C_4H_8O	
7	54.039	n.i		
8	43.255	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	$C_{10}H_{14}O_2$	
9	28.321	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	$C_6H_8O_2$	
10	35.749	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	$C_8H_{10}O_2$	

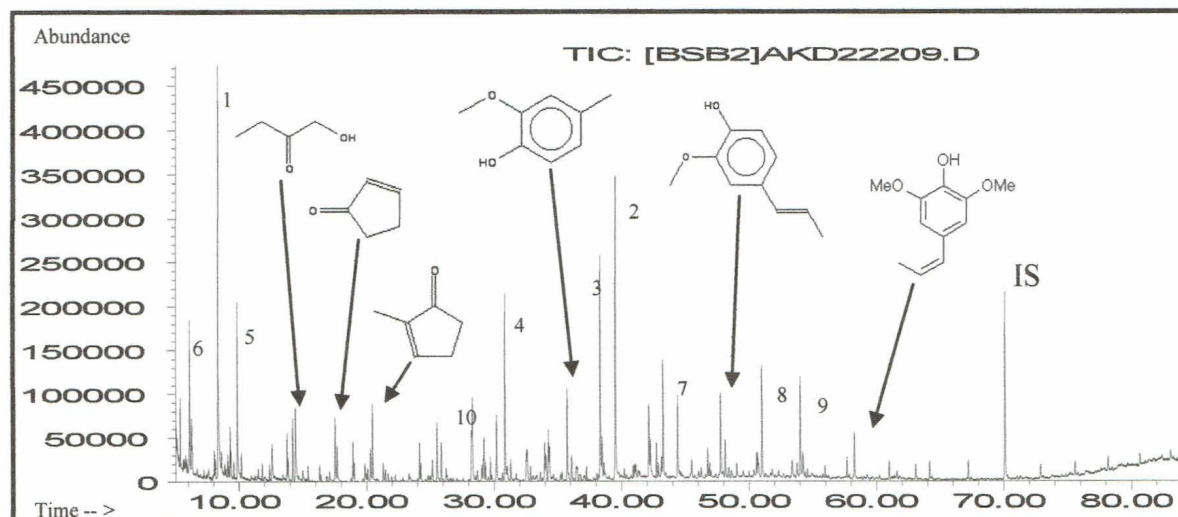


Abb. 30: GC-MS-Analyse der mittleren Ölphase (Phase 2) von Frakt. 9 aus Abb. 28; thermischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, kein Katalysator (Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)

Tab. 11: Peak-Identifikation zur GC-MS-Analyse aus Abb. 30

Nr.	R.T.	Name	Summenformel	Struktur
1	8.337	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	
2	39.531	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$	
3	38.323	Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	
4	30.851	Phenol, 2-methoxy-	$C_7H_8O_2$	
5	9.871	(Acetol) 2-Propanone, 1-hydroxy-	$C_3H_6O_2$	
6	6.135	2-Butanone	C_4H_8O	
7	43.257	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	$C_{10}H_{14}O_2$	
8	51.020	Phenol, 4-ethyl-2,6-dimethoxy	$C_{10}H_{14}O_3$	
9	54.029	n.i.		
10	28.289	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	$C_6H_8O_2$	

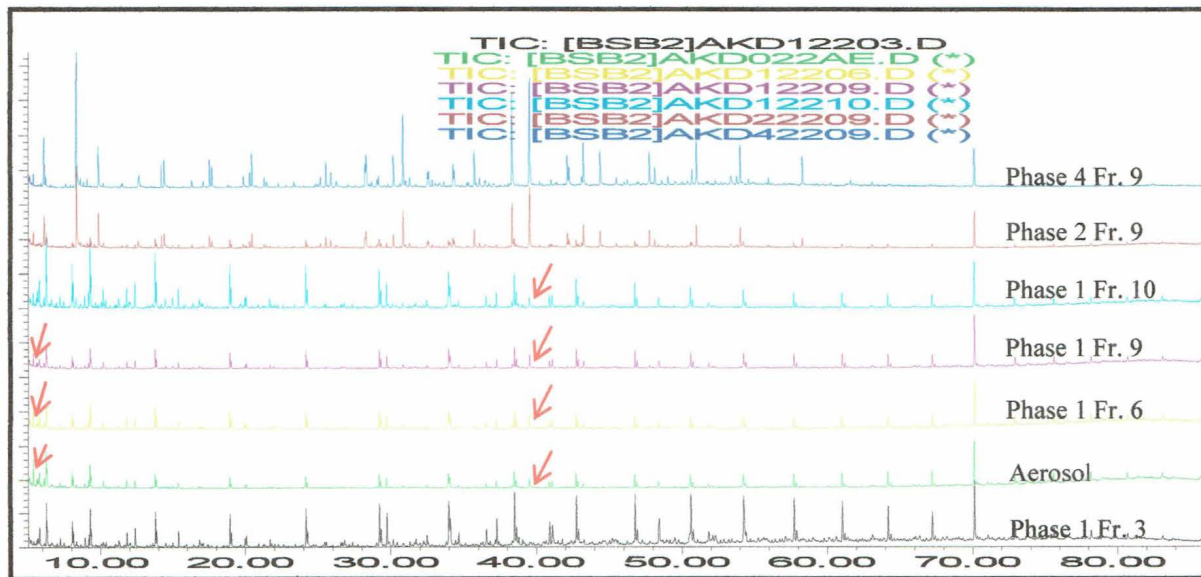


Abb. 31: GC-MS-Analysenvergleich für unterschiedliche Kondensatphasen aus Abb. 28; thermischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, kein Katalysator (Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)

Abb. 31 schließlich liefert einen Vergleich der GC-MS-Analysen für unterschiedliche Produktkondensatphasen des thermischen Strohversuchs von Abb. 28. Abb. 31 bestätigt die Ähnlichkeit der biogenen Ölphasen 2 und 4, während die leichte Phase 1 (einschließlich des im Elektrofilter aufgefangenen Aerosols; vergl. Abb. 18) wieder den Krackprodukten des fossilen Grundöls zuzuordnen ist (z. B. fehlt eine wichtige biogene Schlüsselkomponente in Phase 1 an der jeweils durch einen roten Pfeil gekennzeichneten Stelle). Somit ist die C14-Analyse bezüglich der leichten Ölphase (Phase 1) auch für den thermischen Strohversuch bestätigt (siehe Abschn. 6.5.1).

Eine vergrößerte Darstellung der GC-MS-Analyse für die leichte Ölphase (Phase 1) des thermischen Strohversuchs in Abb. 32 mit Tab. 12 bestätigt dies im Vergleich mit Abb. 22 und 23 und zeigt, dass biogene Komponenten nur vereinzelt und in geringer Konzentration in der leichten Ölphase löslich sind.

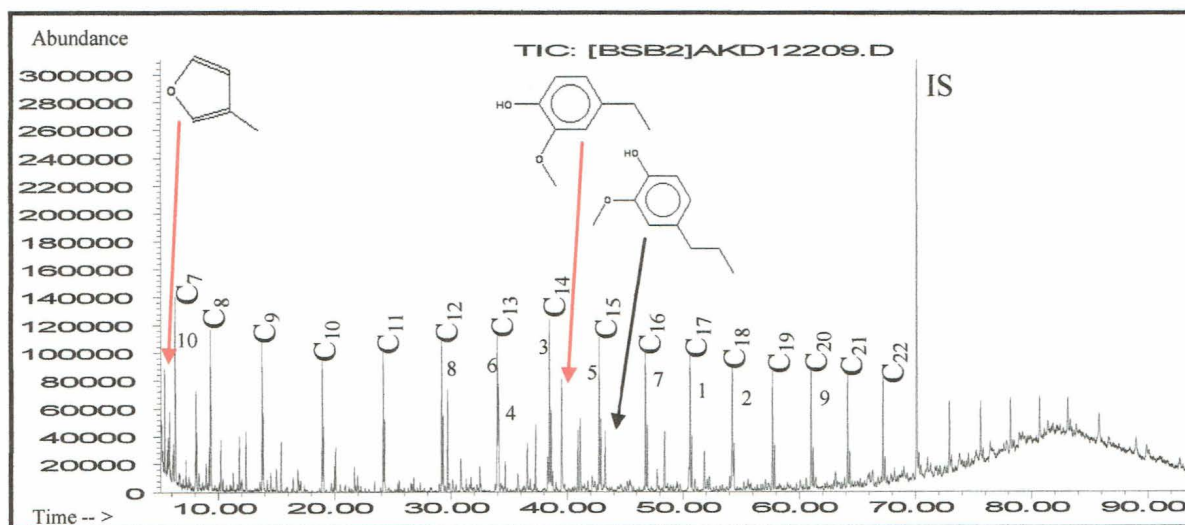


Abb. 32: GC-MS-Analyse der leichten Ölphase (Phase 1) von Fraktion 9 aus Abb. 28; thermischer 1 kg/h Strohversuch, Laboranlage, 370 °C, kein Katalysator (Masterarbeit A. Lüken, HAW Hamburg, April 2008; Messung BFH Hamburg - heute vTI Hamburg)

Tab. 12: Peak-Identifikation zur GC-MS-Analyse aus Abb. 32

Nr.	R.T.	Name	Summenformel	Struktur
1	50.606	Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	n-Alkan
2	54.242	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	n-Alkan
3	38.491	Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	n-Alkan
4	34.061	Cycloundecane, 1,1,2-trimethyl-	$C_{14}H_{28}$	cyclo-Alkan
5	42.742	Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	n-Alkan
6	33.982	Tridecane	$C_{13}H_{28}$	n-Alkan
7	46.780	Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	n-Alkan
8	29.206	Dodecane	$C_{12}H_{26}$	n-Alkan
9	61.021	Eicosane	$C_{20}H_{42}$	n-Alkan
10	6.268	Heptane	C_7H_{16}	n-Alkan

6.5.4 Ausblick auf andere Rohstoffe

Neben Biomasse wurden im Laufe der vergangenen Jahre zahlreiche andere organische Rohstoffe wie gemischte plastikhaltige Abfälle (z. B. Shredderleichtfraktion, desinfizierte Krankenhausabfälle, DSD-Fractionen), reine Plastiksarten (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, PVC), Klärschlamm und viele andere Reststoffe untersucht.

Dabei stellte sich heraus, dass unter KDV-Bedingungen dieselähnliche Kohlenwasserstoffe nur aus paraffinischen Rohstoffen mit genügend gesättigten und genügend langen n-Alkanen erzeugt werden können. Dazu gehören paraffinbasierte Grundöle, Altöle und Polyethylen. Im Falle von Fetten und Pflanzenölen (Triglyceriden) wurden Dieselkomponenten zwar nicht in Reinform, aber zumindest in erhöhten Anteilen im Rohöl gefunden.

In allen anderen Fällen entstehen zunächst **Rohöle**, die der weiteren Aufbereitung bedürfen, da sie je nach Rohstoff nur geringe oder gar keine Ähnlichkeit mit Dieselkomponenten oder anderen konventionellen Kraft- oder Brennstoffen haben. Generell wurde dabei beobachtet, dass Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor oder andere Halogene im Rohstoff stets auch im erzeugten Rohöl vorkommen. Bei Halogenen besteht die Chance, diese durch basische Zuschlagstoffe signifikant zu reduzieren, aber nicht vollständig zu eliminieren. Kommen im Rohstoff aromatische Verbindungen vor, so bleiben die Aromatenkerne (Benzolringe) stets auch im produzierten Rohöl erhalten. Lediglich deren Loslösung aus größeren Molekülnetzwerken oder Polymerketten ist zu beobachten.

Bemerkenswerterweise konnte für keinen bisher untersuchten Rohstoff zweifelsfrei eine katalytische Aktivität bzw. Wirksamkeit des KDV-Katalysators A407 nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt deckt sich mit theoretischen Überlegungen zur extrem kleinen Porengröße des A407 und mit Untersuchungsergebnissen des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. /9/. Im Falle der Verarbeitung von Altölen und Polyethylen könnte sich dieser Befund für die Anwendung des KDV-Verfahrens günstig auswirken, da der Katalysator verzichtbar erscheint und die Betriebskosten des Verfahrens somit gesenkt werden könnten.

7 Diskussion der Ergebnisse zum KDV-Verfahren

Die experimentellen Untersuchungen zum KDV-Verfahren an der HAW Hamburg im Rahmen zahlreicher Diplom- und Masterarbeiten sowie Studienprojekte in den Jahren 2005 bis 2008 sowohl im Technikums- als auch im Labormaßstab haben am Beispiel der Umsetzung von Stroh als Modells substanz für Biomasse (Lignocellulosen) folgende Befunde ergeben:

- Der KDV-Katalysator A407 zeigt keine katalytische Wirkung.
- Die dieselähnlichen Komponenten in der leichten Ölphase (Phase 1) des Produktöles stammen ausschließlich aus dem fossilen Grundöl und nicht aus der Biomasse.
- Der KDV-Katalysator verhindert die Freisetzung eines großen Teils des biomassestämmigen Produktöles (mittlere Ölphase bzw. Phase 2) durch Anlagerung und Bindung derselben. Diese Anlagerung von Ölen bzw. Teeren an der Oberfläche des Katalysators lässt eine schnelle Deaktivierung des Katalysators erwarten. Außerdem wurde eine schnelle Verkokung des Katalysators festgestellt. Eine daraus resultierende Deaktivierung ließ sich unter KDV-Bedingung jedoch nicht nachweisen, da der Katalysator von vorn herein keine katalytische Wirksamkeit zeigte, was in Blindversuchen mit reinem Grundöl ohne Biomassezufuhr bestätigt werden konnte.

Die Frage, ob die fossile Startölphase bei Biomasseinsatz allmählich durch ein neues, biogenes Sumpfphasen-Schweröl ersetzt wird, ist eng verbunden mit der Frage, welche Reaktionswege die Biomasse neben dem Grundöl verfolgt und welche Produkte dabei entstehen. Detaillierte Untersuchungen dazu anhand fester, flüssiger und gasförmiger Reaktionsprodukte ergeben, dass die Biomasse im Wesentlichen verkohlt. Die Produktverteilung für die Biomasse ist etwa wie folgt:

35 % fester Rückstand, 30 % wässrige Phase, 20 % biogenes Rohöl , 15 % Gas

Das biogene Rohöl enthält keine n-Alkane im Dieselsiedebereich und ist damit als Dieselkomponente ungeeignet. Auch Ähnlichkeiten mit anderen konventionellen Kraft- oder Brennstoffen bestehen nicht.

Parallel wird das fossile Grundöl in die leichte, dieselähnliche Produktölphase umgewandelt.

Sobald das Grundöl aufgebraucht ist, kommt der KDV-Prozess zum Erliegen, da sich kein neues, biogenes Sumpfphasen-Schweröl bildet, zumindest nach derzeitiger Erkenntnis nicht in ausreichendem Maße. Aber selbst wenn sich eine biogene Sumpfphase anstelle des fossilen Grundöls bilden sollte, wäre dies für den KDV-Prozess von Alphasat nicht hilfreich, da sich dann infolge des fehlenden Grundöls keine n-Alkane im Dieselsiedebereich mehr bilden würden und somit der Anspruch von Alphasat, Biomasse mit Hilfe des KDV-Verfahrens direkt in Dieselkraftstoff umwandeln zu können, unerfüllbar bliebe.

Untersuchungen unter KDV-Bedingungen an anderen Rohstoffklassen haben ergeben, dass Dieselkomponenten nur bei Einsatz gesättigter und genügend langer n-Alkane als Rohmaterial erzeugt werden können. Dies kommt somit nur für wenige Rohstoffe wie Altöle und Polyethylen infrage. Für Fette und Pflanzenöle (Triglyceride) besteht die Chance, dass unter KDV-Bedingungen Dieselumischkomponenten produziert werden können. Normgerechter Dieselkraftstoff wird daraus insbesondere aufgrund des Sauerstoffgehaltes von etwa 11 % im Triglycerid nach derzeitiger Kenntnis nicht entstehen.

Demzufolge ist das KDV-Verfahren mit dem Anspruch, unmittelbar Dieselkraftstoff zu erzeugen, ungeeignet für alle anderen organischen Stoffklassen wie zum Beispiel die oben angesprochenen Lignocellulosen (Biomasse), proteinhaltige Stoffe (Klärschlamm, Tiermehl, Lebensmittel usw.), ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z. B. Kautschukprodukte usw.), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Asphaltene usw.), alle Plastiksarten außer Polyethylen und viele andere Materialien. Auch gemischte Abfälle (z. B. Shredderleichtfraktion, Krankenhausabfälle, DSD-Fraktionen, Hausmüll usw.) sind demnach problematisch, da diese stets Störstoffe enthalten, die nicht in Diesel umgewandelt werden können.

Quellen:

- /1/ Alphakat-Homepage vom 25.10.2009: <http://alphakat.de>
- /2/ Th. Willner: Direktverflüssigung von Biomasse am Beispiel der Entwicklungen der HAW Hamburg. Gülzower Fachgespräche, Band 28, Biocrudeoil, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 2008, S. 54-86
- /3/ K. Vorlop: Biokraftstoffe-technologische Perspektiven. [Online] [17. Januar 2008] http://daf.zadi.de/download/PPT_Vorlop.pdf.
- /4/ D. Fengel, G. Wegener: Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin 1984
- /5/ D. Meier: Stand der Pyrolyse und „Biocrude Oil“ (BCO) Erzeugung zur energetischen Nutzung. Gülzower Fachgespräche, Band 28, Biocrudeoil, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 2008, S. 9-26
- /6/ M. Kaltschmitt, H. Hartmann: Energie aus Biomasse; Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer, Berlin 2001
- /7/ J. Hagen: Technische Katalyse. VCH, Weinheim 1996
- /8/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.Aufl., VCH, Weinheim 1987
- /9/ A. Martin, M. Richter, M. Beller: Katalytische Umwandlungsverfahren für Biomasse – Vertiefte Untersuchungen zur katalytischen Direktverflüssigung. Gülzower Fachgespräche, Band 28, Biocrudeoil, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow 2008, S. 115-143