

# **INAUGURAL-DISSERTATION**

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Marcus Breunig  
aus Miltenberg

Tag der mündlichen Prüfung:  
26. Oktober 2018



**Entwicklung eines Verfahrens  
zur nachhaltigen Gewinnung von  
Basischemikalien und  
Treibstoffkomponenten  
aus Lignin und Lignocellulose  
durch heterogen katalysierte  
Hydrogenolyse**

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Andrea Kruse



Für Clara Marie und Noah Finn

# Danksagung

Die Fertigstellung dieser Dissertation ist nicht ausschließlich mein Verdienst. Darum möchte ich an dieser Stelle all denjenigen Danken, die im Hintergrund direkt oder indirekt am Gelingen dieses großen Projektes mitgewirkt haben.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Eckhard Dinjus für seine Unterstützung und die bereitwillige Übernahme der Betreuung von Prof. Dr. Nicolaus Dahmen danken. Besonders seine Geduld in der Phase der Niederschrift rechne ich ihm dabei hoch an.

Prof. Dr. Andrea Kruse gebührt mein Dank in mehrfacher Hinsicht. Die Finanzierung meiner Doktorandenstelle wäre ohne ein von ihr auf den Weg gebrachtes Projekt nicht möglich gewesen. Weiterhin danke ich ihr für die zahlreichen Anregungen und dafür, dass sie stets für alle Probleme ein offenes Ohr hatte.

Prof. Dr. Nicolaus Dahmen möchte ich für die Annahme als Doktoranden, die interessante Themenstellung und für die anfängliche Betreuung meiner Arbeit danken. Auch nach dem Wechsel des Betreuungsverhältnisses stand er mir stets mit Rat und Tat zur Seite.

Dr. Ursel Hornung gilt mein Dank für die wissenschaftliche Betreuung und die Freiheit meine Arbeiten selbstständig und eigenverantwortlich durchführen zu können.

Für die ausführlichen wissenschaftlichen Diskussionen, welche mich stets zu neuen Erkenntnissen geführt haben möchte ich meinen Kollegen Dr. Klaus Raffelt, Julia Schuler, Robert Grandl, David Steinbach, Roland Fritz sowie Dr. Ludger Lautenschütz danken.

Ohne die tatkräftige Unterstützung von Birgit Rolli, Sonja Habicht, Alex Böhm, Armin Lautenbach und Herrmann Köhler wäre der analytische Teil meiner Arbeit so nicht möglich gewesen. Dafür vielen herzlichen Dank.

Für die ausgiebige technische Unterstützung und den Bau der Labor- und Technikumsanlagen möchte ich Thomas Tietz und Matthias Pagel danken. Ihr zwei seid wirklich ein starkes Team.

Meinen Studenten Philipp Gebhart, Max Kimmich, Marc Jerjen, Jean D'Arc Mawabo, Mohammed Abdulraheem und Raja Jamil Sabri möchte ich für die Durchführung einiger Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab danken.

Großer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und stets für mich da waren. Danke für den familiären Rückhalt. Diese Arbeit ist auch zu einem großen Teil für euch.

Meine wichtigste Unterstützung in all der Zeit waren mein Frau Jessi und unsere wunderbaren Kinder Clara Marie und Noah Finn. Ohne euch hätte mir die Kraft für diese Arbeit gefehlt, ihr habt alle meine Launen und die viele Zeit die ich an Feiertagen und am Wochenende im Büro verbracht habe ertragen und in so mancher Situation hat mich allein der Gedanke an euch aufrecht gehalten.

# Kurzzusammenfassung

Lignin und Lignocellulose haltige Restbiomassen sind vielversprechende Rohstoffe zur Gewinnung von Treibstoffen und Grundstoffen für die chemische Industrie. Bislang konnte dieses große Potential aufgrund fehlender Verfahren allerdings noch nicht abgerufen werden. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es jedoch nach dem Vorbild der direkten Verflüssigung von Braunkohle ein Verfahren zu entwickeln, welches erstmals eine effiziente Umwandlung von Lignin und Restbiomassen zu flüssigen Rohstoffen für die Herstellung von Treibstoffen und aromatischen Grundchemikalien ermöglicht.

Zur Realisierung einer Parameterstudie und zur Untersuchung des Prozesses wurden Versuchsanlagen im Labormaßstab, sowie im Technischen Maßstab entwickelt und erprobt. Die Hydrogenolyse von technischen Ligninen konnte damit, sowohl im Labormaßstab, als auch in Technikumsmaßstab erfolgreich realisiert werden. Beim Einsatz von technischen Ligninen aus der Papierindustrie konnten die Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt auf über 70 m.% optimiert werden. Den größten Einfluss auf die Umsetzung zeigte die Wahl der Reaktionstemperatur. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine gezielte Steuerung der Zusammensetzung des Produktes durch Wahl der Temperatur möglich ist. Das organische Flüssigprodukt besteht zum überwiegenden Teil aus aromatischen Komponenten. Bei Reaktionstemperaturen unter 400 °C erhält man größere Anteile an Methoxy- sowie Hydroxy-substituierte Aromaten, während für Temperaturen über 400 °C der Anteil der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sukzessive abnimmt, bis bei 500 °C fast ausschließlich Benzen und dessen Alkylderivate vorliegen.

Als wirksame Katalysatoren konnten Eisen- und Molybdänkomponenten identifiziert werden. Besonders Eisen-Schwefelminerale wie Pyrrhotit sind dabei aufgrund der leichten und günstigen Verfügbarkeit für den Einsatz in einem großtechnischen Prozess geeignet. Da die eigentliche Spaltung der Ligninstruktur vorwiegend thermisch stattfindet, beläuft sich die Wirkung des Katalysators vor allem auf den Transfer von Wasserstoff aus der Gasphase und dessen Bereitstellung in aktivierter Form zur Absättigung der radikalischen, thermochemischen Fraktionierungsprodukte und verhindert so eine Polymerisierung zu koksartigen Feststoffprodukten.

Bei der Umsetzung ausgewählter, biogener Reststoffe konnten Flüssigproduktausbeuten von bis zu 65 m.% erreicht werden. Bedingt durch die enthaltenen Polysaccharide entstehen bei der Hydrogenolyse von Biomassen mehr aliphatische Produkte, sowie Kohlenstoffoxide.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen konnte eine theoretische Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Die Auslegung der Anlage erfolgte für eine gemeinsame Verarbeitung von Lignin und erdölstämmigem Vakuumdestillationsrückstand mit einer Kapazität von 500 kt/a. Daraus ergibt sich ein Durchsatz von 65,5 t/h. Das empfohlene Anlagenbudget wurde mit 360 Mio. EUR berechnet. Dabei entfallen die Hauptkosten auf das Reaktionssystem, gefolgt von der Vakuum-Flash-Kolonne und dem Kreislaufgassystem.

Die ökologische Bewertung des Verfahrens ergab eine starke Abhängigkeit des Treibhauspotentials und des kumulierten nicht-regenerativen Energieaufwandes von der Art der Wasserstoffquelle. Besonders die Biomassevergasung, als auch die Wasserelektrolyse mit regenerativ gewonnenem Überschussstrom zeigen in Zukunft das Potential die Ökobilanz des Prozesses deutlich zu verbessern, ohne gleichzeitig die Kosten erheblich zu steigern.



# Abstract

Lignin and lignocellulosic biomass show a high potential as raw products for the production of transportation fuels and basic chemicals for chemical industry. So far this great potential is not used due to missing process solutions. Within this work the development of a process based on the direct liquefaction of lignite was achieved, that for the first time can realize a efficient conversion of lignin and waste biomass into liquid raw products for the production of fuels and aromatic basic chemicals.

For the realization of a parameter study and for the investigation of the process experimental plants in lab scale as well as bench scale were developed and tested. The hydrogenolysis of technical lignins could thus be successfully realized both on a lab scale and on a bench scale plant. When using technical lignins from pulp and paper industry, the yields of organic liquid product could be optimized to over 70 m.%. The greatest influence on the reaction was shown by the choice of the reaction temperature. It could be proven that a targeted control of the composition of the product by choice of temperature is possible. The organic liquid product consists for the most part of aromatic components. At temperatures below 400 °C larger proportions of methoxy- and hydroxy-substituted aromatics were obtained, while for temperatures above 400 °C, the proportion of oxygen-containing functional groups successively decreases until at 500 °C almost exclusively benzene and its alkyl derivatives are present.

Iron and molybdenum components could be identified as effective catalysts. Particularly iron-sulfur minerals such as pyrrhotite are suitable for use in a large-scale process because of the easy and cheap availability. Since the actual cleavage of the lignin structure proceeds predominantly thermally, the effect of the catalyst is mainly on the transfer of hydrogen from the gas phase and its provision in activated form to saturate the radical, thermochemical fractionation products and thus prevents polymerization to coke-like solid products.

During the conversion of selected biogenic residues liquid product yields of up to 65 m.% could be achieved. Due to the polysaccharides contained in the hydrogenolysis of biomass produces more aliphatic products and carbon oxides.

Based on the experimental results, a theoretical scale up could be performed. The design of the plant was for a co-processing of lignin and petroleum-derived vacuum distillation residue with a capacity of 500 kt/a. This results in a capacity of 65.5 t/h. The recommended investment budget was calculated at EUR 360 million. The main costs are attributable to the reaction system, followed by the vacuum flash column and the recycle gas system.

The ecological evaluation of the process revealed a strong dependence of the global warming potential and the cumulative non-renewable energy expenditure on the type of hydrogen source. Especially the gasification of biomass, as well as the electrolysis of water with regenerative electricity show a future potential to significantly improve the life cycle assessment of the process without at the same time considerably increasing the costs.



# Wissenschaftliche Veröffentlichungen

In Verbindung mit der vorliegenden Dissertation sind folgende wissenschaftlichen Arbeiten angefertigt worden:

## Schriftliche Publikationen

M. Breunig, *Direct liquefaction of lignin and lignocellulose by catalytic hydrogenolysis*, IEA Bioenergy Newsletter Task 34, Issue 39, p 6-8, 2016

M. Breunig, P. Gebhart, U. Hornung, A. Kruse, E. Dinjus, *Direct liquefaction of lignin and lignin rich biomasses by heterogenic catalytic hydrogenolysis*, Biomass and Bioenergy, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.001>

M. Breunig, A. Kruse, N. Dahmen, *Entwicklung eines Verfahrens zur Direktverflüssigung von Biomasse bzw. Lignin basierend auf dem Verfahren der Braunkohle-Verflüssigung*, Projektbericht FNR, FKZ 22018611, 2017

## Konferenzbeiträge

M. Breunig, N. Dahmen, U. Hornung, A. Kruse, *Lignin depolymerisation based on former coal liquefaction*, eingeladener Vortrag CALS Seoul National University, 21.10.2014, Seoul (ROK)

M. Breunig, N. Dahmen, U. Hornung, M. Jerjen, T. Krumsdorf, A. Kruse, *Direct liquefaction of biomass based on the process of direct coal liquefaction*, Kraftstoffe der Zukunft, 19.01.2015; Berlin

M. Breunig, P. Gebhart, U. Hornung, *Liquefaction of Lignin by catalytic hydrogenolysis*, ECO-BIO2016, 09.03.2016, Rotterdam (NL)

M. Breunig, P. Gebhart, U. Hornung, A. Kruse, E. Dinjus, *Direct liquefaction of lignin and lignin-rich biomass under conditions of former coal liquefaction*, DGMK-Fachtagung "Konversion von Biomassen und Kohlen", 10.05.2016, Rotenburg an der Fulda

M. Breunig, P. Gebhart, U. Hornung, *Liquefaction of lignin and lignin-rich biomass by catalytic hydrogenolysis*, 24th European Biomass Conference & Exhibition, 08.06.2016, Amsterdam (NL)

## Poster

M. Breunig, N. Dahmen, U. Hornung, M. Jerjen, T. Krumsdorf, A. Kruse, *Direct liquefaction of biomass based on the process of direct coal liquefaction*, Kraftstoffe der Zukunft, 19.01.2015; Berlin

M. Breunig, N. Dahmen, U. Hornung, M. Jerjen, T. Krumsdorf, A. Kruse, *Liquefaction of lignin under conditions of direct coal liquefaction*, Energy, Science and Technology, 20.05.2015, Karlsruhe

M. Breunig, N. Dahmen, U. Hornung, M. Jerjen, T. Krumsdorf, A. Kruse, *Liquefaction of lignin under conditions of direct coal liquefaction*, 11th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries, 03.06.2015, York (GB)

M. Breunig, J. Schuler, N. Dahmen, U. Hornung, A. Kruse, E. Dinjus, J. Sauer, *Lignin liquefaction – two approaches*, 2. bioliq® Statuskolloquium, 21.04.2017; Karlsruhe

R. Moreira, R. Neves, C. Schmitt, M. Breunig, P. Tambani, A. Ushima, A. Funke, K. Raffelt, *Characterization of Brazilian sugarcane bagasse and sugarcane straw based on European methodologies to evaluate the potential for energy conversion*, 25th European Biomass Conference & Exhibition, 12.06.2017, Stockholm (S)

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	vi
Kurzzusammenfassung .....	vii
Abstract .....	ix
Wissenschaftliche Veröffentlichungen .....	xi
Inhaltsverzeichnis .....	xiii
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	xv
Abkürzungen .....	xv
Einheiten .....	xviii
Formelzeichen .....	xix
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Kenntnisstand.....</b>	<b>3</b>
2.1 Lignocellulose – Strukturen und Zusammensetzung.....	3
2.1.1 Cellulose .....	5
2.1.2 Hemicellulose .....	5
2.1.3 Lignin.....	7
2.1.4 Extraktstoffe.....	9
2.1.5 Asche .....	9
2.2 Lignocellulose - Aufschlussverfahren.....	9
2.2.1 Mechanische Aufschlussverfahren .....	10
2.2.2 Chemische Aufschlussverfahren.....	10
2.3 Kohle – Entstehung, Struktur und Zusammensetzung .....	12
2.3.1 Inkohlung .....	12
2.3.2 Strukturen und Zusammensetzung .....	13
2.3.3 Großtechnische Nutzung.....	14
2.3.4 Vergleich mit Lignin.....	14
2.4 Kohleverflüssigung .....	16
2.4.1 Historische Entwicklung.....	17
2.4.2 Indirekte Kohleverflüssigung.....	18
2.4.3 Direkte Kohleverflüssigung – Bergius Pier .....	19
2.4.4 Großtechnische Verfahren .....	24
2.5 Biomasseverflüssigung .....	29
2.5.1 Existierende Verfahren .....	30
<b>3 Ziel der Arbeit.....</b>	<b>35</b>
<b>4 Experimenteller Teil .....</b>	<b>37</b>
4.1 Materialien und Methoden .....	37
4.1.1 Verwendete Chemikalien.....	37
4.1.2 Katalysatorherstellung und -aktivierung.....	38
4.1.3 Analysemethoden.....	40
4.2 Versuchsdurchführung .....	46
4.2.1 Experimenteller Aufbau - Mikroautoklaven .....	47

4.2.2	Experimenteller Aufbau - Anlage im Technikumsmaßstab .....	49
4.2.3	Methodik der statistischen Versuchsplanung .....	52
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>55</b>
5.1	Screening der Prozessparameter im Mikroautoklaven .....	55
5.1.1	Auslegung des experimentellen Aufbaus für die Parameterstudie im Labormaßstab .....	55
5.1.2	Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand .....	56
5.1.3	Hydrogenolyse von technischen Ligninen im Mikroautoklaven .....	64
5.1.4	Ermittelte Vorgaben für die Hydrogenolyse von Lignin im Technikumsmaßstab .....	70
5.2	Übertragung der Ergebnisse auf eine Anlage im Technikumsmaßstab .....	70
5.2.1	Auslegung einer Anlage im Technikumsmaßstab .....	70
5.2.2	Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand .....	71
5.2.3	Hydrogenolyse von technischem Lignin .....	73
5.2.4	Wirkungsweise der eingesetzten Katalysatoren .....	92
5.3	Anwendung des Verfahrens auf die Hydrogenolyse von Restbiomassen .....	97
5.3.1	Hydrogenolyse von Modellmischungen im Mikroautoklaven .....	97
5.3.2	Hydrogenolyse von Restbiomassen im Mikroautoklaven .....	101
5.3.3	Hydrogenolyse von Restbiomassen im Technikumsmaßstab .....	106
5.4	Upgrading organischer Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse von Lignin .....	107
5.5	Auslegung einer Anlage im großtechnischen Maßstab .....	108
5.5.1	Einsatzproduktvorbereitung .....	109
5.5.2	Reaktionssystem .....	110
5.5.3	Kreislaufgassystem .....	112
5.5.4	Produkt-Destillation .....	112
5.5.5	Rückstandsaufarbeitung .....	113
5.5.6	Investitionskosten .....	114
5.6	Ökologische Betrachtung des entwickelten Verfahrens .....	114
5.6.1	Lebenszyklusanalyse des entwickelten Verfahrens .....	115
5.6.2	Nachhaltige Wasserstoffgewinnung .....	118
5.7	Bewertung des entwickelten Verfahrens .....	119
5.7.1	Produktausbeuten .....	119
5.7.2	Prozessbedingungen .....	119
5.7.3	Technische Umsetzung .....	120
5.7.4	Einsatzstoffe .....	120
5.7.5	Produktzusammensetzung .....	121
5.7.6	Nutzung der Produkte aus der Hydrogenolyse .....	121
5.7.7	Lebenszyklusanalyse .....	122
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>127</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>135</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>171</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>177</b>

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

AG	Aktiengesellschaft
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik
BCL	Brown Coal Liquefaction
BFH	Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
BFT	Bionic Fuel Technologies AG
BtO	Biomass to olefins
BTX	Benzen, Toluol, Xylen
CC-ITSL	Closed-Couple Integrated Two-Stage Liquefaction
CCLP	Chevron Coal Liquefaction
CCS	Carbon Dioxide Capture and Storage
CCU	Carbon Dioxide Capture and Utilization
CMC	Carboxymethylcellulosen
CO <sub>2</sub> -Äq.	Kohlendioxid-Äquivalent
Conoco	Conoco Inc. (Continental Oil and Transportation Company)
CSF	Consol Synthetic Fuel
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
CTSL	Catalytic Two-stage Liquefaction
DGRL	Druckgeräterichtlinie
DOE	United States Department of Energy
EA	Elementaranalyse
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et al.	et alii
etc.	et cetera

EU	Europäische Union
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
Exxon	Standard Oil of New Jersey
FeS-Kat	Eisen-Schwefel-Katalysator
FH	Fachhochschule
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GC-TCD	Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HAW	Hochschule für angewandte Wissenschaften
H-Coal	Hydrogenation of Coal
HMO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurisierung
HMF	5-(Hydroxymethyl)furfural
HP-DoS	Direkte Hochdruck-Verflüssigung organischer Substanzen
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRI	Hydrocarbon Research Inc.
HTFT	high temperature Fischer-Tropsch synthesis
HTI	Hydrocarbon Technologies, Inc
HTU	Hydrothermal Upgrading
I.G.	Interessengemeinschaft
ia	im Anlieferungszustand
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IGOR	Integrierte Gesamt-Oel-Raffination
IKFT	Institut für Katalysatorforschung und Technologie

IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ITSL	Integrated Two-Stage Liquefaction
KDV	katalytische drucklose Verölung
KEA	kumulierter nicht-regenerativer Energieaufwand
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LBL	Lawrence Berkley Laboratory
LCA	Lebenszyklusanalyse / Ökobilanz
LP-DoS	Direkte Niederdruckdruck-Verflüssigung organischer Substanzen
LSE	Liquid Solvent Extraction
LTFT	low temperature fischer tropsch synthesis
MSD	Mass Selective Detector
MWDP	Mikrowellendepolymerisation
NCOL	Nippon Coal Oil
NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization
NEDOL	New Energy and Industrial Technology Development Organization Liquefaction
NG	Nachweisgrenze
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
NTK	Niedertemperaturkonvertierung
OMV	Österreichische Mineralölverwaltung
PERC	Pittsburgh Energy Research Center
QBSD	Quadranten-Rückstreu-Elektronen Detektor
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Sasol	Suid-Afrikaanse Steenkool-, Olie- en Gasmaatskappy
SGE	Supercritical Gas Extraction
SimDis	Simulierte Destillation
SRC	Solvent Refined Coal

THF	Tetrahydrofuran
TPT	Thermische - Physikalische - Transformation
TRL	Technologie Readiness Level (Technologie-Reifegrad)
TÜV	Technischer Überwachungsverein
UK	Vereinigtes Königreich
USA	Vereinigten Staaten von Amerika
VR	Vakuumdestillationsrückstand aus der Raffinierung von Rohöl (Koker-Feed)
waf	wasser- und aschefrei
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

## Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celcius
µl	Mycroliter
Å	Ångström
a	Stunde
bar	Bar
barrel	0,1589873 m <sup>3</sup>
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
l	Liter
m%	Massenprozent
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
min	Minuten

MJ	Megajoule
ml	Milliliter
MPa	Megapascal
Mtoe	Megatonne Öleinheit
t	Tonne
u	atomare Masseneinheit

## Formelzeichen

$c$	Konzentration
$E$	Energie
$H_u$	unterer Heizwert
pH	pH-Wert
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$w$	Massenanteil
$\tau$	Verweilzeit
$\varphi$	Volumenanteil
$\zeta$	Massenverhältnis



# 1 Einleitung

Der Gedanke einer nachhaltig wirtschaftenden Gesellschaft ist nicht erst seit gestern eine bestimmende Komponente internationaler Klimaschutz- und Energiepolitik und bestimmt aktuell auch in großem Maße die Forschungslandschaft. Im Hinblick auf die Endlichkeit und Umweltauswirkungen der Nutzung fossiler Energieträger gilt es dabei sowohl kurzfristig, als auch langfristig wirtschaftlich umsetzbare Alternativen zu entwickeln. Die Nutzung von Geothermie, Wind-, Wasser- und Sonnenenergie zur Stromerzeugung und die nachhaltige Gewinnung von Energieträgern, wie Wasserstoff, sind Beispiele für viel diskutierte Lösungsansätze. Ein weiterer Ansatz sind Konzepte wie *carbon dioxide capture and storage* (CCS) - die Abscheidung und langfristige Speicherung von klimaschädlichem Kohlendioxid, welches in zahlreichen industriellen Prozessen als Nebenprodukt anfällt.

Was dabei oft unbeachtet bleibt ist die Abhängigkeit der globalen Wirtschaft von Kohlenstoff. Bislang stellen fossile Rohstoffe die wichtigste Kohlenstoffquelle der Industrie dar. Sie sind die Grundlage für die Produktion von Polymeren, Pharmazeutika, Düngemitteln, Farbstoffen, Feinchemikalien, Lösungsmitteln, etc. Ein großer Teil der im Alltag genutzten Materialien basiert somit auf fossilen Rohstoffen. In Deutschland machen die wichtigsten erdölstämmigen Komponenten – namentlich Ethylen, Propylen, C4-Olefine, Benzol und Xylole - mehr als 90 Prozent der Basischemikalien für die chemischen Industrie aus [1]. Eine Substitution fossiler Rohstoffe kann durch Nutzung erneuerbarer Energien nur bedingt erfolgen, Konzepte wie CCS führen langfristig sogar zu einer empfindlichen Störung des weltweiten Kohlenstoffkreislaufs.

Eine Alternative stellt die Nutzung von Biomasse dar. Als regenerativer Rohstoff ist Biomasse eine quasi unerschöpfliche Quelle für industriell nutzbaren Kohlenstoff. Dies ermöglicht, ein durch Wegfall von fossilen Rohstoffen entstehendes Defizit an Kohlenstoff in der chemischen Industrie zu decken und klimaschädliche Emissionen zu minimieren, ohne dabei störend in den Kohlenstoffkreislauf einzugreifen. Technologien, wie die Herstellung von Bioethanol, Biogas und Biodiesel, stellen aktuell wichtige marktreife Anwendungen dar, wobei hier die energetische Nutzung im Vordergrund steht. Beim Einsatz von Biomasse als Rohstoff in der chemischen Industrie kann zusätzlich von der Syntheseleistung der Natur profitiert werden. Die Nutzung fossiler Rohstoffe bedingt im Allgemeinen eine Aufspaltung hin zum Synthesegas, um durch anschließende Synthese wieder das Zielprodukt aufzubauen. Durch eine günstige Wahl des Prozesses können ausgehend von Biomasse die grundlegenden funktionellen Einheiten der Biomassestrukturen, wie Aromaten, Saccharide, etc. erhalten bleiben [2]. Der Einsatz einer Mischung etablierter Technologien und neuer Rohstoffe kann dabei von besonderem Interesse sein.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die mögliche Nutzung einer bislang nicht berücksichtigten Technologie – der direkten Kohleverflüssigung – zur Konversion von Biomasse untersucht. Diese Methode birgt das Potential einer regenerativen Produktion von einerseits biogenen Treibstoffkomponenten und andererseits von wichtigen Grundstoffen für die chemische Industrie. Besonders vorteilhaft ist dabei die Nutzung von Restbiomassen und Biomassebestandteilen. Dies schafft die Voraussetzung für ein ökonomisches und ökologisches Verfahren, welches gleichzeitig nicht mit der Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln in Konkurrenz tritt.



# 2 Kenntnisstand

## 2.1 Lignocellulose – Strukturen und Zusammensetzung

Biomasse stellt weltweit eine der bedeutendsten regenerativen Energiequellen dar. Im Gegensatz zu potentiellen Alternativen wie Windkraft, Wasserkraft, Geothermie und Sonnenenergie ermöglicht der Einsatz von Biomasse neben der energetischen Nutzung auch die direkte Gewinnung von stofflichen Komponenten, welche als Treibstoffe, Plattformchemikalien oder Grundbausteine der chemischen Industrie genutzt werden können. Somit ist Biomasse in der Lage als Kohlenstoffquelle langfristig fossile Energieträger im Bereich der stofflichen Nutzung weitgehend ersetzen zu können.

Im Hinblick auf eine zukunftsfähige Nutzung von Ressourcen gilt es dabei neben ökonomischen auch ethische Gesichtspunkte zu betrachten. Um Biomasse ethisch vertretbar als Rohstoffquelle einsetzen zu können, muss es gelingen eine Konkurrenz zur Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln auszuschließen. Mögliche Konflikte stellen beispielsweise die Flächenkonkurrenz zwischen dem Anbau von Energiepflanzen und der Produktion von Nahrungsmitteln, sowie der Einsatz von verzehrbaren Einsatzstoffen wie Sacchariden, Ölen oder Fetten dar. Einen erfolgversprechenden Ansatz stellt der Einsatz von Lignocellulose dar. Im letzten Fall wird von biogenen Produkten der 2. Generation gesprochen.

Lignocellulose dient als grundlegender Baustoff aller halm- und holzartigen pflanzlichen Strukturen. Mit einem geschätzten weltweiten Zuwachs von  $1 - 1,3 \cdot 10^{10} \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  ist Lignocellulose das am meisten verfügbare organische Rohmaterial [3] und birgt damit ein hohes Potential für die chemische Nutzung. Gleichzeitig eignet sich Lignocellulose nur bedingt als Nahrungsmittel, fällt aber zwangsläufig in großem Maße bei der Nahrungsmittelproduktion als Reststoff an. Neben der Landwirtschaft (Stroh, Bagasse, Fruchthülsen, etc.), stellen auch die Forstwirtschaft (Holzschnitt, Rinden, Geäst, etc.), Landschaftspflege und die Holzverarbeitende Industrie (Sägemehle, Verschnitt, Splintholz, etc.) wichtige Quellen lignocellulosehaltiger Stoffströme dar. Aktuell stellt der Einsatz von Holz als Werkstoff und die Verarbeitung von Cellulose, beispielsweise zu Papier, den Schwerpunkt der Nutzung von Lignocellulose dar. Für die Erzeugung hochwertiger Produkte aus lignocellulosehaltigen Restströmen sind bislang nur wenige großtechnische Anwendungen etabliert.

Beim Aufbau der Lignocellulose stellen die hochmolekularen Biopolymere Lignin, Cellulose und Hemicellulose die Hauptkomponenten dar. Anorganische Bestandteile werden als Asche, die niedermolekularen extrahierbaren Anteile als Extraktstoffe bezeichnet und sind zusammen mit Proteinen und Pectin in geringen Mengen vorhanden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung unterschiedlicher lignocellulosischer Biomassen, wobei die Verhältnisse abhängig vom Pflanzenteil, Standort, Umwelteinflüssen, Erntezeitpunkt, etc. variieren können.

Die polymeren Bestandteile der Lignocellulose ermöglichen in der Pflanze den Aufbau von Zellwänden und Überstrukturen. Die linearen Cellulosefasern bilden dabei zunächst Strukturen, bestehend aus 50 bis 100 Einzelsträngen, welche über Wasserstoffbrücken-Bindungen verknüpft sind [4]. In diesen sogenannten Elementarfibrillen sind 50–70 % parallel angeordnet und bilden mikrokristalline Strukturen, während die übrigen Anteile amorph vorliegen. Die Elementarfibrillen sind flexibel durch Hemicellulose vernetzt und fügen sich in Bündeln, den sogenannten Mikrofibrillen zusammen [5],[6]. Die einzelnen Schichten der Zellwände werden in der Reihenfolge ihrer Entstehung als Primär-, Sekundär-

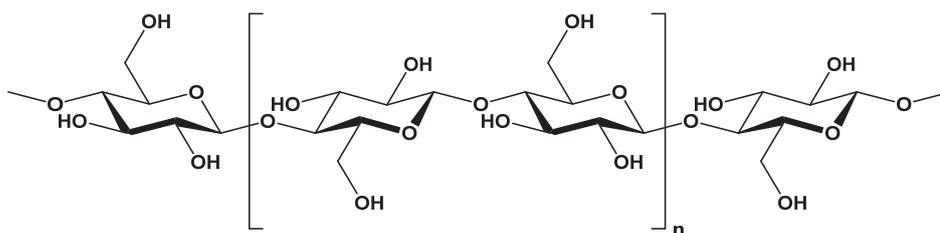
und Tertiärwand bezeichnet. Durch die zunehmende Verholzung steigt der Ligninanteil von Primär- zu Tertiärwand, während der Cellulosegehalt abnimmt. Zwischen den Zellwänden befindet sich die sogenannte Mittellamelle. Sie ist größtenteils aus Lignin und amorphen Polysacchariden, den Pektinen zusammengesetzt und bildet die Verbindung zwischen den einzelnen Zellen [7]. Dieser komplexe Aufbau aus chemisch und strukturell unterschiedlichen Biopolymeren verleiht der Pflanze die notwendige Stabilität und Flexibilität. Gleichzeitig ergeben sich aus der Struktur dieser Biopolymere interessante Anwendungen für die chemische Industrie.

**Tabelle 1: Anteil an Cellulose, Hemicellulose und Lignin für verschiedene lignocellulosische Biomassen [8]**

Biomasse	Art	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extraktstoffe	Asche	Quelle
		m.%	m.%	m.%	m.%	m.%	
<b>Laubholz</b>		<b>40-55</b>	<b>24-40</b>	<b>18-25</b>	<b>1-5</b>	<b>0,3</b>	[8]
Buche	<i>Fagus sylvatica</i>	45	35	18	4	0,3	[9]
Pappel	<i>Populus tremuloides</i>	50	31	18	4	0,3	[9]
Birke	<i>Betula verrucosa</i>	46	36	19	2	0,3	[9]
Eucalyptus	<i>Eucalyptus regnans</i>	47	27	26	1,5	-	[9]
<b>Nadelholz</b>		<b>45-50</b>	<b>25-35</b>	<b>25-35</b>	-	-	[8]
Kiefer	<i>Pinus sylvestris</i>	44	36	28	4	0,4	[9]
Fichte	<i>Picea abies</i>	43	35	29	2	0,4	[9]
Douglasie	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	47	31	30	5	0,3	[9]
Silbertanne	<i>Abies alba</i>	43	31	29	3	0,5	[9]
<b>Einjahrespflanzen</b>							
Weizenstroh	<i>Triticum aestivum</i>	30	50	15	-	-	[8]
Maisstroh	<i>Zea mays</i>	32-35	-	16-27	-	-	[9]
Reisstroh	<i>Oryza sativa</i>	28-36	-	12-16	-	-	[9]
Zuckerrohr Bagasse	<i>Saccharum officinarum</i>	32-37	-	18-26	-	-	[9]
Bambus	<i>Bambusoideae</i>	44-57	-	21-31	-	-	[9]
Rutenhirse	<i>Panicum virgatum</i>	45	31,4	12	-	-	[8]
Gräser		25-40	35-50	10-30	-	-	[8]
<b>Agrarreststoffe</b>							
Maisspindel	<i>Zea mays</i>	45	35	15	-	-	[8]
Empty fruit bunch	<i>Elaeis guineensis</i>	28	36	35	-	0,4	[10]
Kokosnussschalen	<i>Cocos nucifera</i>	20	69	30	-	-	[11]
Kokosfasern	<i>Cocos nucifera</i>	64	-	22	-	-	[12]
<b>Forstreststoffe</b>							
Fichtenrinde	<i>Picea abies</i>	48	17	38	21	2,1	[13]
Kiefernrinde	<i>Pinus sylvestris</i>	37	18	45	21	1,1	[14]
Lärchenrinde	<i>Larix decidua</i>	25	27	40	-	-	[13]
Buchenrinde	<i>Fagus sylvatica</i>	38	24	39	11,4	7,3	[13]
Eichenrinde	<i>Quercus robur</i>	54	9	38	15,7	2,2	[13]

### 2.1.1 Cellulose

Mit einem Anteil von 25 – 50 % der Gesamtmasse stellt Cellulose den wichtigsten Teil der Strukturpolymere in Lignocellulose dar. Bei Cellulose handelt es sich um ein Homoglycan, welches aus monomeren  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten besteht, die über eine  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidische Bindung verknüpft sind. Jeweils zwei  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten bilden dabei die eigentliche Repetiereinheit  $\beta$ -D-Cellobiose. Da die beiden Glucose-Einheiten in der Cellobiose räumlich gegeneinander um 180° gedreht sind, ergibt sich, im Gegensatz zu anderen Polysacchariden wie z.B. Stärke, eine weitestgehend lineare Form. In Abbildung 1 ist der Aufbau der Cellulose schematisch dargestellt.



**Abbildung 1: Aufbau der Cellulose mit Cellobiose-Repetiereinheit**

In der Lignocellulose sind benachbarte Cellulose-Ketten meist parallel angeordnet, was eine Verknüpfung über Wasserstoffbrücken-Bindungen an den freien Hydroxy-Gruppen ermöglicht. Dabei entstehen stark geordnete mikrokristalline Strukturen. Durch die regelmäßige Struktur der so entstandenen Fibrillen und durch den hohen Polymerisationsgrad von bis zu 15000 sorgt die Cellulose für die Zugfestigkeit der Pflanzenfasern [15],[16],[17].

Eine chemische Zersetzung der Cellulose kann durch saure oder alkalische Hydrolyse erfolgen [18],[19]. Dabei findet eine Spaltung der glycosidischen Bindungen statt, was zu einer Verringerung des Polymerisationsgrades und schließlich zur vollständigen Zersetzung zu Zuckermonomeren führen kann. Die so gewonnenen Zucker können nachhaltig als Grundlage für die Produktion von Bioethanol oder Plattformchemikalien wie z.B. 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF) dienen. Die derzeit wichtigste Nutzung von Cellulose ist die Gewinnung von Zellstoff für die Papierindustrie, sowie für die chemische Modifizierung, beispielsweise zu Viskosefasern, oder Carboxymethylcellulosen (CMC). CMC haben vielfältige Anwendungen z.B. als Lebensmittelzusatzstoff, Waschmittelzusatz, Verdickungsmittel oder als Leim.

### 2.1.2 Hemicellulose

Die mit nur einigen hundert Monomereinheiten deutlich geringer polymerisierte Hemicellulose hat einen Anteil von 22 – 50 % an der Lignocellulose. In der Pflanze ist sie durch nebensvalente Bindungen mit den Microfibrillen in der Zellwand verknüpft und stellt so eine flexible Verknüpfung zwischen Lignin und Cellulose her. Hemicellulose stellt ein Heteroglycan dar und bildet amorphe Strukturen die aus einer Vielzahl verschiedener Pentosen, Hexosen, Uronsäuren, sowie Desoxyzuckern zusammengesetzt sind. Ein Überblick verschiedener Monomere der Hemicellulose ist in Abbildung 2 zu sehen.

Abhängig von der Pflanzengattung kann die Zusammensetzung der Monomerbausteine von Hemicellulose stark variieren. In Laubhölzern ist beispielsweise die Xylose das dominierende Monomer, während in Nadelhölzern die Mannose mengenmäßig stärker vertreten ist [20].

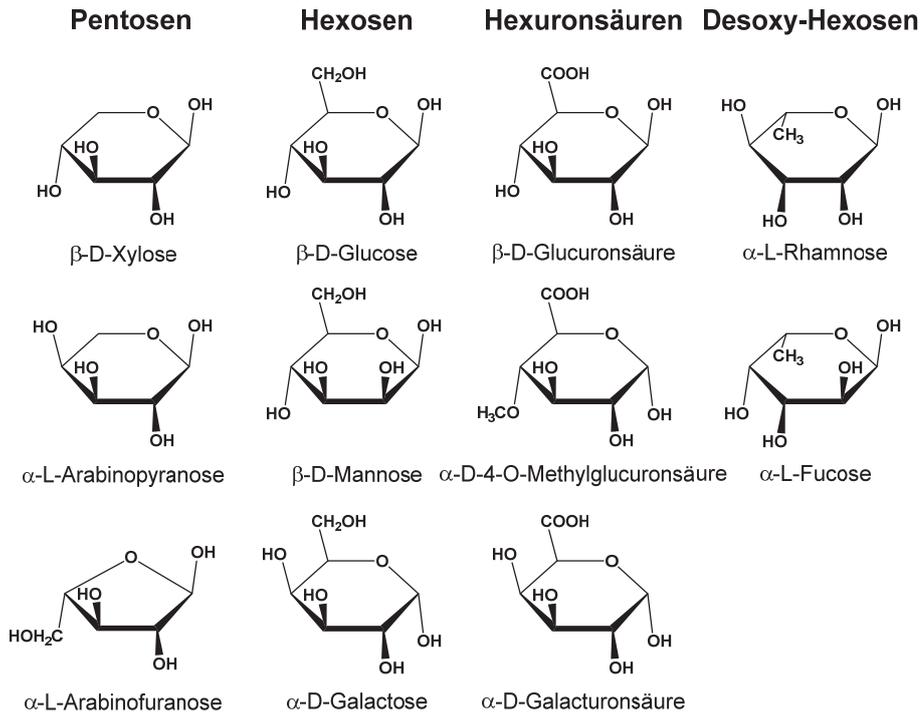


Abbildung 2: Monomere der Hemicellulose nach [21]

Die verzweigte Struktur der Hemicellulose entsteht neben den verschiedenen Monomeren auch durch Variation der Bindungen. Die Struktur von Xylan ist beispielsweise von einer Hauptkette aus  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)- und  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch gebundener Xylose mit zusätzlichen Verzweigungen über  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 2)-glycosidische Bindungen geprägt [22],[23]. Im Gegensatz zur Cellulose ist Hemicellulose somit in ihrem Aufbau durch Verzweigungen geprägt und enthält nur kurze Kettenabschnitte [16]. Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus einem Hemicellulosegerüst.

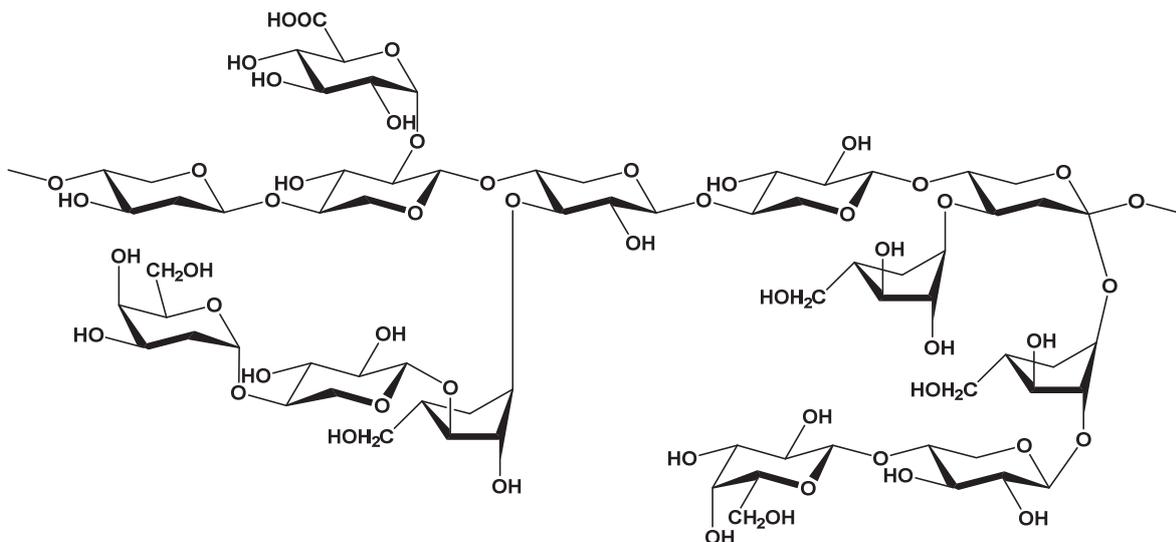


Abbildung 3: Ausschnitt aus einer Xylanstruktur nach [22]

Durch ihre amorphen Strukturen sind Hemicellulosen leichter für eine Hydrolyse zugänglich als Cellulose und werden, sowohl bei thermochemischen, als auch bei biotechnologischen Konversionsverfahren zuerst abgebaut.

### 2.1.3 Lignin

Für die notwendige Druckstabilität der Pflanze sorgt das Lignin, welches mit einem Massenanteil von 18 – 25 % in Lignocellulose enthalten ist [1],[15],[16]. Es besteht aus einem komplexen dreidimensionalen Netzwerk aus monomeren Phenylpropan-Einheiten, welches die Cellulosefibrillen einschließt [24]. Einen Ausschnitt aus einer Ligninstruktur zeigt Abbildung 4. Durch seine räumliche Vernetzung ist Lignin besonders beständig und erschwert einen mikrobiellen Abbau. Diese Beständigkeit ist gleichzeitig der Grund dafür, dass Ansätze einer biotechnologischen Umsetzung zur Wertschöpfung von Lignin bislang kaum Erfolge erzielen konnten. Für eine Gewinnung von chemischen Grundstoffen, Biotreibstoffen der zweiten Generation oder Energie sind somit thermochemische Verfahren besser geeignet.

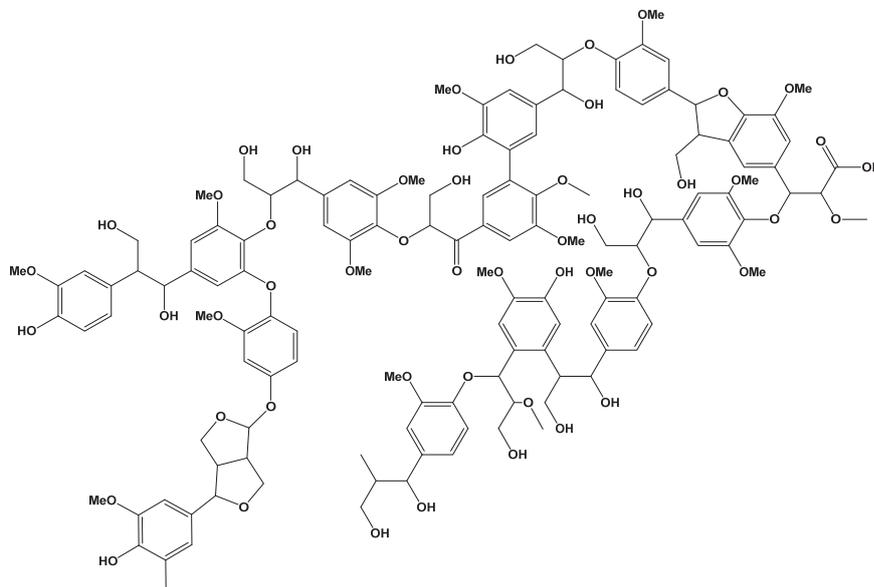


Abbildung 4: Ausschnitt aus einem Ligninmodell [25]

Die monomeren Bausteine des Lignins leiten sich von den p-Hydroxyzimtalkoholen Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol ab. Sie werden nach ihren Trivialnamen p-Hydroxyphenyl-, Guaiacyl- und Sinapyl-Einheit als H-, G- und S-Einheiten bezeichnet (siehe Abbildung 5) [24],[26].

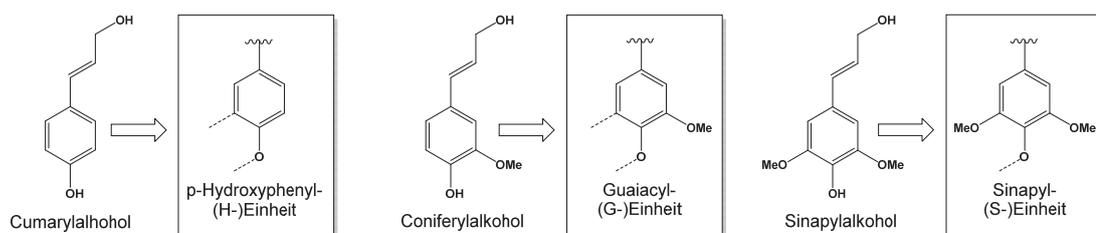


Abbildung 5: Alkoholderivate der Zimtsäure und die daraus abgeleiteten Ligninmonomerbausteine [17]

Zusätzlich zum Verhältnis der Monomere ist die Struktur des Lignins von den möglichen Bindungstypen geprägt. Dabei werden zur Erleichterung der Nomenklatur die Ringkohlenstoffatome beginnend mit dem zur Alkoholgruppe para-Position stehenden durchnummeriert, die der Propylalkohol-Seitenkette mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Die wichtigsten Bindungstypen sind in Abbildung 6 dargestellt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über deren Häufigkeit in einem Nadelholz- bzw. Laubholzlignin. Die Benennung erfolgt dabei nach der Bezeichnung der verknüpften Atome [21],[27].

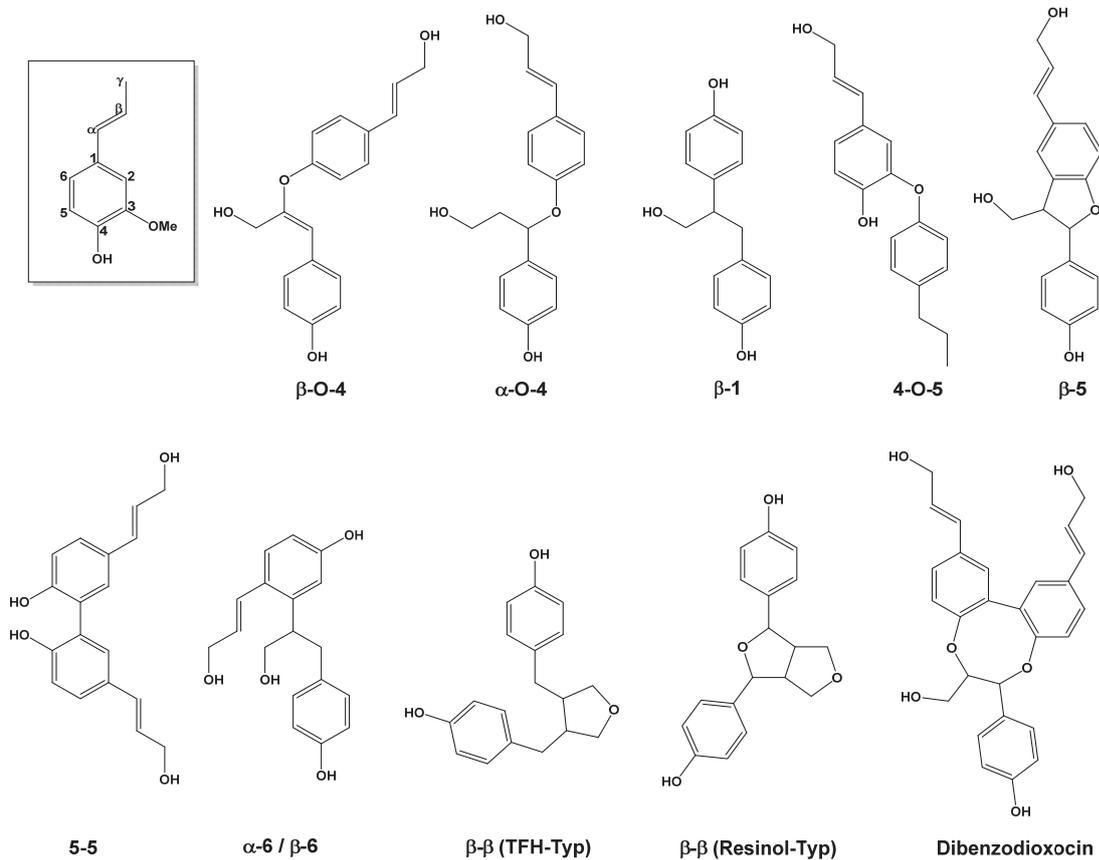


Abbildung 6: Übersicht der wichtigsten Bindungstypen im Lignin [19, 20]

Tabelle 2: Bindungstypen und Anzahl für 100 Phenylpropan-Einheiten in Fichten-Lignin (*Picea abies*) und Buchen-Lignin (*Fagus sylvatica*)

	Fichten-Lignin [28]	Buchen-Lignin [29]
<b><math>\beta</math>-O-4</b>	48	65
<b><math>\alpha</math>-O-4</b>	6-8	
<b><math>\beta</math>-1</b>	7	15
<b>4-O-5</b>	3,5-4	1,5
<b><math>\beta</math>-5</b>	9-12	6
<b>5-5</b>	9,5-11	2,3
<b><math>\alpha</math>-6 / <math>\beta</math>-6</b>	2,5-3	-
<b><math>\beta</math>-<math>\beta</math> (TFH-Typ)</b>	2	2
<b><math>\beta</math>-<math>\beta</math> (Resinol-Typ)</b>	-	5
<b><math>\alpha</math>-<math>\beta</math></b>	-	2,5
<b>Dibenzodioxocin</b>	-	-

### 2.1.4 Extraktstoffe

Neben den polymeren Bestandteilen enthält Lignocellulose auch niedermolekulare organische Verbindungen, die sogenannten Extraktstoffe. Dabei handelt es sich um Kohlenwasserstoff-Derivate und überwiegend hydrophobe Verbindungen, die sich durch Extraktion aus der Biomasse entfernen lassen. Die Bandbreite der Extraktstoffe erstreckt sich dabei von einfachen Kohlehydraten und Aminosäuren über Harze, Fette, Öle und Wachse bis hin zu Gerbstoffen, Huminen, Terpenen und Isoprenoiden.

### 2.1.5 Asche

Die sogenannte Asche ist ein Summenparameter, der die Asche bildenden anorganischen Bestandteile bezeichnet, welche beim Verbrennen organischen Materials zurückbleiben. Die Asche von Lignocellulose setzt sich größtenteils aus Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, von Aluminium, sowie geringer Mengen von Schwermetallen zusammen. Dabei sind in erster Linie Chloride, Sulfate und Phosphate vertreten. Bei Gräsern und halmgutartigen Pflanzen spielen auch Kieselsäure und Silikate eine wichtige Rolle. Abhängig von der Art der Pflanze variieren die Zusammensetzungen stark. Eine Übersicht verschiedener Aschezusammensetzungen ist in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3: Aschezusammensetzung verschiedener Biomassen (normalisiert) [30]**

	<b>Eichen holz</b>	<b>Buchen rinde</b>	<b>Fichten holz</b>	<b>Fichten rinde</b>	<b>Weizen stroh</b>	<b>Reis stroh</b>	<b>Miscanthus</b>
	m.%	m.%	m.%	m.%	m.%	m.%	m.%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,95	12,40	49,30	6,13	50,35	77,20	56,42
<b>CaO</b>	17,48	68,20	17,20	72,39	8,21	2,46	10,77
<b>K<sub>2</sub>O</b>	9,49	2,60	9,60	7,22	24,89	12,59	19,75
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1,80	2,30	1,90	2,69	3,54	0,98	5,54
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,49	0,12	9,0	0,68	1,54	0,55	0,79
<b>MgO</b>	1,10	11,50	1,10	4,97	2,74	2,71	3,01
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,49	1,10	8,30	1,90	0,88	0,50	0,94
<b>SO<sub>3</sub></b>	2,60	0,80	2,60	1,88	4,24	1,18	2,28
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,50	0,90	0,50	2,02	3,52	1,79	0,47
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,10	0,10	0,10	0,12	0,09	0,04	0,03

## 2.2 Lignocellulose - Aufschlussverfahren

Die am weitesten verbreitete großtechnische Anwendung für den Aufschluss von Lignocellulose ist die Gewinnung von Cellulose für die Zellstoff- und Papierindustrie. Dabei können je nach Ausgangsmaterial und gewünschtem Produkt unterschiedliche Aufschlussverfahren Verwendung finden. Ausgangsmaterial ist hier überwiegend Holz, aber in unbedeutendem Maße auch schnell wachsende und halmgutartige Pflanzen wie Bambus, Stroh, Bagasse oder Hanf. Dem Aufschluss geht für gewöhnlich eine Vorbereitung der Rohprodukte voraus. Damit sind Produktionsschritte wie das Entrinden, Häckseln oder Entkernen gemeint [31]. Bei den Aufschlussverfahren wird zwischen mechanischen und chemischen Verfahren unterschieden. Abbildung 7 gibt einen Überblick über die gängigen Aufschlussverfahren in der Papier- und Zellstoffindustrie.

## 2.2.1 Mechanische Aufschlussverfahren

Die mechanischen Aufschlussverfahren finden bei der Herstellung von Holzstoff Verwendung. Dieser bildet die Grundlage für die Produktion von günstigen, wenig haltbaren Papiersorten beispielsweise für Zeitungspapiere, Verpackungsmaterialien und Getränkeuntersetzer. Anders als bei der Herstellung von hochwertigem Papier wird hier die Lignocellulose als Ganzes und nicht nur der Celluloseanteil verwendet, was vor allem eine preisgünstigere Produktion ermöglicht.

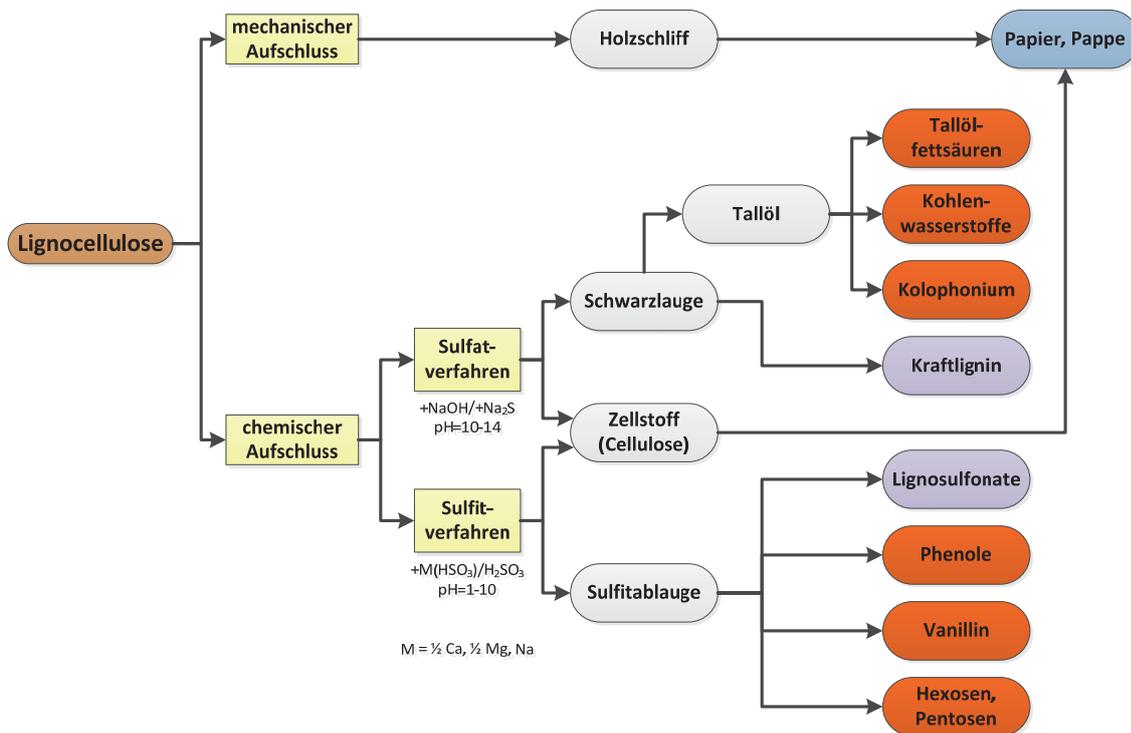


Abbildung 7: Überblick der klassischen mechanischen und chemischen Aufschlussverfahren von Lignocellulose in der Papierindustrie [32]

Eine Möglichkeit für den mechanischen Aufschluss stellt das Stein-Verfahren dar, bei dem das Holz mit Hilfe eines Schleifsteines Stück für Stück zerfasert wird. Dies kann bei Normalbedingungen (Holzschliff) oder bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck (Druckschliff) stattfinden. Dem gegenüber steht das thermomechanische Refiner-Verfahren, bei dem das zuvor zu Hackschnitzeln zerkleinerte Holz gekocht und in einem ein- oder mehrstufigen Prozess bei erhöhter Temperatur in Mühlen mit metallischen Mahlscheiben geschliffen wird. Dabei finden manchmal auch Aufschlusschemikalien, wie Natriumhydroxid oder Natriumsulfit, Verwendung (chemo-thermomechanische Verfahren).

## 2.2.2 Chemische Aufschlussverfahren

Zur Gewinnung hochwertiger Papiere und Chemiezellstoffe werden unterschiedliche nasschemische Verfahren unter Zuhilfenahme von Aufschlusschemikalien angewandt. Die wichtigsten sind das Sulfatverfahren und das Sulfitverfahren. 2008 wurden rund 85 % des in Deutschland verarbeiteten Zellstoffs im Sulfatverfahren hergestellt. Dieser wurde aber zumeist importiert. Der Großteil der Zellstoffwerke in Deutschland arbeitet nach dem Sulfitverfahren, da hier keine störenden Gerüche durch Mercaptane und Sulfide entstehen [32],[33].

### 2.2.2.1 Sulfatverfahren

Im Sulfatverfahren, auch aufgrund der besonderen Stabilität des hergestellten Zellstoffs als Kraft-Prozess bezeichnet, werden vor allem Holz und Teile von Einjahrespflanzen, wie Stroh, Bagasse, etc. eingesetzt. Die gehäckselte Biomasse wird dabei bei 140 – 170 °C und 7 – 10 bar unter Zugabe der sogenannten Weißlauge, bestehend aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid, für mehrere Stunden gekocht. Um Verluste an Natriumsulfid auszugleichen wird der Weißlauge auch Natriumsulfat zugegeben, welches im Prozess zu Natriumsulfit reduziert wird. Der Aufschluss erfolgt mittels nukleophiler Substitution am  $\alpha$ -C-Atom des Lignin-Monomers durch das Sulfid, was zu einer Abspaltung des an  $\beta$ -Position gebundenen Monomers als Phenolat führt. Das in der Lignocellulose enthaltene Lignin wird so in kleinere Bruchstücke gespalten und damit löslich gemacht. Die verbrauchte Ablauge, die das gelöste Lignin enthält, wird als Schwarzlauge bezeichnet und kann durch Filtration vom zurückbleibenden Zellstoff abgetrennt werden. Die Schwarzlauge wird anschließend aufwändig eingedampft und zur Energiegewinnung verbrannt. Die aus den Rückständen der Verbrennung gewonnene Lösung wird als Grünlauge bezeichnet und kann durch Kaustifizierung wieder in Weißlauge umgewandelt werden. So ist eine Rückführung der Aufschlusschemikalien im Prozess gewährleistet. Als Nebenprodukte des Sulfatverfahrens können Kraftlignine, Tallöfetsäuren und Kolophonium, sowie Holzzucker gewonnen werden [32],[33],[34],[35].

### 2.2.2.2 Sulfitverfahren

Das Sulfitverfahren eignet sich besonders für harz- und kieselsäurearme Hölzer. Hier wird die Lignocellulose in einer je nach Variation stark sauren bis basischen wässrigen Lösung (Kochsäure bzw. -lauge) gekocht. Die Aufschlusslösung wird durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in Wasser und gleichzeitiger Zugabe von K-, Mg-, Na-, NH<sub>4</sub>-Oxiden oder -Hydroxiden eingestellt. Das enthaltene Lignin wird dabei in  $\alpha$ -Position sulfoniert, was zu einer Spaltung der Phenoletherbrücken in  $\beta$ -Position führt. Damit wird es in kleinere Fragmente überführt und in wasserlösliche Form gebracht. Die enthaltene Hemicellulose wird je nach den Bedingungen sauer hydrolysiert und gelöst, oder verbleibt im Zellstoff. Der durch Filtration gewonnene Zellstoff zeichnet sich durch eine sehr helle Textur aus und ist besonders als Chemiezellstoff und für die Herstellung hochwertiger Papiere geeignet. Die aus dem Prozess erhaltenen Ablaugen können im Sulfitprozess nicht zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien umgesetzt werden. Eine Nutzung erfolgt hier lediglich durch die Gewinnung von Lignosulfonaten und Vanillin [32],[33],[34],[35].

### 2.2.2.3 Andere Prozesse

Zusätzlich zu den ausgeführten Aufschlussmethoden sind in der Papierindustrie noch weitere Prozesse bekannt, die aber aufgrund ihrer geringen Bedeutung hier nur zur Vollständigkeit genannt werden sollen. Beispiele sind der Soda-Aufschluss (mit NaOH und Soda zur Laugenrückgewinnung), das ASAM-Verfahren (Sulfitprozess mit Anthrachinon- und Methanolzugabe), das ORGANOSOLV-Verfahren (mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen), das ACETOCELL-Verfahren (Essigsäure und saure Katalysatoren), das FORMACELL-Verfahren (Ameisensäure und Essigsäure), das ORGANOCELL-Verfahren (Methanol und NaOH) und der MILOX-Prozess (Ameisensäure und Wasserstoffperoxid).

### 2.2.2.4 Hydrolyse

Eine andere Herangehensweise beim Aufschluss von Lignocellulose stellt die Hydrolyse dar. Hierbei wird im Gegensatz zu den Aufschlüssen der Zellstoffindustrie nicht das Lignin, sondern die enthaltenen Zuckerpolymere Cellulose und Hemicellulose durch Depolymerisierung in lösliche Form überführt. Eine Hydrolyse kann im sauren Milieu, aber auch durch Enzyme biotechnologisch vonstattengehen. Unter der Bezeichnung Holzverzuckerung wurde die saure Hydrolyse von Lignocellulose zur Gewinnung von Zuckern bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts praktiziert und ab dem 20. Jahrhundert durch Bergius auch großtechnisch umgesetzt. Als Nebenprodukt werden hierbei Hydrolyselignine gewonnen, die im

Gegensatz zu den Zellstoffaufschlüssen geringere Modifikationen gegenüber dem natürlichen Lignin besitzen [36].

## 2.3 Kohle – Entstehung, Struktur und Zusammensetzung

### 2.3.1 Inkohlung

Der Prozess der natürlichen Kohleentstehung wird als Inkohlung bezeichnet und ist chemisch noch nicht vollständig aufgeklärt. Die Umwandlung von pflanzlichen Überresten über die verschiedenen Kohlearten hinweg zu Graphit verläuft unter Luftabschluss und mit Hilfe von Druck und Temperatur, sowie über geologische Zeiträume hinweg. Die Inkohlung findet in zwei Stufen, der diagenetischen Phase und der geochemischen Phase, statt. In der diagenetischen Phase wird zunächst durch den steigenden Druck in der Biomassestruktur eingelagertes Wasser entfernt. Durch biochemische Prozesse vor allem begünstigt durch Pilze und anaerobe Bakterien werden enthaltene Kohlehydrate, Proteine, Cellulose und Teile des Lignin-Gerüsts zu Huminstoffen abgebaut. In dieser Phase wird der Kohlenstoffgehalt von 40 auf 60 % erhöht. Als Produkt entsteht dabei Torf [37],[38],[39].

In der anschließenden geochemischen Phase erfolgt eine weitere abiotische Umwandlung. Durch Sedimentüberlagerung der Torfschichten im Laufe der Zeit steigen Druck und Temperatur an. Dies führt zu einer weiteren Abnahme des Wassergehalts von 75 auf 10 % für Steinkohle bis hin zur fast vollständigen Wasserfreiheit bei Anthrazit und Graphit. In Tabelle 4 sind die mittleren chemischen Zusammensetzungen der Kohle mit zunehmendem Inkohlungsgrad für die geochemische Phase der Inkohlung aufgezeigt.

Durch Decarboxylierungs- und Dehydrierungsreaktionen bei der Zersetzung beispielsweise von organischen Säuren und Kohlehydratanteilen werden zusätzliches Wasser, CO<sub>2</sub> und Methan freigesetzt und ins umgebende Gestein abgegeben. Der Sauerstoffgehalt wird so im Laufe der Inkohlung sukzessive reduziert. In Summe sind die ablaufenden Prozesse exotherm, was zusätzlich zu den Effekten der Druckerhöhung eine Erhöhung der Temperatur und damit eine Steigerung der geothermischen Umwandlung zur Folge hat [40].

**Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung von Braun- und Steinkohlen mit zunehmendem Grad der Inkohlung (waf)[41]**

Kohleart	Inkohlungs- grad	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Flüchtige Bestandteile	Heizwert
		m. %	m. %	m. %	m. %	MJ kg <sup>-1</sup>
<b>Torf</b>	niedrig	59	4-10	> 30	63-70	10-20
<b>Braunkohle</b>		65-75	8-5,5	30-12	60-43	7-13
<b>Steinkohlen</b>						
Flammkohle		75-81	6,6-5,8	>9,8	45,40	<32
Gasflammkohle		81-85	5,8-5,6	9,8-7,3	40-35	33-34,2
Gaskohle		85-87,5	5,6-5,0	7,3-4,5	35-28	33,9-34,8
Fettkohle		87,5-89,5	5,0-4,5	4,5-3,2	19-28	34,5-35,6
Esskohle		89,5-90,5	4,5-4,0	3,2-2,8	19-14	35,2-35- 6
Magerkohle		90,5-91,5	4,0-3,75	2,8-2,5	14-12	35,2-35,5
Anthrazit		>91,5	<3,75	<2,5	<12	35-35,3
<b>Graphit</b>	hoch	100	0	0	0	32,8

### 2.3.2 Strukturen und Zusammensetzung

Die Strukturen der Kohlearten zeigen je nach Inkohlungsgrad signifikante Unterschiede was Struktur und Zusammensetzung betrifft. Während in gering inkohlten Braunkohlen noch vermehrt Texturen der ursprünglichen pflanzlichen Edukte zu finden sind, werden diese bis hin zum Anthrazit fast vollständig umgewandelt. Diese Strukturen werden als Macerale bezeichnet und ermöglichen neben der chemischen Zusammensetzung eine Kategorisierung der Kohlearten. In Braunkohle existiert noch eine große Vielzahl an verschiedenen Maceralen, die in die Gruppen Huminite, Liptinite, und Inertinite eingeteilt werden können. Mit steigendem Inkohlungsgrad finden sich bei Steinkohlen immer weniger Maceraltypen. Die Unterscheidung der einzelnen Macerale geschieht durch ihre optischen Eigenschaften im Auflichtmikroskop. Die verschiedenen Macerale haben durch ihren unterschiedlichen Ursprung Einfluss auf die Kohleeigenschaften.

Auch die chemische Struktur der Kohlearten ändert sich mit steigendem Inkohlungsgrad. Durch zunehmende Kondensation bilden sich immer stärker vernetzte dreidimensionale Molekülsysteme aus [42]. Den Kern der Kohlestruktur bilden aromatische Cluster mit zwei bis fünf kondensierten Ringen. Diese verfügen über aliphatische, meist kurzkettinge Seitengruppen. Phenolische Hydroxy-Gruppen finden sich ebenso häufig als Substituenten. Diese größeren Fragmente sind dabei unter anderem über Methylen- und Etherbrücken verknüpft [43]. In Abbildung 8 sind zum Vergleich Modelle für Braunkohle-, Steinkohle- und Anthrazitkohlestrukturen dargestellt. Es ist deutlich, dass mit steigendem Inkohlungsgrad die Funktionalisierung und die Anteile an Heteroatomen abnehmen und dafür zunehmend kondensierte Aromatensysteme dominieren.

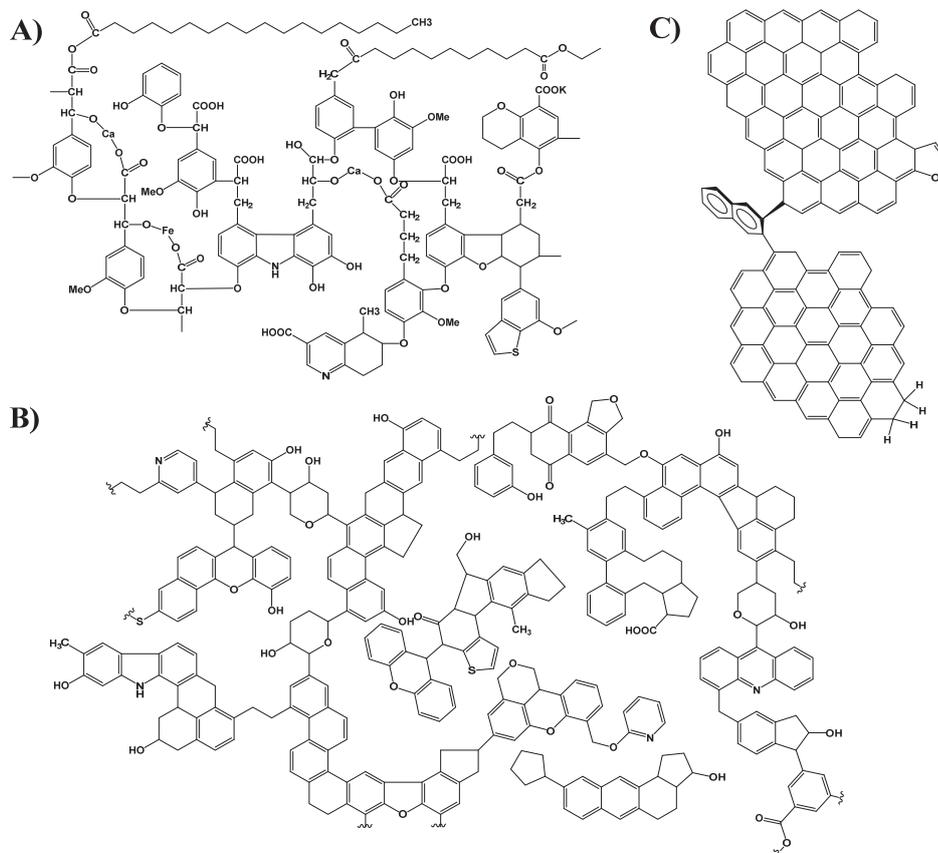


Abbildung 8: Beispiele für ein Braunkohlemodell nach Tromp und Moulijn (A) [44] ein Steinkohlemodell nach Shinn (B) [45] und ein Modell einer Anthrazitkohle nach Spiro und Kosky (C) [46]

Mit zunehmender Größe der aromatischen Anteile nimmt gleichzeitig die Ordnung in der Kohlestruktur zu. Die weitestgehend planaren Ringsysteme können sich räumlich parallel anordnen, und eine gleichmäßige Struktur wird lediglich durch aliphatische oder heterofunktionelle Bausteine oder Verknüpfungen durchbrochen [46]. Die mittleren molaren Massen der Kohlemoleküle liegen im Bereich von 500 u für niedrig inkohlte Kohlen bis hin zu 100000 u für Anthrazitstrukturen [47]

Kohle kann gleichzeitig als eine Art Zweiphasensystem verstanden werden. Die hochmolekularen Anteile bilden den Großteil der Strukturen, während niedermolekulare Substanzen in Zwischenräumen eingelagerten oder durch schwache Wechselwirkungen gebundenen werden.

### 2.3.3 Großtechnische Nutzung

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung ergeben sich für die einzelnen Kohlearten verschiedene Anwendungsbereiche. Die heteroatomarmen stark inkohlten Anthrazitkohlen sind aufgrund ihres hohen Brennwertes vor allem für die direkte thermische Nutzung geeignet. Mittlere Kohlegrade, wie die Fettkohlen, sind aufgrund ihres Blähverhaltens ein guter Ausgangsstoff für die Herstellung von Koks, beispielsweise für die Stahlproduktion. Die niederinkohlten Braunkohlen bis hin zur Gaskohle finden vor allem in Kraftwerken Verwendung. Auch für die Extraktion von Montanwachsen eignen sich besonders Braunkohlen. Ein weiterer Prozess, für den vor allem niederinkohlte Kohlen geeignet sind, stellt die Verflüssigung mit dem Ziel der Gewinnung von Treibstoffen und Chemiegrundstoffen dar (siehe 2.4). Andere wichtige Anwendungen für die Nutzung von Kohle sind die Herstellung von Aktivkohlen oder Elektrodenkoksen [47].

Eine grundsätzliche Herausforderung beim Einsatz von Kohle als Energieträger stellen die schädlichen Emissionen bei der Verbrennung dar. Vor allem das entstehende CO<sub>2</sub> steht dabei aktuell im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit, aber auch Schwefel- und Stickoxide stellen eine Umweltbelastung dar. Dem lässt sich durch den Einsatz einer entsprechenden Gasaufbereitung entgegenwirken. Konzepte wie *carbon dioxide capture and storage* (CCS) oder *carbon dioxide capture and utilisation* (CCU) sehen eine chemische oder physikalische Absorption des CO<sub>2</sub> mit anschließender Speicherung oder Nutzung für andere Verfahren vor [48],[49].

### 2.3.4 Vergleich mit Lignin

Da bei der Entstehung von Kohle pflanzliche Biomassen die Edukte darstellen, besteht, was Struktur und Elementarzusammensetzung betrifft, eine deutliche Ähnlichkeit zwischen Braunkohle und dem in der diagenetischen Phase des Inkohlungsprozess nur schwer abbaubaren Lignin. Die schrittweise Umwandlung dieser Biomasse zu Kohle zeigt sich besonders anhand der Änderung der elementaren Zusammensetzung. In Abbildung 9 wird dies mit Hilfe eines van-Krevelen-Diagramms verdeutlicht [50]. Bei höherem Inkohlungsgrad verringert sich der Anteil an Sauerstoff und Wasserstoff. Dabei ist erkennbar, dass Lignin der Bestandteil des Holzes ist, welcher der Braunkohle hinsichtlich der Wasserstoff- und Sauerstoffanteile am nächsten ist.

Betrachtet man die Elementarzusammensetzung verschiedener natürlicher und technischer Lignine mit der von Braunkohlen (Tabelle 5), so fallen vor allem die höheren Sauerstoffanteile bei den Ligninen auf. Diese resultieren aus den zahlreich vorhandenen Methoxy-Gruppen und der höheren Anzahl an Etherbindungen in der noch unveränderten Ligninstruktur, während bei der Braunkohle zu Beginn der Inkohlung bereits der Abbau dieser Funktionen mit einsetzender Kondensation der aromatischen Ringe begonnen hat. Der Schwefelanteil in den natürlichen Ligninen ist unter der Nachweisgrenze, wohingegen bei Braunkohlen und durch den Aufschluss mit schwefelhaltigen Aufschlusschemikalien vor allem bei den technischen Ligninen ein deutlicher Schwefelanteil vorhanden ist.

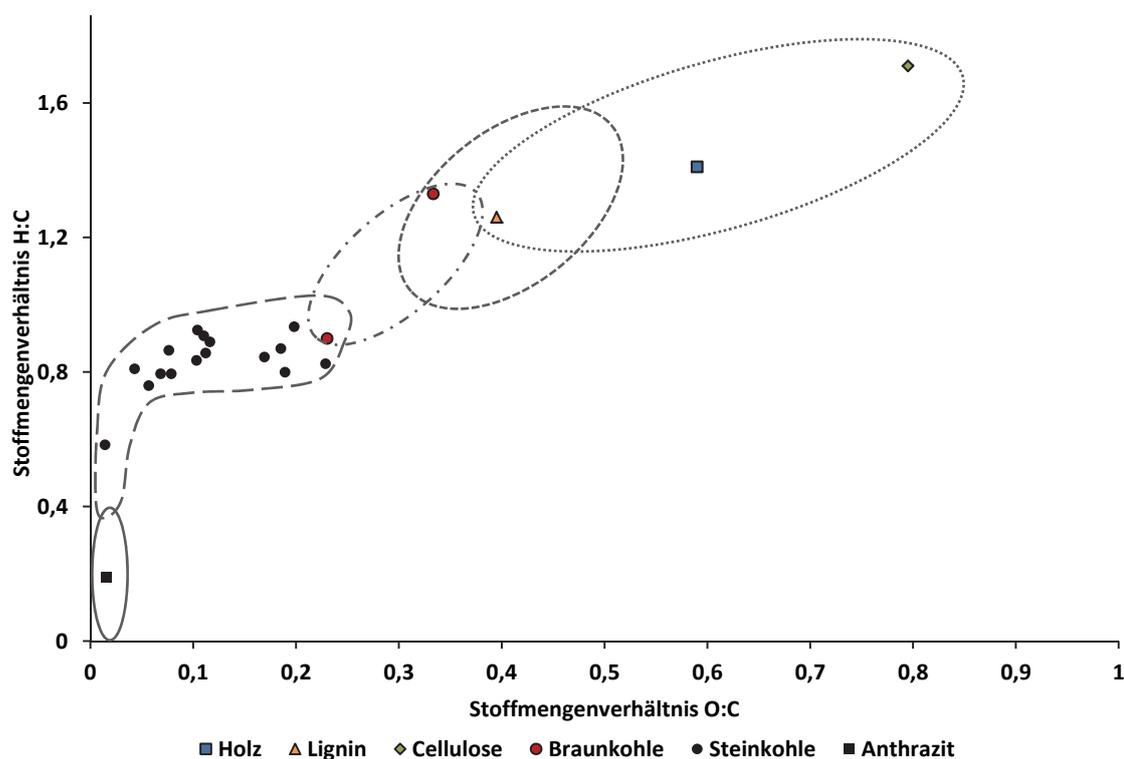


Abbildung 9: Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Biomassen und Kohlen im van-Krevelen-Diagramm [50]

Tabelle 5: Vergleich der Elementarzusammensetzungen verschiedener Lignine und Braunkohlen (waf)

Lignin	Art/Ursprung	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Schwefel	Quelle
		m.%	m.%	m.%	m.%	
Fichtenlignin	Picea abies	63,8	6,0	29,7	-	[51]
Kiefernignin	Pinus sylvestris	64,0	6,1	29,8	-	[51]
Buchenlignin	Fagus sylvatica	60,3	6,3	33,4	-	[51]
Bambuslignin	Bambusa spec.	62,0	5,7	32,3	-	[52]
Bagasselignin	Saccharum	59,5	5,4	35,0	-	[53]
Kraftlignin	Pinus spec.	63,4	5,7	30,9	0,5	[54]
Lignosulfonat	Fagus sylvatica	46,8	5,4	43,3	6,0	[54]
Braunkohle	Canada	67,68	3,68	15,36	0,55	[55]
Braunkohle	China	63,55	5,25	15,74	0,26	[56]
Braunkohle	Türkei	64,8	6,0	25,3	3,2	[57]

Vergleicht man die Molekülstrukturen (Abbildung 10), so zeigen sich Ähnlichkeiten anhand der aromatischen Strukturen und der funktionellen Gruppen (vor allem Methoxy-, Alkyl- und Hydroxy-Gruppen, sowie die Verknüpfung über Etherbrücken). Unterschiede zeigen sich in erster Linie in den größeren Ringsystemen der Braunkohle, sowie in den auf mineralische Bestandteile der Kohleschichten zurückzuführenden Anteil an Metallen.

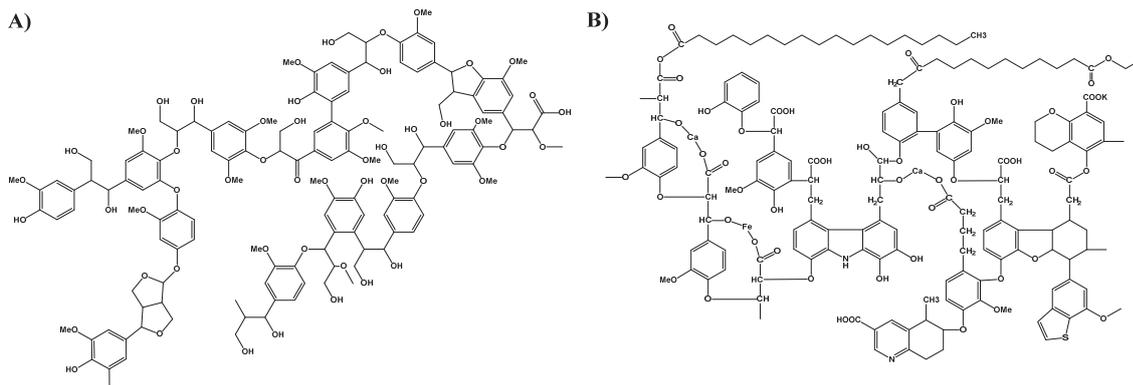


Abbildung 10: Vergleich eines Ligninmodells (A) [25] mit einem Braunkohlemodell (B) [44]

Für eine Direktverflüssigung nach dem Vorbild der Kohleverflüssigung ist eine höhere Zahl an Etherbindungen von Vorteil, da diese leichter gebrochen werden können als Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen oder aromatische Systeme. Der höhere Sauerstoff- und der höhere Schwefelgehalt bei den technischen Ligninen sind lediglich mit einem höheren Bedarf an Wasserstoff verbunden. Da in der Direktverflüssigung oft sulfidische Katalysatoren zum Einsatz kommen, ist der Schwefelgehalt sogar von Vorteil, da auf eine zusätzliche Zugabe von Schwefel zur Bildung der reaktiven Katalysatorspezies verzichtet werden kann.

## 2.4 Kohleverflüssigung

Die thermochemische Verflüssigung von Kohle stellt ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen für Treibstoffanwendungen oder als Basischemikalien für die chemische Industrie dar. Dabei gilt es zwischen direkten und indirekten Verfahren zu unterscheiden. Die frühesten belegten Verfahren zur Gewinnung flüssiger Produkte aus Kohle beruhen auf der Pyrolyse. Dabei wird ein Teer erzeugt, welcher im Anschluss beispielsweise durch Hydrierung zu nutzbaren Produkten umgesetzt werden kann. Die Ausbeuten an Flüssigprodukten sind dabei allerdings gering. Bei den indirekten Verfahren wird im ersten Schritt zunächst eine Vergasung der Kohle durchgeführt. Das dadurch gewonnene Synthesegas aus CO und H<sub>2</sub> kann anschließend in einer Synthesestufe (z.B. Fischer-Tropsch oder Methanol-Synthese) zu den gewünschten Flüssigprodukten umgesetzt werden. Vorteil dabei ist vor allem, dass eine Abtrennung von Asche und Schwefel bereits im ersten Schritt erreicht wird und die Aufreinigung der Endprodukte dadurch weit weniger aufwändig ist. Die direkte Kohleverflüssigung durch Hydrogenolyse hat als Ziel die möglichst vollständige Übertragung der eingesetzten Kohlestrukturen in nutzbare Produkte. Dabei wurden unterschiedliche Wasserstoffüberträger, bzw. -donoren eingesetzt. Für die großtechnischen Prozesse im industriellen Maßstab setzte sich vor allem aufgrund der Kosten elementarer Wasserstoff als Hydriermittel durch. Der bedeutendste Prozess der direkten Kohleverflüssigung ist das Bergius-Pier-Verfahren. Hier wurden hauptsächlich Braunkohle und niedrig inkohlte Steinkohlen als Edukt eingesetzt, da sie sich unter den Prozessbedingungen aufgrund der höheren Zahl an funktionelle Einheiten als wesentlich reaktiver zeigte als beispielsweise die hochinkohlte Anthrazitkohle. Abbildung 11 zeigt eine Übersicht über die Methoden zur Kohleverflüssigung.

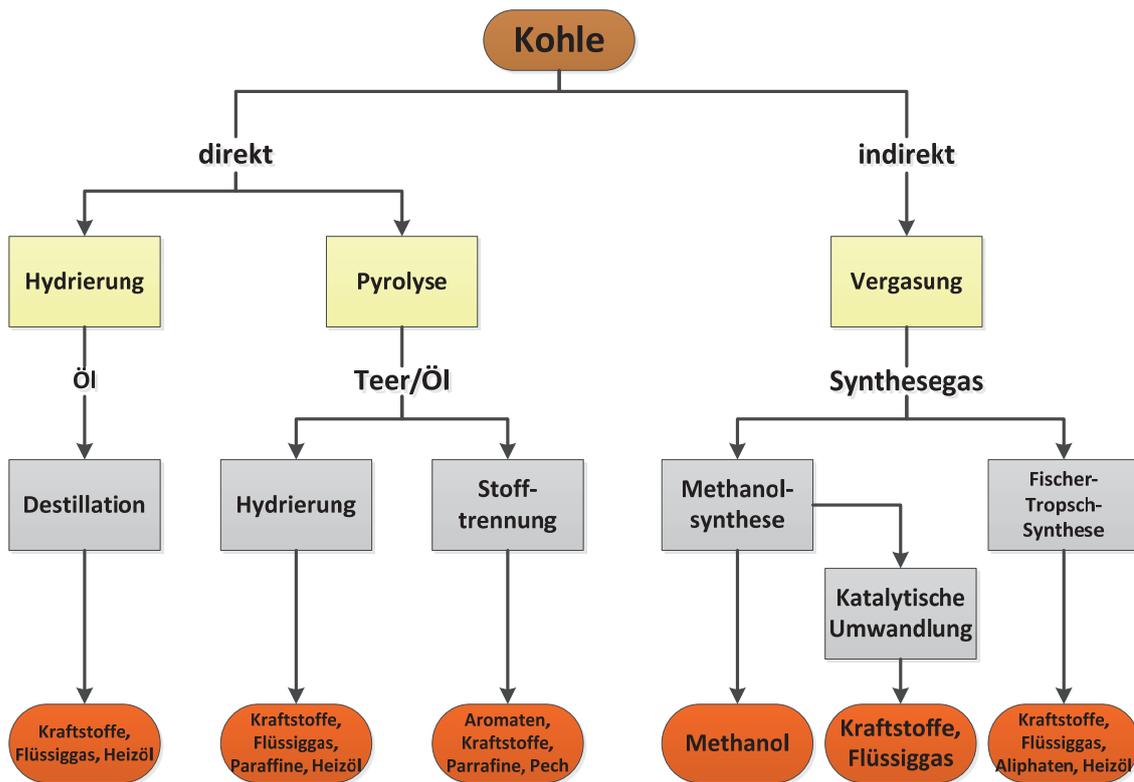


Abbildung 11: Methoden zur Gewinnung flüssiger Produkte aus Kohle nach [58]

### 2.4.1 Historische Entwicklung

Die ersten Versuche zur Herstellung flüssiger Komponenten aus Kohle wurden bereits Mitte des 19. Jahrhunderts durchgeführt. Dabei wurde zunächst eine stoffliche Nutzung favorisiert. Die aromatenreichen Flüssigprodukte fanden Einsatz in der aufkommende Feinchemikalien- und Farbenindustrie. Mit Zunahme der Motorisierung änderte sich der Fokus aufgrund des vermehrten Bedarfs an Treibstoffen.

Die Versuche zur Entwicklung der direkten Verflüssigung von Kohle durch Friedrich Bergius wurden zunächst in wässriger Lösung durchgeführt. Dabei wurde eine katalytische Wirkung der eingesetzten Reaktoren aus Eisen festgestellt. Durch die technischen Fortschritte in der Hochdrucksynthese im Rahmen der der Entwicklung der Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren wurde auch der Grundstein für die spätere großtechnische Nutzung der Kohleverflüssigung gelegt [59].

Um eine Überhitzung des Eduktes im Prozess zu verhindern wurde ein Öl als Reaktionsmedium für die Kohlesuspension gewählt, da so ein gleichmäßigerer Wärmeübergang ermöglicht wurde [59]. Dass dieses sogenannte Maischmittel einen positiven Effekt auf die Hydrierung zeigte, wurde erst später festgestellt. Unter der Federführung von Matthias Pier wurde das Verfahren bei der BASF zum industriellen Prozess weiterentwickelt. Eine zweistufige Fahrweise mit einer Sumpffphasenhydrierung der Kohlesuspension und einer Gasphasenhydrierung der entstehenden Produkte ermöglichte dabei eine höhere Qualität des gewonnenen Öles [60].

Alternativ wurde 1920 von Fischer und Schrader eine Methode der Kohleverflüssigung entwickelt, bei der durch Erhitzen mit Natriumformiat und Wasser im Autoklaven eine etherlösliche Fraktion gewonnen werden konnte. Das Natriumformiat stellt dabei eine Quelle für Wasserstoff und Kohlenmonoxid dar. Weitere Versuche unter direktem Einsatz von Synthesegas folgten. Im Jahre 1927 begannen Pott und

Broche die Erforschung der Kohleverflüssigung mit dem Einsatz wasserstoffübertragender Medien. Der Hydrierung war dabei eine Extraktion vorgeschaltet. Dabei kamen vor allem aromatische oder teil-aromatische Lösungsmittel zum Einsatz [61],[62].

Aufgrund der Autarkiebestrebungen des deutschen Reiches wurde der industrielle Einsatz der Kohleverflüssigung nach dem Bergius-Pier-Verfahren in den Jahren 1927 – 1943 auf schließlich 12 Werke ausgebaut [61]. Finanziell wurde dieses Unternehmen durch Zusammenschluss von acht Chemieunternehmen zum damals weltgrößten Chemiekonzern, der Interessen-Gemeinschaft (IG)-Farbenindustrie AG, im Jahre 1925 getragen [59].

Nach dem zweiten Weltkrieg wurden die Anlagen zur Hydrierung von Erdöl, Teer und Braunkohle am Standort Leuna bei Leipzig wieder aufgebaut und waren bis 1959 in Betrieb [63].

Zielke et al. untersuchten 1963 den Einsatz von Zinkchlorid als Katalysator für die Kohlehydrierung. Dabei zeigte sich eine hohe Selektivität bezüglich der Gewinnung von Leichtölen. Große Nachteile brachten dabei die korrosiven Eigenschaften von Zinkchlorid mit sich [64].

Da die Kohleverflüssigung aufgrund der guten Verfügbarkeit von preisgünstigerem Erdöl nicht mehr wirtschaftlich betrieben werden konnte, wurden die Forschungen weltweit zunächst zurückgefahren. Mit den Auswirkungen der Ölkrise 1973 fand jedoch ein erneutes Umdenken statt, was zu einem Anstieg der Aktivitäten im Bereich der direkten Kohleverflüssigung führte. In der Bundesrepublik wurden die ehemaligen industriellen Verfahren der BASF unter dem Namen „Neue Deutsche Technik“ weiterentwickelt [58]. Hieraus entstand der Kohleöl-Prozess mit einer Kapazität von 200 Tonnen/Tag. Intensive Forschungen in Japan führten 1985 zum Bau einer gemeinsam mit Australien betriebenen Pilotanlage nach dem „Brown Coal Liquefaction Process“ [65]. Seit 2008 ist die derzeit einzige großtechnische Anlage zur direkten Kohleverflüssigung in Betrieb. Dabei handelt es sich um eine Anlage der Shenhua Group in der Inneren Mongolei [64].

## 2.4.2 Indirekte Kohleverflüssigung

Da in dieser Arbeit der Focus auf die direkte Verflüssigung gelegt wird, soll zur Vollständigkeit an dieser Stelle nur kurz auf die indirekte Kohleverflüssigung eingegangen werden.

Die Vergasung mit anschließender Synthese nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren ist aktuell das wichtigste Verfahren der Kohleverflüssigung und wird großtechnisch von *Sasol* in Sasolburg und Secunda in Südafrika praktiziert. Sasol 1 (Sasolburg) verfügt über eine Produktionskapazität von ca. 6000 barrel Treibstoff pro Tag, wären die größeren Werke Sasol 2 und 3 über eine Produktionskapazität von 150000 barrel Treibstoff pro Tag verfügen. Zusätzlich werden große Mengen an Rohstoffen für die chemische Industrie produziert. Der Kohleumsatz beträgt 30000 Tonnen pro Tag [65],[66].

Im ersten Schritt des Sasol-Verfahren wird die eingesetzte Kohle in einem Lurgi-Druckvergaser unter erhöhtem Druck zu einem Synthesegas umgesetzt. In die Vergasung integriert verläuft eine Einstellung der Synthesegaszusammensetzung mittels Wassergas-Shift-Reaktion. In einem Gasreinigungsschritt werden anschließend unerwünschte Komponenten abgetrennt und die für die Synthese erforderliche Gasqualität erreicht. Für die Synthese wird bei Sasol sowohl eine Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) als auch eine Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (LTFT) eingesetzt. Die LTFT arbeitet bei 200 – 250 °C und 23 – 30 bar und produziert Waxe und Parafine, während die HTFT bei 300 – 350 °C und 20 – 30 bar betrieben wird und leichtere, olefinische Komponenten erzeugt. Für beide Varianten werden Eisenkatalysatoren eingesetzt. Aus diesen Produkten wird in einem Upgrading-

Schritt ein, aufgrund der maßgeschneiderten Syntheseroute, besonders hochwertiger Treibstoff hergestellt.

### 2.4.3 Direkte Kohleverflüssigung – Bergius Pier

Bei der direkten Kohleverflüssigung wird eine Umwandlung des Feststoffs Kohle in ein Flüssigprodukt ohne den Umweg über das Synthesegas angestrebt. Dies geschieht thermisch an einem Katalysator und unter erhöhtem Druck. Durch die Zugabe von elementarem Wasserstoff oder von Wasserstoffdonoren, welche eine Bereitstellung von reaktivem Wasserstoff in situ ermöglichen, werden die radikalischen Reaktionsprodukte gesättigt und somit gegenüber einer unerwünschten Polymerisierung stabilisiert. In den erprobten Prozessen finden oft organische Lösungsmittel Verwendung, welche als Schwerölkomponekte aus dem eigenen Prozess entnommen werden. Der genaue Reaktionsablauf und der Einfluss der Reaktanden sind bisher noch nicht vollständig geklärt. Die klassischen Prozesse verlaufen über eine ein- oder zweistufige Verflüssigung in der sogenannten Sumpffphasenhydrierung und einen nachgeschalteten Upgradingschritt, der sogenannten Gasphasenhydrierung. Diesem Schritt hat eine Erzeugung kleinere Produktmoleküle, eine teilweise Hydrierung der aromatischen Ringe, sowie eine vollständige Abtrennung der Heterofunktionen zum Ziel und erzeugt ein Produkt das nach destillativer Aufreinigung als Treibstoff Verwendung finden kann.

#### 2.4.3.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe

Ein wichtiger Einflussfaktor für die direkte Kohleverflüssigung ist die Qualität der Einsatzstoffe. Betrachtet man die Elementarzusammensetzung, so führt ein hoher Gehalt an Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, wie er vor allem bei gering inkohlten Einsatzstoffen vorliegt, zu einer gesteigerten Reaktivität. Die vergleichsweise niedrigen Bindungsenergien der hier vorhandenen Etherbindungen ermöglichen eine Spaltung der Strukturen bereits bei mildereren Prozessbedingungen. Dementgegen stehen der höhere Wasserstoffverbrauch und die damit zwangsläufige Zunahme der gasförmigen Produkte, sowie des Prozesswassers, welches aus der hydrierenden Abspaltung heterofunktioneller Gruppen in Form von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  resultiert. Bei höher inkohlten Einsatzstoffen sind weniger Heteroatome, dafür größere kondensierte aromatische Systeme vorherrschend. Diese sind gegenüber den Bedingungen der direkten Kohleverflüssigung wesentlich stabiler, was zu geringeren Umsätzen führt [67],[68],[69],[70],[71].

Als Maß für die Eignung einer Kohle für die direkte Verflüssigung lässt sich neben der Elementarzusammensetzung vereinfacht auch die petrographische Zusammensetzung heranziehen. Macerale mit großen Polycyclen, wie z.B. Inertite, führen zu schlechteren Verflüssigungsergebnissen, während ein hoher Anteil an Maceralen mit kleineren aromatischen Systemen, wie z.B. Vitrinite oder Liptinite für die Verflüssigung förderlich sind [71],[72].

Die anorganischen Bestandteile der Kohle haben unterschiedliche Auswirkungen auf den Verflüssigungsprozess. Zu hohe Aschekonzentrationen können zu einer Verringerung der Reaktorkapazität und zu einer Erschwerung der Rückstandsauflösung führen. Die katalytische Wirkung von Alkalimetallen kann zu einer vermehrten Koksbildung führen. Auch für bestimmte Calciumspezies wurde ein Zusammenhang mit Repolymerisationsreaktionen nachgewiesen. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Bildung von Calciumcarbonaten, welche sich im Reaktor oder in anderen Anlagenteilen absetzen können und deren Entfernung nur mit erheblichem Aufwand möglich ist. Abhilfe kann hier eine Vorbehandlung der Kohle mit  $\text{SO}_2$  schaffen, da die dabei entstehenden Calciumsulfate keine Ablagerungen bilden [68],[71],[73].

Bestimmte anorganische Anteile können sich aber auch positiv auf die Verflüssigung auswirken. Anteile an Schwefel in der eingesetzten Kohle, vor allem in Form von Pyriten, können als Promotor in der

Katalyse wirken, da die sulfidische Form der eingesetzten Metallkatalysatoren oft wirksamer ist als die oxidische Form [68],[71].

#### **2.4.3.2 Reaktionsmechanismen**

Die Spaltung der Kohlemakromoleküle erfolgt in erster Linie thermisch. Wobei die Intensität der Spaltung und somit die Größe der erhaltenen Spaltprodukte vor allem durch Temperatur und Verweilzeit beeinflusst werden kann. Zunächst ist ein Bruch an den schwächsten Stellen der Struktur zu erwarten. Diese sind aufgrund der geringen Bindungsenergien in erster Linie die häufigen C-O-Bindungen, aber auch C-S- und C-N-Bindungen sind möglich. Des Weiteren können auch Bindungsbrüche der C-C-Bindungen der aliphatischen Ketten auftreten. Aufgrund der Bedingungen ist, analog zur Pyrolyse, ein radikalischer Mechanismus wahrscheinlich [74],[75],[76],[77]. Die entstandenen Kohleradikale können nun entweder eine radikalische Polymerisation eingehen [78],[79], was zur unerwünschten Koksbildung führt, oder durch Umlagerung oder Wasserstoffanlagerung stabilisiert werden [80]. Die Ausbeute an niedermolekularen Spaltprodukten ist somit besonders von einer ausreichenden Bereitstellung von Wasserstoff abhängig. Der Wasserstoff kann dabei in elementarer Form bereitgestellt werden, oder aus dem Anmischmittel oder der Kohle selbst kommen. Die Wasserstofftransferwirkung der eingesetzten Anmischmittel nimmt somit eine wichtige Rolle in der direkten Kohleverflüssigung ein. Ein Großteil der Untersuchungen zum Mechanismus der Kohleverflüssigung wurde anhand von Modellsubstanzen durchgeführt. Die endgültige Aufklärung der ablaufenden Prozesse ist jedoch aufgrund des fehlenden Verständnisses der realen Kohlestruktur noch unvollständig [64],[68],[81],[82],[83].

#### **2.4.3.3 Produktzusammensetzung**

Die Flüssigprodukte aus der Direktverflüssigung von Kohle enthalten nach der Sumpffphasenhydrierung noch große Mengen an hochmolekularen Bestandteilen. Eine direkte destillative Auftrennung zur Gewinnung von Treibstoffen ist nur bedingt möglich. Die nicht destillierbaren Produkte sind bei Normalbedingungen hochviskos bis fest und bestehen zum Großteil aus größeren Fragmenten der Kohlestrukturen bzw. oligomeren Bestandteilen. Sie werden gewöhnlich nach ihren Löslichkeits-eigenschaften charakterisiert.

Die in Pentan löslichen Produktkomponenten werden dabei zum Produktöl gezählt. Die pentanunlöslichen Bestandteile werden in die Gruppe der Asphaltene (nicht löslich in Pentan, löslich in Benzol) und Präasphaltene (nicht löslich in Benzol, löslich in Pyridin) eingeteilt. Der in Pyridin unlösliche Rest wird dem Feststoffrückstand zugeteilt [75]. Die Anteile an Asphaltene und Präasphaltene in der Produktmischung stellen einen wichtigen Faktor in der Aufarbeitung der Produkte dar. Eine Anreicherung dieser hochmolekularen Produkte im Prozess kann zu Ablagerungen in Reaktoren und deren Peripherie führen. Eine Abtrennung bzw. weitere Umsetzung ist somit essenziell für einen effektiven Verflüssigungsprozess. Eine Beschreibung der enthaltenen Strukturen ist, aufgrund der Klassifizierung durch Löslichkeitseigenschaften, nur bedingt möglich. Näherungsweise bestehen Asphaltene aus der Kohleverflüssigung hauptsächlich aus kleineren Polyaromaten mit substituierten aliphatischen Gruppen und Hydroxygruppen, während Präasphaltene über mehr Hydroxygruppen verfügen und daher eine höhere Polarität zeigen. Unterschiede zwischen Asphaltene aus Erdöl und den Asphaltene der Kohleverflüssigung sind eine geringere mittlere molare Masse von 500 - 800 g/mol und eine höhere Polarität der Kohleasphaltene [67],[84],[85],[86].

Das Hauptprodukt der Kohleverflüssigung stellen Öle im leichten bzw. mittleren Siedebereich dar, welche nach Aufarbeitung in einer Gasphasenhydrierung als Treibstoffe oder Grundstoffe für die chemische Industrie eingesetzt werden können. Je nach erwünschtem Produkt kann ein solches Upgrading unterschiedlich durchgeführt werden. Bei Flüssigprodukten aus der Sumpffphasenhydrierung liegt das H/C-Stoffmengenverhältnis laut Literatur bei 1,2 – 1,4. Außerdem sind noch immer Anteile an Sauerstoff,

Schwefel und Stickstoff in Form von Heterozyklen und funktionellen Gruppen nachweisbar. Für eine Nutzung als Treibstoff ist eine Aufarbeitung somit zwingend notwendig. Gleichzeitig enthalten die Flüssigprodukte hohe Konzentrationen an Aromaten im Bereich von 18 – 56 %, welche bei Bedarf durch einen weiteren Prozessschritt mit einem geeigneten Katalysator hydriert werden können [69],[86],[87],[88].

Neben den schwer löslichen Bestandteilen und den Produktölen entstehen in der direkten Verflüssigung von Kohle je nach Prozessbedingungen auch Feststoffrückstände. Diese bestehen aus koksähnlichen Polymerisierungsprodukten, dem Katalysator und der in der Kohle enthaltenen anorganischen Asche. Im Prozess werden diese ausgeschleust und nutzbar gemacht. Denkbar sind hierbei eine Vergasung zur Gewinnung von Wasserstoff, oder eine Schwelung zur Gewinnung von Schwelölen, welche recycelt werden können. Die im Prozess entstandenen gasförmigen Nebenprodukte bestehen aus C1-C4-Kohlenwasserstoffen,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ . In einer Kreislaufgaswäsche können diese abgetrennt und abgeführt, bzw. teilweise prozessintern als Heizgas eingesetzt werden [61],[62],[67],[68],[89].

#### 2.4.3.4 Anmischmittel

Das sogenannte Anmischmittel muss als Reaktionsmedium in der Sumpffphasenhydrierung wichtige physikalische und chemische Anforderungen erfüllen. Zum einen erleichtert es im Prozess den Stofftransport und ermöglicht einen besseren Wärmeübergang. Zum anderen kann es als Wasserstoffdonor bzw. -überträger fungieren und ermöglicht eine räumliche Trennung der Reaktionsprodukte. Schon Bergius verwendete in seinen Versuchen aromatische Kohlenwasserstoffe als Reaktionsmedium. In Laboruntersuchungen konnten gute Ergebnisse mit aromatischen oder teilhydrierten aromatischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Tetralin erzielt werden. Als Reinstoffe sind diese für eine bessere Interpretation der Versuchsergebnisse von Vorteil [90].

In den großtechnischen Prozessen kommen aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vor allem prozesseigene Schwerölkomponten zum Einsatz, aber auch ein Co-Processing mit Nebenprodukten der erdölverarbeitenden Industrie ist denkbar. Besonders für prozesseigene Rückführöle werden dabei Ansprüche an die chemischen Eigenschaften gestellt. So sollte der Gehalt an hochmolekularen Bestandteilen, den sogenannten Asphaltenen nicht über 10 % betragen, da sonst eine Anreicherung im System stattfindet, was zu Ablagerungen führen kann [71],[82],[91],[92],[93]. Gerade größere polyaromatische Systeme, wie sie in den Schwerölkomponten der Kohleverflüssigung vorkommen, können leicht hydriert und dehydriert werden und somit als Wasserstoffüberträger fungieren. Dies kann sowohl thermisch erfolgen, aber auch durch die Einwirkung eines Katalysators. Der Mechanismus am Beispiel von Pyren ist in Abbildung 12 dargestellt [42],[94].

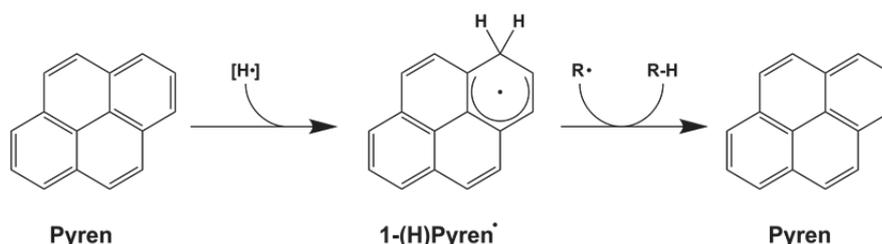


Abbildung 12: Mechanismus der Wasserstoffübertragung durch das Mischmittel

Abhängig von der Ringstruktur und den Reaktanden sind noch weitere Mechanismen wie Isomerisierungsreaktionen oder Radikalbildung möglich. Trotz unklarer Mechanismen ist eine positive Wirkung teilhydrierter Aromaten auf den Kohleumsatz nachgewiesen. Unter Laborbedingungen konnten dabei die besten Ergebnisse mit 3 - 4 kernigen-Aromaten erzielt werden [63],[72],[94],[95],[96],[97],[98].

### 2.4.3.5 Temperatur, Verweilzeit, Druck und Wasserstoffbereitstellung

Die bestimmenden Faktoren für die Beeinflussung der Spaltintensität stellen in erster Linie die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit dar. Die Reaktionstemperaturen der klassischen Verflüssigungsverfahren liegen meist im Bereich 370 – 500 °C, was dem Bereich für ein Maximum der Ausbeute an Flüssigprodukten entspricht. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Steigerung des Kohleumsatzes und ermöglicht die Spaltung von thermodynamisch stabileren Verbindungen. Gleichzeitig sind bei steigenden Temperaturen Einbußen in der Flüssigproduktausbeute hinzunehmen, da zum einen die Abspaltung kleiner Moleküle zu einer Steigerung der Gasbildung führt und zum anderen die Neigung zu Polymerisationsreaktionen bei höheren Temperaturen zunimmt. Dies äußert sich auch in der zunehmenden Aromatizität der Flüssigprodukte, da die aliphatischen und heterofunktionellen Seitenketten sukzessive in Form von Gasen entfernt werden [99],[100].

Bereits in den ersten Minuten der Kohleverflüssigung werden die großen Kohlemolekülstrukturen abgebaut und in kleinere, lösliche Präasphalten, sowie Gasprodukte umgesetzt [67],[75],[80]. Der in diesem Zeitraum für die Absättigung benötigte Wasserstoff wird in erster Linie aus Disproportionierungsreaktionen der umgesetzten Kohlenwasserstoffen bereitgestellt [45],[67]. Die in der Folge ablaufenden Abbaureaktionen von den Präasphaltenen hin zu den gewünschten niedermolekularen Flüssigprodukten laufen deutlich langsamer ab. Hier spielt der Einfluss einer ausreichenden Wasserstoffbereitstellung eine wichtige Rolle. Findet eine Absättigung der reaktiven Molekülfragmente durch Wasserstoff statt, können höhere Ausbeuten an Flüssigprodukten gewonnen werden, während unter Abwesenheit von Wasserstoff eine Repolymerisierung zu Koksen dominiert [80],[101]. In Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffangebotes wird das Maximum der Flüssigproduktausbeute in 30 – 60 min erreicht. Mit zunehmender Verweilzeit ändern sich auch die Eigenschaften des Produktöls [67].

Beim Einsatz von gasförmigem Wasserstoff als Wasserstoffquelle ist der Druck ein wichtiges Kriterium. Höhere Wasserstoffpartialdrücke und somit höhere Konzentrationen an Wasserstoff erleichtern den Phasenübergang aus der Gasphase in die Flüssigphase. Somit kann eine Zunahme der Hydrierreaktionen bewirkt werden. Gleichzeitig führen nach dem Le Chatelier Prinzip höhere Gesamtdrücke durch Verschiebung des Gleichgewichtes zu einer gesteigerten Hydrierungsaktivität und zur Verringerung der Gasbildung [67],[102].

Es gilt somit, bei der Wahl der Bedingungen für die direkte Kohleverflüssigung die Temperatur und Verweilzeit so zu wählen, dass eine genügende Spaltungstiefe, bei möglichst geringer Gasbildung zu erreichen ist. Gleichzeitig müssen die Wasserstoffbereitstellung und der Reaktionsdruck ausreichend sein, um eine Hydrierung der Spaltprodukte zu gewährleisten und die Gasbildung auf ein wirtschaftlich tolerierbares Minimum zu reduzieren.

### 2.4.3.6 Katalysatoren

Beim Prozess der direkten Kohleverflüssigung kommt dem Katalysator eine wichtige Rolle zu. Dabei gilt es zwischen der primären Verflüssigung in der Sumpffphasenhydrierung und der nachgeschalteten Gasphasenhydrierung zu differenzieren. Katalysatoren in der Sumpffphase können eine Steigerung der Spaltungsreaktionen bewirken [103],[104], wobei ihre Hauptaufgabe in der Bereitstellung von reaktivem Wasserstoff besteht [105],[106],[107]. Für die Wasserstoffbereitstellung sind generell zwei Wege denkbar. Der Katalysator ermöglicht dabei eine homolytische Spaltung des gasförmigen Wasserstoffs, wobei noch umstritten ist, ob grundsätzlich eine katalytische Übertragung des Wasserstoffs direkt auf die Kohlefragmente [108],[109] oder auf das Maischmittel und von dort auf die Kohlefragmente stattfindet [110],[111]. Durch eine ausreichende Bereitstellung von Wasserstoff können die radikalischen Bruchstücke gesättigt und stabilisiert werden. Dadurch werden ungewollte Repolymerisationsreaktionen unterdrückt und somit die Selektivitäten in Richtung der flüssigen Produkte beeinflusst. In der

Gasphasenhydrierung dagegen werden vor allem Abläufe wie die Hydrierung aromatischer Bestandteile, Hydrocracking von C-C-Bindungen und die hydrogenolytische Entfernung der Heteroatome katalysiert.

In der Sumpffphasenhydrierung finden vor allem heterogene Katalysatoren in fein dispergierter Form Verwendung. Durch die aufwändige Rückgewinnung des Katalysators haben sich in großtechnischen Prozessen in erster Linie kostengünstige Einwegkatalysatoren durchgesetzt. Eine Vielzahl an Metallkatalysatoren wurde im Laufe der Entwicklung erprobt. Die Oxide und Sulfide von Molybdän-, Eisen-, Wolfram-, Cobalt-, Nickel-, Zinn- und Zinkverbindungen zeigten dabei besonders wirksame Eigenschaften. Um eine besonders wirtschaftliche Prozessauslegung zu gewährleisten, fanden häufig natürliche Mineralien und Erze, sowie metallhaltige Reststoffe aus der Aluminiumherstellung.

Die am weitesten verbreiteten Katalysatoren für die direkte Kohleverflüssigung stellen Eisen-Katalysatoren dar. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Aktivität sind Eisenverbindungen nur in größeren Konzentrationen von einigen Massenprozent als Katalysator verwendbar. Erze und eisenhaltige Abfallstoffe aus der Metallindustrie wie z.B. Luxmasse, Lautamasse oder Raseneisenerz sind jedoch durch ihre gute Verfügbarkeit und den geringen Preis deutlich ökonomischer als aktivere Metallkatalysatoren und konnten sich dadurch in den meisten Anwendungen etablieren. Bei den Erzen erwiesen sich vor allem Eisen-Schwefel-Verbindungen als sehr aktiv. Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Pyrrhotit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) werden der Kohlesuspension in gemahlener Form beigemischt, um eine optimale Verteilung zu gewährleisten [67],[112],[113],[114]. Eine höhere Aktivität zeigten Eisen-Katalysatoren, die durch Imprägnierung ihrer Präkursoren auf die eingesetzte Kohle eingebracht wurden. Die katalytisch aktive Spezies bildet sich hierbei unter Reaktionsbedingungen fein verteilt und in direkter räumlicher Nähe zum Edukt [115],[116]. Die Synthese von Katalysatorpartikeln im Nanometerbereich führt zu einer Steigerung der Katalysatoraktivität [117]. Besonders gute Ergebnisse konnten mit öllöslichen Organoeisenverbindungen, wie z.B. Eisencarbonyl erzielt werden [118],[119]. Für alle genannten Einsatzformen wird eine in situ gebildete Pyrrhotit Spezies als katalytisch aktive Komponente angesehen. Pyrrhotit ist ein nichtstöchiometrisches Mineral der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Der genaue Mechanismus der Wirkungsweise ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch angenommen, dass Eisen-Fehlstellen in der Pyrrhotit-Oberfläche als aktive Zentren wirken. Der Partialdruck von  $\text{H}_2\text{S}$  ist dabei ein wichtiger Faktor, da er die Bildung der Eisen-Fehlstellen beeinflusst [67],[112],[113],[114]. Yoshida et al. kamen zu dem Ergebnis, dass Sulfat-Strukturen auf der Oberfläche, welche unter Reaktionsbedingungen bei der Oxidation durch Wasser entstehen, die katalytisch aktiven Zentren darstellen [120].

Die ersten kommerziellen Katalysatoren in der Sumpffphasenhydrierung von Kohle basierten auf Molybdän oder Zinn. Besonders Molybdän zeigte dabei eine deutlich höhere katalytische Aktivität als Eisen [121],[122]. Analog zu den Eisenkatalysatoren können oxidische oder sulfidische Molybdänspezies, beispielsweise Molybdändisulfid [123],[124], oder auch Organomolybdänverbindungen, wie Molybdännaphthenat [124],[125] mit hoher Kohlekonversionsrate von über 90 % und geringen Feststoffrückständen, eingesetzt werden. Für eine direkte Imprägnierung der Kohle eignet sich eine wässrige Lösung von Ammoniummolybdat.

Übergangsmetallhalogenide und andere Lewissäuren, vor allem Zinkchlorid, zeigten bereits bei milden Reaktionsbedingungen hohe Konversionsraten [126],[127],[128]. Eine großtechnische Anwendung für diese Katalysatoren scheiterte aber an den korrosiven Eigenschaften der Halogenide und den damit einhergehenden hohen Materialkosten bzw. drastischen Verschleißerscheinungen.

Um geeignete Produktqualitäten für den Einsatz als Treibstoff zu gewinnen und eine hohe Lagerstabilität zu gewährleisten, wird der Sumpffphasenhydrierung eine Gasphasenhydrierung angeschlossen. Hier werden meist Festbettreaktoren [129], aber auch Wirbelschichtreaktoren [64] eingesetzt. Da bei der Hydrierung in der Gasphase keine aufwändige Rückgewinnung der Katalysatoren oder eine

Desaktivierung des Katalysators durch Schwefel oder anorganische Komponenten stattfindet, können hier effizientere, wenngleich aufwändigere und somit teurere Katalysatoren eingesetzt werden [59],[61],[63],[67],[130]. Die Katalysatoren für die Gasphasenhydrierung entwickelten sich ursprünglich aus der Technologie zur Entschwefelung erdölstämmiger Kohlenwasserstoffströme. Es handelte sich dabei um Metallkatalysatoren auf porösem Trägermaterial. Diese zeigten sich aber schnell als ineffektiv, da die relativ kleinen Poren schnell durch Verkokung an der Oberfläche verschlossen wurden [122]. Durch eine Vergrößerung der Porenstruktur konnte diesem Problem Abhilfe geschaffen werden. Beispiele für kommerzielle Katalysatoren für die Gasphasenhydrierung stellen Ni-Mo oder Ni-W auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder TiO-Trägern dar.

## 2.4.4 Großtechnische Verfahren

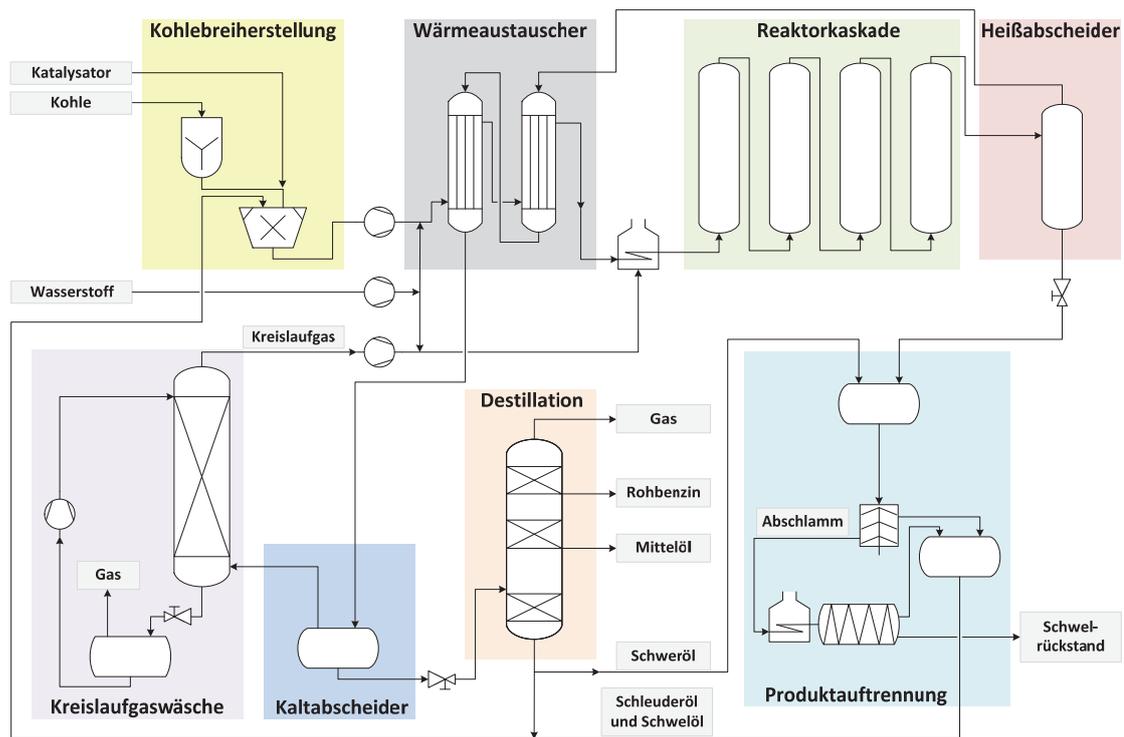
Die bis dato entwickelten Verfahren zur direkten hydrogenolytischen Verflüssigung von Kohle basieren auf dem Bergius-Pier-Verfahren. Alle Neuerungen, die vor allem nach 1970 auf diesem Gebiet eingeführt wurden, hatten eine Optimierung des Verfahrens bezüglich der Katalyse, der Prozessbedingungen (Druck, Temperatur), der Aufarbeitung der Produkte, sowie werkstoff- und maschinentechnischer Probleme zum Ziel. Anhand des ursprünglichen Bergius-Pier-Verfahrens, das auch als I.G.-Verfahren bezeichnet wurde, sowie ausgewählter Weiterentwicklungen, bis hin zum aktuell praktizierten Shenhua Direct Coal Liquefaction Process soll ein Überblick über die eingesetzte Technik und die im Laufe der Entwicklung eingeführten Neuerungen gegeben werden.

### 2.4.4.1 I.G.-Verfahren (Bergius-Pier)

1913 patentiert als „Verfahren zur Herstellung von flüssigen organischen Verbindungen aus Steinkohle u. dgl.“ wurde das von Bergius entwickelte Prinzip der direkten Kohleverflüssigung in den 20er Jahren bei der BASF zum I.G.-Verfahren weiterentwickelt [131]. Den Kern stellte die zweistufige Umsetzung von Kohle in einer Sumpffphasen- und der dabei entstandenen Produkte in einer Gasphasenhydrierung dar. Zum Einsatz kamen schwefelresistente Katalysatoren, vor allem Molybdän, Wolfram und die Metalle der Eisengruppe in sulfidischer oder oxidischer Form [132]. Die zweistufige Verfahrensführung machte eine optimale Einstellung der Prozessparameter nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten möglich. Die nach diesen Gesichtspunkten errichteten Anlagen waren auf die Verflüssigung von Braunkohle mit elementarem Wasserstoff in Anwesenheit eines entsprechenden Katalysators ausgerichtet. Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 13 zu sehen.

Im I.G.-Verfahren wurde die vorgetrocknete und vorgemahlene Kohle mit dem Katalysator und einem prozesseigenen schweren Rückführöl, dem sog. Anreibeöl oder Anmaischmittel, zu gleichen Teilen vermischt. Unter Zuführung des gasförmigen Wasserstoffs und des in einer Kreislaufwäsche wasserstoffangereicherten Kreislaufgases wurde die Mischung durch eine Breipresse auf den Reaktionsdruck von 70 MPa verdichtet. Der eingesetzte Wasserstoff konnte dabei durch Vergasung von Kohle beispielsweise in einem Winkler-Generator erzeugt werden. Die entstandene Suspension wurde anschließend unter Nutzung der Wärme heißen Produktdampfes in einem System aus Wärmeübertragern aufgeheizt und durch einen separaten Vorheizer auf Reaktionstemperatur von 420 °C gebracht [58],[132].

Die eigentliche Hydrierung erfolgte in einer Kaskade aus drei bis vier 18 m lange Hochdrucköfen mit einem Innenvolumen von 9 – 13 m<sup>3</sup>, die vom Reaktionsgemisch aufwärts durchströmt wurden [133]. Die exotherm ablaufenden Reaktionen bewirken beim Durchlauf des Reaktors einen Anstieg der Temperatur auf 470 – 490 °C. Um eine Überhitzung zu verhindern wurde dem Reaktor zur Regulierung kaltes Kreislaufgas zugeführt. Die Verweilzeit in einem einzelnen Reaktor belief sich auf 30 min [58],[132].



**Abbildung 13: Vereinfachtes Fließbild der Sumpfphasenhydrierung nach dem klassischen I.G.-Verfahren nach [58]**

Nach Verlassen der Reaktorkaskade durchliefen die gewonnenen Produkte einen Heißabscheider, in welchem die dampfförmigen Leicht-, Mittel- und Schwerölfractionen von einer Fraction aus flüssigem Schweröl mit dem darin enthaltenen Feststoff, dem sogenannten Abschlamm, getrennt wurden. Die gasförmigen Produkte wurden einem Kaltabscheider zugeführt, um bei 20 – 50 °C eine Abtrennung der nichtkondensierbaren Kreislaufgase zu ermöglichen. Die erhaltene Flüssigfraction konnte nun bei Normaldruck destillativ in die Fractionen Rohbenzin (200 °C), Mittelöl (200 – 325 °C) und Wasser, sowie als Sumpfprodukt ein asphaltfreies Schweröl, aufgereinigt werden. Die leichten Produkte wurden anschließend in einer Gasphasenhydrierung am Festbettkatalysator zu den gewünschten Qualitäten weiterverarbeitet, während das Schweröl als Komponente des Anmischmittels eingesetzt wurde. Ein Überblick der erreichten Ausbeuten im I.G.-Verfahren ist in Tabelle 6 dargestellt.

Das im Kaltabscheider abgetrennte Gas wurde in einer Kreislaufgaswäsche mit prozesseigenem Mittelöl gewaschen, um Komponenten wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffgase abzutrennen und das gewaschene wasserstoffreiche Kreislaufgas in die Reaktionsmischung zurückzuführen. [58],[132]

Der im Heißabscheider erhaltene Abschlamm bestand vorwiegend aus schweren Ölen und den entstandenen Feststoffen, der Asche aus der Kohlestruktur und dem Katalysator. Die Abtrennung des Feststoffes wurde nach Entspannung durch Zentrifugieren realisiert. Dabei wurde das sogenannte Schleuderöl gewonnen, welches zusammen mit dem Schweröl aus der Destillation als zweite Komponente des Anmischmittels Verwendung fand. Eine Rückgewinnung des Katalysators aus dem Feststoff gestaltete sich äußerst schwierig, weshalb darauf verzichtet wurde und der Feststoffrückstand einer drucklosen Schwelung zugeführt wurde. Bei Temperaturen von 550 – 600 °C erfolgte dieser Schritt in sogenannten Schneckenöfen, horizontal gelagerten Schwelrohren mit langsam drehenden schneckenförmigen Einbauten, welche ein verkoken verhinderten und das Material zum Austrag hin förderten. Die dabei entstandenen Schwelöle bildeten die dritte Komponente des Anmischmittels. Der

zurückbleibende Schwelkoks wurde thermisch zur Energiegewinnung genutzt oder zur Wasserstoffgewinnung vergast [58],[132].

**Tabelle 6: Ausbeuten der Kohlehydrierung nach dem I.G.-Verfahren [61]**

Zielprodukt	Einheit	Autobenzin	Flugbenzin
<b>Rohkohle</b>	kg (ia)	1200	1200
<b>Reinkohle</b>	kg (waf)	1000	1000
<b>Wasserstoff</b>	m <sup>3</sup>	1340	1422
<b>Produkte</b>			
<b>Autobenzin</b>	kg	565	-
<b>Flugbenzin</b>	kg	-	510
<b>Methan</b>	kg	47	47
<b>Ethan</b>	kg	38	38
<b>Propan</b>	kg	44	50
<b>Butan</b>	kg	43	85

#### 2.4.4.2 Kohleöl-Prozess mit integrierter Raffination IGOR

Eine Weiterentwicklung des I.G.-Verfahrens stellt die Kohleverflüssigung im Kohleölprozess dar, wie sie in der Kohleölanlage Bottrop unter Federführung der Ruhrkohle AG ab 1979 praktiziert wurde. Aufgrund neuer Konzepte und eines fortschrittlicheren Standes der Technik konnten vor allem die Prozessbedingungen und die Rückstandsaufarbeitung, gegenüber dem I.G.-Verfahren, verbessert werden. Abbildung 14 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der Kohleölanlage mit integrierter Raffination (IGOR).

Im Kohleöl-Prozess verläuft die Kohlebreiherstellung analog zum I.G.-Verfahren. Eine wichtige Neuerung stellt die Temperierung des Reaktionsgemisches dar, welche ausschließlich über den Wärmeaustausch mit den Reaktionsprodukten, sowie über das vorgeheizte Hydriergas erfolgt. Ein zusätzlicher Vorheizer kann dadurch ersetzt werden. Der Verfahrensdruck ist mit 30 MPa deutlich geringer, was erhebliche Einsparungen zur Folge hat. Der Sumpffasenreaktor wird nicht als Reaktorkaskade realisiert. Vielmehr handelt es sich um einen einzelnen Großraumreaktor mit einem Innenvolumen von 15 m<sup>3</sup>, welcher ebenfalls deutlich kostengünstiger in der Herstellung ist. Die Reaktortemperatur liegt im Bereich von 475 – 485 °C. Die erste Auftrennung der Produkte erfolgt im Heißabscheider bei 450 °C. Der erhaltene Abschläm wird nun nicht mehr durch Schleudern, sondern durch eine Vakkum-Flashanlage weiter aufgetrennt. Die enthaltenen Schwerölkomponenten werden als Teil des Anmischmittels zurückgeführt, während der Vakkumrückstand, welcher unter anderem die Feststoffrückstände enthält, zur Wasserstoffgewinnung einer Texaco-Vergasung zugeführt wird. Diese Vorgehensweise erlaubt die Abtrennung störender Asphaltene aus dem Prozess, welche sich im I.G.-Verfahren mit der Zeit im Rückführöl anreichern.

Die schwer siedenden gasförmigen Komponenten aus dem Heißabscheider werden in einem Zwischenabscheider bei 300 °C in der erforderlichen Quantität abgetrennt, um genügend Rückführöl für die Kohlebreiherstellung zu erhalten. Die Kopfprodukte des Zwischenabscheiders werden zusammen mit dem immer noch wasserstoffreichen Reaktionsgas in einem Festbettreaktor bei 380 °C an einem Ni-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator umgesetzt. Dieser Reaktionsschritt ermöglicht eine bessere Abtrennung der Heteroatome, eine teilweise Sättigung der aromatischen Komponenten und erhöht die Produktstabilität des Kohleöls deutlich. Das Raffinat wird nun in einem Kaltabscheider auskondensiert. Es entsteht ein zweiphasiges System aus dem organischen Syncrude und dem Reaktionswasser, welches einfach separiert

werden kann. Das Syncrude hat eine Siedelage bis 330 °C. Das Produktgas kann analog dem I.G.-Verfahren nach einer Kreislaufwäsche erneut in den Prozess zurückgeführt werden [58],[132],[134].

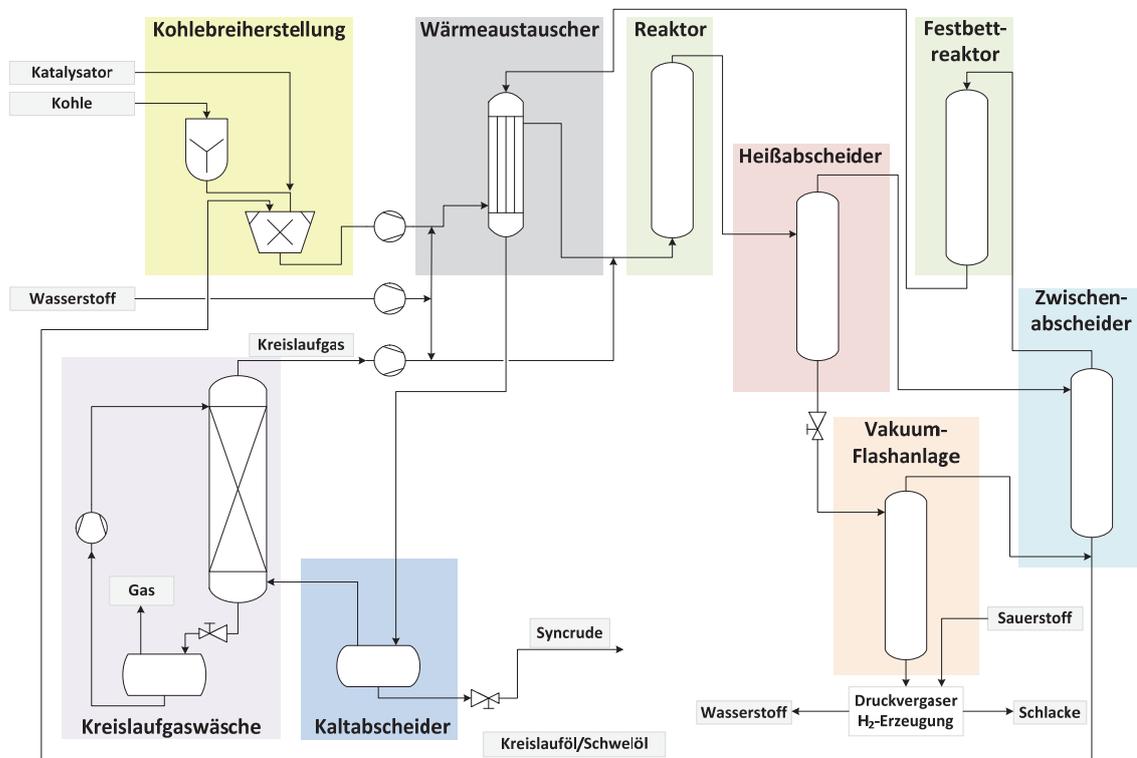


Abbildung 14: Vereinfachtes Fließbild der Kohleverflüssigung nach dem Kohleöl-Verfahren mit integrierter Raffination des Produktöls (IGOR) nach [58]

#### 2.4.4.3 Shenhua Direct Coal Liquefaction Process

Das I.G.-Verfahren, sowie das Kohleöl-Verfahren sind Beispiele für die direkte Kohleverflüssigung mit einstufiger Prozessführung. Dementgegen stehen eine Reihe von Verfahren mit zweistufiger Prozessführung, von welchen der Shenhua Direct Coal Liquefaction Process als einziger aktuell großtechnisch Verwendung findet. Die Kohlehydrieranlage in Ejinhor-Banner in der Inneren Mongolei ist die einzige kommerziell betriebene seit dem zweiten Weltkrieg. Das Verfahren basiert auf dem HTI Coal-Verfahren und produziert vor allem Naphtha, Dieselöl und Flüssiggas. In Abbildung 15 ist das Verfahren in einem vereinfachten Fließbild dargestellt [135].

In der Anlage werden Kohle, Katalysator und ein Rückführöl vermischt, auf Reaktortemperatur vorgeheizt und mit dem ebenfalls temperierten Hydriergas in den ersten Reaktor gefahren. Bei Reaktionstemperaturen von 400 – 460 °C und einem Druck von 17 MPa findet hier die erste Umsetzung des Kohlebreis statt. In einem Zwischenabscheider werden die erzeugten gasförmigen Produkte abgezogen und der Rückstand zusammen mit frischem Hydriergas in einen zweiten Reaktor gefahren. Bei reduziertem Druck werden anschließend in einem Flashseparator die Schweröl und Feststoffkomponenten entfernt und der destillativen Aufreinigung zugeführt. Die vereinigten Produktgase der beiden Reaktorstufen werden in einem Hydrotreater am Katalysatorfestbett raffiniert und ebenfalls destillativ aufgereinigt. Die nichtkondensierbaren gasförmigen Komponenten werden in einer Aminwäsche gereinigt, mit frischem Wasserstoff angereichert und als Kreislaufgas zurück in die Reaktorstufen geleitet. Die leichten Ölkomponenten werden zusammen mit den Schwerölen und dem enthaltenen Feststoff zunächst einer atmosphärischen, anschließend einer Vakuumdestillation unterworfen. Die

gewonnenen Produkte bestehen aus einer Naphthafraktion mit Siedepunkten unter 204 °C, einer Leichtölfraction mit einer Siedelage zwischen 204 – 343 °C, sowie einem schweren Destillat mit einer Siedelage von 343 – 524 °C [62],[135].

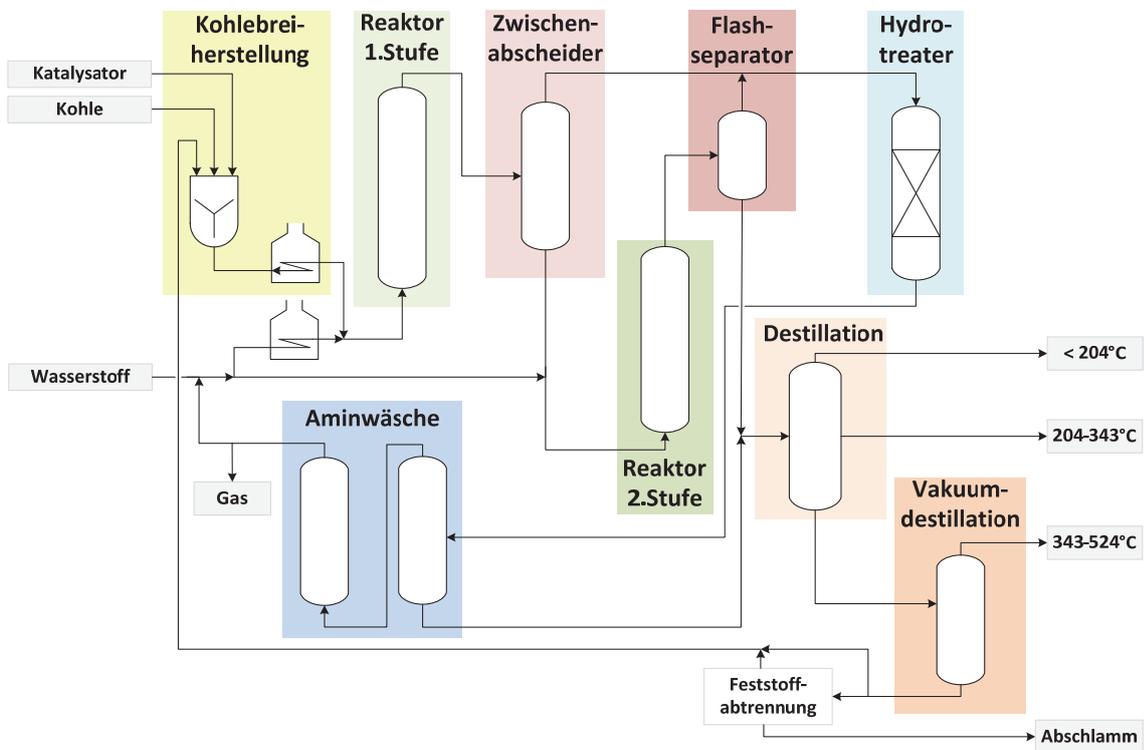


Abbildung 15: Vereinfachtes Fließbild der zweistufigen Kohleverflüssigung nach dem Shenhua-Verfahren nach [135]

#### 2.4.4.4 Andere Verfahren

Weitere Verfahren der direkten Kohleverflüssigung basieren auf den oben genannten Prozessen. Nur wenige erreichten in ihrer Entwicklung den Pilotanlagenmaßstab. Beispiele für Kohlekonversionsverfahren mit einstufiger Prozessführung sind in Tabelle 7, mit zweistufiger Prozessführung in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 7: Beispiele für weitere einstufige Prozesse der Kohleverflüssigung [62]

Verfahrensbezeichnung	Betreiber	Land
NEDOL	NEDO and NCOL	Japan
H-Coal	HRI	USA
Exxon Donor Solvent	Exxon	USA
SRC-I und II	Gulf Oil	USA
Imhausen high-pressure		Deutschland
Conoco zinc chloride	Conoco	USA

Tabelle 8: Beispiele für weitere zweistufige Prozesse der Kohleverflüssigung [62]

Verfahrensbezeichnung	Betreiber	Land
Catalytic Two-stage Liquefaction (CTSL)	DOE und HRI, jetzt HTI	USA
HTI Coal	HTI	USA
Liquid Solvent Extraction (LSE)	British Coal Corporation	UK
Brown Coal Liquefaction (BCL)	NEDO und NCOL	Japan
Consol Synthetic Fuel (CSF)	Consolidation Coal Co	USA
Lumms ITSL	Lumms Crest	USA
Chevron Coal Liquefaction (CCLP)	Chevron	USA
Kerr–McGee ITSL	Kerr–McGee	USA
Solvolyse	Mitsubishi Heavy Industries	Japan
Pyrosol	Saarbergwerke	Deutschland
Amoco CC–ITSL	Amoco	USA
Supercritical Gas Extraction (SGE)	British Coal Corporation	UK

## 2.5 Biomasseverflüssigung

Für eine Einordnung und Bewertung des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens soll an dieser Stelle vergleichend auf bestehende Methoden der Verflüssigung von Biomasse eingegangen werden. Die klassischen Verfahren zur Direktverflüssigung von Biomasse lassen sich grob in die, in Tabelle 9 dargestellten Kategorien, aufteilen.

Tabelle 9: Übersicht der Verflüssigungsverfahren für Biomasse mit Kenndaten [12]

Verfahren	T	p	$\tau$	Lösungsmittel	Zusätze	Katalysator	Hauptprodukte	$H_u$
	°C	bar	min					MJ/kg
Flash-Pyrolyse	450-500	1	kurz	-	-	-	Primäröl, Gas, Koks	23
Hydropyrolyse	380-850	5-300	15-120	-	red. Gase	Co-, Mo-, Ni-Verb.	Primäröl, Gas, Teer	$\geq 23$
Solvolyse	300-450	bis 200	10-30	Öle, Ethylenglycol, Wasser/Phenol, Produktöl	red. Gase	Co-, Mo-Verb.	Primäröl, Wasser, Gas, Koks	35-40
Hydrogenolyse	350-450	50-140	60	Tetralin, Anthracenöl	H <sub>2</sub> , red. Gase	Fe-, Mo-Verb.	Primäröl, Gas, Koks, Wasser	30-40
Hydrolyse	160-240	n/a	10-120	Wasser	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl	Glucose, Xylose	-
Hydrothermale Verflüssigung	275-500	90-260	0-90	Wasser	red. Gase, NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Fe	Primäröl, Gas, Feststoff	30-40
Atmosphärische Verflüssigung	ca. 370	1	n/a	Öl	-	Zeolith	Produktöl, Wasser	40

## 2.5.1 Existierende Verfahren

### 2.5.1.1 Flash-Pyrolyse

In der Flash-Pyrolyse werden trockene, lignocellulosestämmige Reststoffe unter Sauerstoffausschluss zu gasförmigen, flüssigen und festen Produkten umgesetzt. Typisch hierfür sind hohe Temperaturen von 450 – 500 °C die durch schnelles Aufheizen erreicht werden, eine kurze Verweilzeit von wenigen Sekunden und ein ebenso schnelles Abkühlen der dampfförmigen Produktgemische. Die dabei durchgeführte thermische Zersetzung wird durch ein schnelles Aufheizen, beispielsweise durch die Zugabe eines Wärmeträgers, ermöglicht. Die durch anschließende Kondensation erhaltenen Flüssigproduktgemische sind wasserreich und die organischen Komponenten verfügen abhängig von der eingesetzten Biomasse über einen hohen Sauerstoffgehalt. Eine energetische Nutzung der organischen Produkte ist aufgrund des hohen Heizwertes, beispielsweise durch Verbrennung, denkbar, nach einem mehrstufigen Upgrading ist eine Nutzung als Raffinerieeinsatzstoffe denkbar. Alternativ kann eine Route über die Vergasung des Pyrolyseöls zu Synthesegas und eine katalytische Synthese hin zu einem Kraftstoff beschritten werden. Ein Beispiel dafür stellt das bioliq-Verfahren dar, welches am KIT, Karlsruhe, entwickelt wurde. An die Verflüssigung schließt sich hier eine Flugstromvergasung zur Gewinnung von Synthesegas und eine Treibstoffsynthese an. Ein Upgrading der Pyrolyseöle mittels Hydrodeoxygenierung ist ebenfalls denkbar. Die Produktöle der Flash-Pyrolyse eignen sich auch für eine chemische Nutzung. Aufwändig wäre eine Auftrennung der einzelnen Komponenten zur Gewinnung von beispielsweise Aldehyden, Phenolen oder Levoglucosan. Kommerziellen Einsatz findet die Flash-Pyrolyse derzeit zur Herstellung von Heizölen oder künstlichen Raucharomen für die Lebensmittelindustrie [136],[137].

### 2.5.1.2 Hydropyrolyse

Die Hydropyrolyse unterscheidet sich von der Flash-Pyrolyse im Wesentlichen durch den Einsatz von Katalysatoren und Wasserstoff unter Drücken von 380 – 850 bar. Durch den Wasserstoff wird eine Absättigung der reaktiven radikalischen Intermediate zur Verminderung der Polymerisierungsreaktionen und dabei eine Erhöhung des Wasserstoffgehalts im Produkt erreicht. Gleichzeitig wird eine Oxidation des eingesetzten Katalysators verhindert. Der Heizwert der Produkte liegt dabei über dem der Produkte der Flash-Pyrolyse. [138],[139]

### 2.5.1.3 Solvolyse

Ein Vorteil der Solvolyse im Vergleich mit den pyrolytischen Methoden sind die moderaten Prozessbedingungen. Auf eine Trocknung der Einsatzstoffe kann dabei meist verzichtet werden. Die Verdünnung durch den Einsatz eines Lösungsmittels vermindert dabei die Neigung der Produkte zur Polymerisation und Feststoffbildung. Die erhaltenen Bioöle werden weitgehend zur direkten Energiegewinnung durch Verbrennung und Verstromung genutzt. Zusätzlich können durch Extraktion verschiedene Chemikalien gewonnen werden, die in der Herstellung von Aromastoffen, Kunstharzen, Klebstoffen und Kunstdüngern Anwendung finden [140],[141].

### 2.5.1.4 Hydrolyse

Die thermisch katalytische Hydrolyse stellt per se kein Verfahren zur Direktverflüssigung von Lignocellulose dar, findet allerdings beispielsweise im Lawrence Berkeley National-Process (LBL-Prozess) als eine Methode zur Vorverflüssigung der Celluloseanteile Anwendung. Beim Einsatz von Polyosen wie Cellulose können dabei wässrige Lösungen von Einfachzuckern gewonnen werden, die für weitere Konvertierung z.B. zu HMF zur Verfügung stehen.

### 2.5.1.5 Hydrothermale Verflüssigung

Ein großer Vorteil der hydrothermalen Methoden ist die Möglichkeit, feuchte Biomassen direkt einzusetzen. Eine aufwändige und energetisch ungünstige Trocknung der Einsatzstoffe entfällt somit. Durch die Annäherung der Reaktionsbedingungen an den kritischen Punkt des Wassers, erfährt das Wasser bei Temperaturen von 280–370 °C und einem Druck von 100–250 bar eine drastische Änderung in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften. Eine Verminderung der Viskosität und der Polarität sind die Folge. Im nahkritischen Bereich verhält sich Wasser somit wie ein unpolares Lösungsmittel, während die einzelnen Moleküle sich immer noch polar verhalten. So wirkt Wasser in der Hydrothermalen Verflüssigung sowohl als Reaktionspartner als auch als ambidenter Katalysator. Eine Unterdrückung der Polymerisationsreaktionen kann zum Teil durch eine in-situ-Hydrierung stattfinden. Das Hauptprodukt der Hydrothermalen Verflüssigung bildet ein Bioöl mit einem relativ hohen Heizwert von 30–36 MJ/kg, der den der flüssigen Pyrolyseprodukte übertrifft. Dies lässt sich auf die Produkt-Zusammensetzung zurückführen, da Pyrolyseöle hohe Anteile an polaren Verbindungen und Wasser besitzen, während die stark polaren Produkte bei der Hydrothermalen Verflüssigung in der Wasserphase verbleiben und nur die Verbindungen mit geringem Sauerstoffgehalt wie z.B. Phenole in der Öl-Phase dominieren. Im Gegensatz zur Flash-Pyrolyse wird bei der Hydrothermalen Verflüssigung nur ein geringer Anteil an Feststoffrückstand gebildet. Durch den Einsatz von alkalischen Katalysatoren kann die Feststoffbildung weiterhin vermindert werden. Beim Überschreiten des kritischen Punktes beginnt jedoch die Hydrothermale Vergasung zu überwiegen. Aufgrund der stark korrosiven Wirkung muss bei der Wahl der Reaktormaterialien besondere Sorgfalt getroffen werden. Ni-Basislegierungen zeigen hier besondere Resistenzen [142],[143].

### 2.5.1.6 Verflüssigung bei Atmosphärendruck

Beispiele für die direkte Verflüssigung von organischen Substanzen bei Atmosphärendruck stellen das KDV-Verfahren, das LP-DoS-Verfahren und das TPT-Verfahren dar. Hierbei finden Katalysatoren und Temperaturen im Bereich von 350–500 °C Anwendung.

### 2.5.1.7 Hydrogenolyse

Die katalytische Hydrogenolyse vereint Aspekte der Hydroxyolyse und der Solvolyse. Die Hydrogenolyse wird unter Einsatz eines Katalysators und unter Zugabe von Wasserstoff in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel dienen hierbei Wasserstoffdonor- bzw. Wasserstofftransferlösungsmittel wie z.B. Tetralin oder Anthracenöl, die eine Bereitstellung des benötigten Wasserstoffs zur Absättigung reaktiver Intermediate garantieren. Das Verfahren zeichnet sich durch geringe Anteile an Feststoffprodukten aus. Eine praktische Anwendung des Prozesses wurde in der Kohleverflüssigung bereits großtechnisch durchgeführt. Für eine nachhaltige Produktion von Bioölen ist hierbei, wie auch bei der Hydroxyolyse, eine Gewinnung des eingesetzten Wasserstoffs aus regenerativen Quellen notwendig. Eine energetische Nutzung der organischen Produkte ist aufgrund des hohen Heizwertes beispielsweise durch Verbrennung oder Verstromung denkbar, nach einem Upgrading oder durch weitere Umsetzung ist der Einsatz als Treibstoff möglich. Eine Gewinnung von Grundstoffen für die chemische Synthese wie z.B. BTX-Aromaten und Phenole ist ebenfalls denkbar.

Tabelle 10 zeigt eine Übersicht verschiedener Prozesse zur Direktverflüssigung von Biomasse mit den wichtigsten Prozessparametern und einer Abschätzung des zugehörigen Technologie-Reifegrads (TRL) auf Basis vorhandener Veröffentlichungen.

Im Rahmen einer ganzheitlichen Nutzung der vorhandenen Biomasseressourcen gilt es, die Eigenschaften der einzelnen Prozesse zu nutzen, um durch effiziente Verknüpfung in einem Bioraffinerie-Netzwerk zu marktrelevanten Produkten zu gelangen. Abbildung 16 zeigt einen denkbaren Ausschnitt aus einem Bioraffinerie-Konzept für die Nutzung von typischen Lignocellulose-Biomassen wie Holz und Stroh.

Tabelle 10: Übersicht verschiedener Prozesse zur Direktverflüssigung von Biomasse [50]

Konversionsart	Betreiber	Verfahren	T	P	H <sub>2</sub>	Kat	Ausgangsmaterial	Zielprodukt	Flüssigprodukt Ausbeuten m. %	TRL
			°C	bar	nein	nein				
Flash-Pyrolyse	KIT	Bioliq	500	1	nein	nein	Weizenstroh	Bioöl	35	6-7
	Pyrec GmbH	BIO-Verfahren	475	30-50	nein	nein	Holz	Bioöl	75	6
Flüssigphasen-Pyrolyse	BDI, OMV	bioCRACK	400	1	nein	nein	Lignocellulose	Bioöl		6
	Pittsburg Energy Research Center	PERC-Prozess	330-370	200	ja	ja	Holz	Öl	45-55	6-7
Hydrolyse	Lawrence Berkeley Laboratory	LBL-Prozess	330-360	170-240	ja	ja	Biomasse	Öl	30	3-4
	BFH	BFH-Verfahren	380	100	ja	nein	Biomasse	Öl	36	3-4
Niedertemp. Konvert.	FH Friedberg-Gießen	NTK	350-400	1	nein	ja	Org. Reststoffe	Öl	18	4
Hydrotherm. Upgrading	Shell Research Institute	HTU	265-350	180	nein	nein	Biomasse	Öl	45	5-6
Solvolyse	Müller, Böhler	B/M-Verfahren	< 220	6	nein	nein	Biomasse	Methanol		
	Kat. Drucklose Verflüchtung	Alphakat Zukunftsenergien	KDV	270-350	1	nein	ja	Bioabfälle	Diesel	30
Niederdruck DV	HAW	KDV	370	<1	nein	ja	Biomasse	Öl	38	4
	HAW	LP-DoS	350-500	<1	ja	nein	Biomasse	Öl		4
Druckhydrierung	HAW, IBH	HP-DoS	350-500	80	ja	nein	Biomasse	Bioöl		4
	MME, Bünde	TPT	360	1	nein	nein	Biostoffe, Stroh	Diesel		6-7
Thermophys. Transform										
Mikrowellen Depolymerisation	BFT Bionic Fuel Technologies AG	Bft-Microfuel MWDP	<350	1	ja	ja	Biomasse	Kraftstoff		4

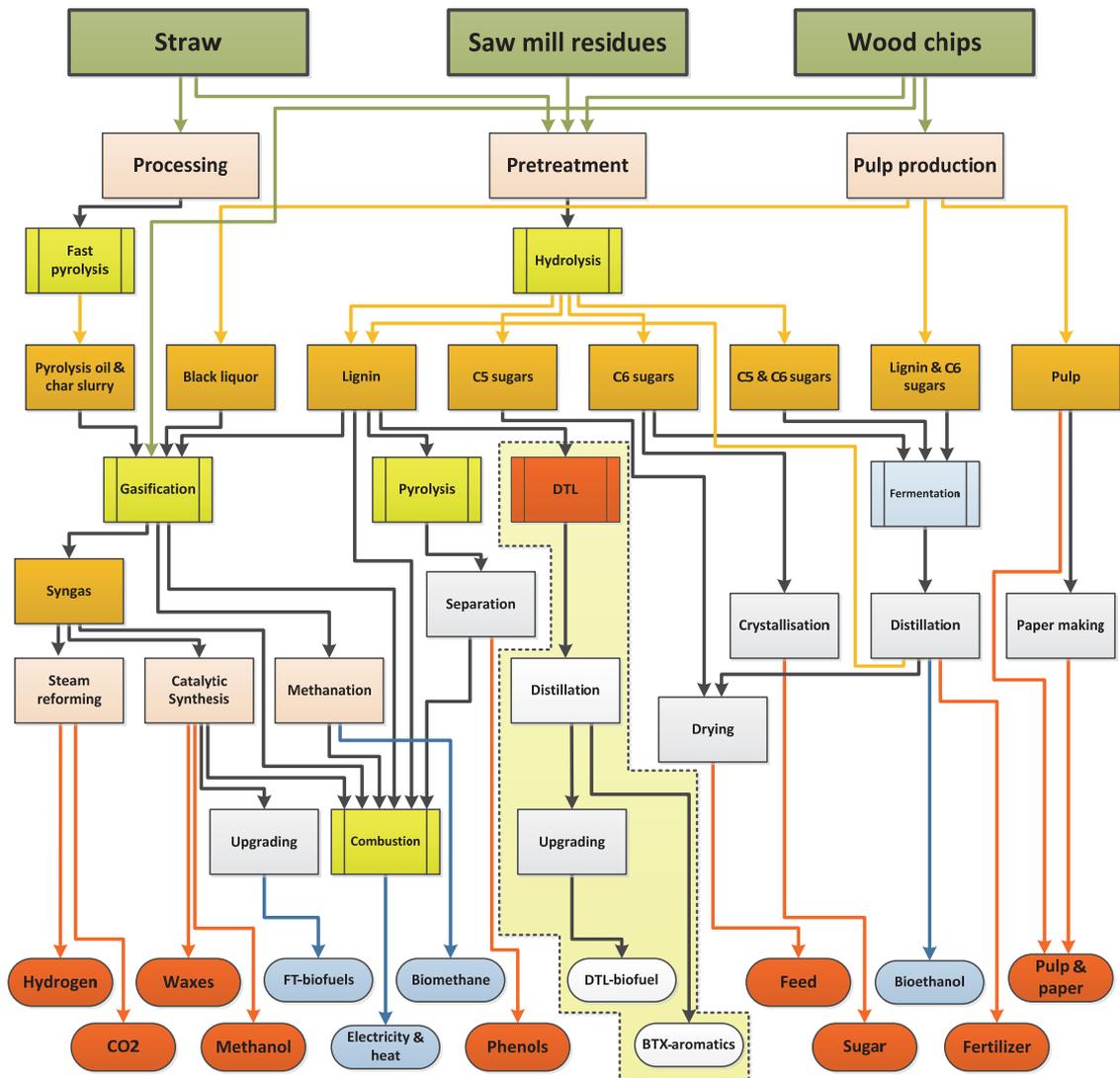


Abbildung 16: Schema eines Bioraffinerienetzwerks mit Einbeziehung des entwickelten Verfahrens (gelb hinterlegt) nach [144]



# 3 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Hydrogenolyse von Lignin und Restbiomassen nach dem Vorbild der direkten Braunkohle-Verflüssigung. Im Rahmen der Arbeit sollen Lignin und nachfolgend Restbiomasse unter Nutzung von Verfahren zur Braunkohle-Verflüssigung in flüssige Produkte umgewandelt werden. Diese sollen nach weiterer Aufarbeitung als Kraftstoff oder Basischemikalien für die chemische Industrie genutzt werden können.

Den experimentellen Arbeiten wird zunächst eine umfangreiche Literaturübersicht vorangestellt. Darauf basierend soll ein Versuchsaufbau zum Katalysator-Test, sowie zur Ermittlung optimaler Verfahrensparameter im Labormaßstab entwickelt werden.

Im Labormaßstab sollen wichtige Einflussgrößen wie die Wahl des Katalysators, die Katalysatorkonzentration, Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck für unterschiedliche Einsatzstoffe schrittweise optimiert werden.

Anschließend soll eine Anlage im Technikumsmaßstab aufgebaut werden um das erprobte Verfahren im größeren Maßstab zu testen, zu optimieren und durch eine Steigerung der Probenmengen eine umfassende Analytik zu ermöglichen.

Des Weiteren sollen die bei der Hydrogenolyse von Lignin erhaltenen Erkenntnisse auf die Umsetzung von unterschiedlichen Restbiomassen übertragen werden. Dabei gilt es den Einfluss der Bestandteile der Lignocellulose im Vergleich zu Lignin zu identifizieren.

In einem weiteren Schritt soll die theoretische Auslegung einer Anlage im großtechnischen Maßstab erfolgen. Dabei stehen der apparative Aufbau und die Bewertung der technischen Machbarkeit im Vordergrund.

Abschließend gilt es das entwickelte Verfahren nach ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten zu bewerten und eine Empfehlung für eine Umsetzung in einem technischen Verfahren zu geben.



# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Materialien und Methoden

### 4.1.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden, soweit nicht anders beschrieben, ohne zusätzliche Aufarbeitung und Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Reinchemikalien wurden von den Firmen *Merck* (Darmstadt, Deutschland), *Alfa Aesar* (Ward Hill, USA) und *Sigma Aldrich* (Deisenhofen, Deutschland), die Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie von der Firma *Deutero* (Kastellaun, Deutschland), der Katalysator für das Upgrading von der Firma *C&CS* (Zorneding, Deutschland) bezogen.

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht der Chemikalien, welche als Katalysator, bei der Katalysatorherstellung oder als Promotor eingesetzt wurden.

Tabelle 11: Übersicht der eingesetzten Reagenzien

Verbindung	Kurzform	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Aktivkohle		C		Merck
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	FeSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O	≥ 99.5 %	Merck
Molybdän(VI)-oxid	MoOx	MoO <sub>3</sub>	≥ 99 %	Merck
Molybdänsäure	MoSre	MoO <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O	≥ 85 %	Alfa Aesar
Natriumhydroxid	NaOH	NaOH	≥ 99 %	Merck
Schwefel	S	S	≥ 99 %	Alfa Aesar
Katalysator METH 134	METH 134	NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 % NiO	C&CS

In Tabelle 12 sind die für die Reaktion, Aufarbeitung und Aufreinigung, sowie für die Analytik verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 12: Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel

Verbindung	Kurzform	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Ethylacetat	EtOAc	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	≥ 99.5 %	Merck
Chloroform-d	CDCl <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	≥ 99.8 %	Deutero
Aceton		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	≥ 99.8 %	Merck
Deuteriumoxid	D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	≥ 99.9 %	Deutero
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	Tetralin	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	≥ 98 %	Merck

Die für die Versuche, sowie die Analytik verwendeten Gase sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Übersicht der eingesetzten Gase

Verbindung	Summenformel	Reinheit	Hersteller
<b>Argon N50</b>	Ar	≥ 99.999 %	<i>Air Liquide</i>
<b>Helium N60</b>	He	≥ 99.9999 %	<i>Air Liquide</i>
<b>Sauerstoff N55</b>	O <sub>2</sub>	≥ 99.9995 %	<i>Air Liquide</i>
<b>Stickstoff N50</b>	N <sub>2</sub>	≥ 99.999 %	<i>Air Liquide</i>
<b>Wasserstoff N60</b>	H <sub>2</sub>	≥ 99.9999 %	<i>Air Liquide</i>

Im Rahmen der Verflüssigungsversuche wurden unterschiedliche Edukte eingesetzt. Diese sind in Tabelle 14 dargestellt. Der eingesetzte Vakuumdestillationsrückstand wurde von der Firma *MiRO Mineraloelraffinerie Oberrhein* (Karlsruhe, Deutschland), die technischen Lignine von den Firmen *MWV* (Richmond, USA), *Borregaard* (Karlsruhe, Deutschland) und *Sappi* (Stockstadt, Deutschland) bezogen. Bei den eingesetzten Hydrolyseligninen handelt es sich um Forschungsmuster des KIT (Karlsruhe, Deutschland), sowie der Universidad de Jaén (Jaén, Spanien). Eine Übersicht der Edukte, sowie ihrer Quellen, ist in Tabelle 14 dargestellt. Alle Einsatzstoffe wurden vor dem Einsatz für 24 h bei 105 °C im Ofen getrocknet.

Tabelle 14: Übersicht der eingesetzten Edukte

Edukt	Kurzform	Art	Quelle
<b>Vakuumdestillationsrückstand</b>	VR	Koker-Feed	<i>MiRO</i>
<b>Borrespers AM</b>		Lignosulfonat	<i>Borregaard</i>
<b>Borrespers NA</b>		Lignosulfonat	<i>Borregaard</i>
<b>Indulin AT</b>		Kraftlignin	<i>MWV</i>
<b>Lignex MgF</b>		Lignosulfonat	<i>Sappi</i>
<b>Waffex Ca</b>		Lignosulfonat	<i>Borregaard</i>
<b>Hydrolyselignin Olivenholz</b>		Hydrolyselignin	<i>Universidad de Jaén</i>
<b>Hydrolyselignin Buchenholz</b>		Hydrolyselignin	<i>KIT - IKFT</i>
<b>Buchenrinde</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Sappi</i>
<b>Fichtenrinde</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Katz</i>
<b>Rapsexpeller</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Ölmühle Donaueschingen</i>
<b>Spuckstoffe</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Sappi</i>
<b>Holzschliffrückstand</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Katz</i>
<b>Reisstroh</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Uni Hohenheim</i>
<b>Weizenstroh</b>		Biomasse/Reststoff	<i>Dörrmann</i>
<b>Zuckerrohrbagasse</b>		Biomasse/Reststoff	<i>IPT</i>
<b>Zuckerrohrstroh</b>		Biomasse/Reststoff	<i>CTBE</i>

## 4.1.2 Katalysatorherstellung und -aktivierung

### 4.1.2.1 Herstellung des Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger (FeS-Kat)

In Anlehnung an einen internen Technologievorschlag der Leuna-Werke aus dem Jahr 1983 (siehe Anhang A) wurde ein Katalysator aus 20 %iger FeSO<sub>4</sub>-Lösung, 20 %iger NaOH-Lösung und einem

Kohleträger hergestellt. Da der als Träger vorgeschlagene Flugstaub aus der Winklervergasung nicht vorhanden war, wurde als Träger eine kommerziell verfügbare Aktivkohle eingesetzt.

FeSO <sub>4</sub> -Lösung (20%ig):	
FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O.....	7,32 g
H <sub>2</sub> O.....	12,68 g

NaOH-Lösung (20 %ig):	
NaOH .....	0,8 g
H <sub>2</sub> O.....	3,2 g

Aktivkohle.....	20 g
-----------------	------

In einem Becherglas wurden 20 g einer 20 %igen Lösung aus FeSO<sub>4</sub> vorgelegt, 20 g Aktivkohle beigemischt und bis zur Homogenität vermengt. Anschließend wurden 4 g NaOH-Lösung zugegeben und so lange gerührt bis die Mischung homogen war. Das Gemisch wurde in der Folge über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Dies entspricht einer Konzentration von 3,2 g FeSO<sub>4</sub> pro 20 g Katalysatorzubereitung.

#### 4.1.2.2 Imprägnierung von Lignin mit Eisen-Schwefel-Katalysator

Eine direkte Imprägnierung des eingesetzten Lignins mit dem Precursor des Katalysators wurde durch Zugabe einer 20 %igen FeSO<sub>4</sub>-Lösung, sowie einer 20 %iger NaOH-Lösung durchgeführt.

FeSO <sub>4</sub> -Lösung (20 %ig):	
FeSO <sub>4</sub> *7 H <sub>2</sub> O.....	5,86 g
H <sub>2</sub> O.....	10,14 g

NaOH-Lösung (20 %ig):	
NaOH .....	0,64 g
H <sub>2</sub> O.....	2,56 g

Lignin .....	200 g
--------------	-------

In einem Becherglas wurden 16 g einer 20 %igen Lösung aus FeSO<sub>4</sub> vorgelegt, 200 g Lignin beigemischt und bis zur Homogenität vermengt. Anschließend wurden 3,2 g NaOH-Lösung zugegeben und so lange gerührt bis die Mischung homogen war. Das Gemisch wurde in der Folge über Nacht bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Eine Anpassung für die Versuche mit abweichenden Massenverhältnissen von Katalysator zu Lignin wurde durch Anpassung der Mengen an FeSO<sub>4</sub>-Lösung und NaOH-Lösung erreicht. Die entsprechenden Einsatzmengen sind in Tabelle 15 dargestellt.

#### 4.1.2.3 Imprägnierung von Biomasse mit Eisen-Schwefel-Katalysator

Die direkte Imprägnierung der eingesetzten Biomassen mit dem Precursor des Katalysators wurde analog 4.1.2.2 durchgeführt.

#### 4.1.2.4 Aktivierung Upgrading-Katalysator

Der Katalysator METH 134 für das Upgrading der organischen Flüssigprodukte besteht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 3 – 6 mm deren Oberfläche mit NiO in einer Konzentration von

>1 % besetzt ist. Die Aktivierung des Katalysators erfolgte unter reduzierenden Bedingungen in einem Kalzinierofen in Form eines Strömungsrohrs. Dazu wurden 50 g des Katalysators auf gläsernen Wägeschiffchen in das Strömungsrohr eingeführt und nach dem Verschließen durch Spülen mit Stickstoff inertisiert. Zur Reduktion wurde ein Gasgemisch aus H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 mit einem Fluss von 1,2 l/h durch das Strömungsrohr eingestellt. Der Ofen wurde mit einer Heizrate von 5 °C/min auf eine Temperatur von 500 °C aufgeheizt. Die Temperatur wurde für 4 h beibehalten. Anschließend wurde das Strömungsrohr im Zeitraum von 1 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Um ein Handling des Katalysators außerhalb einer Inertgasatmosphäre zu ermöglichen, wurde anschließend eine Passivierung der Katalysatoroberfläche durchgeführt. Dazu wurde bei Raumtemperatur ein Gasgemisch aus 1 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> für 1 h mit einem Fluss von 1,2 l/h durch das Strömungsrohr geführt. Nach der Passivierung wurde der Katalysator aus dem Strömungsrohr entnommen und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre aufbewahrt.

### 4.1.3 Analysemethoden

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Charakterisierung der Edukte und Katalysatoren, sowie zur Untersuchung der Produkte, eingesetzten Analysemethoden werden im Folgenden beschrieben.

#### 4.1.3.1 Katalysatorcharakterisierung

Die Charakterisierung des Eisen-Schwefelkatalysators erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.

#### Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM - EDX)

Die Analyse der Katalysatorstrukturen am Rasterelektronenmikroskop (REM) erfolgte an einem Zeiss (LEO) DSM 982 GEMINI mit Feldemissionskathode (Schottky-Emitter). Als Detektoren dienten ein Everhart-Thornley Sekundärelektronendetektor, ein Inlens-Sekundärelektronendetektor sowie ein 4-Quadranten-Rückstreu-Elektronen Detektor (QBSD). Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kam ein INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor der Firma *Oxford Instruments* zum Einsatz.

#### Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES/EXAFS)

Die XANES- und EXAFS-Spektren wurden an der XAS-Beamline des ANKA-Synchrotrons (KIT) im Fluoreszenzmodus mittels Ge-Detektor aufgenommen. Katalysatorvorstufe, Feststoffprodukt und FeSO<sub>4</sub> als Referenz wurden in Quarzkapillaren (1,5 mm Durchmesser, 10 µm Wandstärke) luftdicht verschlossen. Die Strahlgröße wurde auf 12x1 mm geregelt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software ATHENA aus dem IFFEFIT Softwarepaket hintergrundbereinigt, normiert und Fourier-transformiert [145].

#### 4.1.3.2 Produktanalytik – Flüssigprodukte organisch

Die erhaltenen organischen Phasen der Flüssigprodukte wurden filtriert und getrocknet und anschließend mittels GC-MS qualitativ, einzelne Komponenten mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor quantitativ und in einer simulierten Destillation mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor auf ihre Siedelage hin analysiert. Zusätzlich wurden die Elementarzusammensetzung mittels Elementaranalyse und die Größenverteilung mittels Gel-Permeations-Chromatographie untersucht und für einzelne Proben eine Analyse mittels Kernspinresonanzspektroskopie durchgeführt.

#### Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Die quantitative Analyse der Flüssigproben mittels GC-FID wurde an einem Gaschromatographen Agilent G1530A mit einer Trennsäule des Typs Rxi<sup>®</sup> 1 MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm) durchgeführt. Als

Trägergas diente Helium mit einem Säulenfluss von 2 ml/min und einem Säulendruck von 2,4 bar. 1 µl Probenmenge wurde mit einem Split von 50:1 bei einer Injektionstemperatur von 275 °C injiziert.

**Tabelle 15: Spezifikationen der Messmethode GC-FID für Phenole**

$T_{\text{Start}}$	$T_{\text{halt}}$	$\Delta T_1$	$T_1$	$\Delta T_2$	$T_{\text{Ende}}$	$t_{\text{Ende}}$
°C	min	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	min
35	10	8	155	30	280	49,17

Zur Quantifizierung wurde durch Mehrfachmessung eine Acht-Punkt-Kalibrierung mit einer Kalibrierlösung erstellt. Die Zusammensetzung der Kalibrierlösung ist in Tabelle 16 zu entnehmen. Dazu wurden Verdünnungen von 1:10, 1:20, 1:40, 1:100, 1:200, 1:400, 1:500, 1:1000 in Ethylacetat mehrfach injiziert. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Integrationssoftware ChemStation der Firma *Agilent Technologies*.

**Tabelle 16: Zusammensetzung der Kalibrierlösung in Ethylacetat für die GC-FID für Phenole**

Komponente	c [g/l]	Komponente	c [g/l]
Cyclohexanol	10,012	4-Methylguaiacol	10,374
Cyclopentanon	9,500	4-Methylcatechol	10,036
2-Methylcyclopentanon	9,170	4-Ethylcatechol	10,022
Furfural	10,440	Hydrochinon	9,999
Phenol	9,996	4-Ethylguaiacol	10,298
o-Kresol	10,006	2,6-Dimethoxyphenol	9,994
p-Kresol	10,000	Vanillin	10,005
2-Methoxyphenol	11,195	Pentadecan	9,986
4-Ethylphenol	10,017	Methylfurfural	10,816
Catechol	10,070		

#### Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor – Simulierte Destillation (GC-FID-SimDis)

Die Bestimmung der Siedelage für die Flüssigproben wurde mittels GC-FID an einem Gaschromatographen HP 5890 mit einer Kapillarsäule des Typs Rxi<sup>®</sup>-1HT (30 m x 250 µm x 0,25 µm) durchgeführt. Als Trägergas diente Helium mit einem Säulenfluss von 2,0 ml/min und einem Säulendruck von 2,4 bar. 1 µl Probenmenge wurde mit einem Split von 50:1 bei einer Injektionstemperatur von 280 °C injiziert. Die Spezifikationen der Messmethode sind in Tabelle 17 dargestellt.

**Tabelle 17: Spezifikationen der Messmethode GC-FID für die simulierte Destillation**

$T_{\text{Start}}$	$T_{\text{halt}}$	$\Delta T_1$	$T_1$	$\Delta T_2$	$T_{\text{Ende}}$	$t_{\text{Ende}}$
°C	min	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	min
80	1	5	175	30	250	23,5

Die Methodenentwicklung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift DIN EN ISO 3924:2010-06 des Deutschen Instituts für Normung. Als Kalibrierlösung diente eine Mischung aus n-Alkanen in Ethylacetat. Die einzelnen Komponenten mit Siedepunkten und Retentionszeiten sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Integrationssoftware ChemStation der Firma *Agilent Technologies*.

**Tabelle 18: Komponenten der Kalibrierlösung für die simulierte Destillation nach DIN EN ISO 3924:2010-06**

Komponente	Siedepunkt	Retentionszeit	Komponente	Siedepunkt	Retentionszeit
	°C	min		°C	min
<b>n-Pentan</b>	36	-	<b>n-Dodecan</b>	216	13,486
<b>n-Hexan</b>	69	1,536	<b>n-Tridecan</b>	235	15,847
<b>n-Octan</b>	126	4,324	<b>n-Pentadecan</b>	271	20,029
<b>n-Decan</b>	174	8,778	<b>n-Hexadecan</b>	287	21,959
<b>n-Undecan</b>	196	11,213	<b>n-Heptadecan</b>	302	23,791

### Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

Die qualitative Analyse der Flüssigproben erfolgte mit Hilfe eines Agilent 6890N Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule des Typs DB-5 (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Die Detektion wurde mittels eines Agilent 5973 Mass Selective Detector (MSD) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Integrationssoftware ChemStation der Firma *Agilent Technologies*.

### Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse der Flüssigproben erfolgte mit einem vario El cube der Firma *Elementar*. Um Luftschlüsse zu entfernen, wurden die Proben unter Sauerstofffluss in Zinnkapseln eingewogen, welche anschließend durch Kaltverschweißen gasdicht verschlossen wurden. Der Tagesfaktor wurde mit Stearinsäure und Sulfanilsäure bestimmt. Zur Analyse wurde die Probe katalytisch verbrannt, die Verbrennungsgase in einem purge&trap-Verfahren auf Adsorptionssäulen separiert und nachfolgend quantitativ analysiert. C, H, N und S wurden dabei durch Messung bestimmt und O durch Differenz berechnet.

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die gelpermeationschromatographischen Messungen wurden in wasserfreiem THF in einem Säulenofen Column-Thermostate T-6300 der Firma *Merck* durchgeführt. Für die Aufnahme und Auswertung der Daten fand die Software PSS WINGPC 6 der Firma *Polymer Standard Services PSS* Verwendung. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einem Säulensatz bestehend aus eine Vorsäule PSS SDV 5µ 8x50 mm und den Trennsäulen PSS SDV 5µ 1000 A 8x300 mm und PSS SDV 5µ 100 A 8x300 mm. Die Kalibrierung wurde mit Polystyrolstandards der Firma *PSS* erstellt. Die Detektion verlief über die Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe eines RI-Detektors L-7490 der Firma *Merck*.

### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektren der Flüssigprodukte wurden an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen. Die <sup>1</sup>H-Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 250 MHz gemessen. Alle Proben wurden in 1 ml CDCl<sub>3</sub>, mit 2 g/l TMSP-d<sub>4</sub> als internem Standard gelöst und zur Abtrennung von Feststoffpartikeln zentrifugiert. Die Messungen wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

90°-Puls, acquisition time 10,0663 s, relaxation delay 1,0 s, number of scans 24, spectral width 3255,2 Hz, time domain 32 K.

Die Daten wurden unter Benutzung der Software ACD/NMR Processor Academic Edition von ACDLabs (Version 12.01) ausgewertet. Dazu wurden ausgewählte Bereiche (siehe Tabelle 19) für spezielle funktionelle Gruppen analog [146] zusammen integriert. Durch den internen Standard konnten die gemessenen Integrale quantifiziert und auf die Gesamtfläche normiert als Stoffmengenanteil angegeben werden.

**Tabelle 19: Integrationsbereiche für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Flüssigprodukte**

Integrationsbereich	Protonen-Zuordnung
10.0-8.0	-CHO, -COOH, Tieffeld ArH
8.0-6.8	ArH, HC=C (konjugiert)
6.8-6.4	HC=C (nicht-konjugiert)
6.4-4.2	=CHO, ArOH, HC=C (nicht-konjugiert)
4.2-3.0	CH <sub>3</sub> O-, -CH <sub>2</sub> O-, =CHO
3.0-2.2	CH <sub>3</sub> CO=, CH <sub>3</sub> -Ar, -CH <sub>2</sub> Ar
2.2-1.6	-CH <sub>2</sub> -, aliphatisch OH
1.6-0.0	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
2.2-0.0	Aliphaten
8.0-6.4	Aromaten

### Externe Produktanalytik

Ein Teil der Produktanalytik wurde durch externe Auftragnehmer durchgeführt. Die umfassenden quantitativen Analysen der Flüssigproduktzusammensetzung wurden mittels GC-MS am Johann Heinrich von Thünen-Institut in Hamburg angefertigt. Untersuchungen der Siedelage mittels simulierter Destillation und Destillation, der Dichte und des Wassergehaltes wurden von der Firma *ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH* in Neusäss durchgeführt.

#### 4.1.3.3 Produktanalytik – Flüssigprodukte wässrig

Die quantitativen Analysen der wässrigen Flüssigprodukte wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt.

#### Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Für die HPLC der wässrigen Flüssigprodukte wurden drei verschiedene Methoden angewandt. Diese hatten die Analyse der Konzentrationen phenolischer Komponenten, Anionen und organischer Säuren und Alkohole zum Ziel.

Die Analyse der phenolischen Komponenten in der wässrigen Phase wurde mittels HPLC durchgeführt. Dabei kam als stationäre Phase eine chromatographische Trennsäule von Typ Kinetex 2.6u PFP 100A bei 30 °C zum Einsatz. Als Eluent diente eine Lösung von 7,6 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) und 12,9 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 2 l H<sub>2</sub>O/MeOH (80/20) bei einem Fluss von 1 ml/min. Die Detektion erfolgte mittels eines Diodenarray-Detektor DAD L-2455 der Firma *Merck Hitachi* bei einer Wellenlänge von 210 nm. Resorcinol, Catechol, Phenol, Vanillin, 2,6-Methoxyphenol, p-,m-,o-Kresol, sowie 4-Methylguaiacol wurden in einem

Messbereich von 1 - 100 mg/l kalibriert. Weiterhin kamen eine Pumpe L-2130 und ein Autosampler L-2200 der Firma *Merck Hitachi* und ein Thermostat der Firma *Knaur* zum Einsatz.

Für die Analyse der Anionen in der wässrigen Phase wurde als stationäre Phase eine chromatographische Trennsäule von Typ Metrosep Dual2 bei Raumtemperatur benutzt. Als Eluent diente eine Lösung von 381 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 337 mg NaHCO<sub>3</sub> und 300 ml Acetonitril in 2 l H<sub>2</sub>O. Die Detektion erfolgte mittels eines Leitfähigkeits-Detektors der Firma *Metrohm*. Fluorid, Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Phosphat, sowie Sulfat wurden in einem Messbereich von 1 - 50 mg/l kalibriert. Weiterhin kamen ein Suppressor 753, ein Interface 830, ein Separationscenter 820 der Firma *Metrohm*, ein Autosampler 838, sowie eine Compact Pumpe der Firma *Bischoff* zum Einsatz.

Die Analyse der organischen Säuren in der wässrigen Phase erfolgte mit einer chromatographischen Trennsäule von Typ Aminex HP87 der Firma *Biorad* bei 25 °C als stationärer Phase. Als Eluent diente 4 mmolare Schwefelsäure bei einem Fluss von 0,6 ml/min (isokratisch). Die Detektion erfolgte mittels eines Diodenarray-Detektor DAD 1430 bei einer Wellenlänge von 210 nm und eines RI-Detektors RI Chromaster 5450 der Firma *Merck Hitachi*. Ameisensäure und Essigsäure wurden auf dem DAD in einem Messbereich von 50 - 500 mg/l, Methanol und Ethanol auf dem RI-Detektor in einem Messbereich von 0,05 - 0,5 Vol.-% kalibriert. Weiterhin kam eine Pumpe 1100 und ein Autosampler 1210 der Firma *Merck Hitachi* zum Einsatz.

### Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Analysen der wässrigen Flüssigproben mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma erfolgten an einem Agilent 725 ICP-OES-System.

#### 4.1.3.4 Produktanalytik – Gasproben

Die Analytik der Gasprodukte erfolgte mit Hilfe gaschromatographischer Methoden mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Dabei wurden in einem Schritt Permanentgase und in einem separaten Schritt Schwefelwasserstoff analysiert.

### Gaschromatographie der Permanentgase mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-FID/TCD)

Die quantitative Analyse der Gasproben mittels GC-FID/TCD wurde an einem Gaschromatographen 7890A von *Agilent Technologies* mit Säulenschaltung durchgeführt. Zur chromatographischen Trennung wurden eine gepackte Säule des Typs Molsieve 5A (2 m) und eine gepackte Säule des Typs Porapack Q (2 m) der Firma *Agilent Technologies* eingesetzt. Die Spezifikationen der Messmethode sind in Tabelle 20 dargestellt. Das Schema der Säulenschaltung kann Abbildung 17, das Schaltprogramm Tabelle 21 entnommen werden.

Als Trägergas diente Helium mit einem Gesamtfluss von 18 ml/min und einem Säulendruck von 0,69 bar. 100 µl Probenmenge wurden mit einem Split von 28:1 bei einer Injektionstemperatur von 250 °C injiziert.

**Tabelle 20: Spezifikationen der Messmethode GC-FID/TCD für Permanentgase**

T <sub>Start</sub>	T <sub>halt</sub>	ΔT <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	ΔT <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	ΔT <sub>3</sub>	T <sub>Ende</sub>	t <sub>Ende</sub>
°C	min	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	min
50	10	4	90	25	150	50	230	46

Tabelle 21: Schaltprogramm des Ventils der Säulenschaltung der GC-FID/TCD für Schwefelwasserstoff

t	Schaltzustand	t	Schaltzustand
min		min	
3,75	OFF	27,4	ON
18	ON	31,5	OFF
23,8	OFF	37,7	ON

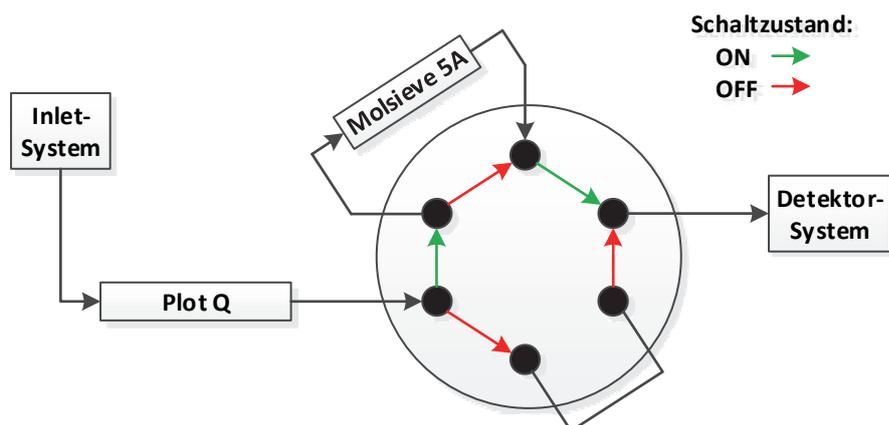


Abbildung 17: Schema der Säulenschaltung in der GC-FID/TCD für Permanentgase

Zur Quantifizierung wurde durch Mehrfachmessung eine Fünf-Punkt-Kalibrierung mit einem Prüfgas der Firma *AirLiquide* erstellt. Die Zusammensetzung des Prüfgases ist Tabelle 22 zu entnehmen. Dazu wurden 25, 50, 100, 200 500  $\mu\text{l}$  Prüfgas mehrfach injiziert. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Integrationssoftware ChemStation der Firma *Agilent Technologies*.

Tabelle 22: Zusammensetzung des Prüfgases für die GC-FID/TCD der Permanentgase

Komponente	Volumenanteil	Komponente	Volumenanteil
	%		%
<b>N<sub>2</sub></b>	65,92 $\pm$ 1,32	<b>Ethan</b>	0,986 $\pm$ 0,020
<b>H<sub>2</sub></b>	21,04 $\pm$ 0,42	<b>Propen</b>	0,965 $\pm$ 0,019
<b>CO<sub>2</sub></b>	5,32 $\pm$ 0,11	<b>Propan</b>	0,946 $\pm$ 0,019
<b>CO</b>	1,003 $\pm$ 0,020	<b>i-Butan</b>	0,951 $\pm$ 0,019
<b>Methan</b>	0,944 $\pm$ 0,019	<b>n-Butan</b>	0,960 $\pm$ 0,019
<b>Ethen</b>	0,957 $\pm$ 0,019		

### Gaschromatographie von Schwefelwasserstoff mit Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-FID/TCD)

Die quantitative Analyse der Gasproben bezüglich der Schwefelwasserstoffkonzentration mittels GC-FID/TCD wurde an einem Gaschromatographen HP 5890 Series II plus von *Hewlett-Packard* mit inertisiertem Einlasssystem durchgeführt. Zur chromatographischen Trennung wurde eine Kapillarsäule

des Typs Rt-Q-BOND der Firma *RESTEK* (30 m x 0,52 mm x 20 µm) eingesetzt. Als Trägergas diente Helium mit einem Säulenfluss von 12,9 ml/min und einem Säulendruck von 0,48 bar. 100 µl Probenmenge wurden mit einem Split von 8 ml/min bei einer Injektionstemperatur von 270 °C injiziert. Die Spezifikationen der Messmethode sind in Tabelle 23 dargestellt.

**Tabelle 23: Messmethode GC-FID/TCD für Schwefelwasserstoff**

T <sub>Start</sub>	T <sub>halt</sub>	ΔT <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	ΔT <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	ΔT <sub>3</sub>	T <sub>Ende</sub>	t <sub>Ende</sub>
°C	min	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	°C min <sup>-1</sup>	°C	min
30	2,5	4	60	10	160	30	250	28

Zur Quantifizierung wurde durch Mehrfachmessung eine Fünf-Punkt-Kalibrierung mit einem Prüfgas der Firma *AirLiquide* aus einem Volumenanteil von 97,5 % Argon und 2,5 % Schwefelwasserstoff erstellt. Dazu wurden 25, 50, 100, 200 500 µl Prüfgas mehrfach injiziert. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Integrationssoftware ChemStation der Firma *Agilent Technologies*.

#### 4.1.3.5 Produktanalytik – Feststoffrückstand/Einsatzstoffe

Die festen Einsatzstoffe, sowie die Feststoffrückstände wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM / EDX), Elementaranalyse (EA) und Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) charakterisiert.

#### Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM / EDX)

Die Analyse der Feststoffrückstände mittels REM erfolgte analog zu 4.1.3.1.

#### Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse der Feststoffrückstände, sowie der Einsatzstoffe erfolgte mit einem vario El cube der Firma *Elementar*. Die Proben wurden gemahlen und in Zinnschiffchen eingewogen. Die Messung erfolgte analog zu 4.1.3.2.

#### Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Analysen des Feststoffrückstandes mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma erfolgten an einem Agilent 725 ICP-OES-System. Zur Probenvorbereitung erfolgte ein Aufschluss in Königswasser mit Hilfe einer Mikrowelle Multitwave 3000 der Firma *Anton Paar*.

## 4.2 Versuchsdurchführung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Laborversuche zur hydrogenolytischen Spaltung von Lignin und lignocellulosehaltiger Reststoffe wurden in speziell für diese Anwendung ausgelegten, gasdichten Batchautoklaven aus Edelstahl durchgeführt. Dazu kamen für eine Parameterstudie Mikroautoklaven mit einem Innenvolumen von 25 ml, sowie zur Validierung der Parameterstudie bei ausgewählten Versuchsbedingungen eine Anlage in der Größenordnung einer Anlage im Technikumsmaßstab mit einem Innenvolumen von 2000 ml zum Einsatz. Im Folgenden soll detailliert auf die verwendeten Apparaturen und die Durchführung der Experimente eingegangen werden. Da die Versuche in der Anlage im Technikumsmaßstab mit erheblichem zeitlichem und materiellem Aufwand verbunden waren, wurde zur Optimierung für die Parameterstudie eine Methode der statistischen Versuchsplanung eingesetzt. Diese wird in diesem Teil ebenfalls beschrieben.

### 4.2.1 Experimenteller Aufbau - Mikroautoklaven

Für die Screeningversuche im kleinen Maßstab wurden spezielle Mikroautoklaven ausgelegt und von der mechanischen Werkstatt des IKFT angefertigt. Dabei handelt es sich um ungerührte Mikroautoklaven mit einem Innenvolumen von 25 ml (Abbildung 18 links). Die Autoklaven wurden aus Edelstahl (1.4980) gefertigt und für maximale Reaktionsbedingungen von 500 °C und 300 bar ausgelegt. Konstruktionszeichnungen der Mikroautoklaven sind in Anhang C abgebildet.

Zum Aufheizen des Reaktors können wahlweise ein vortemperierter Heizblock (Abbildung 18 rechts) oder der Umluftofen eines Gaschromatographen HP 5890 Series II plus von *Hewlett-Packard* eingesetzt werden. Der experimentelle Aufbau ermöglicht ein Spülen des Reaktors mit Inertgas, die Zufuhr von Hydriergas vor dem Aufheizen, die Gasprobenentnahme nach dem Aufheizen, sowie die kontinuierliche Messung des Reaktorinnendrucks (Abbildung 19).

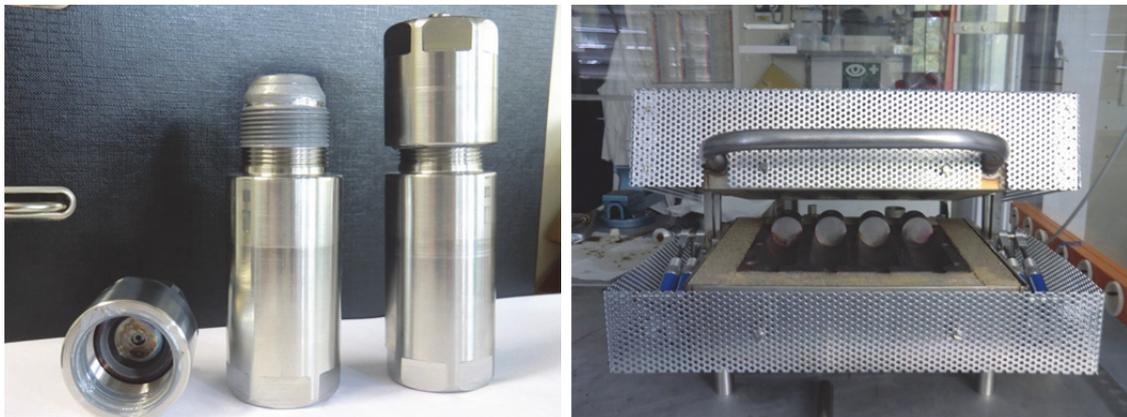


Abbildung 18: 25 ml Mikroautoklaven (links) und Heizblock (rechts)

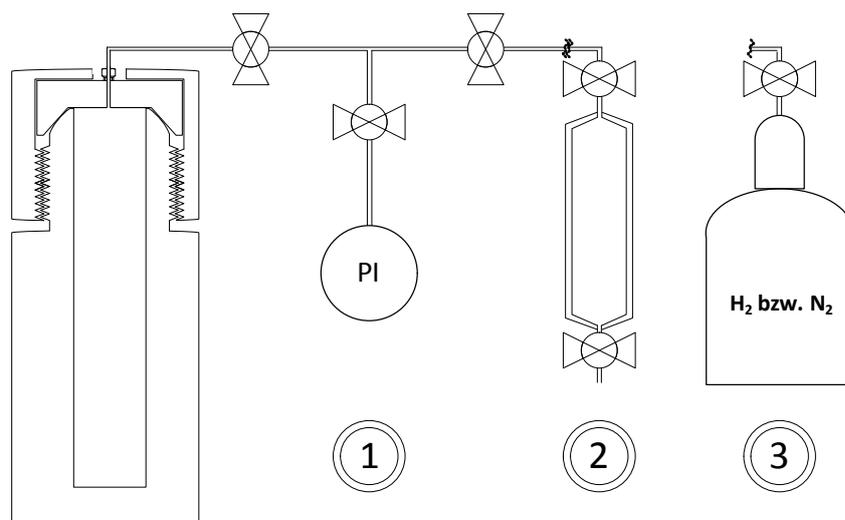


Abbildung 19: Autoklav mit Druckmessung (1), Gasaus zur Probennahme (2) oder wahlweise Gaszufuhr (3)

#### 4.2.1.1 Versuchsdurchführung – Hydrogenolyse von Vakuumrückstand im Mikroautoklaven

Für die Versuche im Mikroautoklaven wurden zunächst Reaktionsmischungen aus Vakuumdestillationsrückstand und der gewünschten Menge an Katalysator hergestellt. Dazu wurde der Vakuumdestillationsrückstand auf eine Temperatur von 70 – 80 °C erwärmt, um ihn fließfähig zu machen, und die entsprechende Menge an Katalysator durch Rühren suspendiert.

In einen 25 ml-Mikroautoklaven wurden 2,5 g Reaktionsmischung eingewogen. Der Autoklav wurde durch zehnmütiges Spülen mit Stickstoff von eingeschlossener Umgebungsluft befreit und verschlossen. Danach wurde ein Wasserstoffkaldruck von 70 – 100 bar aufgedrückt. Die Masse des eingesetzten Wasserstoffs wurde durch Wägung des Autoklaven vor und nach der Beschickung bestimmt. Anschließend wurde der Autoklav in den auf 450 – 500 °C vortemperierten Heizblock eingeführt und für 1 h auf Temperatur gehalten. Danach wurde die Heizung deaktiviert, der Autoklav entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Gasdruck wurde durch Entspannen über eine Gasmaus (Doppelhahnrohr) drucklos gemacht. Das Volumen des Produktgases wurde mittels Gasmessglocke ermittelt. Die Masse des Entspannungsgases wurde durch Wägung des Autoklaven vor und nach der Entspannung bestimmt. Mittels GC-FID/TCD wurde das Produktgas quantitativ analysiert. Zur Analyse der Flüssigprodukte wurde nach dem Öffnen des Autoklaven eine Probe entnommen, mittels Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert und analysiert. Der im Autoklaven zurückgebliebene Rest an Feststoff und Öl wurde mit Ethylacetat aus dem Reaktionsraum gespült und in einer Soxhlet-Extraktion aufgetrennt. Das Extrakt wurde im Rotationsverdampfer vom Ethylacetat befreit und die Flüssigprodukte zur Ausbeutebestimmung vereinigt. Die Masse des Feststoffrückstandes wurde durch Vergleichswägung der Soxhlet-Hülse vor der Extraktion und nach Extraktion und Trocknung bestimmt.

Zur Vereinfachung wurde bei der Bilanzierung die Masse des eingesetzten Wasserstoff ( $m_{\text{Wasserstoff}}$ ) von der Masse der erhaltenen Gasphase ( $m_{\text{Gasphase}}$ ) subtrahiert, um die Masse des Gasprodukts ( $m_{\text{Gasprodukt}}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.1).

$$m_{\text{Gasprodukt}} = m_{\text{Gasphase}} - m_{\text{Wasserstoff}} \quad 4.1$$

Da der Katalysator in der Feststoffphase enthalten ist, wurde zur Bilanzierung die Masse des eingesetzten Katalysators ( $m_{\text{Katalysator}}$ ) von der Masse der erhaltenen Feststoffphase ( $m_{\text{Feststoffphase}}$ ) subtrahiert, um die Masse des Feststoffrückstandes ( $m_{\text{Feststoffrückstand}}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.2).

$$m_{\text{Feststoffrückstand}} = m_{\text{Feststoffphase}} - m_{\text{Katalysator}} \quad 4.2$$

Alle Versuche wurden mindestens dreifach durchgeführt und die Standardabweichungen bestimmt.

#### 4.2.1.2 Versuchsdurchführung – Verflüssigung von Lignin im Mikroautoklaven

Für die Versuche im Mikroautoklaven wurden 1,25 g des Lignins, sowie die gewünschte Menge an Katalysator in einem 25 ml-Mikroautoklaven vorgelegt und durch die Zugabe von 1,25 g Tetralin suspendiert. Der Autoklav wurde durch zehnmütiges Spülen mit Stickstoff von eingeschlossener Umgebungsluft befreit und verschlossen. Danach wurde ein Wasserstoffkaldruck von 70 – 100 bar aufgedrückt. Die Masse des eingesetzten Wasserstoffs wurde durch Wägung des Autoklaven vor und nach der Beschickung bestimmt. Anschließend wurde der Autoklav in den auf 450 – 500 °C

vortemperierten Heizblock eingeführt und für 1 h auf Temperatur gehalten. Danach wurde die Heizung deaktiviert, Autoklav entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Gasdruck wurde durch Entspannen via einer Gasmaus drucklos gemacht. Das Volumen des Produktgases wurde mittels Gasmessglocke ermittelt. Die Masse des Entspannungsgases wurde durch Wägung des Autoklaven vor und nach der Entspannung bestimmt. Mittels GC-FID/TCD wurde das Produktgas quantitativ analysiert. Zur Analyse der Flüssigprodukte wurde nach dem Öffnen des Autoklaven eine Probe entnommen, mittels Spritzenfilter (0,2 µm) filtriert und analysiert. Der im Autoklaven zurückgebliebene Rest an Feststoff und Öl wurde mit Ethylacetat aus dem Reaktionsraum gespült und in einer Soxhlet-Extraktion aufgetrennt. Das Extrakt wurde im Rotationsverdampfer vom Ethylacetat befreit und die Flüssigprodukte zur Ausbeutebestimmung vereinigt. Die Masse des Feststoffrückstandes wurde durch Vergleichswägung der Soxhlet-Hülse vor der Extraktion und nach Extraktion und Trocknung bestimmt.

Die flüssige Phase bestand nach der Reaktion zu einem großen Teil aus Tetralin und Tetralin-Abbauprodukten. Eine Entfernung dieser Produkte war nicht ohne weiteres möglich, darum wurde zur Vereinfachung bei der Bilanzierung angenommen, dass Tetralin in der Flüssigphase weitestgehend unverändert vorliegt. GC/MS-Analysen zeigen, dass mehr als die Hälfte des Tetralins nach der Reaktion erhalten bleiben. Ein weiteres Umwandlungsprodukt ist Naphthalen, sowie geringe Mengen an Inden-Derivaten. Die Summe der identifizierten Abbauprodukte entspricht dabei näherungsweise der eingesetzten Menge an Tetralin. Für die Auswertung wurde die eingesetzte Menge an Tetralin ( $m_{Tetralin}$ ) von der erhaltenen Menge an Flüssigphase ( $m_{Flüssigphase}$ ) subtrahiert, um die Menge an Flüssigprodukt ( $m_{Flüssigprodukt}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.3).

$$m_{Flüssigprodukt} = m_{Flüssigphase} - m_{Tetralin} \quad 4.3$$

Die Masse des eingesetzten Wasserstoffs ( $m_{Wasserstoff}$ ) von der Masse der erhaltenen Gasphase ( $m_{Gasphase}$ ) subtrahiert, um die Masse des Gasprodukts ( $m_{Gasprodukt}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.1, siehe 4.2.1.1). Da der Katalysator in der Feststoffphase enthalten ist, wurde zur Bilanzierung die Masse des eingesetzten Katalysators ( $m_{Katalysator}$ ) von der Masse der erhaltenen Feststoffphase ( $m_{Feststoffphase}$ ) subtrahiert, um die Masse des Feststoffrückstandes ( $m_{Feststoffrückstand}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.2, siehe 4.2.1.1).

Alle Versuche wurden mindestens dreifach durchgeführt und die Standardabweichungen bestimmt.

#### 4.2.1.3 Versuchsdurchführung – Verflüssigung von Biomasse im Mikroautoklaven

Die Versuche zur Verflüssigung von Biomasse im Mikroautoklaven wurden analog zu 4.2.1.2 durchgeführt.

### 4.2.2 Experimenteller Aufbau - Anlage im Technikumsmaßstab

Parallel zu den Arbeiten im Mikroautoklaven wurde eine Anlage im Technikumsmaßstab aufgebaut. Diese wurde als batch-betriebener Hochdruckrührkessel mit einem Fassungsvermögen von 2000 ml konzipiert und von der mechanischen Werkstatt des IKFT angefertigt (Abbildung 21, Abbildung 22). Die Anlage wurde aus Edelstahl (1.4980) gefertigt und für einen Betrieb bei Drücken von 100 – 300 bar und Temperaturen von 300 - 550 °C ausgelegt und verfügt über einen stopfbuchslosen Permanentmagnet-Rührer. Eine TÜV-Prüfung wurde durchgeführt und eine Sicherheitsbeurteilung angefertigt. Ein vereinfachtes Verfahrensfließbild des Reaktors ist in Abbildung 20 zu sehen. Konstruktionszeichnungen und Übersichtsskizzen des Reaktors sind in Anhang C abgebildet.

Der Reaktor verfügt über eine separate Wasserstoff- und Stickstoffversorgung. Die Spülung, sowie Entspannung können wahlweise über eine Gasmaus zur Gasprobennahme, oder einen Bypass erfolgen. Die Abgasleitung wird bei einem konstanten Fluss von 4 ml/min mit Stickstoff gespült, um das Gasgemisch zu verdünnen und so bei einem Druckverlust in heißem Zustand das Entstehen einer zündfähigen Atmosphäre am Austritt zu verhindern. Zur Erkennung von Leckagen verfügt der experimentelle Aufbau über eine Gaswarnanlage, die mittels zweier Sensoren sowohl Wasserstoff, als auch Kohlenmonoxid detektiert und in diesem Fall eine Notabschaltung einleitet. Der Reaktordruck, sowie die Temperaturen an Boden und Deckel des Reaktor werden von Sensoren erfasst und mittels eines Memograph M RSG40 der Firma *Endress + Hauser* visualisiert und aufgezeichnet. Für den Fall einer Überhitzung des Reaktors aufgrund der exothermen Reaktion wurden zusätzliche Temperatursensoren mit Grenzwertgeber eingebaut, welche beim Überschreiten einer Temperatur von 540 °C am Deckel bzw. 515 °C am Reaktor eine Notabschaltung einleiten. Eine Berstscheibe verhindert den Aufbau eines Druckes von über 350 bar. Der gesamte Aufbau ist von einer Umhausung aus Stahlblech umschlossen, welche mit einem Türsensor ausgestattet ist, der im Falle einer Türöffnung eine Notabschaltung einleitet. Damit wird ein Eingriff während des Betriebs verhindert. Die Bedienung von Gasversorgung, Heizquelle, Ventilen und Rührer erfolgt komplett von außerhalb der Umhausung. Zum Öffnen und Schließen des Reaktors wurde eine pneumatische Hebevorrichtung eingebaut.

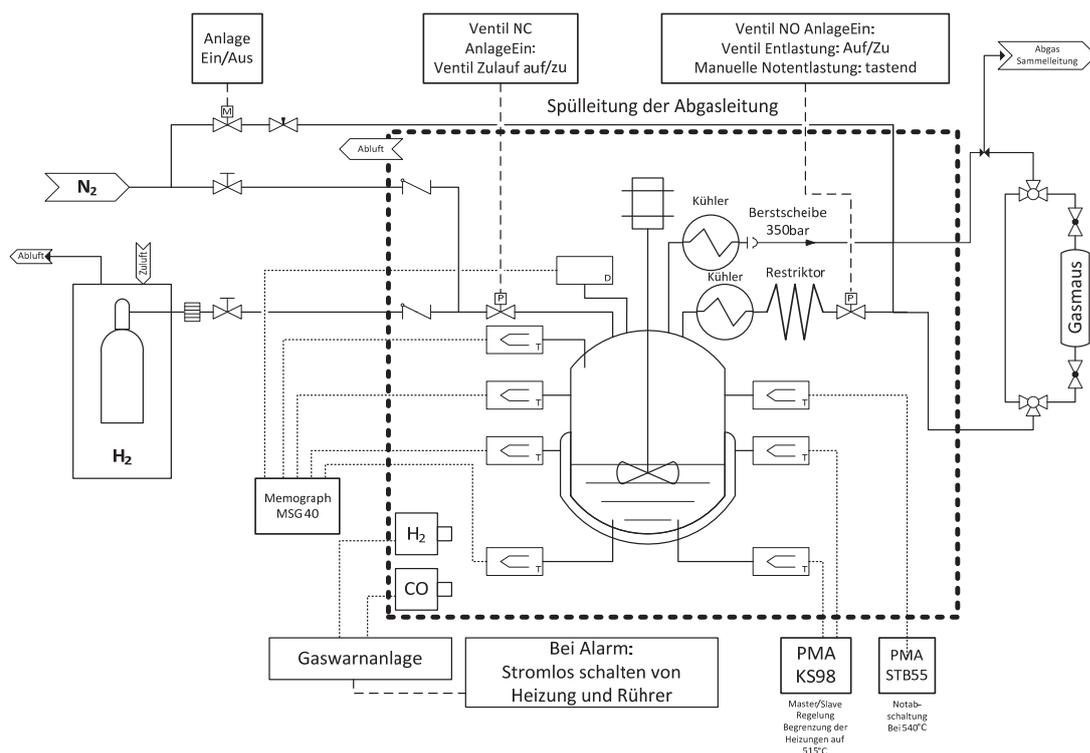


Abbildung 20: Verfahrensfliessbild der Anlage im Technikumsmaßstab „PAUL II“

Als Heizquelle des Reaktors dient ein, um den Reaktor angeordneter und nach außen isolierter Messingmantel mit neun elektrischen Heizpatronen mit einer Leistung von je 2 kW. Beim eingesetzten Rührer handelt es sich um einen stopfbüchsenlosen Rührer der Firma Estantit, der für Hochdruckanwendungen bis 100 MPa und 500 °C ausgelegt ist. Die Magnetcupplung des Rührers wurde über einen Plattenwärmeübertrager gekühlt, um die Curie-Temperatur nicht zu erreichen. Der Deckel des

Reaktors schließt über eine konische Metaldichtung und wird mittels zwölf Dehnschrauben mit einem Drehmoment von 450 N m verschlossen.



Abbildung 21: Anlage im Technikumsmaßstab "PAUL II" - gerührter Batchautoklav 2L



Abbildung 22: Anlage im Technikumsmaßstab "PAUL II" nach einem Versuch zur Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand

#### 4.2.2.1 Versuchsdurchführung - Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand in der Anlage im Technikumsmaßstab

Für die Versuche in der Anlage im Technikumsmaßstab wurden zunächst Mischungen aus dem Edukt und der gewünschten Menge an Katalysator hergestellt. In den 2 l-Reaktor wurden 200 g einer Mischung aus Edukt und Katalysator eingewogen. Der Autoklav wurde durch 10 minütiges Spülen mit Stickstoff von der eingeschlossenen Luft befreit und anschließend mit einem Wasserstoffkaldruck von 100 bar bespannt. Danach wurde der Autoklav bei einer Heizrate von 5 K/min auf eine Reaktionstemperatur von 300 – 500 °C aufgeheizt und für 1 h auf Temperatur gehalten. Danach wurde die Heizung deaktiviert und der Reaktor über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde der Reaktor entspannt und eine Probe des Produktgases entnommen. Mittels GC-FID/TCD wurde das Produktgas quantitativ analysiert. Anhand des Reaktordrucks nach Abkühlung und der Gaszusammensetzung wurde die Masse des Produktgases errechnet. Zur Aufarbeitung wurden nach

dem Öffnen des Reaktors die flüssigen und festen Produkte abgesaugt und filtriert. Der im Autoklaven zurückgebliebene Rest an Feststoff und Flüssigprodukt wurde mit Ethylacetat aus dem Reaktionsraum gespült und in einer Soxhlet-Extraktion aufgetrennt. Das Ethylacetat wurde im Rotationsverdampfer entfernt und die Flüssigprodukte, sowie die Feststoffrückstände vereinigt.

Zur Vereinfachung wurde bei der Bilanzierung die Masse des eingesetzten Wasserstoff ( $m_{Wasserstoff}$ ) von der Masse der erhaltenen Gasphase ( $m_{Gasphase}$ ) subtrahiert, um die Masse des Gasprodukts ( $m_{Gasprodukt}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.1 siehe 4.2.1.1). Da der Katalysator in der Feststoffphase enthalten ist, wurde zur Bilanzierung die Masse des eingesetzten Katalysators ( $m_{Katalysator}$ ) von der Masse der erhaltenen Feststoffphase ( $m_{Feststoffphase}$ ) subtrahiert, um die Masse des Feststoffrückstandes ( $m_{Feststoffrückstand}$ ) zu errechnen (Gleichung 4.2 siehe 4.2.1.1).

#### **4.2.2.2 Versuchsdurchführung - Verflüssigung von Lignin in der Anlage im Technikumsmaßstab**

Eine Suspension von 200 g Lignin, Katalysator und elementarem Schwefel in 200 g Tetralin wurde im Reaktionsraum vorgelegt. Der Reaktor wurde geschlossen, durch zehninütiges Spülen mit Stickstoff von der eingeschlossenen Luft befreit und mit Wasserstoff bei einem Vordruck von 100 bar bespannt. Anschließend wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 300 – 500 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 60 min wurde die Heizung deaktiviert und der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde der Reaktor entspannt und eine Probe des Produktgases entnommen. Mittels GC-FID/TCD wurde das Produktgas quantitativ analysiert. Anhand des Reaktordrucks nach Abkühlung und der Gaszusammensetzung wurde die Masse des Produktgases errechnet. Anschließend wurde der Reaktor geöffnet, die Reaktionsprodukte entnommen und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Das Flüssigprodukt, bestehend aus einer organischen und einer wässrigen Phase, wurde im Scheidetrichter aufgetrennt. Der im Autoklaven zurückgebliebene Rest an Feststoff und Flüssigprodukt wurde mit Ethylacetat aus dem Reaktionsraum gespült und in einer Soxhlet-Extraktion aufgetrennt. Das Ethylacetat wurde im Rotationsverdampfer entfernt und die Flüssigprodukte, sowie die Feststoffrückstände vereinigt.

#### **4.2.2.3 Versuchsdurchführung - Verflüssigung von Biomasse in der Anlage im Technikumsmaßstab**

Die Versuche zur Verflüssigung von Biomasse in der Anlage im Technikumsmaßstab wurden analog zu 4.2.2.2 durchgeführt. Alle Biomassen wurden in einer Kryomühle, vom Typ SPEX 6800 Freezer Mill, gemahlen und getrocknet eingesetzt.

### **4.2.3 Methodik der statistischen Versuchsplanung**

Aufgrund der durch den Versuchsaufbau aufwändigen Versuchsdurchführung wurde eine Optimierung der Versuchsbedingungen unter Verwendung von Methoden der statistischen Versuchsplanung durchgeführt. Unter Verwendung der Software Design-Expert® (Version 11.0.0) der Firma Stat-Ease wurde mit den experimentell erhaltenen Daten eine Varianzanalyse durchgeführt. Das Versuchsdesign entspricht einem zentral zusammengesetztem Versuchsplan (Central Composite Design). Als Faktoren wurden die Parameter Temperatur, Katalysatormenge und Massenverhältnis von Schwefel zu Katalysator gewählt.

Es wurde ein Eisen-Schwefel-Katalysator (FeS-Kat) eingesetzt, welcher in Anlehnung an einen internen Technologievorschlag der Leuna-Werke aus dem Jahr 1983 (siehe Anhang A) auf einem Trägermaterial aus Aktivkohle hergestellt wurde (siehe 4.1.2.1). Der aufgestellte Versuchsplan besteht aus einem Zentralversuch, 8 Versuchen eines zweistufigen Faktorenversuchsraums und 6 Sternpunktversuchen

(Abbildung 23). Der Zentralversuch wurde 4-mal wiederholt, alle anderen Versuche wurden nur einmal durchgeführt. Somit ergibt sich eine Gesamtzahl von 18 Versuchen. Sternpunktversuche und Faktorenversuche liegen auf einer gemeinsamen Kugeloberfläche ( $\alpha = \sqrt{3} \approx 1,73$ ). Die gewählten Bedingungen sind in Tabelle 24 ausgeführt. Der genaue Versuchsplan ist Anhang F zu entnehmen.

Tabelle 24: Faktoreinstellungen im Versuchsraum

Faktoren	Einheiten	(- $\alpha$ )-Level	(-1)-Level	(0)-Level	(+1)-Level	(+ $\alpha$ )-Level
A: Temperatur	°C	375	400	435	470	500
B: Katalysatoranteil	mg g <sup>-1</sup>	0	40,5	100	159,5	200
C: $\zeta$ (Schwefel/Katalysator)	mg g <sup>-1</sup>	0	10,1	25	39,9	50

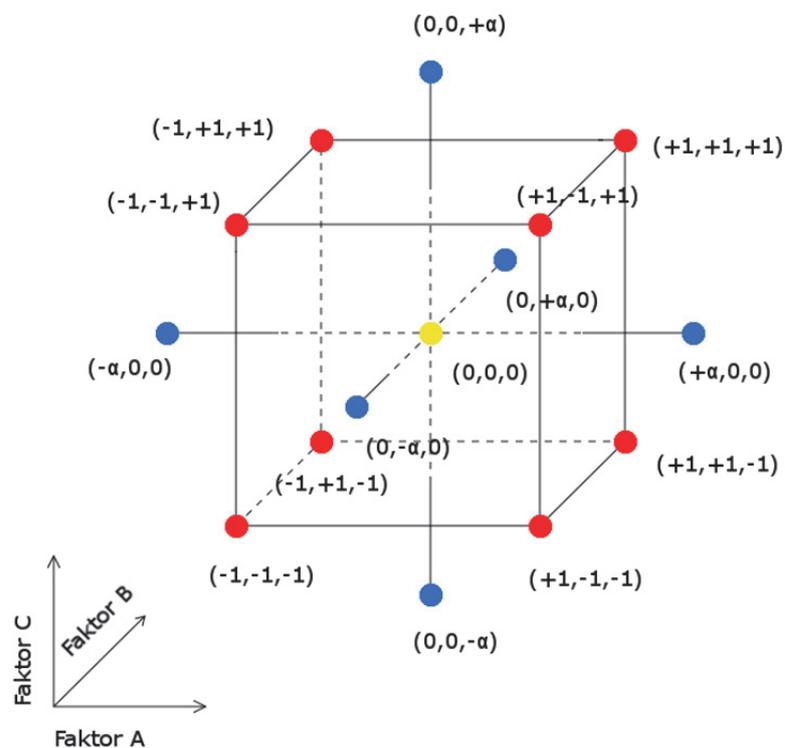


Abbildung 23: Verwendeter zentral zusammengesetzter Versuchsplan – gelb: Zentralversuch, rot: Faktorenversuche, blau: Sternpunktversuche



# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Screening der Prozessparameter im Mikroautoklaven

### 5.1.1 Auslegung des experimentellen Aufbaus für die Parameterstudie im Labormaßstab

Durch die Auswertung der publizierten Arbeiten zur direkten Verflüssigung von Braunkohle wurden folgende Vorgaben für einen experimentellen Aufbau und die Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Prozessbedingungen für die direkte Verflüssigung von Lignin im Labormaßstab identifiziert:

Da im verwendeten Verfahren teils hochviskose und feststoffhaltige Produkte entstehen, welche zu Verstopfungen und somit zu operativen und sicherheitsrelevanten Problemen führen können, wurden für die vorliegende Arbeit ausschließlich diskontinuierliche Reaktoren eingesetzt. Gleichzeitig entfällt so die Notwendigkeit eines Vorverdichters für die kontinuierliche Zugabe von Hydriergas unter Reaktionsdruck, welches stattdessen bei wesentlich geringerem Druck direkt aus einer Gasflasche in den kalten Reaktor zudosiert werden kann.

Das Volumenverhältnis zwischen Reaktionsmischung und Gasraum sollte mindestens 1:4 betragen, da beim Einsatz von Wasserstoffgas als Hydriermittel eine ausreichende Menge an Wasserstoff bereitgestellt werden muss. Um trotzdem eine ausreichende Produktmenge zu generieren, welche die Aufstellung von Massenbilanzen und ein Mindestmaß an Analytik zu ermöglicht, wurde für den Reaktor ein Mindestvolumen von 25 ml vorgegeben.

Die erfolgversprechendsten Reaktionstemperaturen, um eine ausreichende Spalttiefe zu ermöglichen, liegen, analog zu den bekannten Prozessen zur Kohleverflüssigung, in einem Bereich von 300 – 500 °C. Da ein konstanter Reaktionsdruck in Abhängigkeit der Einwaagen, der Einsatzstoffe und der Reaktionstemperaturen nur bedingt festgesetzt werden kann, wurde der Kaltdruck des Reaktors nach Zugabe des Wasserstoffgases als Kenngröße verwendet. Dieser wurde zur ausreichenden Bereitstellung von Wasserstoff unter Berücksichtigung der technischen Machbarkeit auf Werte zwischen 80 – 120 bar festgesetzt.

Um eine schnelle Aufheizrate und eine schnelle Abkühlung zu ermöglichen musste eine entsprechende Heizquelle konzipiert werden. Ein den Autoklaven umfassender Heizblock aus Kupfer ermöglichte durch Vorheizen auf Reaktionstemperatur und einen direkten Metall-Metall-Wärmeübergang eine schnelle Aufheizung und durch Entnahme der Autoklaven eine schnelle Abkühlung.

Über eine an den Reaktor adaptierte Kapillarleitung kann eine Spülung, eine Zugabe von Hydriergas, eine Druckmessung, sowie eine Probenahme der Produktgase erfolgen.

Als Material für den Reaktor wurde der Werkstoff 1.4980 gewählt. Bei diesem Edelstahl handelt es sich um eine austenitische Eisen-Nickel-Chrom-Legierung, welche bei Temperaturen bis 700 °C genutzt werden kann und beim Einsatz von Wasserstoff eine hohe Stabilität gegenüber Versprödung und Undichtigkeit bietet. Die Auslegung der Wandstärken und des Dichtkonus erfolgte in Übereinstimmung mit dem AD 2000-Regelwerk des TÜV und der europäischen Druckgeräterichtlinie (DGRL) um bei 500 °C Reaktionsdrücke bis zu einem Maximum von 300 bar erreichen zu können. Der Versuchsaufbau kann 4.2.1, die technischen Zeichnungen der Mikroautoklaven können Anhang C entnommen werden.

## 5.1.2 Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand

In den klassischen Verfahren der Kohleverflüssigung (siehe 2.4.4) wurden die Schwerölkomponenten des erhaltenen Produktgemisches rezykliert und als Anmischmittel für die Herstellung einer Kohlesuspension eingesetzt. Um die Funktionsfähigkeit des entwickelten Versuchsaufbaus zu überprüfen und um die Prozessparameter für die Hydrogenolyse von Lignin einzugrenzen wurden zunächst Versuche zur Hydrogenolyse eines erdölstämmigen Schweröls gemacht. Dazu fand ein Vakuumdestillationsrückstand (VR) aus der Vakuumdestillation von Erdöl Verwendung welcher bei der Firma MiRO als Koker-Feed dient. Dieser weist, verglichen mit den Schwerölkomponenten der Kohleverflüssigungsprozesse, ähnliche chemische, wie physikalische Eigenschaften auf und stellt damit eine geeignete Referenz dar. Der eingesetzte Schwerölrückstands ist in Abbildung 24 zu sehen. Die Versuche zur Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand wurden entsprechend 4.2.1.1 durchgeführt.



Abbildung 24: Schwerölrückstand aus der Vakuumdestillation von Erdöl

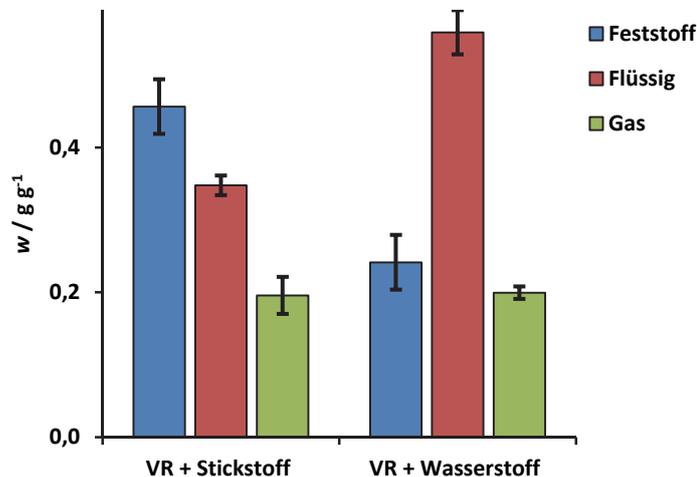
### 5.1.2.1 Vergleichsversuche ohne Katalysator

Um einen Vergleich der katalytischen Hydrogenolyse mit der reinen thermischen Zersetzung zu ermöglichen, wurden Blindversuche zur Umsetzung von Vakuumdestillationsrückstand ohne Katalysator durchgeführt. Dazu wurde in einem Ansatz Wasserstoff zugegeben, während in einem anderen Ansatz eine Inertgasatmosphäre aus Stickstoff Anwendung fand, um den Einfluss des Hydriergases unter nichtkatalytischen Bedingungen zu bestimmen.

Die in Abbildung 25 dargestellten Produktverteilungen zeigen, dass ohne den Einsatz von Wasserstoff eine hohe Tendenz zur Polymerisierung und damit verbunden einer Bildung von Feststoffen besteht. Eine geringe Bildung von Gasprodukten ist zu verzeichnen, welche hauptsächlich aus Propan ( $\varphi > 0,50$ ), und geringeren Anteilen an Ethan ( $\varphi = 0,1$ ) und den beiden Butan-Isomeren (iso-Butan  $\varphi = 0,1$ ; n-Butan  $\varphi = 0,2$ ) besteht. Das mit einem Anteil von 35 % erhaltene Flüssigprodukt ist hochviskos und zeigt damit, dass die notwendige Spalttiefe allein durch thermische Zersetzung nicht erreicht werden kann.

Unter Verwendung einer Wasserstoffgasatmosphäre können die Anteile von Feststoffrückständen am Produktgemisch deutlich reduziert werden. Dies kommt in erster Linie der Flüssigproduktausbeute zu gute. Bereits der reine Wasserstoff zeigt somit ohne den Einsatz eines Katalysators die Tendenz eine Repolymerisierung zu unterbinden und die entstandenen thermischen Spaltprodukte abzusättigen. Das mit

einem Anteil von über 0,56 g pro Gramm eingesetztem Vakuumdestillationsrückstand in relativ guter Ausbeute erhaltene Flüssigprodukt ist jedoch immer noch hochviskos. Die Spalttiefe, bzw. die Absättigung ist somit noch nicht ausreichend, um die gewünschten Produktqualitäten zu erreichen.



**Abbildung 25:** Vergleich der Produktverteilungen der Umsetzung von Vakuumdestillationsrückstand ohne Katalysator unter Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit

### 5.1.2.2 Einfluss des Katalysators

Für die weitere Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand wurden Molybdän(VI)-Oxid (MoO<sub>x</sub>), Molybdänsäure (MoS<sub>re</sub>) und ein Eisen-Schwefel-Katalysator (FeS-Kat) eingesetzt, welcher in Anlehnung an einen internen Technologievorschlag der Leuna-Werke aus dem Jahr 1983 (siehe Anhang A) auf einem Trägermaterial aus Aktivkohle hergestellt wurde (siehe 4.1.2.1). Die Versuche unter Einsatz des Eisen-Schwefel-Katalysators wurden mit Katalysatoranteilen von 20 mg, 50 mg bzw. 100 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands durchgeführt. Dies entspricht Anteilen von 3,2, 8 bzw. 16 mg katalytisch aktivem FeSO<sub>4</sub> pro Gramm Katalysatorzubereitung. Die Produktverteilungen der Versuche sind in Abbildung 26 dargestellt.

Durch den Einsatz des Katalysators konnten die Anteile an Feststoffrückstand an der Produktzusammensetzung mit steigender Katalysatorkonzentration sukzessive verringert werden. Die im Laufe der Versuchsreihe ansteigenden Ausbeuten an Flüssigprodukt und Gasprodukt lassen erkennen, dass im Gegensatz zu den Versuchen ohne Katalysator eine höhere Spalttiefe erreicht werden konnte. Die erhaltenen Flüssigprodukte zeigen gegenüber den Versuchen ohne Katalysator eine deutlich geringere Viskosität.

Unter den vorliegenden Bedingungen ist mit einer thermischen Spaltung der Edukte in einem radikalischen Mechanismus zu rechnen. Die Zugabe des Katalysators sorgt übereinstimmend mit der Literatur [64] für eine Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff und ermöglicht so eine Absättigung der entstandenen Fraktionierungsprodukte. Dadurch wird eine bessere Stabilisierung der entstandenen Komponenten ermöglicht, woraus eine geringere Tendenz zur Bildung unerwünschter Feststoffe durch Polymerisierungsreaktionen resultiert. Gleichzeitig erfolgt eine bessere Abstrahierung kleinerer Molekülfragmente, die sich in der deutlich gesteigerten Produktgasbildung manifestiert. Dies geht zulasten der Flüssigproduktausbeute.

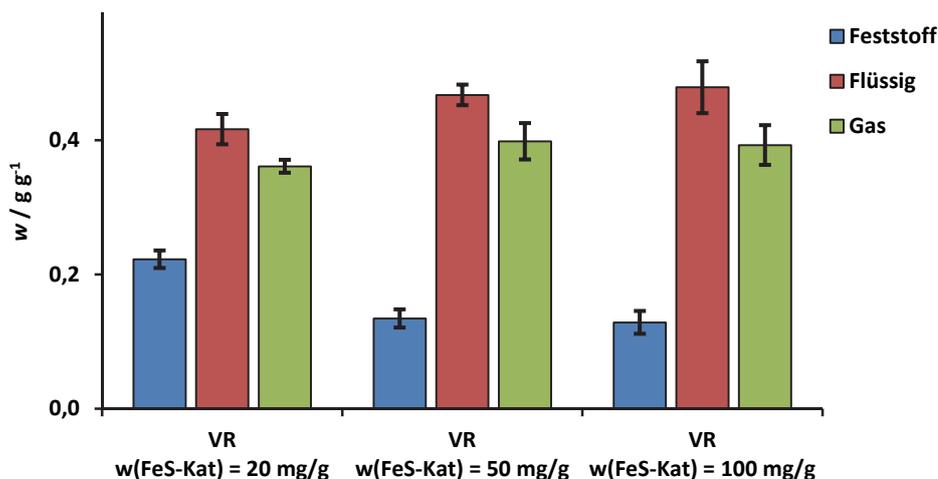


Abbildung 26: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit Massenanteilen von 20, 50 bzw. 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit

Die Versuche mit Molybdänsäure als Katalysator wurden mit Katalysatoranteilen von 20 mg, 40 mg bzw. 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands durchgeführt. Die Produktverteilungen der Versuche sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Ergebnisse zeigten ein analoges Verhalten zu den Versuchen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator. Mit zunehmender Katalysatorkonzentration wurden geringere Mengen an Feststoffrückstand generiert, während die Flüssig- und Gasproduktausbeuten stiegen. Die gewonnenen Flüssigprodukte zeigten geringe Viskositäten die Ausbeuten liegen bei vergleichbaren Katalysatorkonzentrationen in derselben Größenordnung.

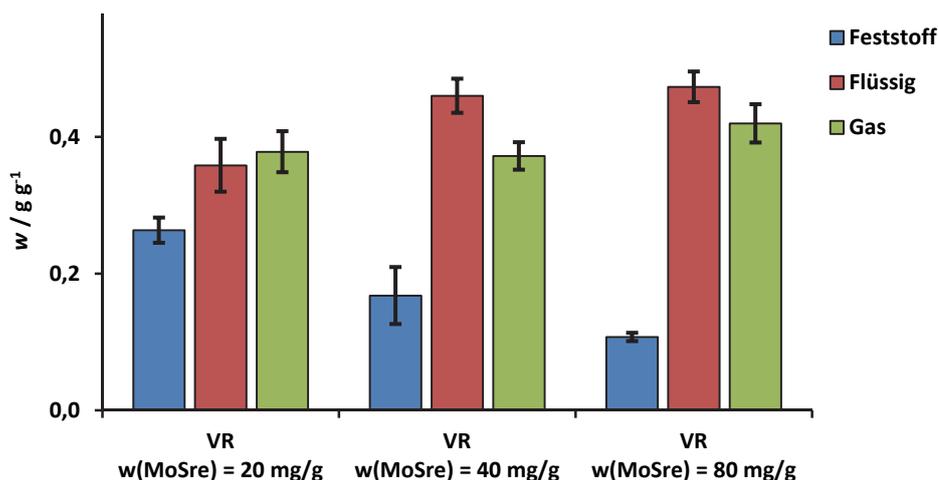
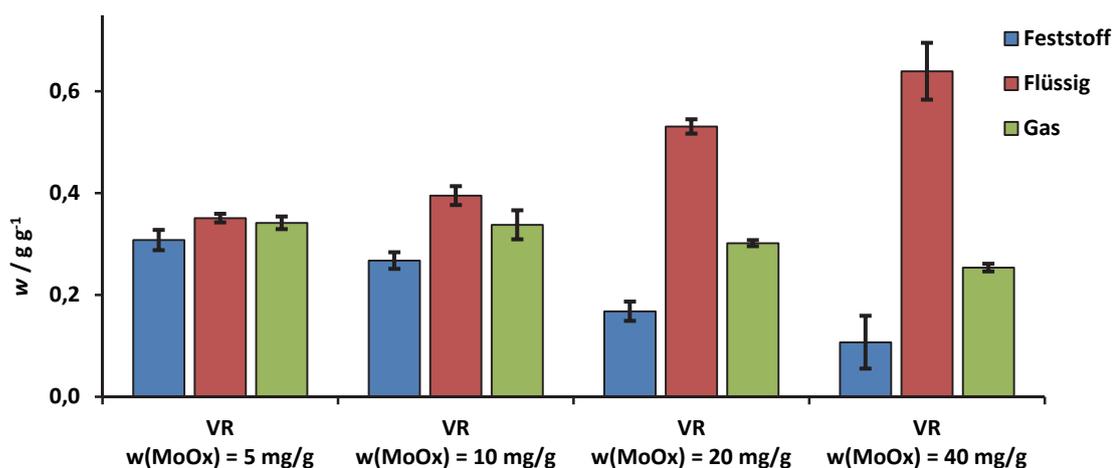


Abbildung 27: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Molybdänsäure als Katalysator mit Massenanteilen von 20, 40 bzw. 80 mg Katalysator pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500°C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Molybdän(VI)-oxid als Katalysator eingesetzt. Die Versuche wurden mit Katalysatoranteilen von 5, 10, 20 bzw. 40 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands durchgeführt. Die Produktverteilungen der Versuche sind in Abbildung 28 dargestellt. Mit zunehmender Katalysatorkonzentration konnte auch hier der Anteil an Feststoffrückstand signifikant verringert werden, im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren wurde mit Molybdän(VI)-oxid jedoch keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Gasproduktmenge festgestellt. Diese geringere Bereitschaft zur Abspaltung gasförmiger C1-C4-Komponenten führt zu einer Steigerung der Flüssigausbeute, was vor allem bei den höheren Katalysatorkonzentrationen festzustellen ist.



**Abbildung 28:** Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Molybdän(VI)-oxid als Katalysator mit Massenanteilen von 5, 10, 20 bzw. 40 mg Katalysator pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit

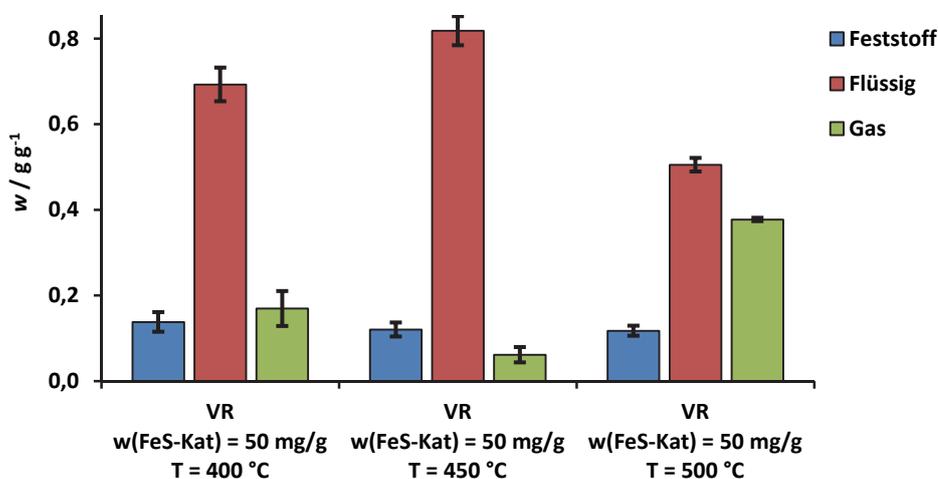
Alle drei verwendeten Katalysatoren zeigen bezüglich der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand eine erkennbare Aktivität. Die eingesetzten Katalysatoren konnten eine Verschiebung der Produktverteilung vom Feststoffrückstand hin zu flüssigen und gasförmigen Produkten erreichen. Die Ausbeute an Feststoffrückstand konnte dabei auf Werte im Bereich von 10 % verringert werden. Das beste Ergebnis konnte unter Einsatz von Molybdän(VI)-oxid erzielt werden. Bei vergleichbaren Katalysatorkonzentrationen wurden hier höhere Ausbeuten an Flüssigprodukt, bei gleichzeitiger Verringerung der Gasbildung ermöglicht. Der Eisen-Schwefelkatalysator auf Aktivkohleträger und Molybdänsäure zeigte vergleichbare Ergebnisse, wobei durch den Einsatz des Aktivkohleträgers der eigentliche Massenanteil der katalytisch aktiven Eisen-Schwefel-Verbindung deutlich geringer ist als der Anteil der Molybdänverbindungen.

### 5.1.2.3 Einfluss der Temperatur

Bei der Auswertung der Literatur zur direkten Kohleverflüssigung konnte neben der Wahl des Katalysators und der Katalysatorkonzentration die Reaktionstemperatur als einer der maßgeblichen Einflussfaktoren auf die Hydrogenolyse identifiziert werden. Abbildung 29 zeigt die Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 50 mg Eisen-Schwefel-Katalysator pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 400, 450 und 500 °C Reaktionstemperatur. Durch die Verringerung der Reaktionstemperatur konnte hier eine deutliche Erhöhung der Flüssigausbeuten, bei gleichzeitig geringeren Anteilen an Gasprodukten erreicht werden.

Bereits bei 450 °C ist dieser Effekt deutlich zu erkennen. Unterschiede zeigen sich in den physikalischen Eigenschaften der Flüssigprodukte. So werden für geringere Temperaturen Flüssigprodukte mit deutlich höherer Viskosität erhalten.

Die Ursache dafür wird in der Betrachtung der Molmassenverteilung der einzelnen Flüssigprodukte klar. Die Ergebnisse der Molmassenbestimmung mittels GPC, welche in Abbildung 30 dargestellt sind, zeigen, dass die Produktkomponenten des Versuchs bei 500 °C unabhängig von der Wahl der Katalysatorkonzentration im Bereich zwischen 100 g/mol und 300 g/mol liegen, was einem Produktspektrum von ein- bis sechskernigen Aromaten und deren Derivaten entspricht. Diese konnten auch in der qualitativen Analyse mittels GC/MS wiedergefunden werden. Der als Edukt eingesetzte Vakuumdestillationsrückstand zeigt im Gegensatz dazu eine Molmassenverteilung, welche Werte von bis zu 20000 g/mol mit Schwerpunkt bei 1318 g/mol erreicht.



**Abbildung 29:** Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 50 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei Reaktionstemperaturen von 400, 450 und 500 °C bei 80 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit

#### 5.1.2.4 Einfluss des Wasserstoffvordrucks

Der Wasserstoffvordruck wurde als Kenngröße für die Druckabhängigkeit der Reaktion gewählt, da dieser unabhängig von den Reaktionsbedingungen ist, während der tatsächliche Reaktionsdruck im Mikroautoklaven mit Temperatur und Wahl der Einsatzstoffe stark variiert. Gleichzeitig lässt sich durch die Wahl des Vordrucks die gewünschte Bereitstellung von Wasserstoffgas einstellen, während eine Druckregulierung beispielsweise durch ein Überdruckventil über den Versuch hinweg zu einer Veränderung der Stöchiometrie der Gasphase führt. Gleichzeitig wird durch einen Verlust von Gasprodukt und verdampftem Flüssigprodukt die Massenbilanzierung erschwert.

Der Einfluss des Wasserstoffvordrucks wurde bei Drücken von 80, 90, 100, 110 und 120 bar unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands untersucht. Abbildung 31 zeigt die Produktverteilung für die verschiedenen Wasserstoffvordrücke. Die Abhängigkeit der Produktausbeuten ist vergleichsweise gering. So lange genügend Wasserstoff bereitgestellt wird, ist keine Abhängigkeit zu

sehen. Versuche ohne den Einsatz von Wasserstoff und unter Stickstoffatmosphäre zeigten dagegen einen starken Hang zur Verkokung.

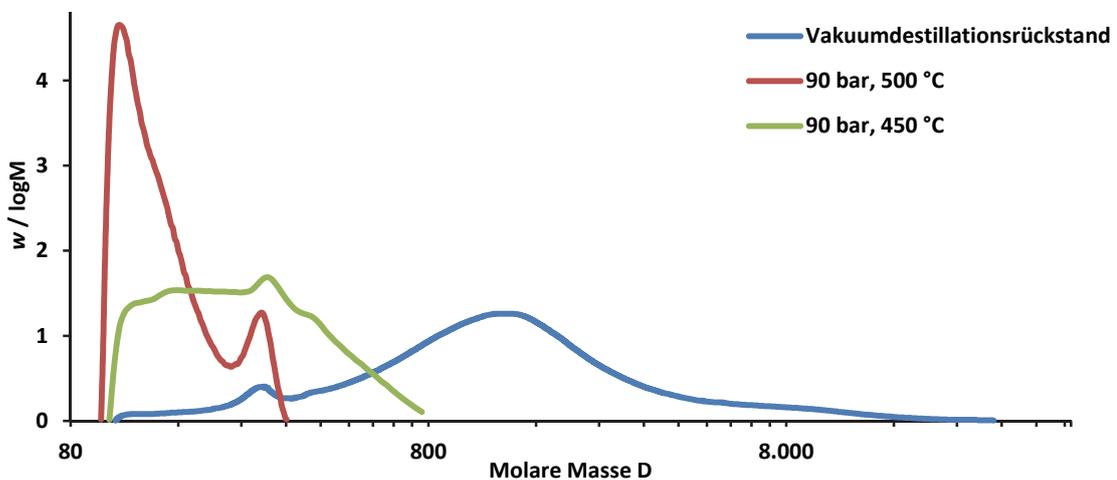


Abbildung 30: Molmassenverteilung der Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand bei Reaktionstemperaturen von 450 bzw. 500 °C unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 50 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 90 bar Wasserstoffvordruck im Vergleich mit dem ursprünglichen Vakuumdestillationsrückstand

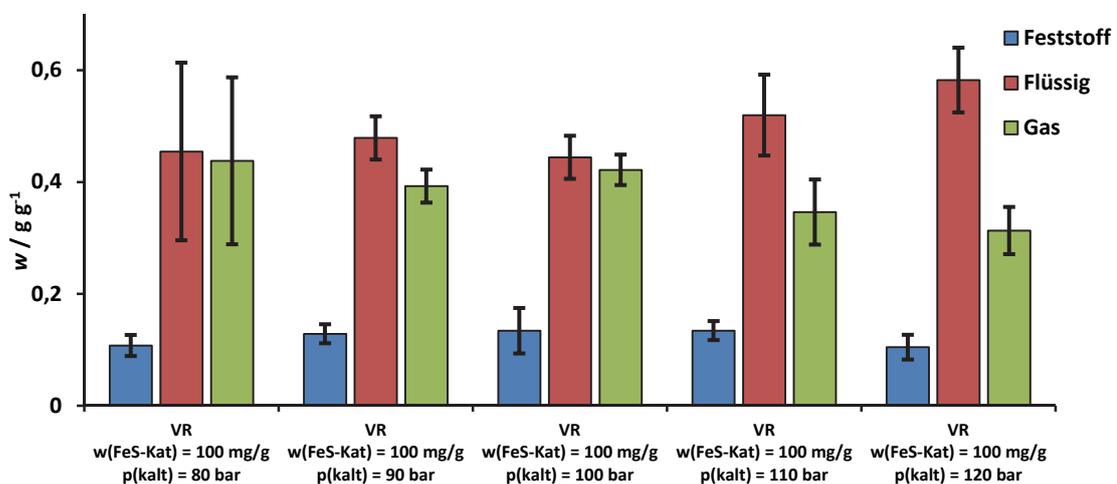


Abbildung 31: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei Wasserstoffkaltdrücken von 80, 90, 100, 110 und 120 bar, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

Für die Versuch bei 110 bar und bei 120 bar ist eine leichte Tendenz zur verminderten Gasproduktbildung zu erkennen. Dies kann eine Folge der Produktverschiebung hin zum Flüssigprodukt, entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier sein.

### 5.1.2.5 Einfluss der Eduktmenge

Neben einer Druckerhöhung stellt eine Änderung des Verhältnisses von Gas- zu Flüssigphase eine Möglichkeit dar, die Wasserstoffbereitstellung zu verbessern. Dieser Einfluss wurde durch Reduzierung der eingesetzten Menge an Vakuumdestillationsrückstand untersucht. Abbildung 32 zeigt die Produktverteilungen für den Einsatz von 1,25 bzw. 2,5 g Vakuumdestillationsrückstand bei gleichem Wasserstoffkaltdruck unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands.

Für die Versuche mit verminderter Einsatzmenge an Vakuumdestillationsrückstand konnte eine weitere Verringerung des Feststoffanteils in der Produktverteilung bewirkt werden. Dies kann zum einen auf die größere Menge an Wasserstoff im Reaktionsraum, aber auch auf die Verringerung der Eduktmenge bei gleichbleibender Größe der Grenzfläche von der flüssigen zur gasförmigen Phase zurückgeführt werden. Durch beide Faktoren kann eine bessere Verfügbarkeit des Wasserstoffs in der Flüssigphase erreicht und die fehlende aktive Durchmischung im Mikroautoklaven teilweise ausgeglichen werden.

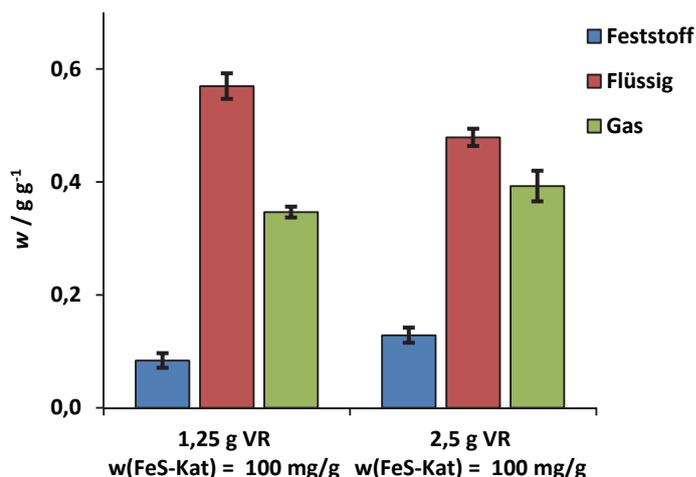


Abbildung 32: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von 1,25 bzw. 2,5 g Edukt an Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei 90 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

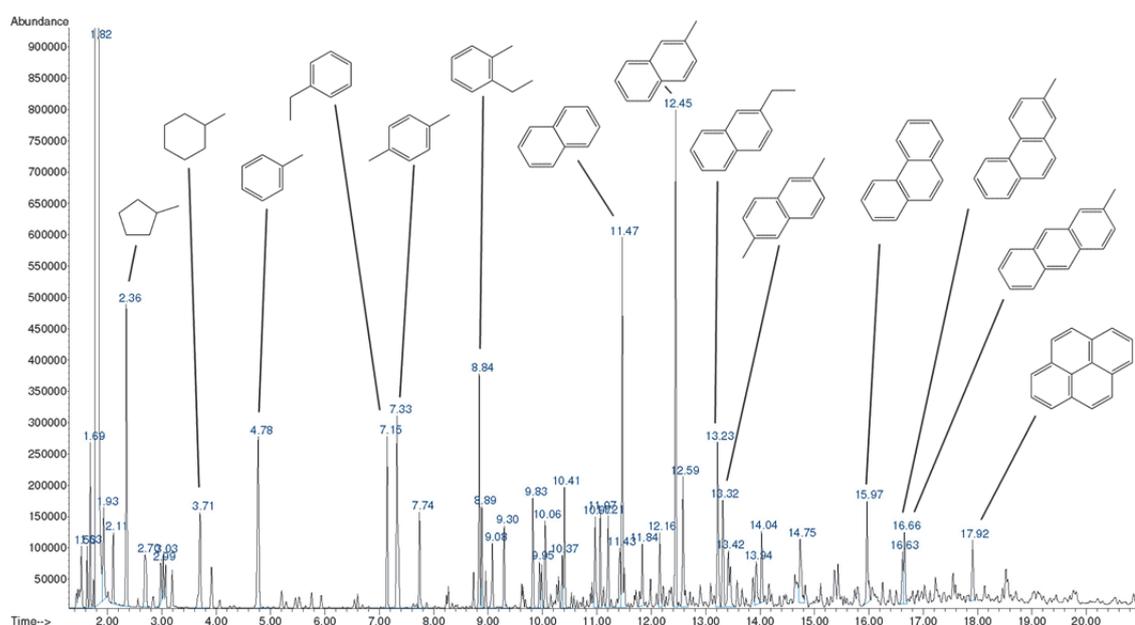
### 5.1.2.6 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die erhaltenen Flüssigprodukte wurden mittels GC/MS quantitativ analysiert. Abbildung 33 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für die Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei 500 °C und 90 bar. Entsprechend der GPC-Analysen zeigt sich anhand der aufgeführten Hauptkomponenten, dass das Produkt größten Teils aus ein- und mehrkernigen aromatischen Verbindungen besteht. Dies resultiert aus der Struktur des Vakuumdestillationsrückstands,

welcher größten Teils aus verbrückten aromatischen Systemen besteht. Die aromatischen Gruppen konnten unter den vorliegenden Bedingungen getrennt, die einzelnen Aromaten aber nicht hydriert werden. Tabelle 25 zeigt exemplarisch die Zusammensetzung des Produktgases. Dabei wurden hauptsächlich Methan, Ethan und Propan, sowie geringe Mengen der Butanisomere detektiert. Die Analysen der Gas- und Flüssigprodukte für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zeigen hinsichtlich der Zusammensetzung nur geringe Unterschiede.

**Tabelle 25: Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C und 90 bar Wasserstoffkaltdruck**

$\varphi_{\text{Methan}}$	$\varphi_{\text{CO}_2}$	$\varphi_{\text{Ethen}}$	$\varphi_{\text{Ethan}}$	$\varphi_{\text{Propen}}$	$\varphi_{\text{Propan}}$	$\varphi_{\text{i-Butan}}$	$\varphi_{\text{n-Butan}}$
g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
0,51	>NG	>NG	0,23	>NG	0,17	0,03	0,04



**Abbildung 33: GC/MS-Chromatogramm der Flüssigprobe aus der Umsetzung von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C und 90 bar Wasserstoffvordruck mit Zuordnung der Hauptkomponenten**

### 5.1.2.7 Ermittelte Vorgaben für die Hydrogenolyse von Lignin

Aus den Ergebnissen der Versuche zur Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand wurden folgende Schlüsse für die Übertragung der Versuchsbedingungen auf die Hydrogenolyse von Lignin gezogen. Als Katalysatoren wurden der Eisen-Schwefel-Katalysator und Molybdänsäure gewählt, da beide eine gute Aktivität zeigten und besonders der Eisen-Schwefel-Katalysator im Hinblick auf einen zu entwickelnden Prozess leicht verfügbar und kostengünstig ist. Die Katalysatoranteile für den Eisen-Schwefel-Katalysator wurden mit 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und für Molybdänsäure mit 80 mg pro Gramm eingesetzten Lignins gewählt.

Da Lignin im Gegensatz zu Vakuumdestillationsrückstand ein Feststoff ist, wird ein Anmischmittel benötigt. Hier könnte in einem großtechnischen Prozess in einem ersten Schritt Vakuumdestillationsrückstand und später ein prozesseigenes Schweröl eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Viskosität und der daraus resultierenden schlechten Handhabung von Vakuumdestillationsrückstand wurde für die Versuche im Mikroautoklaven Tetralin als Anmischmittel gewählt. Tetralin hat weiterhin den Vorteil, dass es als Reinstoff eine definierte Komponente darstellt, welche selbst nur bedingt in kleinere Fragmente zersetzt wird. Es entsteht dabei kein zusätzlicher Wasserstoffbedarf, sondern im Gegenteil durch die Abspaltung von Wasserstoff unter Umsetzung zu Naphthalin eine Wasserstoffbereitstellung. Gleichzeitig ermöglicht Tetralin einen Wasserstofftransfer von der Gasphase in die Flüssigphase. Die Aufarbeitung und Analytik der Verflüssigungsprodukte von Lignin ist mit Tetralin als Anmischmittel besser zu vollziehen, da beim Einsatz von Vakuumdestillationsrückstand eine Zuordnung zu den Edukten Lignin oder Vakuumdestillationsrückstand nicht möglich ist. Das Verhältnis von Lignin zu Tetralin wurde mit 1:2 festgelegt. Für das Verhältnis von Gasraumvolumen zu Eduktvolumen wurde 9:1 gewählt, da so in Verbindung mit der Wasserstoffdonorwirkung des Tetralins eine ausreichende Bereitstellung an Wasserstoff erwartet wurde.

Aufgrund des Versuchsaufbaus wurde mit einer Reaktionszeit von 1 h gearbeitet, da durch das Aufheizen und Abkühlen der Reaktoren eine kürzere Reaktionszeit nur schwer realisierbar war. Die Reaktionstemperatur wurde mit 450 – 500 °C festgelegt, da bei geringeren Temperaturen nicht mit einer ausreichenden Spalttiefe gerechnet wurde. Für den Wasserstoffvordruck wurden 120 bar ausgewählt, da für Lignin aufgrund der hohen Anteile an heterofunktionellen Gruppen ein höherer Wasserstoffverbrauch zu erwarten war.

### 5.1.3 Hydrogenolyse von technischen Ligninen im Mikroautoklaven

Für die Verflüssigung von Lignin wurden zunächst vier technische Lignine eingesetzt. Dabei handelte es sich um ein Kraftlignin, sowie ein Calcium-, ein Ammonium- und ein Magnesiumlignosulfonat. Die Versuche wurden im Mikroautoklaven entsprechend 4.2.1.2 durchgeführt. Es wurden Versuchsreihen bei Reaktionstemperaturen von 450 und 500 °C bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit sowohl mit dem Eisen-Schwefel-Katalysator als auch mit Molybdänsäure durchgeführt. Die Katalysatormassenanteile betragen 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung bzw. 50 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins. In zusätzlichen Versuchsreihen wurden entsprechend 4.1.2.2 die eingesetzten technischen Lignine mit der aktiven Komponente des Eisen-Schwefel-Katalysators imprägniert und hydrogenolytisch umgesetzt.

#### 5.1.3.1 Hydrogenolyse bei 500 °C

Die Produktverteilungen der Hydrogenolyse der technischen Lignine mit Eisen-Schwefel-Katalysator bei 500 °C sind in Abbildung 34 dargestellt. Die Ausbeuten an flüssigem und gasförmigem Produkt zeigen einen vollständigen Umsatz der organischen Anteile der Lignine an.

Dabei fällt auf, dass die Aschegehalte mit den erhaltenen Mengen an Feststoffrückstand der Hydrogenolyse korrelieren. Dies lässt auf eine gute Fragmentierung schließen, bei der fast ausschließlich Gas und Flüssigprodukte entstehen, wohingegen kaum Koks gebildet wird.

Die Elementarzusammensetzung und der Aschegehalt der verwendeten Lignine ist in Tabelle 26 dargestellt. Dabei fallen vor allem die hohen Aschegehalte der Lignosulfonate auf, die auf die anorganischen Gegenionen der Sulfonatgruppen, sowie auf die enthaltenen Salze aus dem Sulfitverfahren zurückzuführen sind. Demgegenüber verfügt das Kraftlignin über einen deutlich geringeren Ascheanteil und somit auch über einen höheren Anteil an verflüssigbarer organischer Substanz.

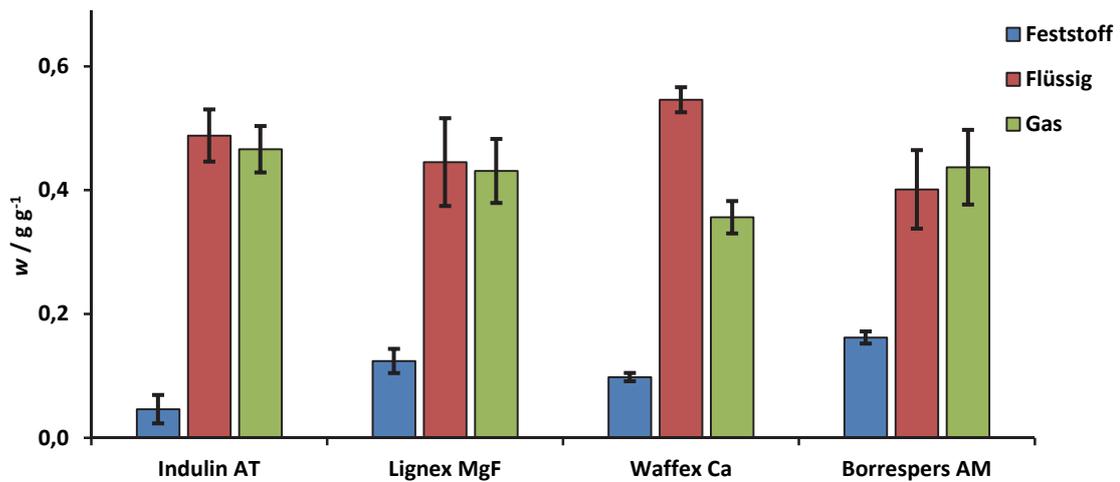


Abbildung 34: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohle-träger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkalldruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

Tabelle 26: Elementarzusammensetzung, Asche- und Restfeuchtegehalt der eingesetzten Lignine

Lignin		Indulin AT	Lignex MgF	Waffex Ca	Borrespers AM
$w_{\text{Restfeuchte}}$	m. %	0,9	1,5	1,1	1,9
$w_{\text{Asche}}$	m. %	2,5	16,4	15,3	19
$w_C$	m. %	65,2	40,2	51,3	45
$w_H$	m. %	5,7	5,3	5,7	5,8
$w_N$	m. %	0,7	0,1	0,1	1,9
$w_S$	m. %	5,1	8,5	6,5	9,3
$w_O$	m. %	23,3	45,9	36,3	38,1

Die Produktzusammensetzungen für den Einsatz von Molybdänsäure und für die direkte Imprägnierung des Katalysators auf das Lignin sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 zu sehen. Beide Versuchsreihen zeigen die gleichen Tendenzen wie die Hydrogenolyse mit Eisen-Schwefel-Katalysator. Die Ausbeuten an Flüssigprodukt liegen für alle Versuchsreihen zwischen 40 und 60 % und die Ausbeuten an Gasprodukt liegen zwischen 30 und 45 %.

Die Ergebnisse zeigen für alle genutzten Katalysatoren, dass das Lignin vollständig umgesetzt wurde. Da im Lignin die monomeren Einheiten im Gegensatz zum Vakuumdestillationsrückstand aus 5.1.2 zum großen Teil über schwächere C-O Bindungen verbrückt sind, welche unter den Bedingungen der Hydrogenolyse zuerst aufgebrochen werden, kann hier eine vollständige Umsetzung in oligomere Bruchstücke recht einfach stattfinden. Die zurückbleibenden Feststoffe bestehen dabei in erster Linie aus der im Lignin vorhandenen Asche. Das Kraftlignin Indulin AT, welches den geringsten Aschegehalt aufweist, zeigt nach der Hydrogenolyse somit auch nur einen geringen Anteil an Feststoffprodukt, während die aschereichen Borrespers AM und Lignex MgF die höchsten Werte für den Feststoffrückstand

erreichen. Bei den vorliegenden Bedingungen findet auch eine signifikante Fragmentierung der Seitengruppen statt, welche sich in der vermehrten Gasbildung niederschlägt.

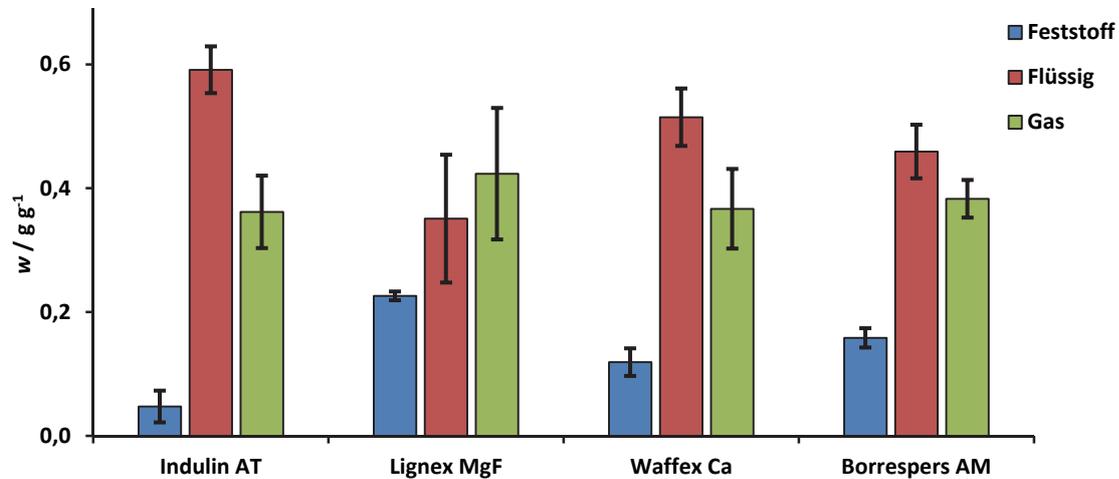


Abbildung 35: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 5 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

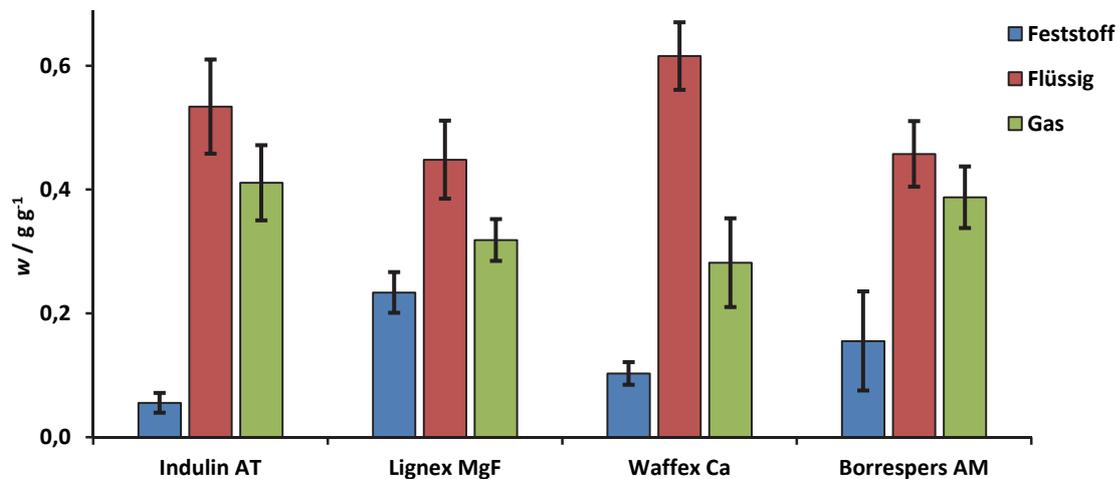


Abbildung 36: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

### 5.1.3.2 Hydrogenolyse bei 450 °C

Die Produktzusammensetzungen der Hydrogenolyse bei 450 °C, welche für die analogen Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator und Molybdänsäure in Abbildung 37, Abbildung 38 und Abbildung 39 dargestellt sind, zeigen einen höheren Feststoffanteil und gleichzeitig eine deutlich geringere Tendenz zur Gasbildung. Dies lässt zum einen darauf schließen, dass eine geringere Spalttiefe dazu führt, dass nicht ausschließlich Fragmente in der Größenordnung flüssiger und gasförmiger Produkte gebildet werden,

zum anderen zeigt sich hier, dass bei geringerer Energiezufuhr eine Abspaltung der Seitengruppen in Form von Produktgasen nur bedingt stattfindet. Die Folge ist eine deutlich höhere Ausbeute an erwünschtem Flüssigprodukt, welche vor allem für die Lignine mit hohem Kohlenstoff und geringen Sauerstoffgehalten zu Ausbeuten von bis zu 80 % bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge führt.

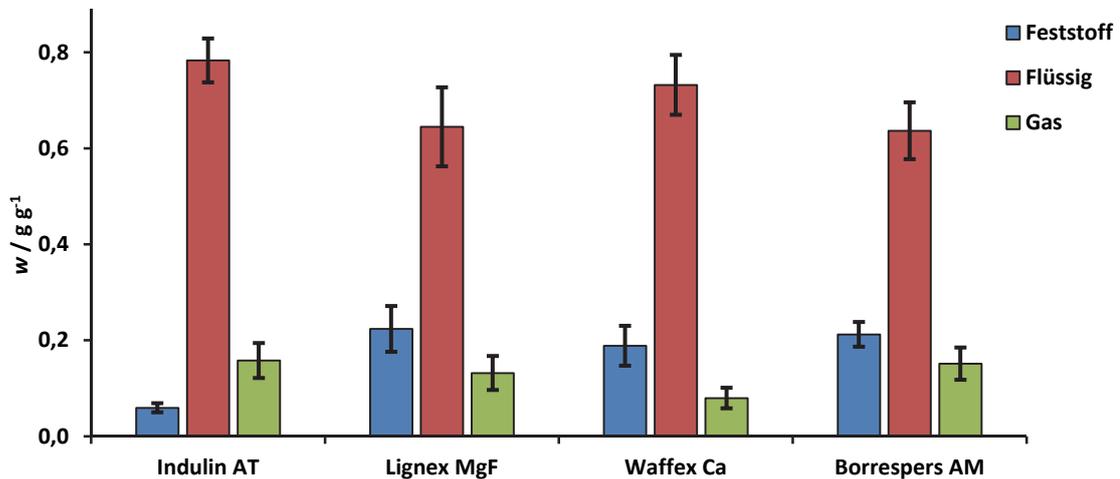


Abbildung 37: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

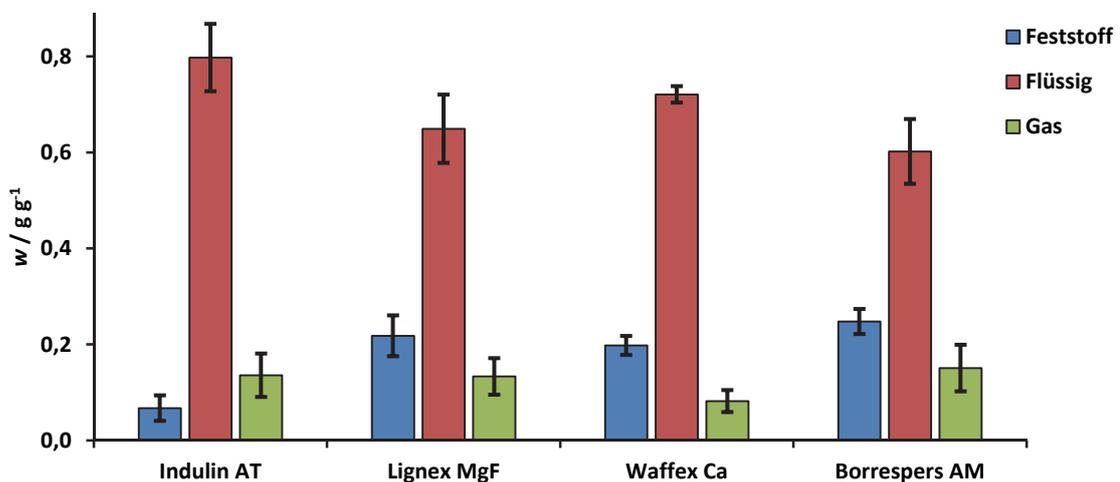


Abbildung 38: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

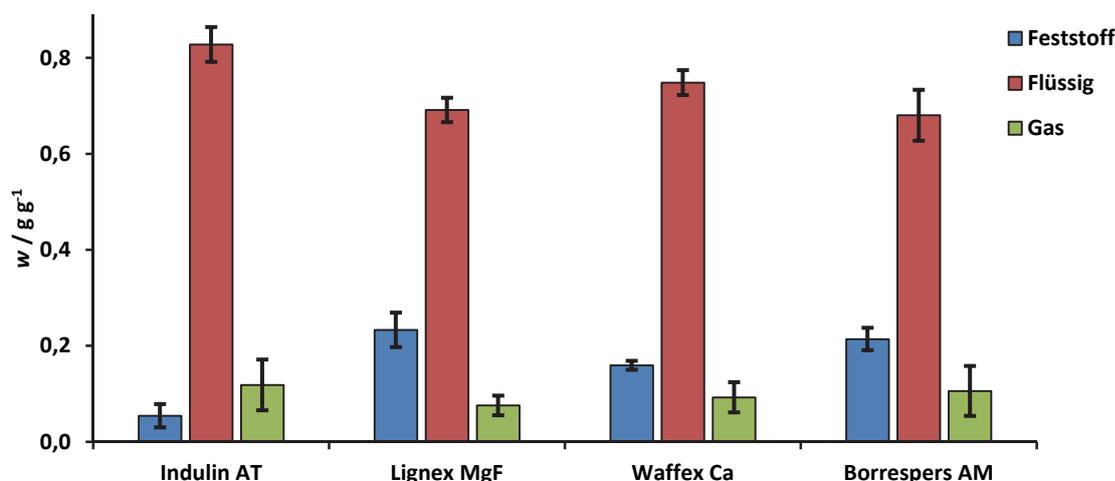


Abbildung 39: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 5 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

### 5.1.3.3 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Tabelle 27 zeigt eine typische Zusammensetzung der Produktgase für einen Eisen-Schwefel-Katalysator. Das Produktgas entsteht dabei wahrscheinlich zum größten Teil durch die Spaltung der Seitenketten der Ligninmonomere, weshalb auch die C1-C3-Kohlenwasserstoffe vorherrschend sind. Der Anteil an unverbrauchtem Wasserstoff beträgt je nach Reaktionsbedingungen bis zu 85 %. Dies liegt auch in der zusätzlichen Wasserstoffdonorwirkung des als Lösungsmittel eingesetzten Tetralins begründet.

Tabelle 27: Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C und 120 bar Wasserstoffkaltdruck

$\varphi_{H_2S}$	$\varphi_{Methan}$	$\varphi_{CO_2}$	$\varphi_{CO}$	$\varphi_{Ethen}$	$\varphi_{Ethan}$	$\varphi_{Propen}$	$\varphi_{Propan}$	$\varphi_{i-Butan}$	$\varphi_{n-Butan}$
g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
0,04	0,28	0,05	0,09	0,04	0,29	>NG	0,17	>NG	0,04

Die entstandenen Flüssigprodukte sind niederviskos und enthalten leicht flüchtige Komponenten. Die Ergebnisse der Molmassenbestimmung mittels Gelpermeations-Chromatographie zeigen für die Produkte der Hydrogenolyse sowohl bei 450 als auch bei 500 °C lediglich Molekülmassen unterhalb 150 g/mol, was ebenfalls auf eine gute Fragmentierung schließen lässt (Abbildung 40). Für die Hydrogenolyse bei 500 °C ist zu erkennen, dass im Verhältnis mehr niedermolekulare Fragmente gebildet wurden. Die Verteilung entspricht dabei einer Mischung von Aromaten mit geringem Substitutionsgrad.

Dies wird auch durch die Ergebnisse der qualitativen GC/MS-Untersuchungen bestätigt. Abbildung 41 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für die Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C und 90 bar Wasserstoffkaltdruck. Hier zeigt sich, dass nahezu keine Komponenten mit den ursprünglichen Ether- oder Methoxy-Funktionen vorhanden sind. Auch S-funktionelle Gruppen konnten nicht nachgewiesen

werden. Die Produktpalette beschränkt sich in der Masse auf Benzol, Phenol und deren Derivate mit kurzen Kohlenwasserstoffsubstituenten.

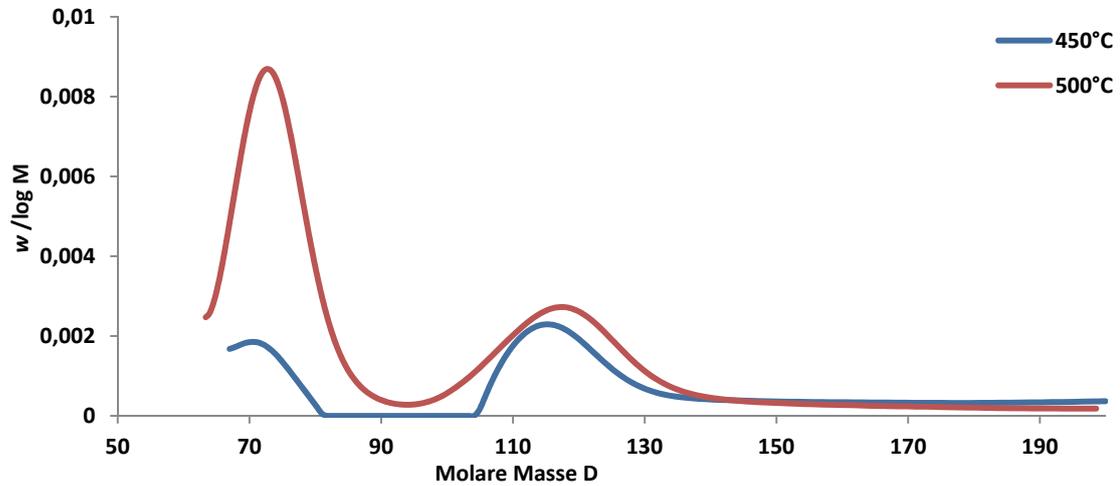


Abbildung 40: Molmassenverteilung der Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse eines Ammonium-Lignosulfonats mit 10 % Eisen-Schwefel-Katalysator bei 450 bzw. 500 °C

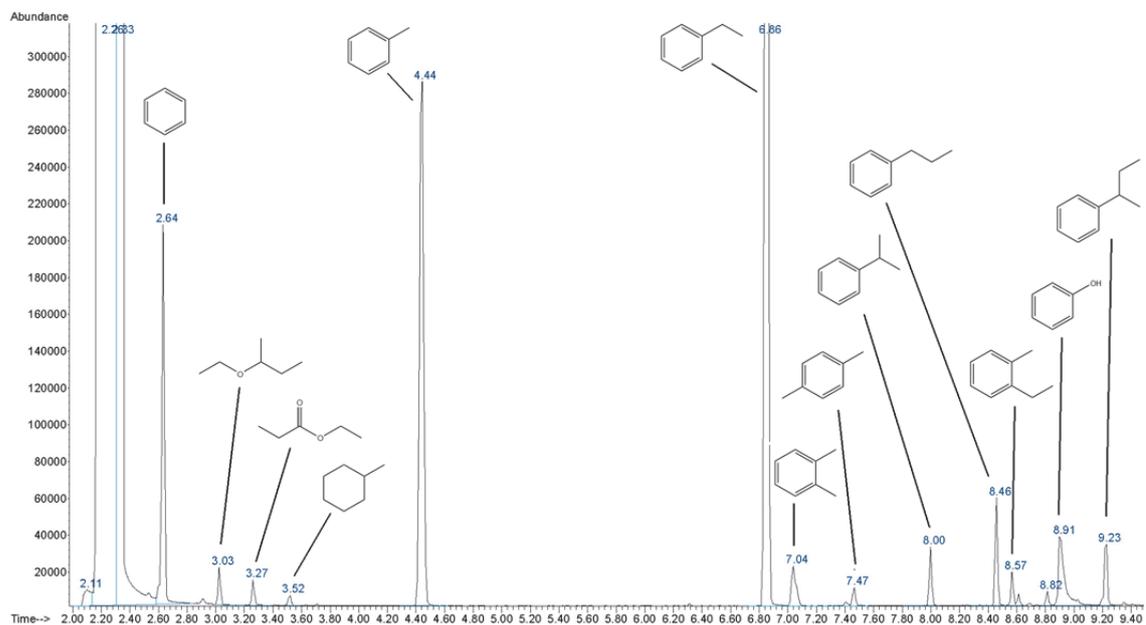


Abbildung 41: TIC GC/MS-Chromatogramm der Flüssigprobe aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C und 120 bar Wasserstoffvordruck mit Zuordnung der Hauptkomponenten

### **5.1.4 Ermittelte Vorgaben für die Hydrogenolyse von Lignin im Technikumsmaßstab**

Aus den Ergebnissen der Versuche zur Hydrogenolyse von technischen Ligninen wurden folgende Schlüsse für die Übertragung der Versuchsbedingungen auf die Hydrogenolyse von Lignin in einer Anlage im Technikumsmaßstab gezogen.

Bei der Hydrogenolyse von Lignin zeigten die eingesetzten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse. Der Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger zeigte gegenüber der Imprägnierung von Lignin mit der Katalysatormischung eine einfachere Handhabung. Gleichzeitig ist im Hinblick auf eine spätere Anwendung in einer großtechnischen Anlage, der Einsatz eines Eisen-Schwefel-Katalysators wegen der besseren Verfügbarkeit und des geringeren Preises von Eisensulfat dem von Molybdänverbindungen vorzuziehen. Aus diesen Gründen wurde beschlossen, die Versuche zur Übertragung des Verfahrens auf eine Anlage im Technikumsmaßstab im Schwerpunkt mit dem Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger durchzuführen.

Analog zu den Versuchen im Mikroautoklaven sollte Tetralin als Anmischmittel eingesetzt werden. Durch die Wasserstoffdonor- und Wasserstofftransferwirkung des Tetralins konnten in den Versuchen im Mikroautoklaven gute Ergebnisse erzielt werden. Der geringe Wasserstoffverbrauch in der Gasphase legt nahe, dass das Verhältnis von Anmischmittel zu Lignin besonders bei einer aktiven Durchmischung durch einen Rührer auf 1:1 gesenkt werden kann. Das Verhältnis von Gasraumvolumen zu Eduktvolumen sollte ebenfalls auf 5:1 reduziert werden. So kann gleichzeitig das Probenvolumen erhöht werden, was eine umfassendere Analytik erlaubt.

Aufgrund des Versuchsaufbaus wurde mit einer Reaktionszeit von 1 h gearbeitet, da durch das Aufheizen und Abkühlen der Reaktoren eine kürzere Reaktionszeit nur schwer realisierbar war. Die Reaktionstemperatur wurde mit 450 – 500 °C festgelegt, da bei geringeren Temperaturen nicht mit einer ausreichenden Spalttiefe gerechnet wurde. Für den Wasserstoffvordruck wurden 100 bar als ausreichend ausgewählt.

Da das eingesetzte Kraftlignin die besten Eigenschaften für eine Verflüssigung durch Hydrogenolyse zeigte wurde dieses als Edukt für die weiteren Versuche im Technikumsmaßstab gewählt.

## **5.2 Übertragung der Ergebnisse auf eine Anlage im Technikumsmaßstab**

### **5.2.1 Auslegung einer Anlage im Technikumsmaßstab**

Analog zum Versuchsaufbau im Labormaßstab wurde für den Reaktor im Technikumsmaßstab ein diskontinuierlicher Aufbau gewählt, da im verwendeten Verfahren teils hochviskose und feststoffhaltige Produkte entstehen, welche zu Verstopfungen und somit zu operativen und sicherheitsrelevanten Problemen führen können. Zur Verbesserung der Durchmischung verfügt der Reaktor über einen stopfbuchslosen Permanentmagnet-Rührer, welcher über einen Plattenwärmeübertrager gekühlt wird. Die Gaszuführung erfolgt ebenfalls ohne Vorverdichter direkt aus der Gasflasche. Der Reaktor verfügt über eine separate Stickstoffversorgung zur Inertisierung des Reaktionsraumes.

Um eine möglichst große Menge an Produkt erzeugen zu können, wurde ein Innenvolumen von 2000 ml gewählt. Als Material für den Reaktor wurde der Werkstoff 1.4980 gewählt, da dieser bei Temperaturen

bis 700 °C genutzt werden kann und beim Einsatz von Wasserstoff eine hohe Stabilität gegenüber Versprödung und Undichtigkeit bietet. Die Auslegung der Wandstärken und des Dichtkonus erfolgte in Übereinstimmung mit dem AD 2000-Regelwerk des TÜV und der europäischen Druckgeräterichtlinie (DGRL) um bei 500 °C Reaktionsdrücke bis zu einem Maximum von 300 bar erreichen zu können.

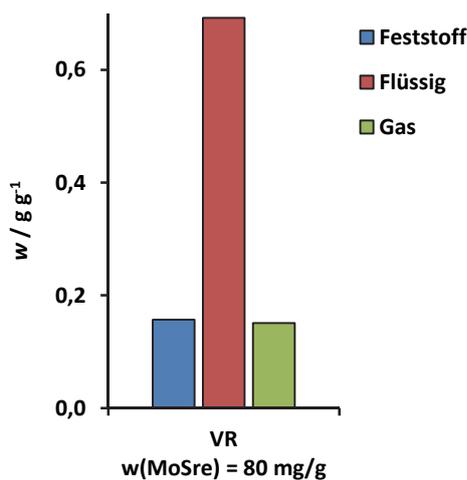
Da ein Reaktor dieser Größenordnung der technischen Überwachung unterliegt, wurde eine wiederkehrende TÜV-Prüfung durchgeführt und eine Sicherheitsbeurteilung angefertigt. Dazu mussten entsprechende Sicherheitseinrichtungen nachgewiesen werden. Dies umfasst verschließbare Reaktoreinhausung mit Türsensor, Gaswarnanlage, Temperaturgrenzwertgeber, Berstscheibe, inertisierte Abgasleitung, sowie Notabschaltungsmaßnahmen.

Als Heizquelle des Reaktors dient ein, um den Reaktor angeordneter und nach außen isolierter Messingmantel mit neun elektrischen Heizpatronen mit einer Leistung von je 2 kW. Diese ermöglichen ein Erreichen der Reaktionstemperatur in 2-3 h. Eine Abkühlung des Reaktors erfolgt nach Abschaltung der Heizquelle über einen Zeitraum von 36 h. Zur Gasprobennahme kann die Entspannung des Reaktors im kalten Zustand über eine Gasmaus erfolgen. Der genaue Versuchsaufbau kann 4.2.2, die technischen Zeichnungen des Reaktoraufbaus können Anhang D entnommen werden.

### 5.2.2 Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand

Um die Funktionsfähigkeit des entwickelten Versuchsaufbaus zu überprüfen, wurden analog zur Hydrogenolyse im Labormaßstab Versuche unter Einsatz von Vakuumdestillationsrückstand als Edukt durchgeführt.

Abbildung 42 zeigt die Produktverteilung für die Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 80 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C. Es zeigt sich eine analoge Verteilung zum Versuch im Mikroautoklaven.



**Abbildung 42: Produktverteilung der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit**

Die Zusammensetzung des erhaltenen Produktgases ist in Tabelle 28 zu sehen. Den größten Anteil bilden dabei C1- bis C3-Kohlenwasserstoffe. Die geringen Mengen von CO und CO<sub>2</sub> sind auf den niedrigen Sauerstoffgehalt im Vakuumdestillationsrückstand zurückzuführen.

**Tabelle 28: Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit**

$\varphi_{Methan}$	$\varphi_{CO_2}$	$\varphi_{CO}$	$\varphi_{Ethen}$	$\varphi_{Ethan}$	$\varphi_{Propen}$	$\varphi_{Propan}$	$\varphi_{i-Butan}$	$\varphi_{n-Butan}$
g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
0,57	0,02	0,06	0,02	0,21	>NG	0,11	>NG	0,01

Das Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Technikumsmaßstab wurde mittels GC/MS qualitativ analysiert. Die Ergebnisse nach Substanzgruppen für die detektierbaren Komponenten sind in Tabelle 29 dargestellt.

**Tabelle 29: Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigprodukts der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert**

Substanzgruppe	w /g g <sup>-1</sup>	Substanzgruppe	w /g g <sup>-1</sup>
<b>Nichtaromatische Bestandteile</b>	<b>0,64</b>	Aromatische Aldehyde	0,00
Säuren	0,00	Aromatische Ketone	0,00
Nichtaromatische Ester	0,00	Aromatische Ester	0,00
Nichtaromatische Alkohole	0,00	Phenole	0,00
Nichtaromatische Aldehyde	0,00	Guaiacole (Methoxyphenole)	0,00
Nichtaromatische Ketone	0,00	Syringole (Dimethoxyphenole)	0,00
Kohlenwasserstoffe	0,64		
		<b>Kohlenhydrate</b>	<b>0,00</b>
<b>Heterocyclische Bestandteile</b>	<b>0,00</b>	Zucker	0,00
Furane	0,00		
Pyrane	0,00	<b>Andere organische Bestandteile</b>	<b>0,01</b>
		N-Verbindungen	0,00
<b>Aromatische Bestandteile</b>	<b>0,36</b>	Acetate	0,00
Benzole	0,36	Terpene	0,00
Catechole	0,00	unbekannte Bestandteile	0,01
Aromatische Alkohole	0,00	Verschiedenes	0,00

Dabei zeigte sich, dass nur 40 % der Bestandteile überhaupt quantifiziert werden konnten. Das Flüssigprodukt enthält somit 60 % höhermolekulare, im Gaschromatographen nicht verdampfbare Komponenten.

### 5.2.3 Hydrogenolyse von technischem Lignin

Ausgehend von den Ergebnissen der Verflüssigung von Lignin im Mikroautoklaven wurde eine Versuchsreihe zur Verflüssigung von Lignin in der Anlage im Technikumsmaßstab durchgeführt. Dabei wurde das Kraftlignin Indulin AT mit Tetralin als Lösungsmittel und ein Eisen-Schwefel-Katalysator (FeS-Kat) eingesetzt, welcher in Anlehnung an einen internen Technologievorschlag der Leuna-Werke aus dem Jahr 1983 (siehe Anhang A) auf einem Trägermaterial aus Aktivkohle hergestellt wurde (siehe 4.1.2.1). Da der Reaktor im Gegensatz zu den Mikroautoklaven über einen Rührer verfügt, wurden durch Variation von Temperatur und Katalysatorkonzentration die optimalen Bedingungen für den Betrieb zur Verflüssigung des eingesetzten Kraftlignins Indulin AT bestimmt. Zusätzlich wurde in Anlehnung an die Arbeiten zur Kohleverflüssigung versucht, durch die Zugabe von elementarem Schwefel eine Verbesserung der Katalysatorwirkung zu erreichen.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Vakuumdestillationsrückstand, sowie den Versuchen im Labormaßstab, zeigte sich bei den erhaltenen Flüssigprodukten eine deutliche Phasentrennung. Die Ausbildung einer wässrigen Phase entspricht den Erfahrungen aus der Kohlehydrierung. Das gebildete Reaktionswasser entsteht durch Hydrogenolyse sauerstofffunktioneller Gruppen und lässt sich als separate Phase problemlos abtrennen. Die Menge an Reaktionswasser umfasst je nach eingesetztem Lignin und Reaktionsbedingungen etwa 3 % - 10 % der Flüssigprodukte. Abbildung 43 zeigt einen Vergleich der Flüssigprodukte der Hydrogenolyse von Indulin AT und Vakuumdestillationsrückstand. Durch die höhere Dichte sammelt sich die wässrige Phase unter der organischen und kann im Scheidetrichter oder im größeren Maßstab mittels eines Abscheiders abgetrennt werden.

Neben der Bildung von Kohlenoxiden stellt die Hydrodeoxygenierung die zweite Möglichkeit zur Entfernung von Sauerstoff aus dem organischen Produkt dar. Die Ausbeuten an Prozesswasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind somit ein Indiz für die Abtrennung von sauerstofffunktionellen Gruppen, welche im Lignin in Form von Hydroxy-, Alkoxy- und Etherfunktionen vorkommen. Für einen Einsatz als Treibstoff oder Treibstoffkomponente ist ein möglichst geringer Sauerstoffgehalt erwünscht, wohingegen für eine stoffliche Nutzung Phenole bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten das interessantere Produkt darstellen.

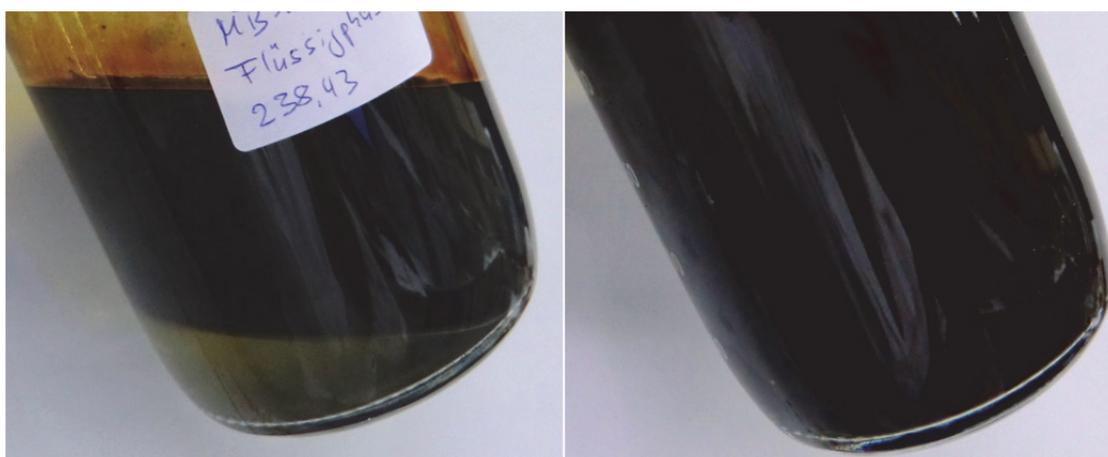
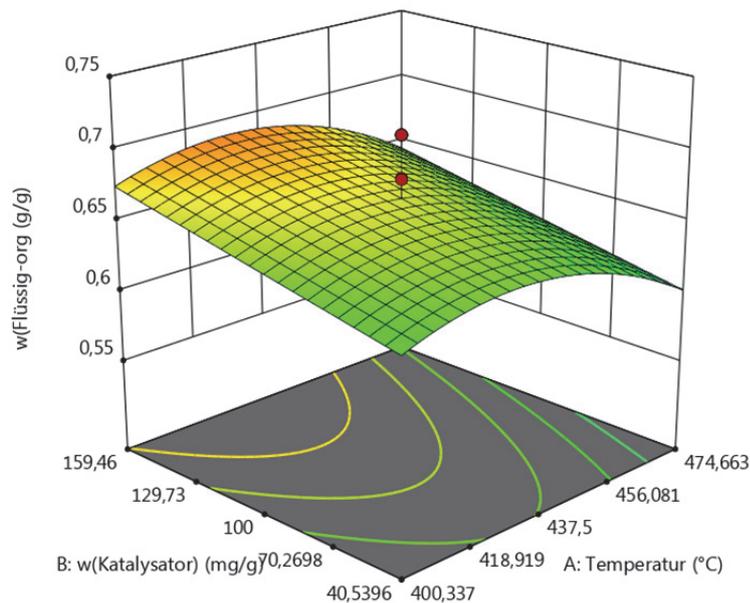


Abbildung 43: Produkte der Hydrogenolyse von Lignin (links) und Vakuumdestillationsrückstand (rechts)

### 5.2.3.1 Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung

Zur effektiven Versuchsführung zur Hydrogenolyse im Technikumsmaßstab wurden Methoden der statistischen Versuchsplanung herangezogen. Die Methodik ist dabei in 4.2.3 beschrieben. Softwaregestützt wurde ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (Central Composite Design) mit 18 Einzelversuchen aufgestellt. Dieser ist Anhang F zu entnehmen. Die zugrunde liegenden Faktoren für die durchgeführte Regressionsanalyse stellten dabei die Temperatur, der Katalysatormassenanteil bezogen auf die eingesetzte Menge an Lignin, sowie der Massenanteil an zusätzlich hinzugefügtem Schwefel im Verhältnis zur eingesetzten Katalysatormenge dar. Die experimentellen Daten sind in Anhang G, die Daten der Regressionsmodelle und der Varianzanalyse sind in Anhang H hinterlegt.

Eine zentrale Größe, die dabei betrachtet wurde war der Anteil an organischem Flüssigprodukt bezogen auf die Einsatzmenge an Indulin AT. Die Varianzanalyse zeigt, dass das Modell mit einem p-Wert von 0,0005 hoch signifikant ist. Der Lack of Fit ist mit einem p-Wert von 0,7389 nicht signifikant. Abbildung 44 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des erhaltenen Regressionsmodells für den Anteil an organischem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur. Der Anteil an organischem Flüssigprodukt zeigt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil eine annähernd lineare Zunahme, während Abhängigkeit von der Temperatur zunächst zu einer Zunahme durch Spaltung der Ligninstruktur führt, in der Folge aber eine Abnahme durch fortschreitende Bildung von Produktgasen zu verzeichnen ist.

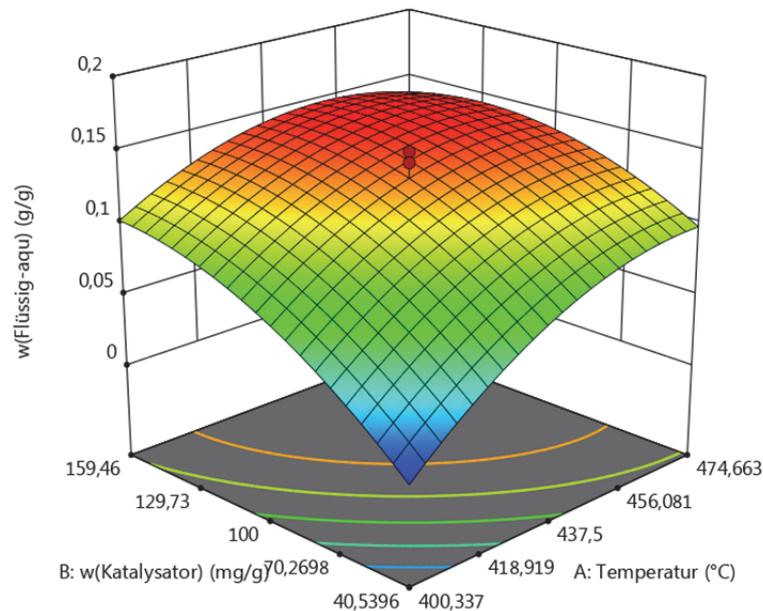


**Abbildung 44: Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an organischem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur**

Weiterhin wurde der Anteil an wässrigem Flüssigprodukt bezogen auf die Einsatzmenge an Indulin AT betrachtet. Die Varianzanalyse ergab, dass das Modell mit einem p-Wert von unter 0,0001 hoch signifikant ist. Der Lack of Fit ist mit einem p-Wert von 0,8909 nicht signifikant. Abbildung 45 zeigt eine

dreidimensionale Darstellung des erhaltenen Regressionsmodells für den Anteil an wässrigem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.

Hier ist besonders für geringe Temperaturen und Katalysatoranteile eine deutliche Abnahme zu erkennen. Bei geringen Temperaturen und ohne die notwendige Wasserstoffbereitstellung durch den Katalysator findet eine Wasserabspaltung durch Hydrierung der Sauerstofffunktionen nur in geringem Maße statt. Die Anteile an Prozesswasser sind dadurch deutlich geringer. Mit dem Ansteigen beider Faktoren steigt auch der Anteil an wässrigem Flüssigprodukt, eine Sauerstoffabspaltung wird somit effektiver ermöglicht.

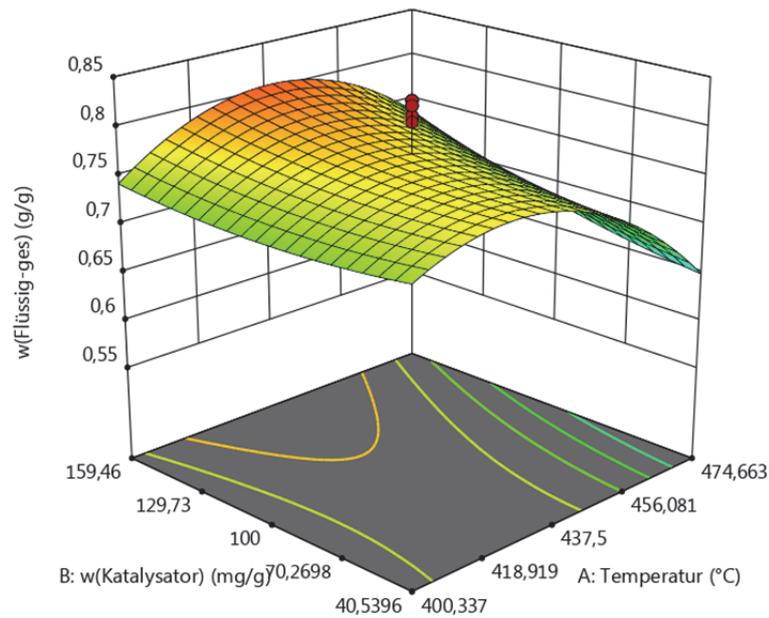


**Abbildung 45: Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an wässrigem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur**

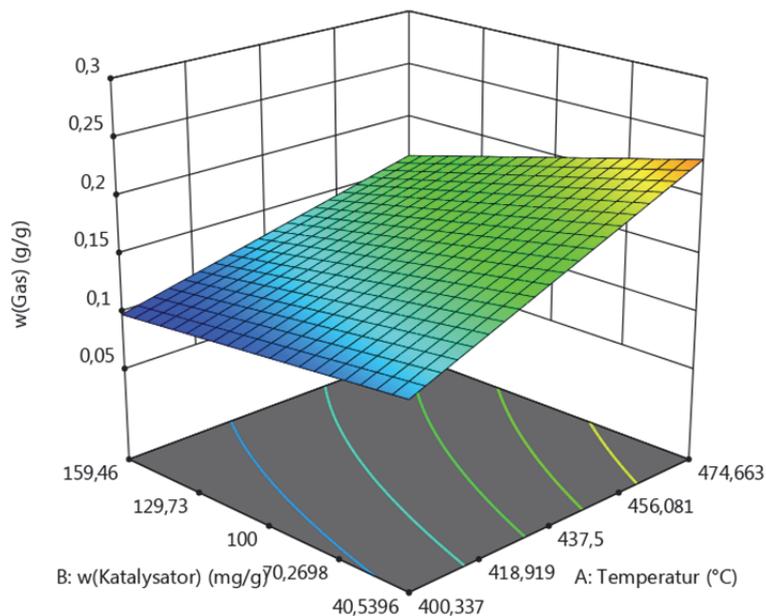
Diese Ergebnisse korrelieren nur teilweise mit dem Modell für den Gesamtanteil der Flüssigprodukte bezogen auf die Einsatzmenge an Indulin AT. Die Varianzanalyse zeigt zwar, dass das Modell mit einem p-Wert von unter 0,0001 hoch signifikant und der Lack of Fit mit einem p-Wert von 0,2197 nicht signifikant ist, der in Abbildung 46 dargestellte dreidimensionale Verlauf des erhaltenen Regressionsmodells für den Gesamtanteil an Flüssigprodukten in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur, weist aber deutliche Unterschiede gegenüber den Modellen für die wässrigen und organischen Flüssigprodukte auf. Besonders die leichte Zunahme für geringe Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen widerspricht den vorherigen Modellen.

Abbildung 47 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Gasprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur. Für dieses Modell ist der p-Wert kleiner als 0,0001 und somit signifikant, der Lack of Fit ist mit einem p-Wert von 0,0687 nicht signifikant. Es zeigt sich ein Maximum an Gasprodukt für geringe Anteile an Katalysator bei hoher Temperatur. Mit steigenden Temperaturen findet eine zunehmende Abspaltung kleiner Seitenkettenfragmente statt, wobei vornehmlich C1–C4-Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Eine höhere Katalysatorkonzentration führt

dabei zu einer besseren Wasserstoffbereitstellung und damit zu einer leichteren Absättigung radikalischer Fragmente. Die radikalische Abspaltung kleiner gasförmiger Produkte wird dadurch teilweise verringert, was der Ausbeute an flüssigen Produkten zu Gute kommt.

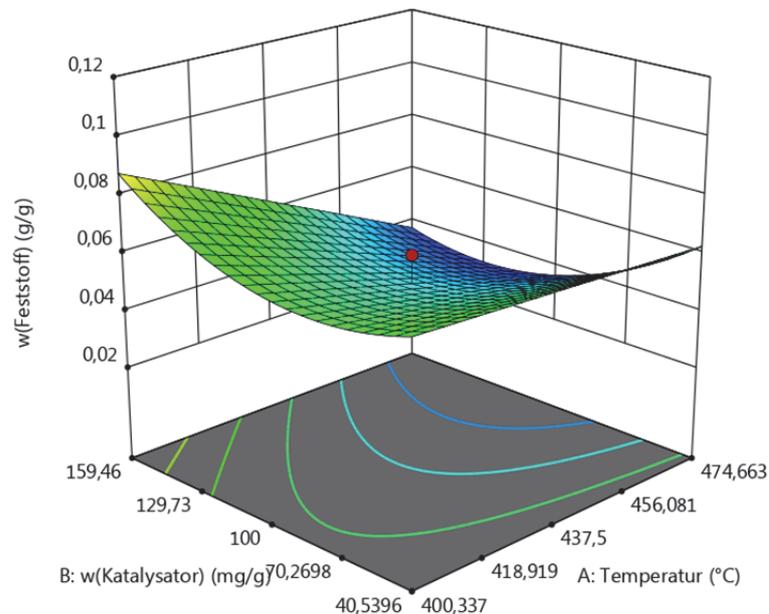


**Abbildung 46: Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Gesamtanteil an Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur**



**Abbildung 47: Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Gasprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur**

Eine dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Feststoffprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Varianzanalyse zeigt, dass das Modell mit einem p-Wert von 0,0103 signifikant ist. Der Lack of Fit ist mit einem p-Wert von 0,2659 nicht signifikant. Für steigende Temperaturen zeigt sich dabei eine Abnahme des Anteils an Feststoffrückstand. Durch die drastischeren Bedingungen wird hier eine bessere Spaltung unter Generierung von Flüssig- und Gasprodukten erreicht.



**Abbildung 48: Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Feststoffprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur**

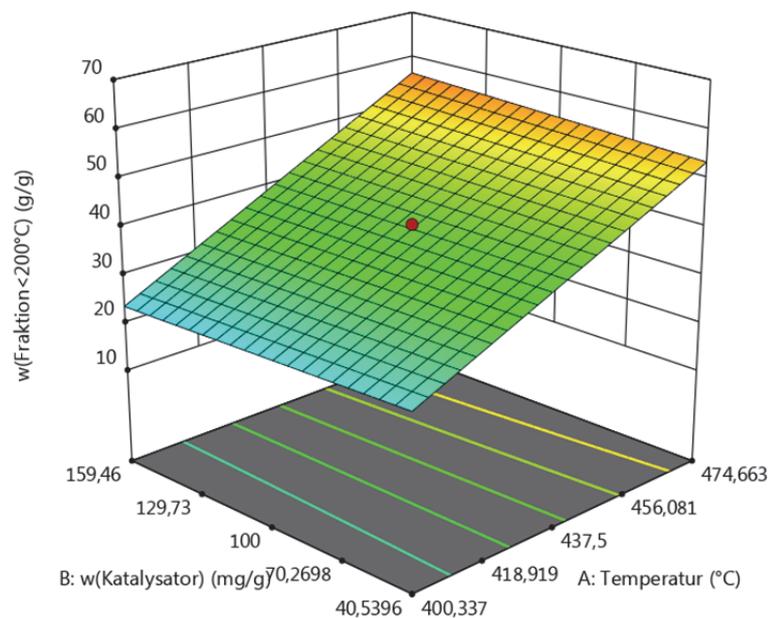
Bei geringen Katalysatorkonzentrationen ist zusätzlich eine verminderte Bereitstellung von reaktivem Wasserstoff zu erwarten, was zu Feststoff bildenden Polymerisationsreaktionen führen kann.

In einem weiteren Modell wurde die Abhängigkeit der gebildeten Anteile von organischem Flüssigprodukt mit einer Siedelage unter 200 °C untersucht. Die dreidimensionale Darstellung ist in Abbildung 49 zu sehen. Das Modell zeigt mit einem p-Wert von weniger als 0,0001 eine hohe Signifikanz, während der p-Wert für den Lack of Fit mit 0,1495 als nicht signifikant eingestuft werden kann. Hier ist vor allem zu erkennen, dass die Anteile an Leichtsiedern allein durch die Reaktionstemperatur maßgeblich beeinflusst werden. Der Einfluss der Katalysatorkonzentration ist minimal.

Die Varianzanalyse für die Abhängigkeit der einzelnen Faktoren vom Massenanteil an zusätzlich hinzugefügtem Schwefel im Verhältnis zur eingesetzten Katalysatormenge ergab keine signifikanten Effekte.

Alle Modelle zeigen nur bedingt ein repräsentatives Bild des Prozesses. Obwohl die p-Werte für das Modell alle eine Signifikanz anzeigen und die Werte für den Lack of Fit durchgehend als nicht signifikant erachtet werden können, ist das reale Verhalten nur unzureichend abgebildet. Dies ist auf die unterschiedlichen Reaktionstypen zurückzuführen, welche an der Umsetzung von Indulin AT im gewählten Bereich der Bedingungen beteiligt sind. Für niedrige Temperaturen dominiert dabei die

Spaltung der Ligninmakromoleküle zu kleineren Fragmenten, während bei drastischeren Bedingungen eine zunehmende Seitengruppenabspaltung stattfindet. Gerade die Abspaltung der Seitenketten kann dabei auf unterschiedliche Art erfolgen, was allein schon anhand der entstehenden Produkte abgeleitet werden kann. Neben Kohlenwasserstoffen sind Wasser und Kohlenoxide die vorherrschenden niedermolekularen Produkte. Die Selektivität zu den einzelnen Nebenprodukten ist jedoch stark abhängig von den Reaktionsbedingungen. Dazu kommen Einflüsse, wie eine mögliche Wassergas-Shift-Reaktion, die zu einer Produktverschiebung und somit zu Unsicherheiten im Modell führen kann. Aus diesem Grund wird in den folgenden Abschnitten in konventioneller Form auf die einzelnen Einflussfaktoren eingegangen.



**Abbildung 49:** Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur

### 5.2.3.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei den Versuchen im Mikroautoklaven wurde die Reaktionstemperatur als wichtigste Einflussgröße ermittelt. Die Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT bei unterschiedlichen Temperaturen für die mittleren Werte der Katalysatorkonzentration und der Schwefelzugabe ist in Abbildung 50 dargestellt. Die erhaltenen Werte deuten darauf hin, dass die organische Flüssigausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur zunächst zunimmt, um nach Erreichen eines Maximums wieder abzunehmen. Ein ähnliches Verhalten der Ölausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von Kuchling [67] bei der Kohleverflüssigung beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen ist die Anzahl an Bindungsspaltungen pro Zeiteinheit gering, wodurch hauptsächlich hochmolekulare feste Reaktionsprodukte gebildet werden und die Ölausbeute geringer ist. Durch Erhöhung der Temperatur nimmt die Anzahl an Bindungsspaltungen zu. Dabei werden zunächst schwächere Bindungen in der Ligninstruktur wie Ether-Bindungen vermehrt aufgespalten, was in einer Zunahme der Menge des organischen Flüssigprodukts resultiert. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden auch stärkere Bindungen aufgespalten und die entstehenden Spaltprodukte werden immer kleiner, weshalb auch mehr Gase gebildet werden. Dies führt dazu, dass die organische Flüssigproduktausbeute ein Maximum erreicht und zugunsten der Gasbildung wieder abnimmt.

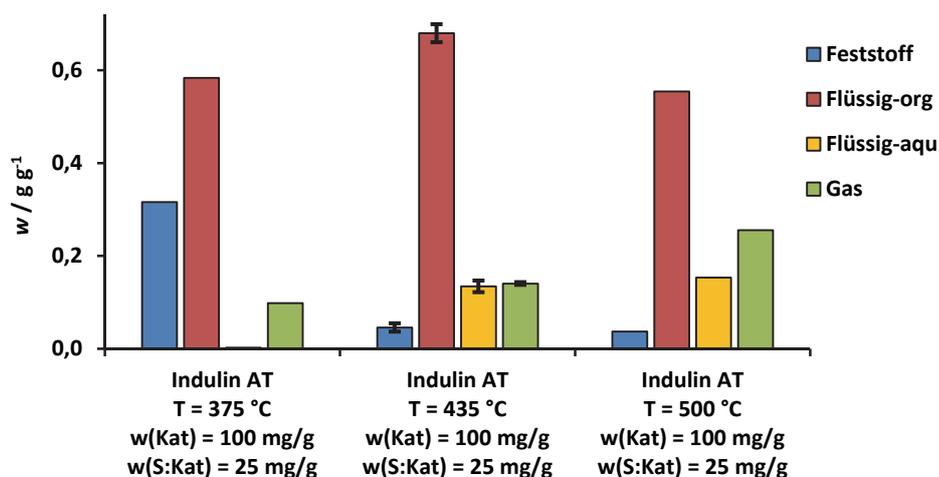


Abbildung 50: Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit

Eine Aussage über die Beschaffenheit des organischen Flüssigprodukts lässt sich über die Bestimmung der Siedelage treffen. Hierzu wurde mittels GC eine simulierte Destillation durchgeführt (siehe 4.1.3.2). Zur besseren Vergleichbarkeit werden in Abbildung 51 die Anteile der organischen Flüssigprodukte mit einem Siedebereich unter 200 °C betrachtet. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur ist eine deutliche Zunahme dieses Siedeanteils unter 200 °C zu beobachten. Die Zunahme in Abhängigkeit von der Temperatur kann darauf zurückgeführt werden, dass bei höheren Temperaturen pro Zeiteinheit mehr Bindungsspaltungen stattfinden, was wiederum zur vermehrten Bildung kleinerer Spaltprodukte führt.

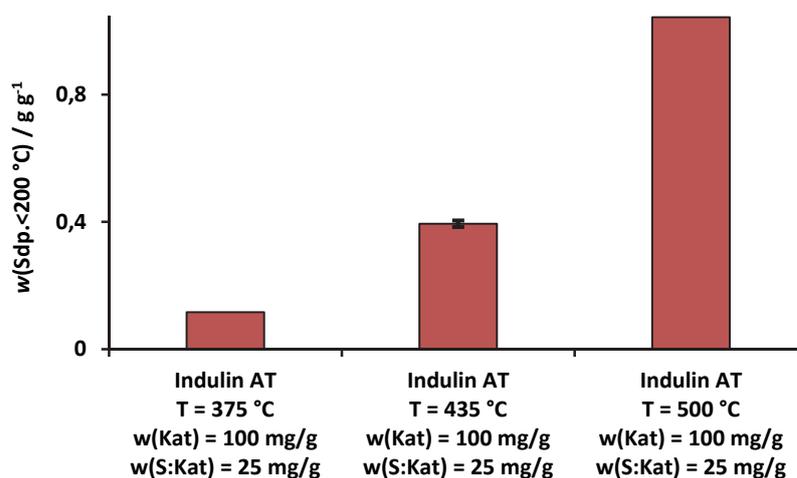


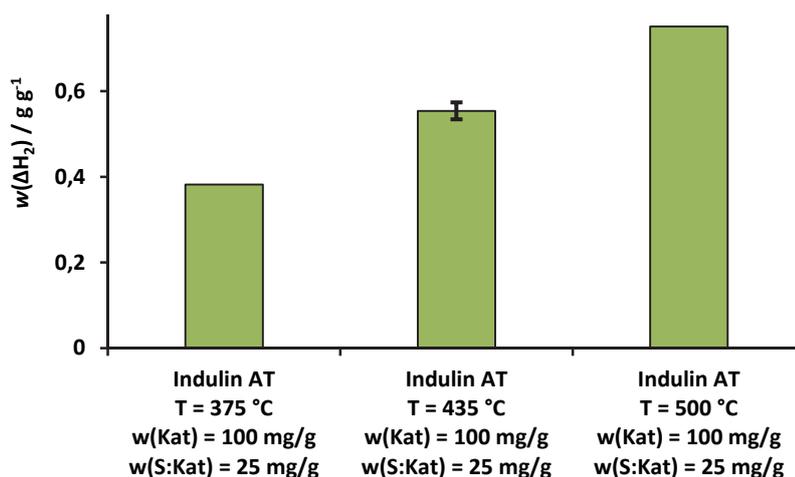
Abbildung 51: Massenanteil der Fraktion mit Siedebereich bis 200 °C am organischen Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit

Aufgrund der apparativen Einschränkungen im Gaschromatographen hinsichtlich der Maximaltemperatur liegen bei der Bestimmung der Siedebereichsverteilung keine Informationen über die Anteile der Verbindungen vor, welche oberhalb einer Temperatur von 330 °C verdampfen. Ergebnisse von Schneider et al. [147] zeigen jedoch, dass bei der Ligninverflüssigung der Anteil an Asphaltene und Asphaltolen bei Erhöhung der Temperatur abnimmt.

Wie bereits geschildert ist in Abhängigkeit von der Temperatur bei allen Einstellungen der Parameter eine deutliche Zunahme der Gasmenge zu beobachten. Gaschromatographische Analysen zeigen, dass Methan, Ethan und Kohlendioxid die Hauptbestandteile des gebildeten Gases sind. In Abhängigkeit von der Temperatur nehmen die Mengen dieser Bestandteile alle zu. Die Zunahme der Gasmenge rührt daher, dass mit Erhöhung der Reaktionstemperatur die Anzahl an Bindungsspaltungen der Seitenketten innerhalb der Versuchsdauer ansteigt und dadurch vermehrt Spaltprodukte im Größenbereich der Gase gebildet werden.

Die erhaltenen Feststoffrückstände bestehen analog zu den Versuchen im Mikroautoklaven in erster Linie aus der Asche des ursprünglichen Lignins, dem Katalysator und einer geringen Menge an Polymerisierungsprodukt. In Abhängigkeit von der Temperatur ist zunächst eine starke Abnahme der Feststoffmenge zu beobachten, was darauf zurückzuführen ist, dass bei einer Reaktionstemperatur von 375 °C die Umsetzung des Lignins zu Fragmenten mit Größen im Bereich der Flüssigprodukte noch nicht vollständig erfolgt ist. Ab einer Temperatur von 435 °C ist die Änderung nur noch gering. Bei niedrigen Temperaturen ist die Anzahl der Bindungsspaltungen pro Zeiteinheit bzw. innerhalb der Versuchszeit geringer. Dies führt dazu, dass ein größerer Anteil an hochmolekularen Produkten wie Asphaltene erhalten wird, wie auch Schneider et al. [147] beobachteten.

Eine Größe die direkt mit dem Verflüssigungsgrad zusammenhängt, ist der Wasserstoffverbrauch. Abbildung 52 zeigt den Wasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur für die mittleren Werte der Katalysatorkonzentration und der Schwefelzugabe. Für steigende Temperaturen ist dabei eine tendenzielle Zunahme des Wasserstoffverbrauchs zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Zunahme der Bindungsspaltungen und damit zunächst einen erhöhten Wasserstoffbedarf zur Absättigung der entstehenden Spaltprodukte.



**Abbildung 52:** Wasserstoffverbrauch bezogen auf die Einsatzmenge an Wasserstoff bei der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

Sofern der Wasserstoffbedarf in ausreichendem Maße und hinreichend schnell gedeckt werden kann, führt eine Temperaturerhöhung daher zu einer Zunahme des Wasserstoffverbrauchs.

### 5.2.3.3 Einfluss des Katalysators

Neben der Reaktionstemperatur ist der Anteil an verwendetem Katalysator ein wichtiger Einflussfaktor. Abbildung 53 zeigt die Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT bei unterschiedlichen Katalysatormengen für die mittleren Werte der Temperatur und der Schwefelzugabe. Bei den gewählten Katalysatorkonzentrationen sind für die erhaltenen organischen Flüssigproduktmengen nur geringe Auswirkungen zu verzeichnen. Bei einem Massenanteil von 200 mg/g zeigt sich eine geringfügige Abnahme der Flüssigproduktmenge. Ein möglicher Grund hierfür ist eine Zunahme der Methan- und Feststoffmenge durch Abspaltung zusätzlicher Seitengruppen sowie durch Repolymerisationsreaktionen. Für den Versuch ohne Katalysator zeigt sich dagegen eine deutliche Verschlechterung der organischen Flüssigproduktausbeute, bei gleichzeitiger drastischer Zunahme des Feststoffrückstandes. Dies lässt darauf schließen, dass die hochreaktiven radikalischen Ligninfragmente, welche sich durch die Bindungsspaltung bilden, nicht ausreichend durch Absättigung mit Wasserstoff stabilisiert werden können und eine Polymerisierung zu koksartigen Feststoffen eingehen. Der Katalysator ist damit nicht an der Bindungsspaltung per se beteiligt, sondern an der notwendigen Bereitstellung des Wasserstoffs. Dies wird auch durch den geringeren Wasserstoffverbrauch bei Versuchen ohne Katalysator gestützt und korrespondiert mit vergleichbaren Arbeiten zur Kohleverflüssigung [64].

Bei der Betrachtung der Daten der Siedeanalyse in Abhängigkeit von der Katalysatormenge (Abbildung 54) ist kein signifikanter Effekt zu erkennen. Im Vergleich zur Temperatur ist der Einfluss des Katalysators auf die Spalttiefe und damit auf die Anteile an niedrigsiedenden Verbindungen gering.

Die Massenanteile der entstehenden Produktgase in Abhängigkeit von der Katalysatormenge zeigen für höhere Katalysatorkonzentrationen tendenziell eine Abnahme. Dabei nimmt vor allem die Menge an gebildetem Kohlendioxid ab (Abbildung 55). Bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen wird weniger Wasserstoff auf die Edukte übertragen und im Lignin enthaltener Sauerstoff wird vermehrt in Form von Kohlendioxid abgespalten, wohingegen bei höheren Katalysatormengen mehr übertragbarer Wasserstoff gebildet wird und die Reaktion zu Wasser begünstigt wird.

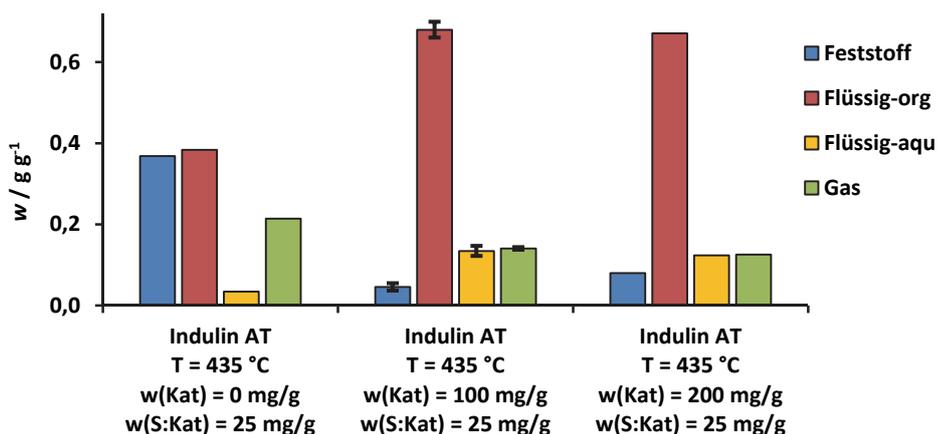


Abbildung 53: Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit unterschiedlichen Massenanteilen von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

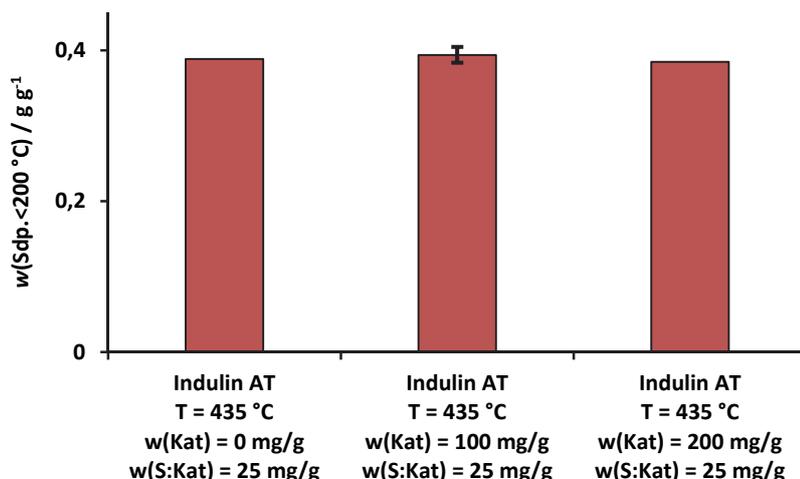


Abbildung 54: Massenanteil der Fraktion mit Siedebereich bis 200 °C am organischen Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkalt- druck und 60 min Reaktionszeit

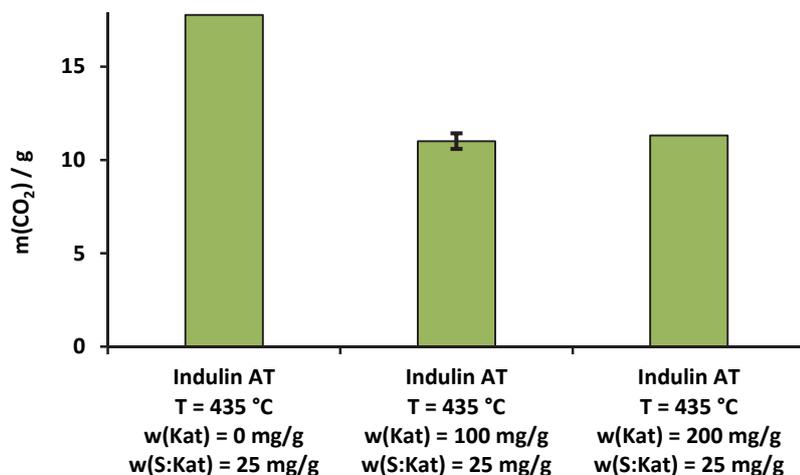
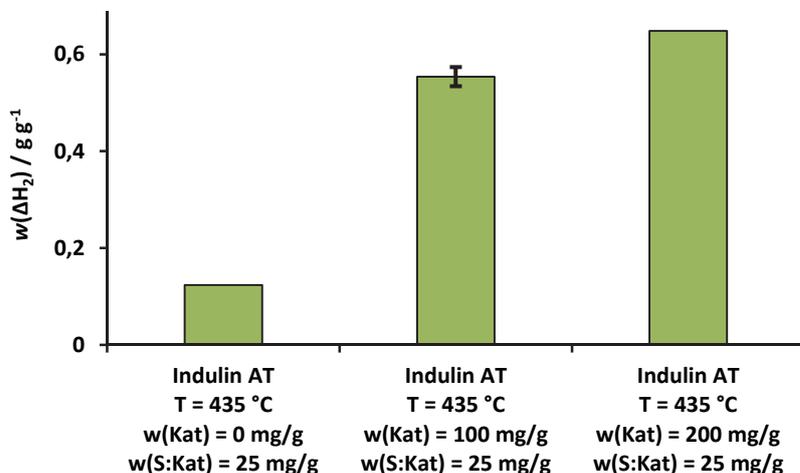


Abbildung 55: Menge an Kohlendioxid im Gasprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkalt- druck und 60 min Reaktionszeit

Beim Einsatz von Katalysator ist gegenüber dem Versuch ohne Katalysator eine starke Abnahme der Feststoffmenge zu beobachten. Bei einem Katalysatoranteil von 200 mg/g ist dagegen keine Auswirkung zu erkennen. Der Katalysator ist an der Übertragung des Wasserstoffs von der Gasphase zu den Edukten beteiligt. Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, ist der Wasserstoffverbrauch gering, wenn kein Katalysator hinzugegeben wird. Dies deutet darauf hin, dass bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen auch die Konzentration an aktivem, übertragbarem Wasserstoff gering ist. Dadurch ist der Umsatz der

Hydrogenolyse niedrig und Lignin wird nicht vollständig verflüssigt. In Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormenge ist generell eine Zunahme des Wasserstoffverbrauchs zu beobachten (Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Wasserstoffverbrauch bezogen auf die Einsatzmenge an Wasserstoff bei der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

#### 5.2.3.4 Einfluss der Schwefelzugabe

In Anlehnung an die positiven Effekte von Schwefel auf die Kohleverflüssigung wurde in einer weiteren Untersuchung der Einfluss einer Zugabe von Schwefel auf die Hydrogenolyse von Indulin AT betrachtet.

Die Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT bei unterschiedlichen Massenverhältnissen von Schwefel zu Katalysator für die mittleren Werte der Temperatur und der Katalysatorkonzentration ist in Abbildung 57 dargestellt. Im Vergleich zur Temperatur ist der Effekt einer zusätzlichen Schwefelzugabe gering. Dennoch ist eine geringfügige Zunahme des organischen Flüssigproduktanteils zu beobachten. Abbildung 58 zeigt die Zunahme der Schwefelwasserstoffbildung für höhere Schwefelkonzentrationen. Untersuchungen von Wei et al. [111] zur Hydrogenolyse von Diphenylmethan in Anwesenheit von Pyrit als Katalysator zeigen, dass durch Erhöhung des Schwefelwasserstoffpartialdrucks durch Zugabe von Schwefel die Spaltung des Diphenylmethans vorangetrieben wird. Von Sternberg et al. [148] durchgeführte Untersuchungen zur Hydrogenolyse von Diphenylmethan deuten darauf hin, dass bei Temperaturen von 450 °C auch Schwefelwasserstoff alleine in der Lage ist, die hydrogenolytische Spaltung des Diphenylmethans zu katalysieren. Eine Erhöhung des Schwefelwasserstoffpartialdrucks führte dabei ebenfalls zu einer Zunahme des Umsatzes. Aufgrund dieser Beobachtungen, liegt die Annahme nahe, dass auch hier die Zunahme an niedermolekularen Verbindungen in Abhängigkeit des Schwefel/ Katalysator-Verhältnisses durch ähnliche katalytische Effekte des Schwefelwasserstoffs verursacht wurde. Da sowohl Indulin AT, als auch der Katalysator bereits Schwefel enthalten, ist der Effekt einer zusätzlichen Zugabe an elementarem Schwefel nur gering.

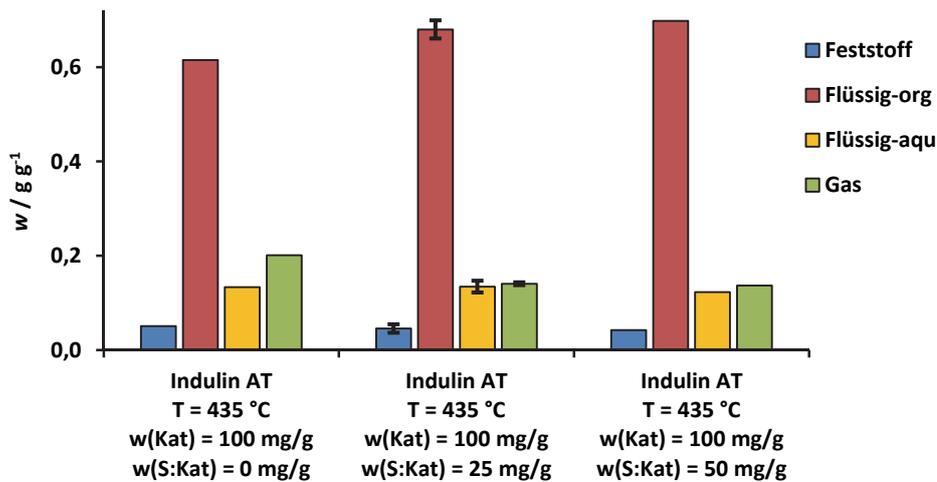


Abbildung 57: Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Schwefel zu Katalysator unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

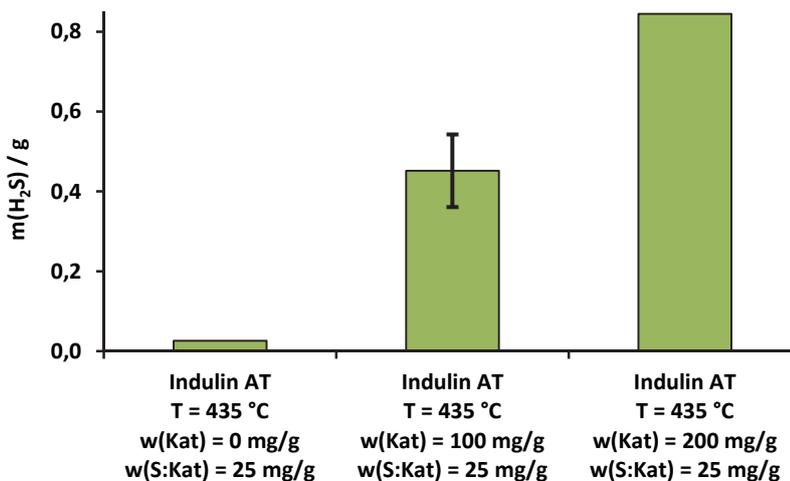


Abbildung 58: Menge an Schwefelwasserstoff im Gasprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenverhältnis von Schwefel zu Katalysator unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

### 5.2.3.5 Imprägnierung von Lignin mit Katalysatormischung

Analog zu den Versuchen zur Hydrogenolyse von technischen Ligninen im Mikroautoklaven wurde der Einfluss der Katalysatorpräparierung auf die Hydrogenolyse im Technikumsmaßstab untersucht. Statt eines Einsatzes des Katalysators auf Aktivkohleträger wurde dabei Indulin AT direkt mit einer Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat-Lösung imprägniert (siehe 4.1.2.2).

Abbildung 59 zeigt die Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Indulin AT mit Katalysatorimprägnierung gegenüber der Hydrogenolyse mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger. Die Flüssigproduktausbeute konnte durch die direkte Imprägnierung leicht gesteigert werden. Die erhaltenen Gasausbeuten sind dabei vergleichbar. Die Menge an Feststoffprodukt ist bei der Imprägnierung mit Katalysator vergleichsweise geringer, was auf eine höhere Umsatzrate schließen lässt. Einen deutlichen Einfluss zeigt die Katalysatorpräparation auf das Siedeverhalten des Ölprodukts. Der Anteil an Fraktionen mit Siedepunkten im Bereich bis 200 °C beträgt bei diesem Versuch 69 %, wohingegen die Siedeanteile bei den Versuchen mit dem Katalysator auf Aktivkohleträger bei derselben Reaktionstemperatur zwischen 17,8 -19,8 % liegen. Durch die Imprägnierung des Lignins mit dem Katalysator konnte somit ein höherer Anteil an Flüssigprodukt, sowie an niedermolekularen Verbindungen erhalten werden, ohne gleichzeitig eine höhere Gasbildung zu verursachen. Zudem fällt im Prozess aufgrund des fehlenden Aktivkohleträgers weniger Feststoff an, was bei der Aufarbeitung der Produkte von Vorteil ist.

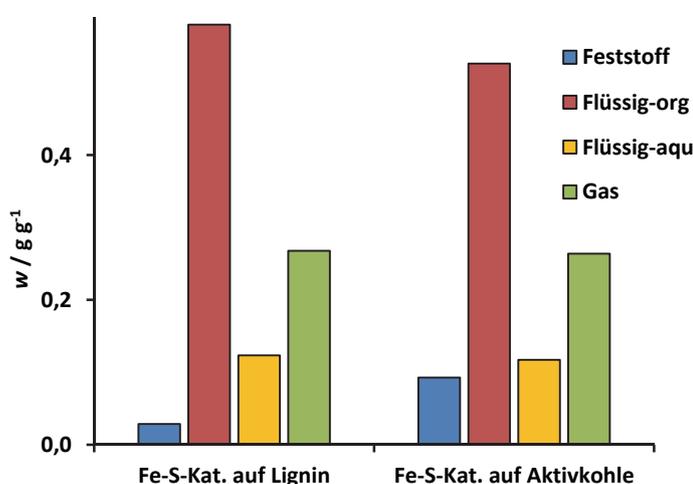


Abbildung 59: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator bzw. mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 470 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

### 5.2.3.6 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

#### 5.2.3.6.1 Flüssigprodukt - organisch

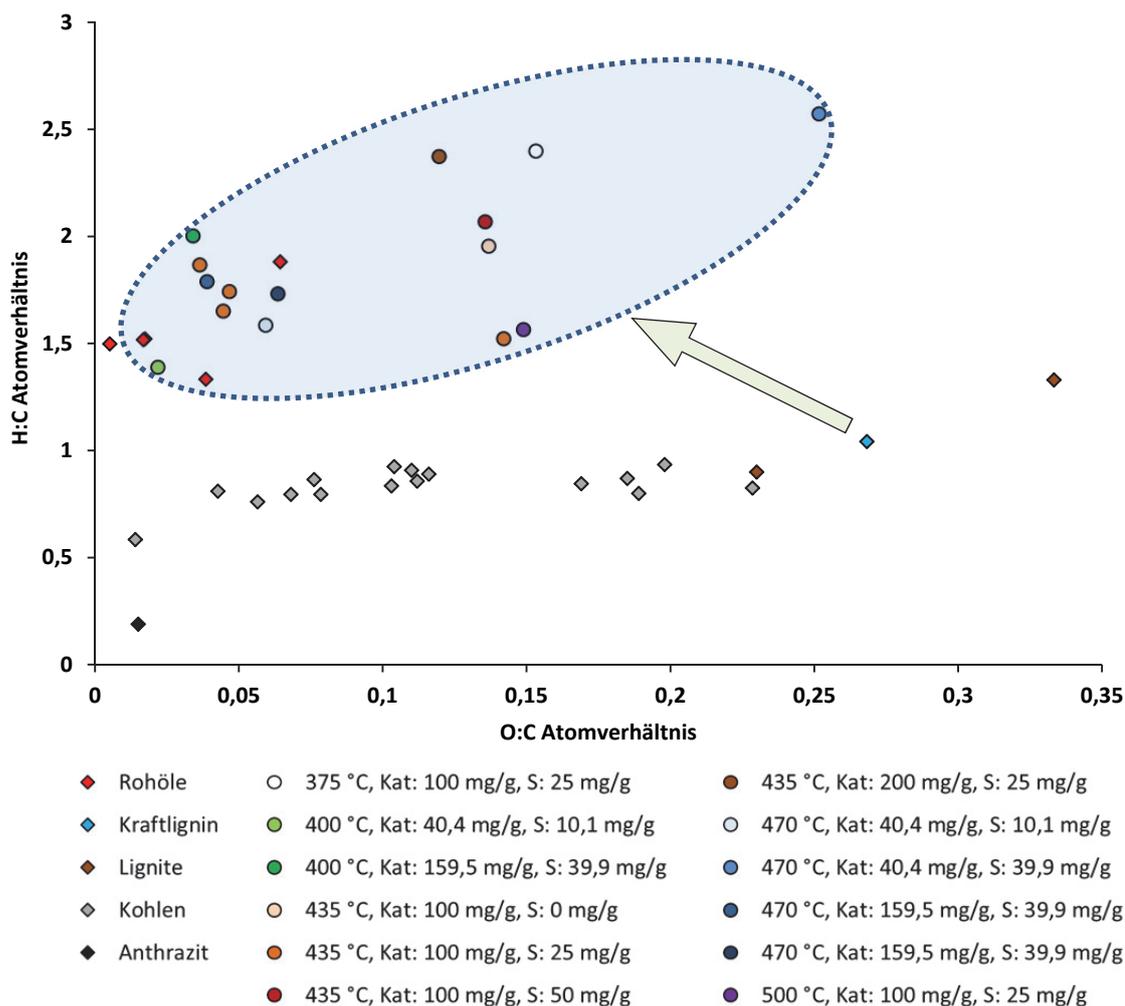
Die Elementaranalyse zeigt, dass die organischen Flüssigprodukte im Vergleich zum Lignin einen geringeren Schwefel-Gehalt besitzen. Das eingesetzte Lignin weist einen Schwefel-Gehalt von 1,5 % auf, wohingegen der durchschnittliche Gehalt der organischen Flüssigprodukte bei 0,24 % liegt. Tabelle 30 stellt die Ergebnisse der quantitativen Analyse der Produktöle mittels GC/MS für drei unterschiedliche Reaktionstemperaturen dar. Die Hauptkomponenten für alle Reaktionsbedingungen bilden monocyclische Aromaten, wobei der Anteil der Benzolderivate mit steigender Temperatur zunimmt. Bei 375 °C sind noch signifikante Mengen an Methoxyphenolen zu erkennen, die durch die fortschreitende Abspaltung der Methoxygruppen bei 435 °C bereits nicht mehr nachzuweisen sind. Die dabei entstehenden Produkte spiegeln sich bei 435 °C im Anstieg der Phenole wieder. Bei 500 °C dagegen nimmt der Anteil der Phenole zugunsten der bei der Abspaltung der phenolischen Hydroxylgruppen gebildeten Benzole ab.

Mithilfe der Temperatur ist somit eine Steuerung der Produktzusammensetzung zu Phenolen bei geringeren Temperaturen bzw. zu Benzolen bei höheren Temperaturen möglich.

**Tabelle 30: Vergleich der Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigprodukts der Hydrogenolyse Indulin AT bei einer Reaktionstemperatur 375 °C, 435 °C und 500 °C unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert**

<b>Substanzgruppe</b>	<b><math>w_{375\text{ °C}} / \text{g g}^{-1}</math></b>	<b><math>w_{435\text{ °C}} / \text{g g}^{-1}</math></b>	<b><math>w_{500\text{ °C}} / \text{g g}^{-1}</math></b>
<b>Nichtaromatische Bestandteile</b>	<b>0,18</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>
Säuren	0,00	0,00	0,00
Nichtaromatische Ester	0,02	0,00	0,00
Nichtaromatische Alkohole	0,01	0,01	0,00
Nichtaromatische Aldehyde	0,00	0,00	0,00
Nichtaromatische Ketone	0,08	0,02	0,01
Kohlenwasserstoffe	0,07	0,09	0,05
<b>Heterocyclische Bestandteile</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
Furane	0,00	0,00	0,00
Pyrane	0,00	0,00	0,00
<b>Aromatische Bestandteile</b>	<b>0,81</b>	<b>0,88</b>	<b>0,94</b>
Benzole	0,31	0,35	0,63
Catechole	0,00	0,00	0,00
Aromatische Alkohole	0,00	0,00	0,00
Aromatische Aldehyde	0,00	0,00	0,00
Aromatische Ketone	0,00	0,00	0,00
Aromatische Ester	0,00	0,00	0,00
Phenole	0,39	0,53	0,32
Guaiacole (Methoxyphenole)	0,12	0,00	0,00
Syringole (Dimethoxyphenole)	0,00	0,00	0,00
<b>Kohlenhydrate</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
Zucker	0,00	0,00	0,00
<b>Andere organische Bestandteile</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt; 0,01</b>
N-Verbindungen	0,00	0,00	< 0,01
Acetate	0,00	0,00	0,00
Terpene	0,00	0,00	0,00
unbekannte Bestandteile	0,00	< 0,01	0,00
Verschiedenes	0,01	< 0,01	< 0,01

Abbildung 60 zeigt eine Darstellung der gewonnenen organischen Flüssigprodukte, sowie des Eduktes und verschiedener fossiler Energieträger als Referenz im van-Krevelen-Diagramm. Es konnte eine deutliche Steigerung des H:C-Verhältnisses und eine Verringerung des O:C-Verhältnisses erreicht werden, was einer Annäherung an den Bereich der fossilen Kraftstoffe entspricht. Der verbleibende Anteil an Sauerstoff macht jedoch im Hinblick auf eine Nutzung als Kraftstoff ein weiteres Upgrading notwendig.



**Abbildung 60:** Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Indulin AT und organischen Flüssigprodukten der Hydrogenolyse bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Fe-S-Katalysator im Vergleich mit Literaturwerten für fossile Energieträger im van-Krevelen-Diagramm

### 5.2.3.6.2 Flüssigprodukt - wässrig

Das wässrige Flüssigprodukt enthält einen geringen Anteil gelöster organischer Bestandteile. Tabelle 31 zeigt einen Überblick der mit Hilfe von HPLC und ICP-Methoden nachgewiesenen Komponenten. Die Hauptbestandteile sind dabei Methanol und Essigsäure, wobei deren Konzentration mit steigender

Temperatur abnimmt. Dies ist auf eine weitere Zersetzung zu Methan und Ethan, sowie Wasser und CO<sub>2</sub> unter drastischeren Bedingungen zurückzuführen. Die nachgewiesenen Phenole, sowie die übrigen organischen und anorganischen Bestandteile, sind in zu geringen Konzentrationen vorhanden, als dass eine Nutzbarmachung des wässrigen Produktes als wirtschaftlich erachtet werden kann. Im Zuge der Wasserstoffgewinnung aus regenerativen Quellen wäre ein Einsatz des wässrigen Flüssigproduktes allerdings als Einsatzstoff für eine hydrothermale Vergasung denkbar.

**Tabelle 31: Ergebnisse der HPLC- und ICP-Analysen der wässrigen Phasen der Verflüssigung von Kraftlignin bei 435 °C, 470 °C und 500 °C mit 20% FeS-Katalysator**

		435 °C	470 °C	500 °C
<b>c(Catechol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	143	294	93
<b>c(Phenol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	1023	1515	1840
<b>c(Guaiacol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	< 10	10	21
<b>c(Vanillin)</b>	mg L <sup>-1</sup>	55	59	33
<b>c(p-Kresol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	282	355	446
<b>c(m-Kresol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	226	327	103
<b>c(o-Kresol)</b>	mg L <sup>-1</sup>	66	99	28
<b>c(Ameisensäure)</b>	mg L <sup>-1</sup>	114,44	362,85	373,05
<b>c(Essigsäure)</b>	mg L <sup>-1</sup>	11174,6	8472,98	3822,08
<b>c(MeOH)</b>	g L <sup>-1</sup>	28,1	14,6	11,3
<b>c(EtOH)</b>	g L <sup>-1</sup>	1	2	< 0,5
<b>c(B)</b>	µg L <sup>-1</sup>	40,9	66,5	75,2
<b>c(Ca)</b>	µg L <sup>-1</sup>	519,5	93,1	9,2
<b>c(Na)</b>	µg L <sup>-1</sup>	41850	38620	38960
<b>c(S)</b>	µg L <sup>-1</sup>	21420	19870	21500
<b>c(Si)</b>	µg L <sup>-1</sup>	56	47	46
<b>c(Sr)</b>	µg L <sup>-1</sup>	4,13	2,02	0,38
<b>c(Fe)</b>	µg L <sup>-1</sup>	< 0,05	0,07	< 0,05
<b>c(K)</b>	µg L <sup>-1</sup>	3610	3253	3243
<b>c(Mg)</b>	µg L <sup>-1</sup>	29,5	10,4	4,2
<b>c(Mn)</b>	µg L <sup>-1</sup>	87,9	< 0,02	< 0,02

### 5.2.3.6.3 Feststoffrückstand

Das entstandene Feststoffprodukt besteht neben einem Anteil an Koksprodukt aus der Asche des Lignins, sowie aus dem Katalysator. Beim Einsatz von Molybdänsäure als Katalysator besteht der Feststoff (Abbildung 61) zu einem großen Teil aus farblos glänzenden Kristallen, die teilweise eine nadelartige Struktur aufweisen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Molybdän(IV)-Sulfid, welches sich aus der eingesetzten Molybdänsäure unter Einfluss des im Lignin enthaltenen Schwefels gebildet hat.

Der Feststoffrückstand aus den Versuchen mit Eisen-Schwefel-Katalysator besteht ebenfalls zum größten Teil aus dem Katalysatorrückstand und der Asche des Lignins, sowie aus einem geringen Anteil an Koks.



Abbildung 61: Feststoffrückstand aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 80 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit

Abbildung 62 zeigt die Fe-Kante des aufgenommenen XANES-Spektrums der Katalysatorvorstufe, des Feststoffprodukts und verschiedener Referenzsubstanzen.

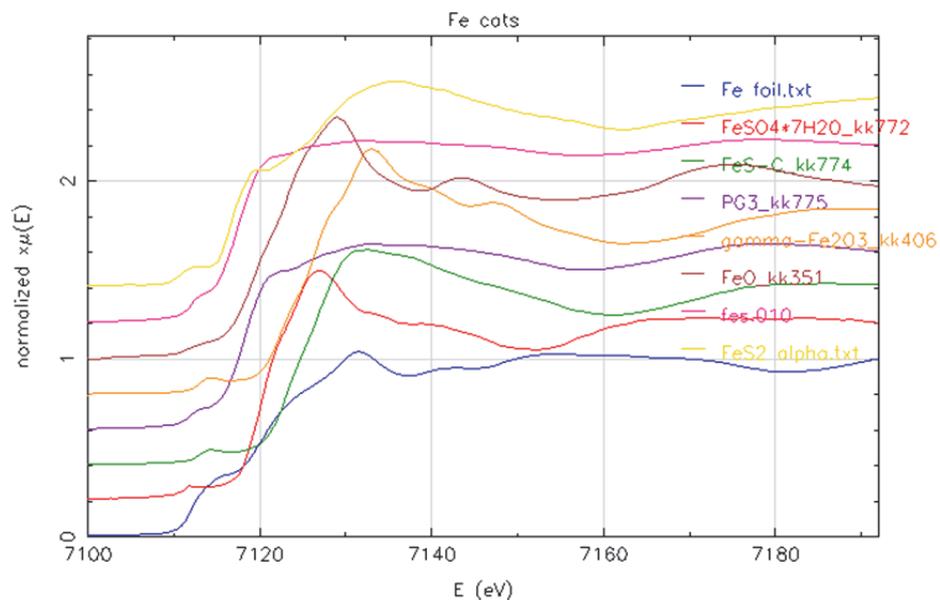


Abbildung 62: XANES-Spektrum der FeS-Katalysatorvorstufe (grün) und des Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (violett) sowie einiger Referenzsubstanzen

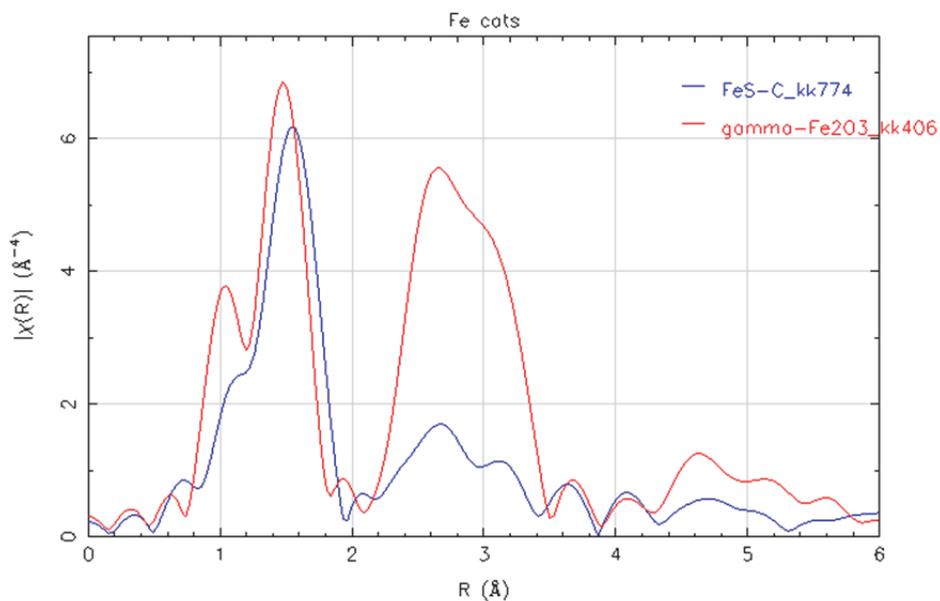
XANES reflektiert die elektronische Struktur und ist abhängig vom Oxidationszustand des untersuchten Metallatoms, der Natur der umgebenden Liganden und ihrer räumlichen Anordnung. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten ein XANES-Experiment zu interpretieren, die Fingerprint-Methode, wobei das Spektrum

mit bekannten Standards verglichen wird und die Modellierung, welche zeitaufwändig ist und mehr Informationen über die Probe benötigt.

Für die Katalysatorvorstufe auf Aktivkohleträger sind die Position und die Form der Absorptionskante dem Spektrum von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (orange Kurve in Abbildung 62) sehr ähnlich. Dies zeigt, dass in der Katalysatorvorstufe Eisen(III)-Sauerstoff-Spezies vorhanden sind.

Die Feststoffprobe nach der Reaktion zeigt ein identisches Spektrum wie FeS in  $\alpha$ -Modifikation (rosa Kurve in Abbildung 62). FeS<sub>2</sub> ist ausgeschlossen.

Abbildung 63 zeigt das Fourier-transformierte EXAFS-Spektrum der FeS-Katalysatorvorstufe. Verglichen mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist das Fe-O backscattering nur geringfügig verändert. Dies lässt auf die gleiche Koordinationszahl mit einer minimal höheren Fe-O-Entfernung schließen. Dagegen ist das Fe-Fe backscattering viel schwächer. Das entspricht einer eher kleinen, fein verteilten Fe-O-Spezies. Vermutlich handelt es sich um FeO(OH). Genauere Ergebnisse können durch Modellierung erhalten werden.



**Abbildung 63:** Fourier-transformierte EXAFS ( $k^3$ -gewichtet, 2-12 Å k Bereich) Spektren der Fe K Kante des Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (blau) und einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Referenz (rot)

Abbildung 64 zeigt das Fourier-transformierte EXAFS-Spektrum des Feststoffrückstandes im Vergleich mit zwei FeS-Referenzspektren verschiedener Partikelgröße. Die eindeutige Übereinstimmung zeigt, dass es sich beim Rückstand des Katalysators eindeutig um FeS-Partikel handelt.

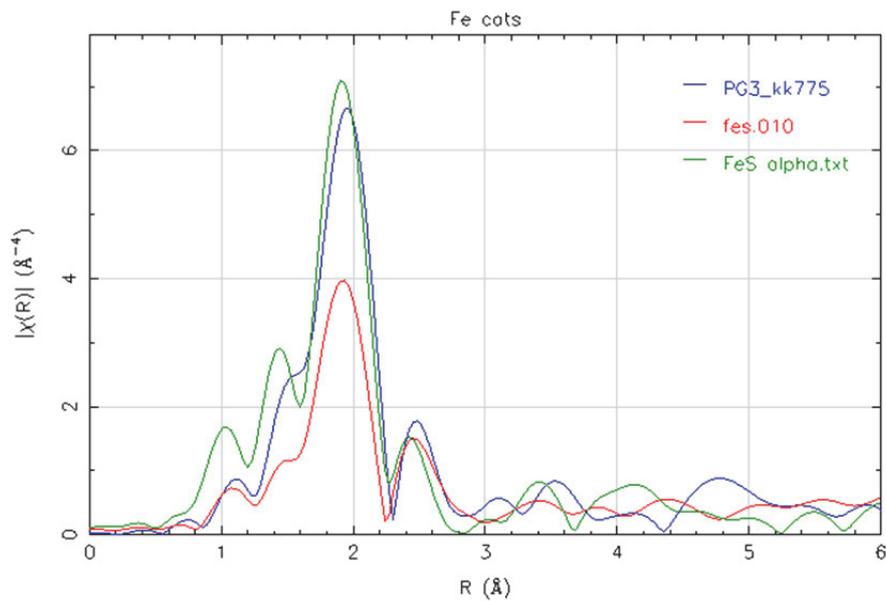


Abbildung 64: Fourier-transformierte EXAFS ( $k^3$ -weighted, 2-12  $\text{Å}$  k Bereich) Spektren at Fe K Kante eines Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (blau) und zweier FeS Referenzproben

FeS-Strukturen konnten auch mittels REM in Verbindung mit EDX nachgewiesen werden. In Abbildung 65 sind deutlich die hexagonalen Strukturen der entstandenen Kristalle zu erkennen. Dies entspricht beispielsweise der Struktur von Pyrrhotit.

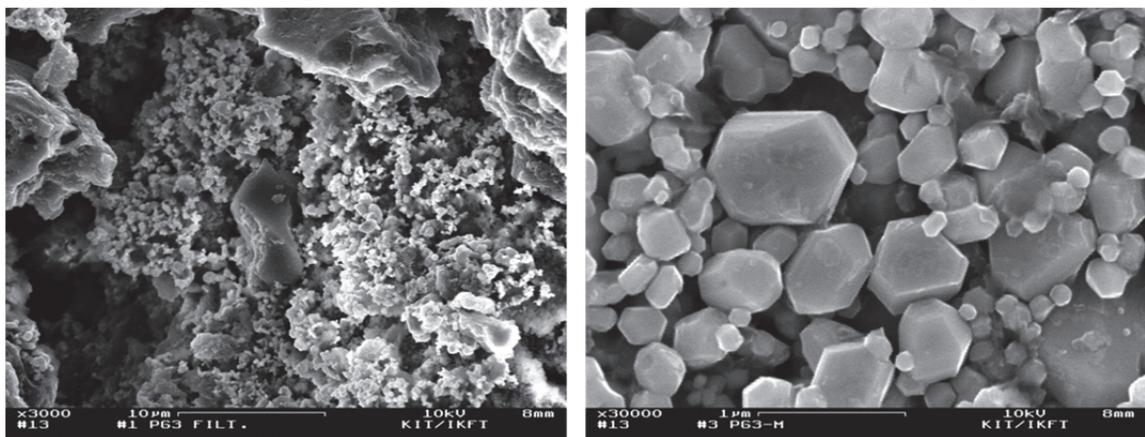


Abbildung 65: REM-Aufnahmen der FeS-Partikel im Feststoffrückstand der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 450  $^{\circ}\text{C}$ , 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit

### 5.2.3.6.4 Produktgase

Die Produktgase der Verflüssigung von Kraftlignin bestehen aus C1-C4-Kohlenwasserstoffen, sowie den Kohlenoxiden und Schwefelwasserstoff. Tabelle 32 zeigt die Zusammensetzung der Produktgasgemische für 375, 435 und 500 °C. Die zunehmende Fraktionierung der Seitenketten bei steigender Temperatur ist dabei vor allem an der Zunahme der Anteile von Methan und Ethan zu erkennen. Gleichzeitig nimmt der Anteil der Kohlenoxide für höhere Temperaturen ab, was mit der Zunahme der wässrigen Flüssigphase korreliert.

**Tabelle 32: Vergleich der Produktgaszusammensetzung der Hydrogenolyse von Indulin AT bei Reaktionstemperaturen von 375, 435 und 500 °C, unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins, 100 bar Wasserstoffdruck und 60 min Reaktionszeit**

		375 °C	435 °C	500 °C
<b>Methan</b>	g g <sup>-1</sup>	0,55	0,58	0,59
<b>Ethan</b>	g g <sup>-1</sup>	0,03	0,06	0,14
<b>Propan</b>	g g <sup>-1</sup>	0,02	0,03	0,01
<b>i-Butan</b>	g g <sup>-1</sup>	0,002	0,001	0,004
<b>CO<sub>2</sub></b>	g g <sup>-1</sup>	0,28	0,24	0,20
<b>CO</b>	g g <sup>-1</sup>	0,11	0,07	0,04
<b>H<sub>2</sub>S</b>	g g <sup>-1</sup>	0,002	0,017	0,015

### 5.2.3.7 Ermittelte Vorgaben für eine Hydrogenolyse von Lignin in einer großtechnischen Anlage

Bei der Hydrogenolyse von Lignin sind hohe Umsätze und hohe Ausbeuten an niedrigsiedenden Verbindungen bei möglichst geringem Energie- und Materialaufwand erstrebenswert. Um hohe Ölausbeuten zu erreichen, muss die Bildung von Gasen und Feststoffen gering gehalten werden. Bei einer Temperatur von 400 °C, einer Katalysatormenge von 4,2 % und einem Schwefel/Katalysator-Verhältnis von 3,94 % ist die Ausbeute an Ölprodukt am höchsten. Der Anteil an niedrigsiedenden Verbindungen (Sdp. < 200 °C) ist jedoch mit 7,5 % gering. Bei einer Temperatur von 500 °C, einer Katalysatormenge von 20 g und einem Schwefel/Katalysator-Verhältnis von 2,5 % ist der Anteil an niedrigsiedenden Verbindungen mit 34,4 % am höchsten. Gleichzeitig ist die Ausbeute an Ölprodukt geringer. Der Rückgang der Ölausbeute beträgt 14,9 %. Dagegen ist der Anteil an niedrigsiedenden Verbindungen um das 4,5-fache gestiegen. Die hohen Reaktionstemperaturen sind jedoch mit einem höheren Energieaufwand verbunden. Bei einer Temperatur von 470 °C, einem Katalysatoranteil von 4,2 % und einem Schwefel/Katalysator-Verhältnis von 3,94 % ist der Anteil an niedrigsiedenden Verbindungen noch mehr als doppelt so hoch, der Rückgang der Ölproduktmenge beträgt 9,2 %.

### 5.2.4 Wirkungsweise der eingesetzten Katalysatoren

Generell sind unterschiedliche Wirkungsweisen im Verlauf der hydrogenolytischen Spaltung von Lignin denkbar. Der Katalysator kann aktiv an der Bindungsspaltung beteiligt sein, eine Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff durch Dissoziation und Übertragung auf das Anmischmittel, vom Anmischmittel auf das Lignin oder direkt auf das Lignin gewährleisten, oder die Defunktionalisierung durch Hydrodeoxygenierung oder Hydrodesulfurisierung ermöglichen.

Die eingesetzten Katalysatoren basieren auf Eisen- bzw. Molybdänverbindungen. Im Hinblick auf die Entwicklung eines wirtschaftlichen Prozesses erfüllen beide die Prämisse eines kostengünstigen Katalysators, welcher nach einmaligem Durchlauf verworfen werden kann. Die Wirkungsweise beider Katalysatoren ist in der Literatur nicht hinlänglich geklärt. Sowohl Eisen, als auch Molybdän, sind aufgrund ihrer weiten Spanne an möglichen Oxidationsstufen generell prädestiniert für die Katalyse von Redoxprozessen.

Einen wichtigen Beitrag zur Fragmentierung von Vakuumdestillationsrückstand und Lignin stellt die Spaltung der thermisch angeregten Bindungen dar. Analog zur Pyrolyse zeigte sich bereits ohne den Einsatz von Katalysator und Wasserstoffdonor eine Tendenz zur Flüssigproduktbildung unter Bildung reaktiver Intermediate [149],[150],[151],[152]. Eine thermisch angeregte Bindungsspaltung ist somit wichtiger Bestandteil des Verflüssigungsprozesses. Für die Umsetzung von Lignin ist das Vorherrschen einer Fragmentierung bereits bei geringen Temperaturen an aliphatischen C-O-Funktionen mit niedriger Bindungsdissoziationsenergie, von beispielsweise 54 - 72 kcal/mol bei  $\beta$ -O-4-Bindungen [153], zu verzeichnen. Die phenolischen C-O-Funktionen zeigen dagegen, aufgrund von Delokalisierung, eine höhere Stabilität, was auch dazu führt, dass in organischen Flüssigprodukten der Hydrogenolyse bei 350 °C noch signifikante Mengen an Phenolen und Methoxyphenolen vorhanden sind.

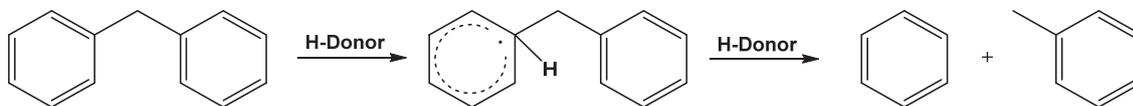
Unter allen Reaktionsbedingungen führte in der vorliegenden Arbeit das Fehlen von Katalysator zu einer vermehrten Bildung von Feststoffen, was zeigt, dass die entstehenden reaktiven Intermediate zur Polymerisierung durch Rekombinationsreaktionen neigen [78],[79]. Eine Stabilisierung der niedermolekularen Produkte ist durch Absättigung mit Wasserstoff möglich, was zu einer erheblichen Steigerung der Flüssigproduktausbeuten führte.

Für die Verwendung von Eisen-Schwefel-Katalysatoren ist primär die Spaltung des, aufgrund seiner hohen Bindungsdissoziationsenergie relativ reaktionsträgen, elementaren Wasserstoffs zu erwarten. Die Erzeugung von aktivem Wasserstoff durch dissoziative Spaltung ist durch eine Verschiebung der d-Elektronen zum Wasserstoff, vor allem bei der Adsorption auf Oberflächen von Übergangsmetallen der VIII. Nebengruppe, begünstigt [154]. Dabei kommt es zu einer homolytischen Spaltung der Wasserstoffmoleküle. Dies zeigt sich in der Hydrogenolyse von Lignin vor allem im signifikanten Anstieg des Wasserstoffverbrauchs beim Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysatoren. Daraus folgt, dass die Wasserstoffbereitstellung nicht alleine durch die Wasserstoffdonorwirkung des Tetralins vonstatten geht und es sich bei der Aufspaltung des Lignins nicht ausschließlich um eine Transferhydrierung mittels Tetralin handeln kann.

Eine Absättigung reaktiver Intermediate durch direkte Übertragung von aktiviertem Wasserstoff am Katalysator (in Abbildung 68 blau dargestellt) ist aber durch die Abhängigkeit von der räumlichen Nähe zur Phasengrenzfläche und der geringen Löslichkeit von Wasserstoff nur bedingt an der Umsetzung beteiligt. Besonders in der geringen Zunahme von der Flüssigproduktausbeute beim Transfer des Prozesses vom ungerührten Mikroautoklaven auf den Technikumsreaktor zeigt sich, dass zusätzliche Transportprozesse bei der Übertragung des aktivierten Wasserstoffs eine Rolle spielen.

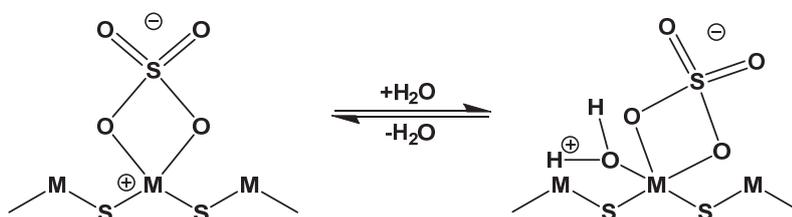
In der Literatur wurde postuliert, dass das als Precursor eingesetzten Eisensulfat unter Reaktionsbedingungen Eisen-Schwefel-Strukturen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, ähnlich einer Pyrrhotit-Struktur, bildet [67],[112],[113],[155]. Dies konnte in der Analyse des Feststoffrückstands mittels XAS nachgewiesen werden. Durch das Vorliegen von Eisenfehlstellen in deren Oberfläche wird eine Verbesserung der Chemisorptionseigenschaften erreicht [67]. Eine bessere räumliche Bereitstellung von Koordinationsstellen führt zur Ausbildung stärkerer Bindungen zwischen Adsorbat und Oberfläche und erleichtert eine Dissoziation auch für größere Moleküle [154]. So wird einerseits eine Übertragung des Wasserstoffs auf das Anmischmittel, andererseits von Anmischmittel zum Lignin ermöglicht (in Abbildung 68 rot dargestellt).

Gleichzeitig ist auch eine direkte Spaltung stabilerer C-O- und C-C-Bindungen durch die Einwirkung des Anmischmittels oder am Eisenkatalysator denkbar (siehe Abbildung 66) [97].



**Abbildung 66: Hydrogenolyse stabiler C-C-Bindung durch die H-Donorwirkung des Anmischmittels [97]**

Eine alternative Möglichkeit wurde von Pradhan et al. postuliert [156]. Nach deren Ergebnissen zeigt der Katalysator durch die Bildung von Sulfatüberstrukturen auf der Oberfläche superazide Eigenschaften, was zu einer katalytischen Wirkung in Bezug auf die C-C-Bindungsspaltungen führen soll (in Abbildung 68 schwarz dargestellt). Gleichzeitig verhindern die raumfüllenden Überstrukturen ein Sintern der Katalysatorpartikel, was eine Verringerung der katalytischen Aktivität zu Folge hätte. Zusätzlich verstärkend hierbei wirkt die Präsenz von Wasser, welche durch die Bildung von Prozesswasser gegeben ist, was zur Bildung einer aktiven Brönsted-Säurefunktion führt (Abbildung 67). Bei Temperaturen über 400 °C wird jedoch von einer vollständigen Zersetzung der Sulfat-Gruppen berichtet. Was sich im Rahmen dieser Arbeit auch in den geringeren Flüssigproduktausbeuten bei höheren Temperaturen widerspiegelt.



**Abbildung 67: Umwandlung Lewis- / Brönsted-Säure analog [156]**

Für viele Katalysatorsysteme in anderen Anwendungen stellt die Präsenz von Schwefelverbindungen eine Ursache für Aktivitätsverlust durch Vergiftung dar, da die resultierenden Schwefelverbindungen, z.B.  $\text{H}_2\text{S}$ , eine Tendenz zu starker und irreversibler Chemisorption an metallischen Oberflächen zeigen [157]. Bei der Hydrogenolyse von technischen Ligninen wäre dies ein Ausschlusskriterium, da aufgrund der Aufschlussprozesse signifikante Mengen an Schwefel im Lignin enthalten sind. Für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren stellt Schwefel kein Katalysatorgift dar, im Gegenteil konnte eine zusätzliche Zugabe von Schwefel unter anderem von Wang et al. [158] als positiv für die Erzeugung höherer Ausbeuten an Flüssigprodukt identifiziert werden. Für die Bildung der katalytisch aktiven Pyrrhotit-Struktur ist dabei ein Molverhältnis S/Fe von 1,2 notwendig, bei höheren Molverhältnissen ist eine gesteigerte Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  zu verzeichnen.

Es zeigte sich, dass hierdurch in erster Linie der Wasserstofftransfer verbessert wurde. Eine mögliche Erklärung stellt die Bildung von Schwefelwasserstoff und dessen Involvierung in die Übertragung von aktiviertem Wasserstoff auf das Substrat dar, wie es unter anderem von Vasireddy et al. dargestellt wurden (in Abbildung 68 gelb dargestellt)[64],[159]. Auch Hirano et al. [160] konnten bei der Zugabe

von Schwefel eine Verbesserung des Wasserstofftransfers zu Substrat und Anmischmittel feststellen, gleichzeitig postulierten sie, dass die Präsenz von Schwefelwasserstoff eine Desaktivierung des Katalysators verhindere. Beim Einsatz von Indulin AT konnte diese Tendenz für eine zusätzliche Zugabe von Schwefel nicht bestätigt werden, da Indulin AT bereits über einen Schwefelgehalt von 5 m.% verfügt und eine zusätzliche Bereitstellung von elementarem Schwefel somit nicht relevant ist.

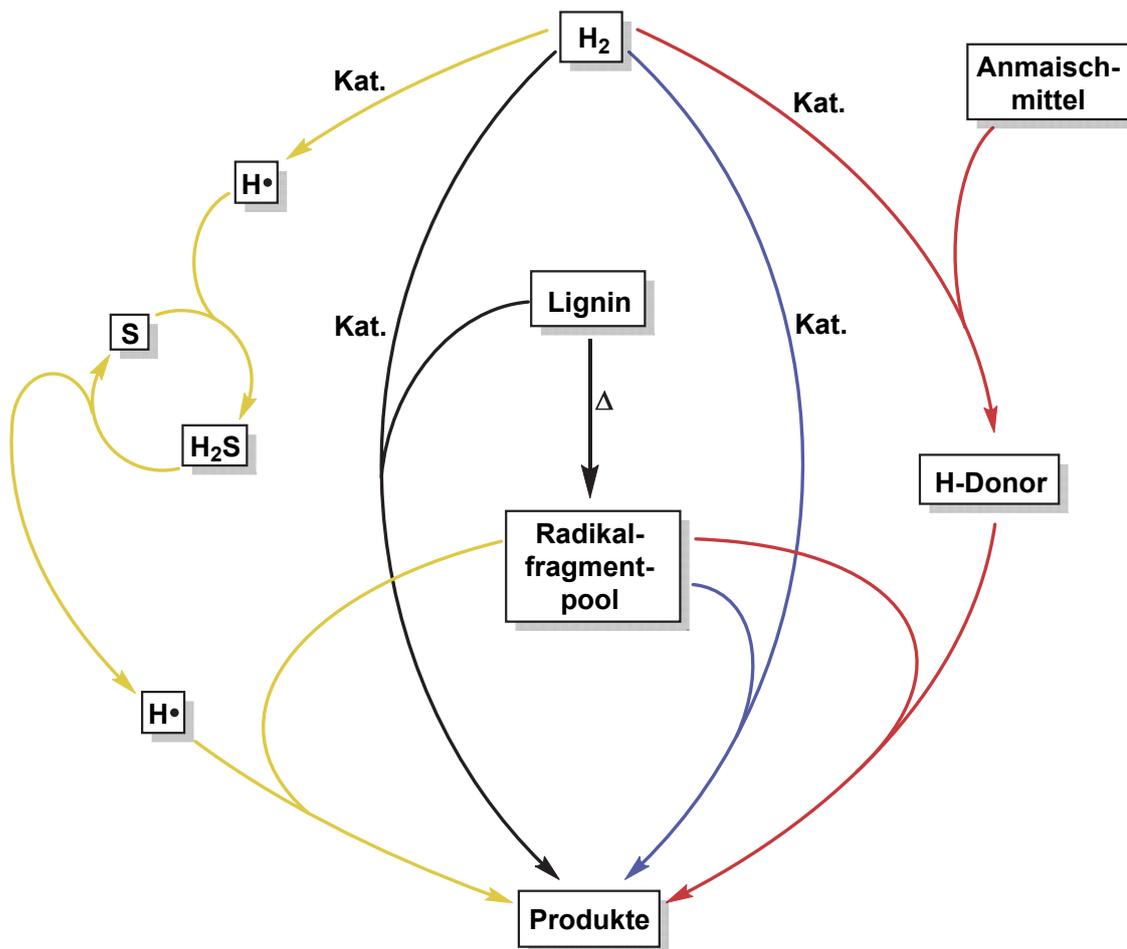


Abbildung 68: Postulierte Hauptreaktionspfade der eisenkatalysierten Fragmentierung von Lignin

Für den Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysatoren sind somit eine Reihe von Mechanismen im Rahmen der Hydrogenolyse von Lignin denkbar. Da diese im Prozess untrennbar parallel ablaufen, konnte eine genaue Identifizierung eines einzigen Wirkmechanismus nicht erfolgen. Viel wahrscheinlicher ist ein Zusammenwirken der einzelnen Reaktionspfade, was sowohl zu einer effektiven Bereitstellung aktivierten Wasserstoffs, als auch zu einer Spaltung verbrückender C-O- und C-C-Bindungen führt.

Die Verwendung von Molybdän-Katalysatoren ist, neben Anwendung der direkten Kohleverflüssigung, auch für die Entfernung von Schwefel mittels Hydrodesulfurierung (HDS) in der Erdölaufarbeitung gängige Praxis. Ein genauer Mechanismus konnte hierzu bislang noch nicht identifiziert werden. Bei der Hydrodesulfurierung wird im Allgemeinen eine schrittweise Hydrogenierung der schwefeltragenden Komponente unter Abspaltung des Schwefels angenommen. Anschließend erfolgt am Katalysator eine

Umsetzung der Schwefelspezies zu  $\text{H}_2\text{S}$ . Als katalytisch aktive Komponente wird hierbei  $\text{MoS}_2$  angenommen, das sich unter Reaktionsbedingungen beispielsweise aus einem Molybdän(VI)-oxidprecursor bildet [105],[161]. Auch in der vorliegenden Arbeit konnten im Feststoffrückstand  $\text{MoS}_2$ -Strukturen identifiziert werden. Bei der industriellen Anwendung der HDS werden oft Nickel oder Kobalt dotierte Molybdänkatalysatoren eingesetzt. Diese zeigen im Vergleich zum reinen Molybdän-Katalysator eine höhere Aktivität [105],[161]. Zur Generierung einer maximalen Oberfläche werden diese Katalysatoren gewöhnlich auf ein entsprechendes Trägermaterial aufgezogen. In Versuche unter Einsatz von  $^{35}\text{S}$ -Tracertechniken konnte ein Mechanismus für die HDS von Dibenzoylthiophen über Koordinierung an Schwefelfehlstellen in der  $\text{MoS}_2$ -Struktur bestätigt werden, welcher auch für den Einsatz in der Hydrogenolyse von technischen Ligninen zutreffend ist [105],[161]. Dieser ist in Abbildung 69 dargestellt.

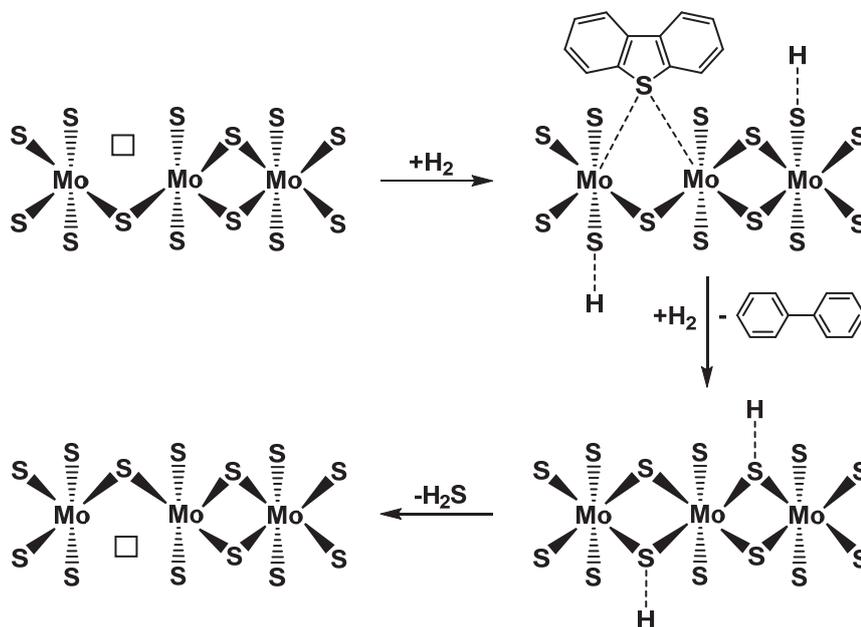
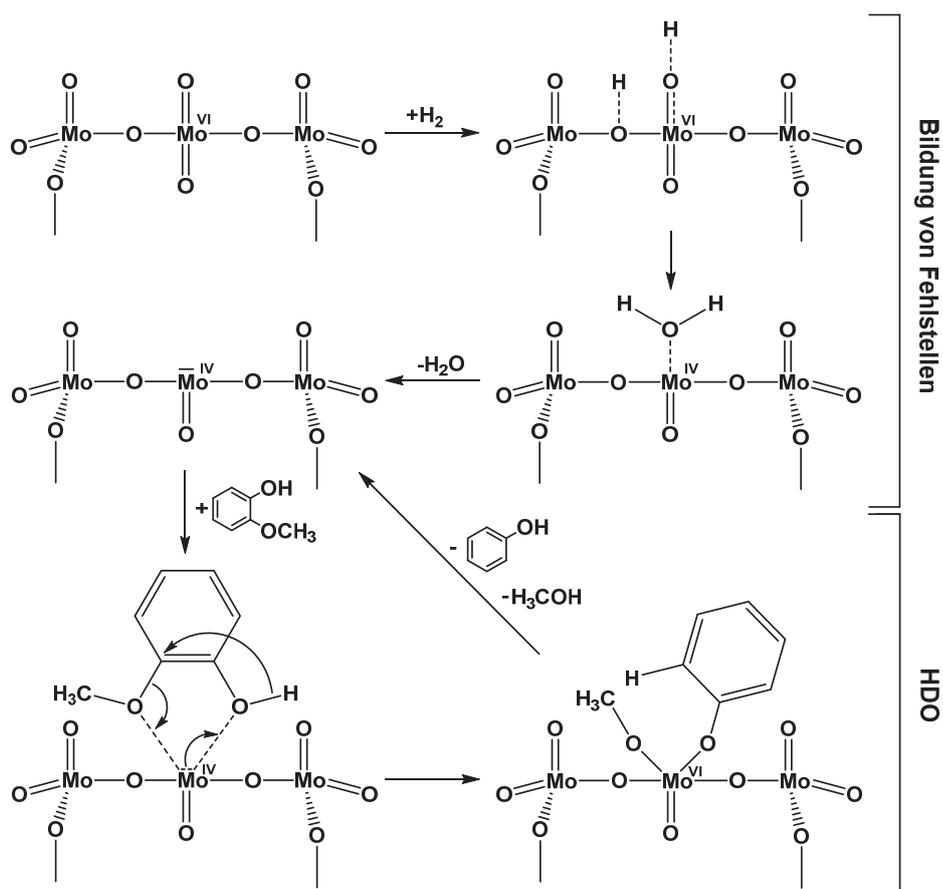


Abbildung 69: Postulierter Mechanismus der HDS von Dibenzoylthiophen an  $\text{MoS}_2$  nach [105]

Analog dazu wurde auch die katalytische Aktivität von Molybdänoxiden und Sulfiden als Katalysator in der Hydrodeoxygenierung (HDO) beschrieben [162],[163]. Ein entsprechender Mechanismus für das Oxid ist in Abbildung 70 dargestellt. Wie bei der HDS sind hier Fehlstellen in der Struktur durch reduzierte  $\text{Mo(IV)}$ -Zentren für die katalytische Wirkung verantwortlich [162],[163].

Ein Zusammenwirken von HDS- und HDO-Mechanismen führt bei der Hydrogenolyse von Lignin zu einer Fraktionierung zu alkylsubstituierten Aromaten, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Hauptprodukte nachgewiesen werden konnten.

Keiner der eingesetzten Katalysatoren ist in der Lage aromatische Ringe zu hydrieren, was sich im hohen Aromatengehalt der organischen Flüssigprodukte widerspiegelt.

Abbildung 70: Postulierter Mechanismus der HDO an MoO<sub>3</sub> nach [162]

## 5.3 Anwendung des Verfahrens auf die Hydrogenolyse von Restbiomassen

Bei einer potentiellen Anwendung des Verfahrens auf die Hydrogenolyse von Biomassen ist, außer dem Ligningehalt, vor allem das Verhalten der übrigen Bestandteile von Lignocellulose von Interesse. Da Cellulose neben Lignin und Hemicellulose einer der Hauptkomponenten der Lignocellulose darstellt, wurde in diesem Arbeitspaket die Verflüssigung von Modellmischungen aus Lignin und Cellulose untersucht. Des Weiteren wurde eine Auswahl an Restbiomassen unter den in 5.1.3 für Lignin bestimmten Bedingungen im Mikroautoklaven umgesetzt. Zuletzt wurde anhand von Buchenrinde die Umsetzung der Hydrogenolyse einer Restbiomasse im Technikumsmaßstab untersucht.

### 5.3.1 Hydrogenolyse von Modellmischungen im Mikroautoklaven

Zur Untersuchung des Einflusses der Cellulose auf die Verflüssigung von Lignin wurden Versuche im Mikroautoklaven durchgeführt. Dazu wurden Mischungen aus mikrokristalliner Cellulose und Indulin AT bei 450 °C und 100 bar Wasserstoffvordruck umgesetzt. Die Versuchsdurchführung wurde, wie in 4.2.1.3 beschrieben, durchgeführt. Die Produktverteilungen der der Hydrogenolyse von Modellmischungen sind in Abbildung 71 dargestellt.

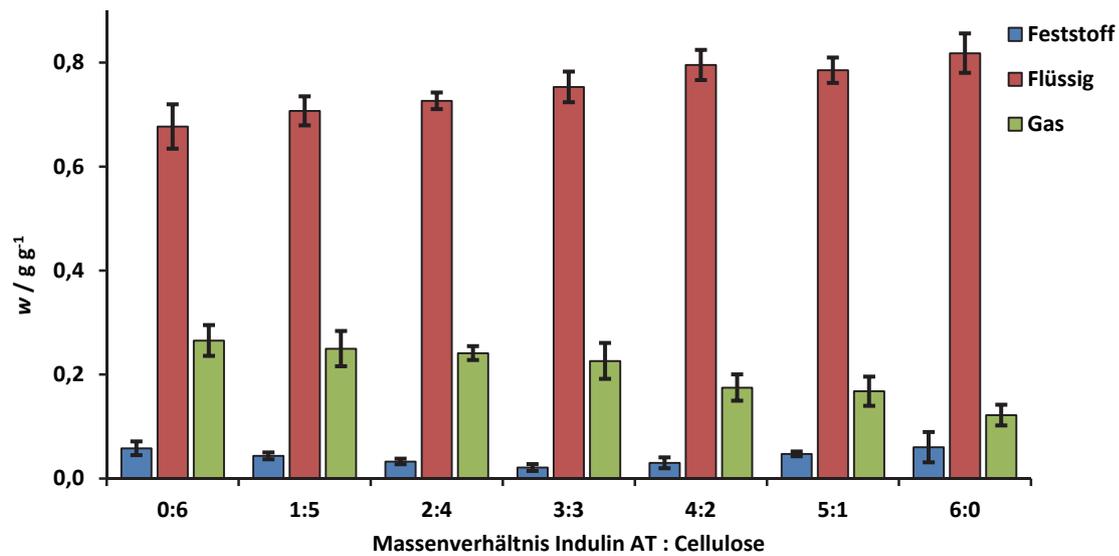


Abbildung 71: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Modellmischungen aus verschiedenen Massenverhältnissen von Indulin AT und Cellulose im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

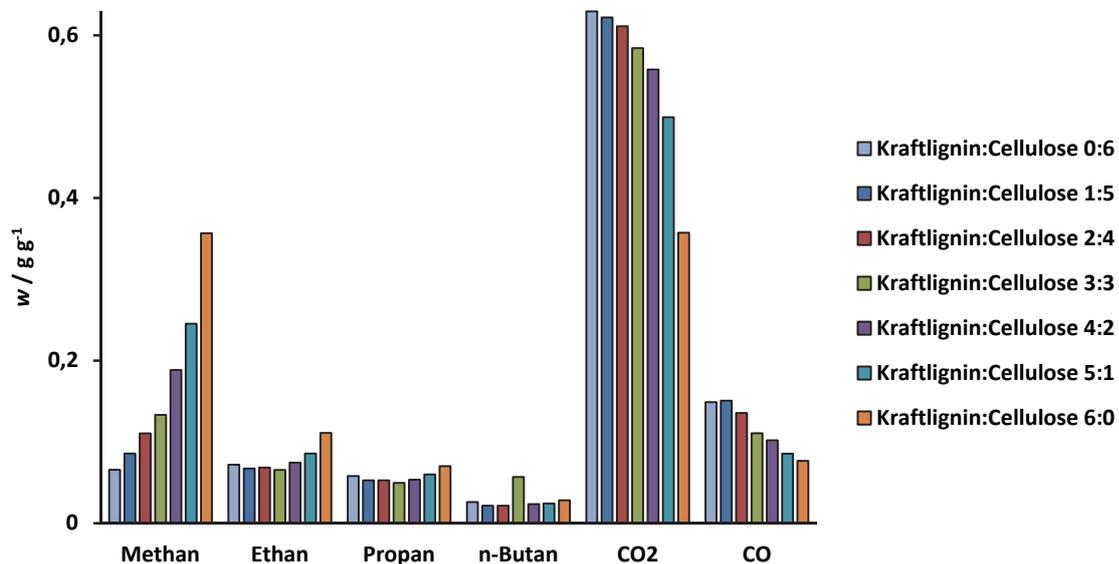


Abbildung 72: Vergleich der Produktgasverteilungen der Hydrogenolyse von Modellmischungen aus verschiedenen Massenverhältnissen von Indulin AT und Cellulose im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

Dabei zeigt sich, dass mit steigendem Celluloseanteil die Gasausbeuten auf Kosten der Flüssigausbeuten steigen (Abbildung 71). Den Ergebnissen der Gasanalyse in Abbildung 72 kann entnommen werden, dass bei der Verflüssigung von Cellulose verstärkt CO und CO<sub>2</sub> gebildet wird, während bei der Verflüssigung von Kraftlignin mehr Methan und Ethan entstehen. Dies lässt sich auf die Struktur der beiden Biopolymere zurückführen. Während bei der Depolymerisierung von Lignin durch Spaltung der Etherbrücken und Abspaltung der Seitenketten hauptsächlich die aromatischen Ringe erhalten bleiben, fragmentiert die Cellulose auf verschiedenen komplexen Reaktionswegen.

Die thermische Zersetzung von Cellulose beginnt bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 150 °C unter Bildung einer Vielzahl flüchtiger organischer Komponenten [164],[165]. Dabei wird die Cellulose einer Depolymerisierung durch Aufbrechen der glycosidischen Bindungen (Abbildung 73-1.), sowie einer Fragmentierung der Ringe unterworfen, was durch das Vorhandensein der Hydroxygruppen, gegenüber einem nicht funktionalisierten Alkan, zusätzlich begünstigt wird. Die Produkte bilden hierbei Polyole und Aldehyde, welche durch Aldol-Kondensation weiter umgesetzt werden. Gleichzeitig reagieren die Hydroxylgruppen unter dem Einfluss des durch den Katalysator bereitgestellten reaktiven Wasserstoffs in einer Dehydratisierung, wodurch Alkene gebildet werden (Abbildung 73-4.-6.) [165],[166],[167],[168]. Die entstandenen kurzkettigen ungesättigten Verbindungen sind unter den Reaktionsbedingungen weiteren Umsetzungen unterworfen. Dabei stellt, wie Kruse et.al [165] nachgewiesen haben, die Recyclisierung (Abbildung 73-7.), beispielsweise durch Diels-Alder-Reaktion, und die Aromatisierung der Reaktionsprodukte zu energetisch günstigen Phenolen oder Benzolen einen wichtigen Reaktionspfad dar.

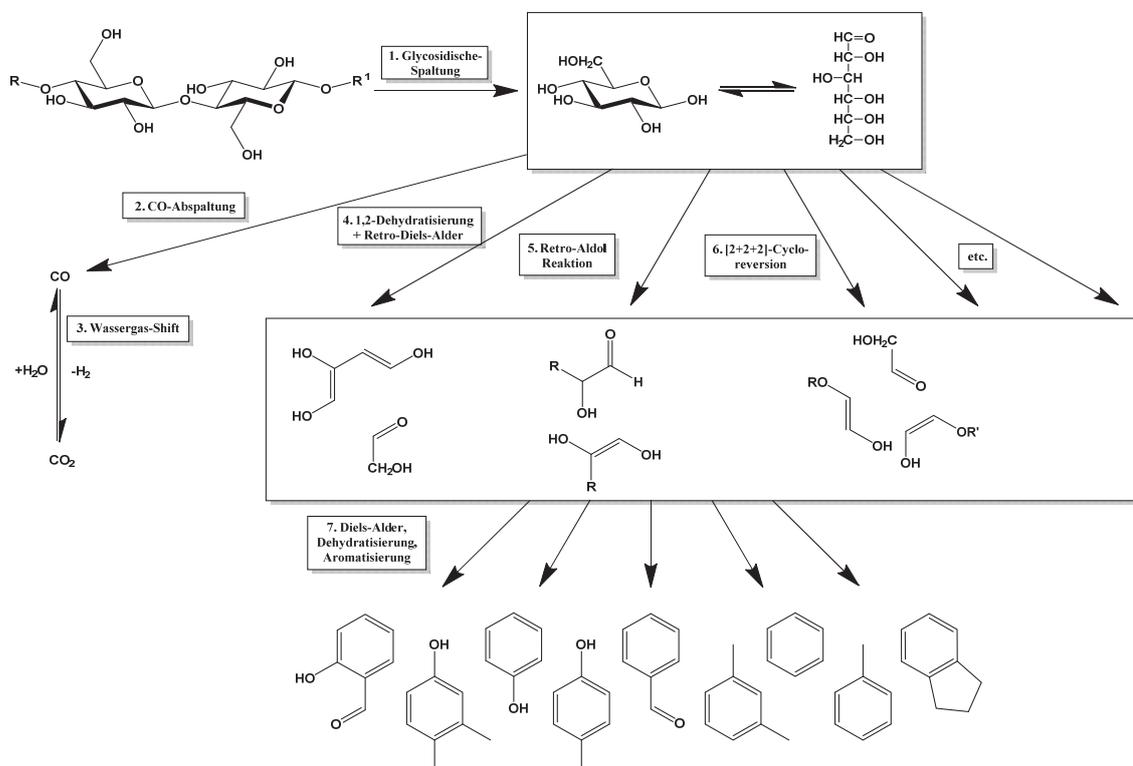


Abbildung 73: Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade bei der Zersetzung von Cellulose [165],[166],[167],[168]

Neben größeren Molekülen entsteht bei der Fragmentierung von Glucose durch Abspaltung auch CO (Abbildung 73-2.). Das in Abbildung 74 dargestellte Reaktionsschema zeigt einen von vielen postulierten Abbaumechanismen von Cellulose in dem CO als eines der gasförmigen Produkte gebildet wird. In thermogravimetrischen Untersuchungen konnte beispielsweise von Yang et al. [169] gezeigt werden, dass die thermische Zersetzung der Polysaccharide bereits bei relativ geringen Temperaturen, von 200 - 300 °C für Hemicellulose und 300 – 400 °C für Cellulose, abläuft. Im vorliegenden Prozess geschieht dies teilweise bereits während der Aufheizphase.

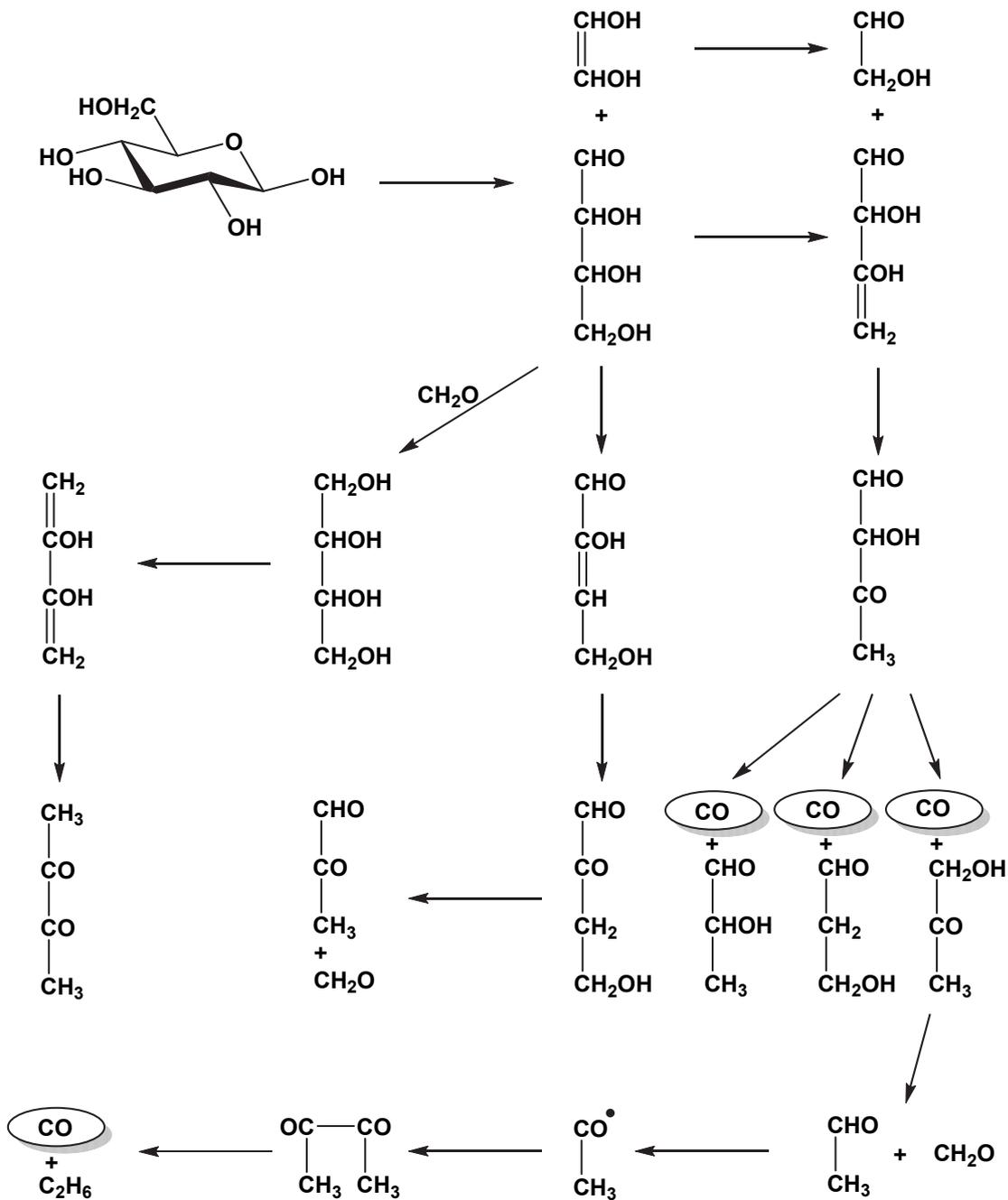
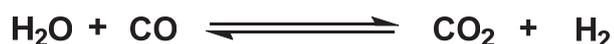


Abbildung 74: Postulierter Mechanismus der thermalen Fragmentierung von Glucose unter Pyrolysebedingungen nach [176]

Das gebildete CO kann mit dem vorhandenen Reaktionswasser unter den vorliegenden Bedingungen durch Wassergas-Shift-Reaktion (Abbildung 75) zu CO<sub>2</sub> weiterreagieren und es bildet sich somit zusätzlicher Wasserstoff (Abbildung 73-3.). Eine Berechnung der Gibbsenergie aus Tabellenwerten [170] für eine minimale Temperatur von 300 °C und eine maximale Temperatur von 500 °C ergab Werte von  $\Delta G_R^{500\text{ °C}} = 7,44 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta G_R^{300\text{ °C}} = 15,90 \text{ kJ/mol}$ . Die Reaktion ist somit im gesamten Temperaturbereich leicht exergon und läuft freiwillig ab.



**Abbildung 75: Wassergas-Shift-Reaktion**

Zwar liegt das Gleichgewicht aufgrund des bereitgestellten Wasserstoffs mehr auf der Eduktseite, trotzdem kann bei fortschreitendem Verbrauch von Wasserstoff und Bildung von CO und Reaktionswasser von einer kontinuierlichen Versorgung mit zusätzlichem Wasserstoff ausgegangen werden. Gleichzeitig ist die katalytische Wirkung von Eisen-Katalysatoren auf die Hochtemperatur-Wassergas-Shift-Reaktion hinlänglich bekannt [171],[172]. Der Mechanismus dieser Katalyse ist nicht unumstritten. Armstrong und Hilditch [173] postulierten einen assoziativen Mechanismus unter Bildung eines HCOO Intermediats an der Oberfläche, während der inzwischen etabliertere Mechanismus von einem Redoxmechanismus am Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Redoxpaar ausgeht. Hierbei wird Wasser unter Oxidation des Fe<sup>2+</sup> zu Wasserstoff und Sauerstoff gespalten während CO unter Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird [174],[175].

Betrachtet man den Vergleich der Produktgasverteilungen für die Verflüssigung der Modellmischungen (Abbildung 72), so erklärt der Abbau von Cellulose den steigenden Gehalt an CO und CO<sub>2</sub>, sowie die Wassergas-Shift-Reaktion den geringeren Wasserstoffverbrauch beim Einsatz von Cellulose als Edukt. Die steigenden Methanmengen für größere Ligningehalte in der Modellmischung sind in der vermehrten Bildung von Methan aus den Methoxy-Funktionen und den Propylketten des Lignins begründet. Zusätzlich sind bei der Umsetzung von Mischungen aus Lignin und Cellulose Reaktionen der Abbauprodukte untereinander denkbar. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die sinkenden Anteile an Feststoffprodukt von den Reinsubstanzen hin zur 3:3-Mischung dar.

Die Verflüssigung von Modellmischungen gibt zwar einen Anhalt zur Erklärung des Verhaltens von echten Biomassen, doch sind bei selbigen zum einen noch andere Inhaltstoffe wie Hemicellulose, Extraktstoffe und Asche enthalten, zum anderen sind die Strukturen der Biomasse entscheidend für die Zugänglichkeit und somit die effiziente Umsetzung der Cellulose- und Lignin-Anteile.

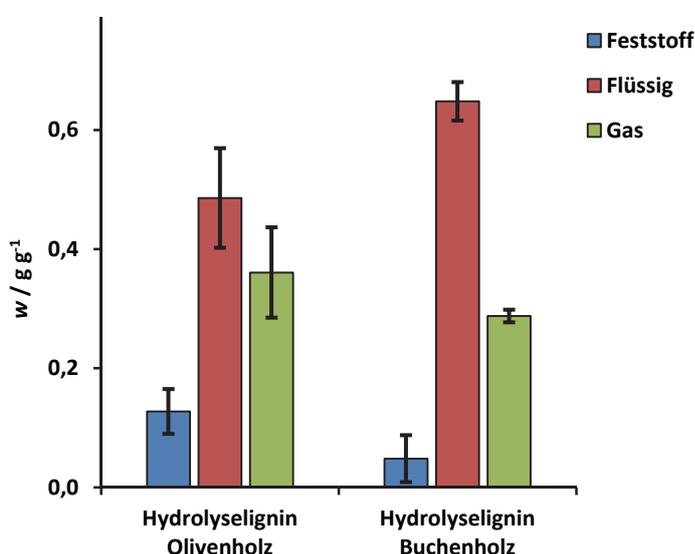
## 5.3.2 Hydrogenolyse von Restbiomassen im Mikroautoklaven

Zur Untersuchung des Verhaltens von Biomassen in der Hydrogenolyse wurden ausgewählte Reststoffe aus Forschung, Industrie und Landwirtschaft unter Verwendung des Eisen-Schwefel-Katalysators verflüssigt. Die Versuchsdurchführung verlief analog 4.2.1.3.

### 5.3.2.1 Hydrogenolyse von Hydrolyseligninen

Hydrolyselignine sind beispielsweise Reststoffe der Bioethanol-Herstellung aus Lignocellulose. Für die Versuche wurden Proben von Hydrolyselignin aus der sauren Hydrolyse von Buchenholz, sowie von Hydrolyselignin aus der thermischen und enzymatischen Hydrolyse von Olivenholz genutzt. Abbildung 76 zeigt die Produktverteilung der Versuche.

Das Hydrolyselignin aus Buchenholz zeigte dabei die bessere Flüssigausbeute. Beim sauren Aufschluss, durch den diese Probe gewonnen wurde, bleiben wenige Rückstände der Aufschlusschemikalien zurück und ein relativ reines Lignin wird erhalten. Dem entsprechend sind die erhaltenen Feststoffrückstandsanteile mit weniger als 7 % sehr gering. Die Flüssigausbeute beläuft sich auf 65 %, was nahe an den Ergebnissen für das eingesetzte Kraftlignin liegt. Im Gegensatz dazu sind bei dem kombinierten thermischen und enzymatischen Aufschluss, dem das Olivenholz unterworfen wurde, größere Mengen an Fremdstoffen zu erwarten. Das eingesetzte Hydrolyselignin aus Olivenholz hat zusätzlich einen höheren Aschegehalt, was die größeren Mengen an Feststoffrückstand erklärt. Die erhaltenen Produktgase der beiden Hydrolyselignine (Abbildung 76) enthalten, verglichen mit den Produktgasen der Lignocellulosen, höhere Mengen an Methan und geringere Mengen an CO<sub>2</sub>, was den Ergebnissen aus der Verflüssigung der Modellmischungen entspricht. Aufgrund der geringen Feststoffmengen sind Hydrolyselignine ein möglicher Einsatzstoff für die Umsetzung im vorliegenden Verfahren.



**Abbildung 76:** Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Hydrolyseligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

### 5.3.2.2 Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Papierindustrie

Neben technischen Ligninen fallen in der Papierindustrie weitere biogene Reststoffe an, die für eine Verwertung in Frage kommen. Die bei der Entrindung des Holzes anfallenden Rinden haben dabei den größten Anteil. Diese werden bislang thermisch oder stofflich, in Form von Rindenmulch, verwertet. Bei den eingesetzten Holzfaserrückstoffen handelt es sich um sog. Spuckstoffe, die bei der Vorbereitung des Holzbreis für die Papierherstellung anfallen. Diese bestehen aus Astansätzen und größeren Bestandteilen des zerkleinerten Buchenholzes, die im Betrieb der Anlage zu Problemen führen können. Beim verwendeten Celluloserückstand handelt es sich um den Bodensatz, der im Wasserkreislauf der Anlage zur Herstellung von Getränkeuntersetzern aus Holzschliff anfällt. Die verwendeten Proben an Buchenrinde (*Fagus sylvatica*) und Holzfaserrückstoffen (*Fagus sylvatica*) wurden vom Papierwerk der Chemische Werke Zell-Wildshausen GmbH in Stockstadt, die Fichtenrinde (*Picea abies*) und der

Celluloserückstand (*Picea abies*) aus einer Anlage zur Herstellung von Holzschliff der Firma Katz in Weisenbach bereitgestellt.

Abbildung 77 zeigt die Produktverteilung der Verflüssigung der Reststoffe aus der Papierindustrie. Gegenüber den eingesetzten technischen Ligninen und den Modellmischungen zeigen die realen Biomassen bei der Verflüssigung eine größere Tendenz zur Feststoffbildung als die Modellmischungen. Dies liegt zum einen am höheren Aschegehalt, zum anderen an der Zugänglichkeit von Cellulose, Hemicellulose und Lignin. In Biomasse-Strukturen liegen diese Inhaltstoffe kompakt verknüpft in Form von Zellwänden und Fibrillen vor, wodurch trotz mechanischer Zerkleinerung eine direkte Verfügbarkeit nicht in dem Maße gegeben ist wie bei den pulverförmigen Ligninen oder bei mikrokristalliner Cellulose. Mit Flüssigproduktausbeuten im Bereich von 50 % sind die Ergebnisse für die Rinden vergleichbar mit den technischen Ligninen. Bessere Ausbeuten zeigen die Holzfaserreststoffe, wohingegen die Flüssigausbeute für die Verflüssigung des Celluloserückstands aufgrund des hohen Feststoffrückstandswertes geringer ausfällt. Dieser ist auf die Rückstände von zugegebenen Chemikalien im Herstellungsprozess zurückzuführen.

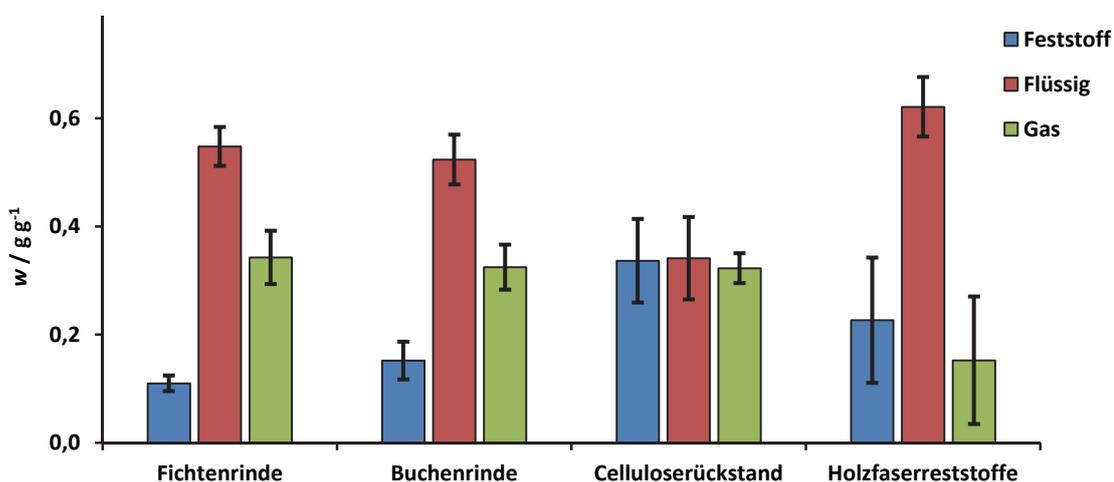


Abbildung 77: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Papierindustrie im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

### 5.3.2.3 Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Landwirtschaft

Eine wichtige Quelle für Restbiomassen stellt die Landwirtschaft dar. Hier fallen in erster Linie die halmartigen Rückstände wie Stroh und Blattwerk an, aber auch Pressrückstände aus der Öl- und Saftproduktion. Das eingesetzte Weizenstroh (*Triticum aestivum*) wurde von Dörrmann in Kraichtal-Münzesheim bereitgestellt, das Reisstroh (*Oryza sativa*) stammt aus dem Ebro Delta in Spanien. Zusätzlich wurden Rückstände der Ethanolherstellung aus Zuckerrohr verwendet. Die Bagasse stammt von der Iracema's biorefinery, Brasilien, und das Zuckerrohrstroh aus der Alta Mogiana S/A biorefinery, Brasilien. Der verwendete Rapsexpeller wurde von der Ölmühle Donaueschingen GmbH bereitgestellt.

In Abbildung 78 sind die Produktverteilungen für die Verflüssigung der landwirtschaftlichen Reststoffe dargestellt. Trotz eines hohen Cellulose- und Hemicellulosegehalts von zusammen über 80 % sind die Ergebnisse für Zuckerrohrbagasse und -stroh mit den Ergebnissen der Buchenrinde vergleichbar. In der

GC-MS-Analytik zeigen sich auch für Bagasse hohe Mengen an Aromaten im Produktöl, was die Ergebnisse aus 5.3.1 stützt. Weizen und Reisstroh zeigen bei den naturbelassenen Biomassen die schlechtesten Ergebnisse in Bezug auf die Flüssigausbeute.

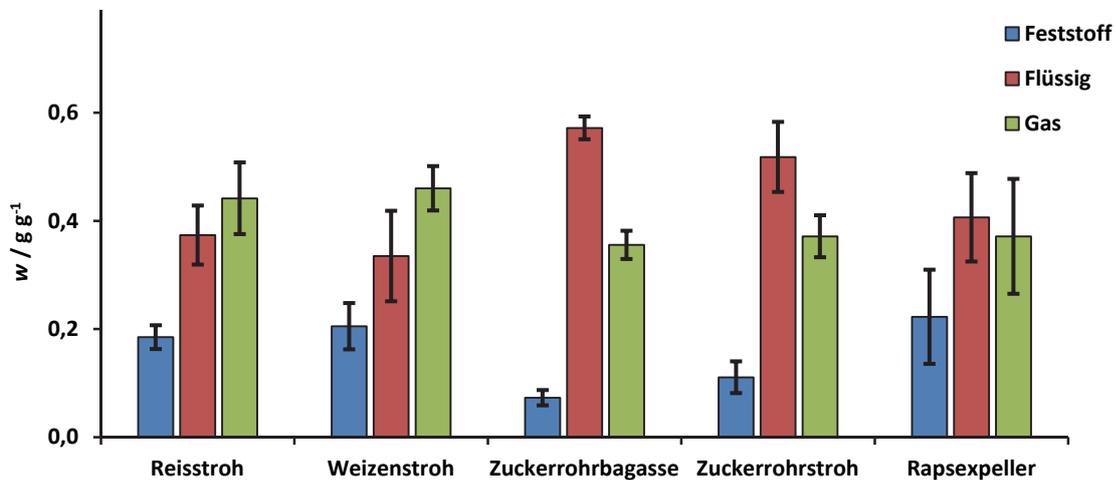


Abbildung 78: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Landwirtschaft im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit

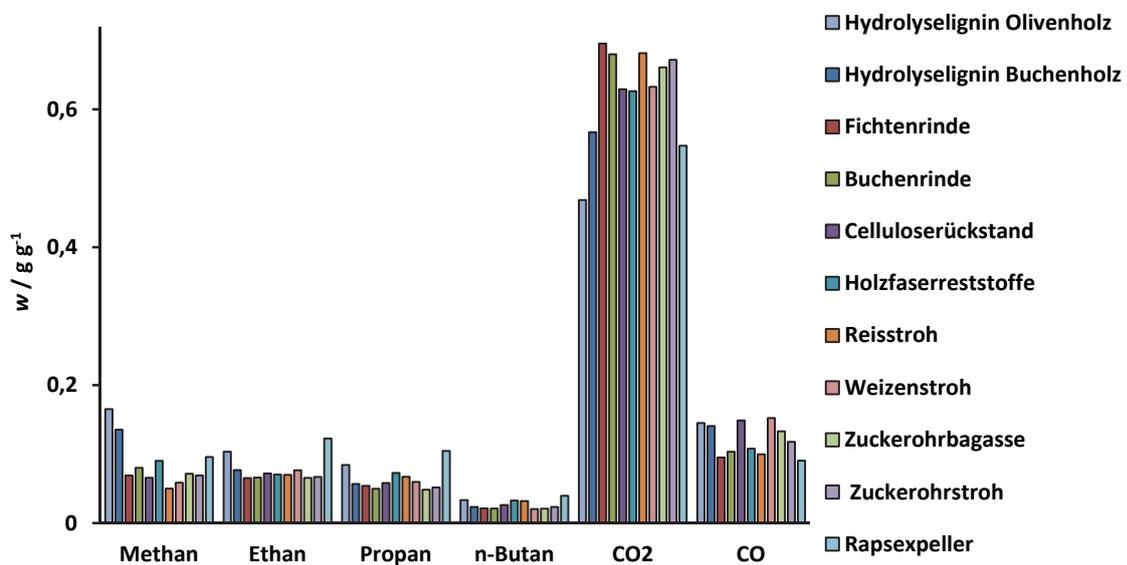


Abbildung 79: Produktgasverteilung der Verflüssigung verschiedener Biomassen im Mikroautoklaven mit 10 % Eisen-Schwefel-Katalysator bei 450 °C

Der hohe Anteil an Gasprodukt von annähernd 50 % belegt die Annahme, dass die im Stroh vermehrt enthaltenen Alkalimetalle eine Katalyse der Vergasungsreaktionen bewirken, was auch mit der Literatur korrespondiert [177]. Bei Rapsexpeller handelt es sich nicht um eine Lignocellulose. Enthaltene hohe Anteile an Proteinen und Fetten bilden unter den Prozessbedingungen andere Produktgemische als Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Die Ergebnisse der Verflüssigung zeigen bezogen auf die eingesetzten Strohsorten vergleichbare Ausbeuten. Die Zusammensetzung der Produkte weicht jedoch von denen der Verflüssigung lignocellulosischer Biomassen ab.

Abbildung 80 zeigt die erhaltenen flüssigen, organischen Reaktionsprodukte im Vergleich zu fossilen Energieträgern im van Krevelen-Diagramm. Die O/C-Verhältnisse der Ölprodukte sind im Vergleich zu dem der eingesetzten Biomassen deutlich geringer. Die H/C-Verhältnisse der Ölprodukte liegen im Bereich zwischen 1,5 - 2,5 und erreichen somit Werte, die im Bereich von Erdölen liegen.

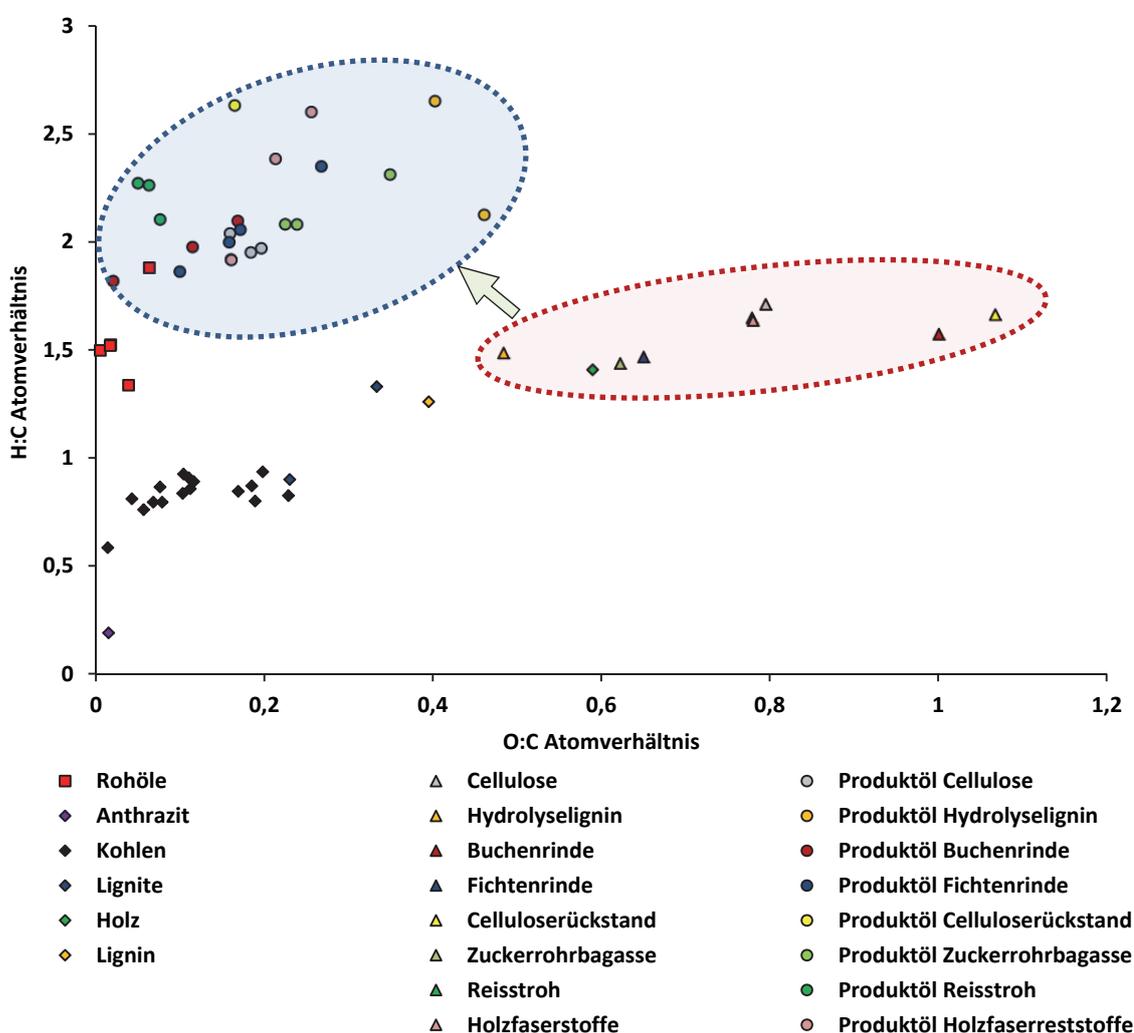


Abbildung 80: Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Einsatzstoffen und organischen Flüssigprodukten der Hydrogenolyse von Biomassen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Fe-S-Katalysator im Vergleich mit Literaturwerten für fossile Energieträger im van-Krevelen-Diagramm

### 5.3.3 Hydrogenolyse von Restbiomassen im Technikumsmaßstab

Aufgrund guter Ergebnisse bei der Verflüssigung im Mikroautoklaven wurde Buchenrinde (*Fagus sylvatica*) aus dem Papierwerk der Chemische Werke Zell-Wildshausen GmbH in Stockstadt für eine weitere Untersuchung der Direktverflüssigung im Technikumsmaßstab ausgewählt.

#### 5.3.3.1 Verflüssigung von Buchenrinde

Abbildung 81 zeigt die Produktverteilung der Verflüssigung von Buchenrinde im Technikumsmaßstab. Gegenüber dem reinen Kraftlignin ist hier ein höherer Anteil an Feststoffrückstand zu verzeichnen. Mit einer organischen Flüssigausbeute von ca. 40 % konnten auch hier nur deutlich geringere Ausbeuten als beim Einsatz von Lignin verzeichnet werden. Demgegenüber ist die Gasausbeute gesteigert. Die Zusammensetzung des organischen Flüssigproduktes ist in Tabelle 33 dargestellt. Auffällig ist hier vor allem die leichte Verschiebung der Produkte von Aromaten zu nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber den Ergebnissen der Verflüssigung von Lignin. Dies ist auf den Einfluss der Cellulose und Hemicellulose zurückzuführen, bei deren Fragmentierung wie in 5.3.1 zunächst nicht aromatische Bruchstücke entstehen, die dann zu kleineren Gasfragmenten oder stabilen aromatischen Verbindungen weiterreagieren.

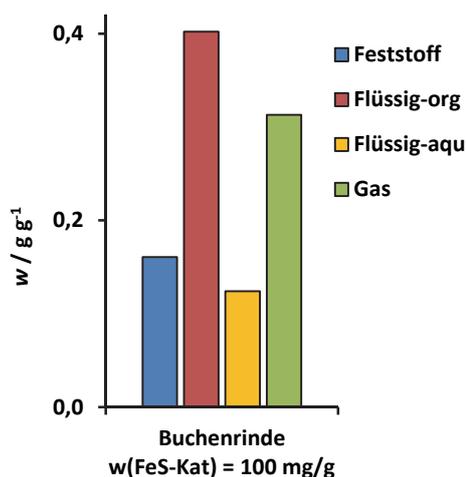


Abbildung 81: Produktverteilung der Hydrogenolyse von Buchenrinde im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzter Buchenrinde bei 450 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit

Tabelle 33: Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigproduktes der Hydrogenolyse von Buchenrinde im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzter Buchenrinde bei 450 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert

Substanzgruppe	w / g g <sup>-1</sup>	Substanzgruppe	w / g g <sup>-1</sup>
Nichtaromatische Bestandteile	0,22	Aromatische Aldehyde	0,00
Säuren	0,00	Aromatische Ketone	0,00
Nichtaromatische Ester	0,01	Aromatische Ester	0,00

Nichtaromatische Alkohole	0,01	Phenole	0,18
Nichtaromatische Aldehyde	0,00	Guaiacole (Methoxyphenole)	0,00
Nichtaromatische Ketone	0,05	Syringole (Dimethoxyphenole)	0,00
Kohlenwasserstoffe	0,14		
<b>Heterocyclische Bestandteile</b>	<b>0,01</b>	<b>Kohlenhydrate</b>	<b>0,00</b>
Furane	0,01	Zucker	0,00
Pyrane	0,00	<b>Andere organische Bestandteile</b>	<b>0,01</b>
<b>Aromatische Bestandteile</b>	<b>0,77</b>	N-Verbindungen	0,01
Benzole	0,60	Acetate	0,00
Catechole	0,00	Terpene	0,00
Aromatische Alkohole	0,00	unbekannte Bestandteile	0,00
		Verschiedenes	0,06

## 5.4 Upgrading organischer Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse von Lignin

Zum Erreichen eines Produkts, welches als Treibstoff oder Additiv eingesetzt werden kann, ist eine weitere Umsetzung des aus der Direktverflüssigung gewonnenen organischen Flüssigprodukts notwendig. Die hohen Gehalte von bis zu 90 % Aromaten und der verbleibende Sauerstoffgehalt sind unter Beachtung der aktuellen Normen für Treibstoffe zu hoch. Eine Möglichkeit zur Anpassung der Werte ist eine Hydrierung der Öle in einem anschließenden Upgrading. Hierzu wurde der kommerzielle Katalysator METH 134 (6 mm Kugeln) der Firma C&CS eingesetzt. Dieser besteht aus Nickeloxid auf Aluminiumoxid und wurde vor dem Einsatz durch Reduktion in einer Wasserstoff-Stickstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von 500 °C für 3,5 h aktiviert. Anschließend wurde der reduzierte Katalysator zur Passivierung der Oberfläche mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemische für 40 min gespült.

Zum Upgrading wurden 400 g Flüssigprodukt der Verflüssigung von Lignin bei 435 °C und 20 g Katalysator METH 134 im Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wurde geschlossen, für 10 min mit Stickstoff gespült und mit Wasserstoff bei einem Vordruck von 100 bar bespannt. Anschließend wurde der Reaktor auf die Reaktionstemperatur von 350 °C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 60 min wurde die Heizung deaktiviert und der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Im kalten Zustand wurde das Reaktionsgas entspannt und eine Gasprobe genommen. Anschließend wurde der Reaktor geöffnet, die Reaktionsprodukte entnommen und der Katalysatorrückstand durch Filtration abgetrennt.

Tabelle 34 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR-Analysen des Produktöls der Verflüssigung von Indulin AT mit imprägniertem Eisen-Schwefelkatalysator bei 435 °C vor und nach dem Upgrading. Dabei wurde keine Verminderung des Aromatengehalts festgestellt. Der eingesetzte Katalysator ist in Anwesenheit schwefelhaltiger Verbindungen anfällig für eine Vergiftung, was in diesem Versuch dazu geführt hat, dass der gewünschte Effekt der Aromatenhydrierung ausblieb. Der Anstieg des Anteils der an aromatische Strukturen gebundenen Wasserstoffatome und der gleichzeitige Rückgang der an aliphatische Verbindungen gebundenen Wasserstoffatome ist durch die thermische Zersetzung weiterer Seitengruppen der aromatischen Produkte und der enthaltenen kurzkettigen Verbindungen zu erklären. Die dabei entstandenen C1-C4-Kohlenwasserstoffe konnten in der Gasphase wiedergefunden werden.

**Tabelle 34: Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Analysen des organischen Flüssigproduktes der Hydrogenolyse von Indulin AT vor und nach dem Upgrading**

Integrationsbereich	Protonen-Zuordnung	x (vor Upgrading)	x (nach Upgrading)
		mol%	mol%
10.0-8.0	-CHO,-COOH, Tiefeld ArH	0,05	0,04
8.0-6.8	ArH, HC=C (konjugiert)	47,26	40,76
6.8-6.4	HC=C (nicht-konjugiert)	8,04	5,79
6.4-4.2	=CHO, ArOH, HC=C (nicht-konjugiert)	0,07	0,00
4.2-3.0	CH <sub>3</sub> O-, -CH <sub>2</sub> O-, =CHO	1,57	2,29
3.0-2.2	CH <sub>3</sub> CO=, CH <sub>3</sub> -Ar, -CH <sub>2</sub> Ar	13,64	14,61
2.2-1.6	-CH <sub>2</sub> -, aliphatisch OH	6,39	9,66
1.6-0.0	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	22,98	26,85
2.2-0.0	Aliphaten	55,30	46,55
8.0-6.4	Aromaten	29,37	36,51

Dies zeigt, dass der gewählte Katalysator für das Upgrading nicht geeignet ist und der Einsatz von gegen Schwefel unempfindlichen Katalysatoren geprüft werden muss, um den Aromatengehalt zu reduzieren.

## 5.5 Auslegung einer Anlage im großtechnischen Maßstab

Auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit der *Firma EDL Anlagenbau*, Leipzig, die theoretische Auslegung für eine Anlage zur Hydrogenolyse von Lignin im großtechnischen Maßstab erstellt. Die Kalkulationen zur Modellierung und die Kostenschätzung wurden von EDL auf Basis firmeneigener Kenntnisse im Bereich der Sumpffphasenhydrierung durchgeführt. Da das Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Lignin einen zu geringen Anteil an hochsiedenden Fraktionen enthält, ist eine Rückführung eines Teils des Öls zum Zwecke der prozessinternen Nutzung als Anmischmittel nicht zielführend. Darum wurde die Anlage für eine kombinierte Hydrogenolyse von Lignin und erdölstämmigem Schweröl ausgelegt. So können gleichzeitig die Wasserstofftransporteigenschaften der kondensierten aromatischen Systeme aus dem Vakuumdestillationsrückstand genutzt werden. Es wurde eine Kapazität von 500 kt/a (250 kt/a Lignin und 250 kt/a Vakuumrückstand) zugrunde gelegt. Für eine durchschnittliche Betriebszeit von 8000 h ergibt sich somit ein Durchsatz von 65,5 t/h.

Ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild ist in Abbildung 82 zu sehen. Die ausführlichen Fließbilder sind Anhang J, die Kostenaufstellung ist Anhang K und die Hauptausrüstungslisten sind Anhang L zu entnehmen. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Prozessschritte detailliert betrachtet.

Der Betrieb einer solchen Anlage ist besonders wirtschaftlich im Verbund mit bestehenden Einrichtungen, beispielsweise einer petrochemischen Raffinerie, möglich. Hier kann auf zahlreiche Synergien zurückgegriffen werden. Beispielsweise sind Einrichtungen, wie eine Destillation, Hydorraffination, Wasserstoffherzeugung, Tanklager, Schutzgas-, Rückkühlwasser- und Dampfversorgung an solchen Standort vorhanden. Ein erdölstämmiger Vakuumdestillationsrückstand kann ebenfalls direkt aus der laufenden Produktion entnommen werden.

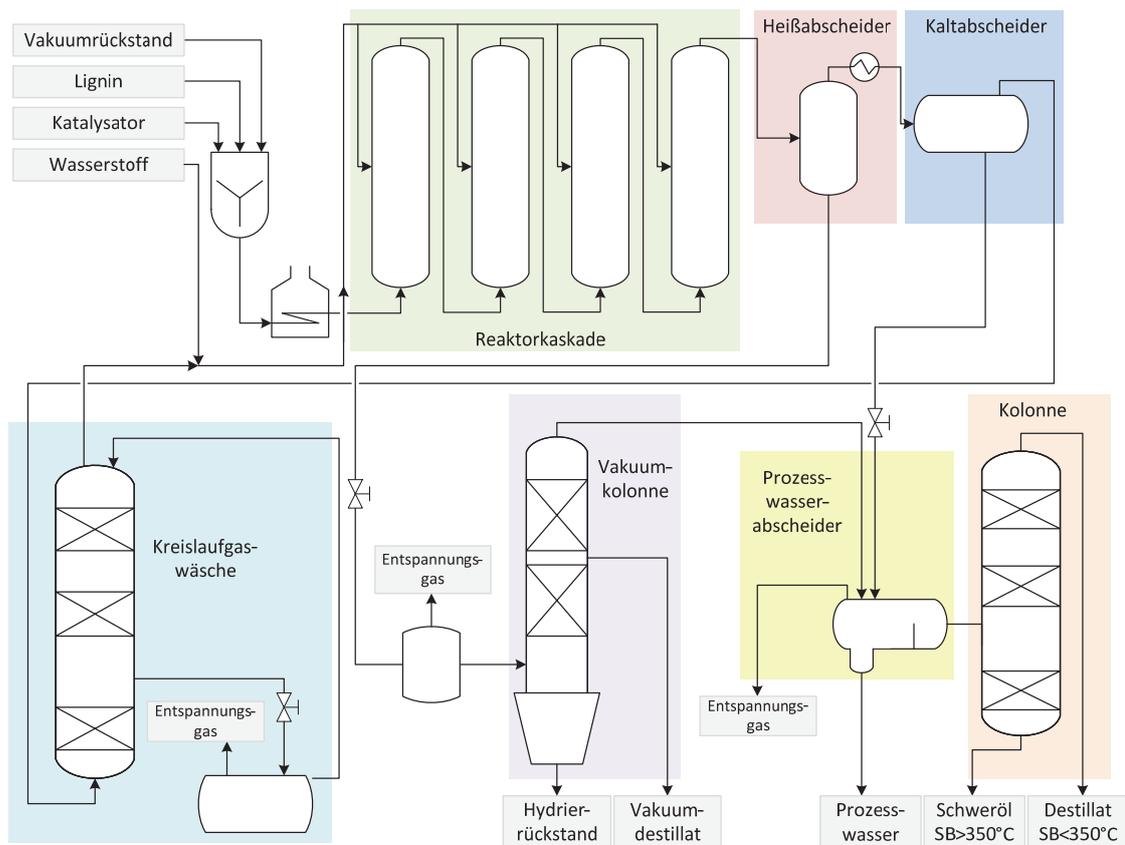


Abbildung 82: Vereinfachtes Verfahrensfließbild des von EDL für 500 kt/a ausgelegten Prozesses

### 5.5.1 Einsatzproduktvorbereitung

Den ersten Schritt einer großtechnischen Anlage zur Hydrogenolyse von Lignin bildet die Einsatzproduktvorbereitung mit der Maischeherstellung. Dabei werden das Lignin, der als Anmischöl dienende Vakuumdestillationsrückstand und der Eisen-Schwefelkatalysator auf Aktivkohleträger zu einem pumpfähigen Gemisch vermengt. Über separate Förderschnecken (A) werden dazu das Lignin und der Katalysator in eine Turmreibemühle (B) gefördert. Die Dosierung läuft dabei über eingebaute Zellradschleusen (C). Der Vakuumdestillationsrückstand wird mit Hilfe einer Pumpe (D) zugeführt.

Da das Vermengen von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand eine schwer beherrschbare Herausforderung für einen konventionellen Rührbehälter darstellt, dient die Turmreibemühle als Mischapparatur, welche die Einsatzstoffe grob vermengt und dabei im Lignin vorhandene Agglomerate zerkleinert. Zur anschließenden Homogenisierung wird das entstandene Gemisch einem Rührbehälter (E) zugeführt. Durch einen Siebvorgang (F) wird das Gemisch von Fremd- und Störstoffen befreit und in einem weiteren Rührbehälter (G) unter Zugabe von Vakuumdestillationsrückstand erneut homogenisiert. Für den Transport der feststoffhaltigen Ströme wurden Kolbenmembranpumpen (H) gewählt, da diese aufgrund ihrer Bauart die erforderlichen hohen Drücke aufbauen können und eine lange Membranlebensdauer gewährleisten.

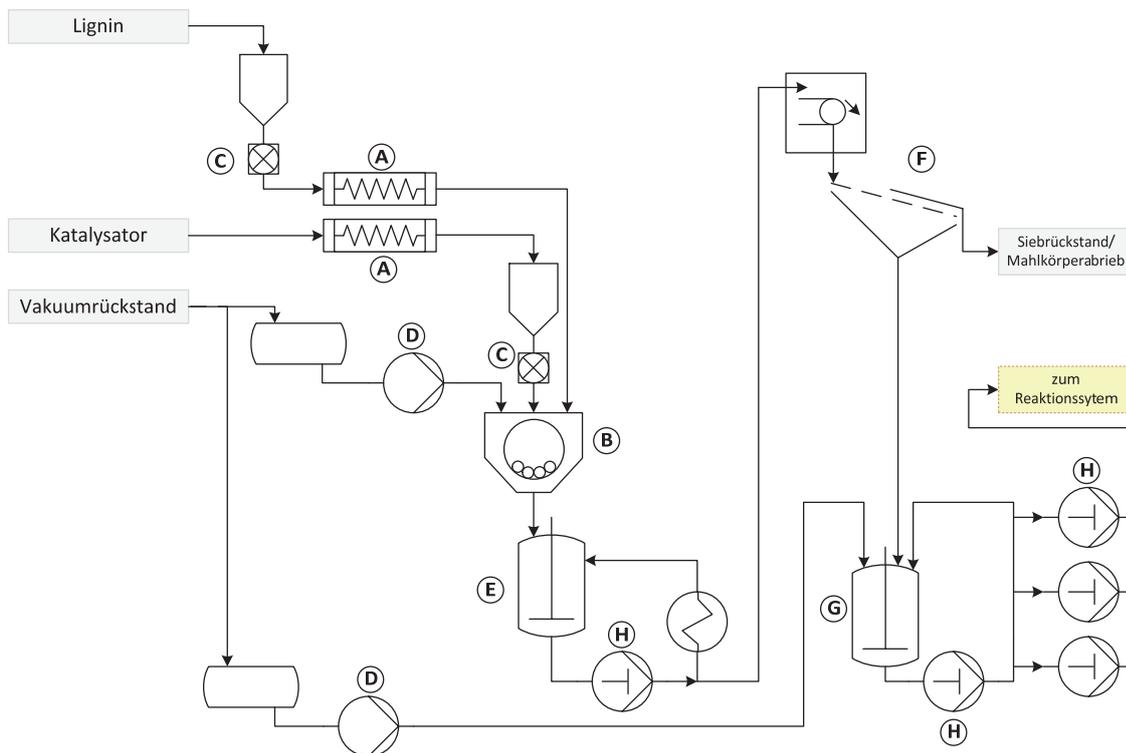


Abbildung 83: Fließbild der Einsatzproduktvorbereitung

## 5.5.2 Reaktionssystem

Das Reaktionssystem ist aus einer Kaskade von vier Reaktoren (A), einem Heißabscheider (B), sowie einem Kaltabscheider (C) zusammengesetzt. Um eine wirtschaftliche Arbeitsweise zu gewährleisten wurden zur Erwärmung/Abkühlung von Stoffströmen durch andere Ströme Wärmeübertrager, sog. Economiser (D) vorgesehen um eine Wärmerückgewinnung zu gewährleisten. Ein Fließbild des Reaktionssystems ist in Abbildung 84 zu sehen. Bei den gewählten Reaktoren handelt es sich um stehende, ausgemauerte Hochdrucköfen mit einem Innendurchmesser von 1200 mm und einer Höhe von 20 m. Diese sind vergleichbar mit bereits erprobten Reaktorgeometrien in der direkten Kohleverflüssigung der LEUNA-Werke (Innendurchmesser 1000 mm, Höhe 12 m bzw. Innendurchmesser 825 mm und 18 m Höhe) oder VEBA-Großreaktoren (Innendurchmesser 1350 mm, Höhe 12 m). Die Wahl einer Reaktorkaskade und der vorliegenden Bemaßung resultiert aus wirtschaftlichen Überlegungen. Hochdruckreaktoren mit Innendurchmessern von 4000 mm sind zwar, beispielsweise in kommerziellen Hydrocrackern im Einsatz, müssen aber kostenaufwändig auf der Baustelle gefertigt werden. Eine Produktion der Reaktoren in einer entsprechenden Fertigungsstätte ist dagegen wesentlich effektiver und kostengünstiger. Mit erheblichem Aufwand ist dabei eine Fertigung von Reaktoren bis zu einem Innendurchmesser von 3000 mm möglich [58]. Gleichzeitig ist für größere Reaktoren eine höhere Wandstärke erforderlich, was zusätzliche Materialkosten mit sich bringen würde. Um Kosten und Aufwand in der Fertigung gering zu halten wurden Reaktoren aber gleichzeitig den notwendigen Durchsatz zu ermöglichen wurden Reaktoren mit einem Innendurchmesser von 1200 mm gewählt. Die erforderliche Verweilzeit kann hier nur durch einen seriellen Betrieb von 4 Reaktoren mit einer Höhe von 12 m erreicht werden, da sonst die einzelnen Reaktoren zu hoch werden würden, was beispielsweise zu Schwierigkeiten beim Antransport der Reaktoren führen kann.

Die Dreiphasen-Reaktoren werden von unten mit dem Reaktionsgemisch beschickt, während das wasserstoffreiche Kreislaufgas ähnlich wie bei einem Blasensäulen-Reaktor im Gleichstrom zugegeben wird. Dies hat verschiedene Vorteile gegenüber einer Beschickung von oben, bzw. einer Gegenstromfahrweise. Zum einen ist eine Zugabe der Reaktionsmischung von unten für das Anfahrverhalten des Reaktors wichtig, da sonst das vor dem Anfahren im Reaktor enthaltene Inertgas Einschlüsse bilden kann. Zum anderen führt beim Betrieb die Bildung von Produkten geringerer Dichte bei einer umgekehrten Fahrweise zu ungewollten Rückvermischungseffekten. Der Betrieb im Gleichstrom ist vor allem dadurch günstiger, da eine gleichmäßige Zugabe von Kreislaufgas, an verschiedenen Stellen über die Länge des Reaktors verteilt, zu unnötigem apparativem Aufwand führt. Bei einer Zuführung des Kreislaufgases an einer einzelnen Stelle ist nur ein Gleichstrom möglich, da der Wasserstoff, beim Eindosieren an einer tiefen Stelle, unweigerlich nach oben steigt.

Bei der Zuführung der Einsatzstoffe wird die Maische durch Kolbenmembranpumpen (siehe 5.5.1) auf Reaktionsdruck gebracht und mit Hilfe eines Vorheizers (E) auf 490 °C erhitzt. Das mit Wasserstoff angereicherte Kreislaufgas wird mittels Wärmeübertragern im Abscheidersystem vortemperiert und dem Reaktor zugeführt. Die Regulierung der Reaktortemperatur verläuft über die kontrollierte Zugabe von kaltem Kreislaufgas, wodurch die Reaktionswärme der exothermen Spaltung abgeführt werden kann. Der Reaktordruck beträgt 260 bar. Die Wahl einer Reaktorkaskade hat in diesem Zusammenhang einen weiteren Vorteil, da eine Regulierung der Reaktortemperatur durch Zugabe von kaltem Kreislaufgas in mehreren kleinen Reaktoren besser kontrollierbar ist, als bei einem einzelnen Reaktor.

Die Reaktionsprodukte gelangen über den Kopf des Reaktors in das zweistufige Abscheidersystem. Zunächst werden in einem Heißabscheider (B) bei einer Temperatur von 480 °C und einem Druck von 255 bar die Feststoffe und schwersiedenden Ölkomponten abgetrennt. Diese werden anschließend der Rückstands-aufarbeitung zugeführt. Die nicht kondensierten Komponenten gelangen weiter in den Kaltabscheider (C), wo bei einer Temperatur von 50 °C und einem Druck von 252 bar die leichtsiedenden Ölkomponten, sowie das Prozesswasser abgetrennt werden. Die entstehenden flüssigen Phasen werden im Niederdruckbereich der Anlage in einem Prozesswasserabscheider aufgetrennt und das organische Produkt der Destillation zugeführt. Das nichtkondensierte Reaktorgas gelangt zur Gasaufbereitung in das Kreislaufgassystem.

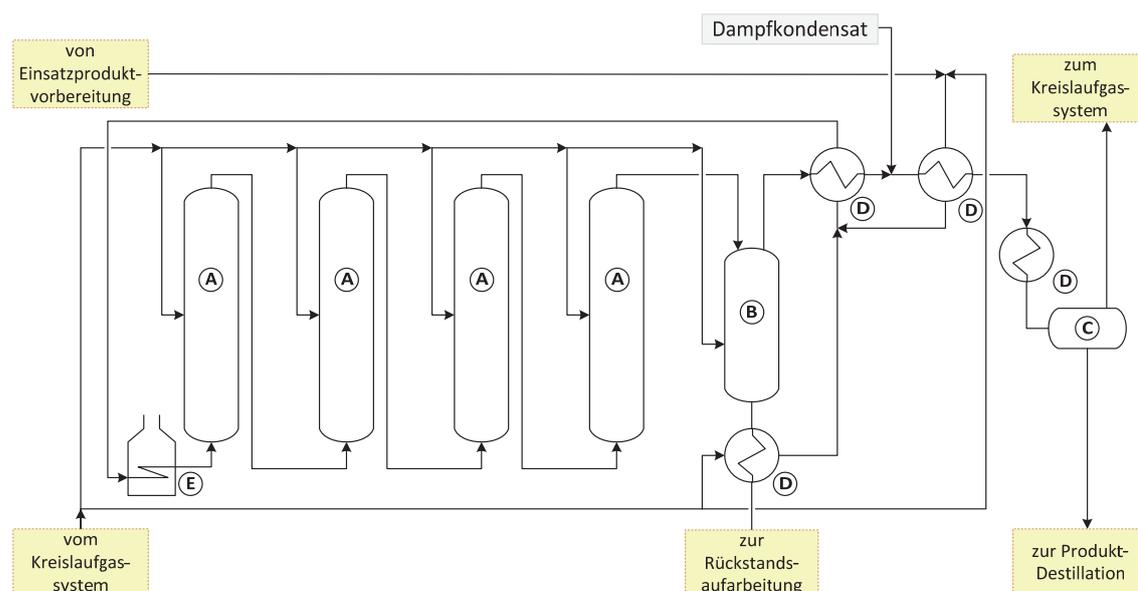


Abbildung 84: Fließbild des Reaktionssystems

### 5.5.3 Kreislaufgassystem

Zur kontinuierlichen Aufbereitung des Reaktorgases durch Abreicherung der entstandenen Produktgase und zur Zugabe von Frischwasserstoff ist ein entsprechendes Kreislaufgassystem notwendig. Ein Fließbild des Kreislaufgassystems ist in Abbildung 85 dargestellt. Die im Reaktor gebildeten Störkomponenten wie Kohlenoxide, Schwefelwasserstoff und C1-C4-Kohlenwasserstoffe, sowie enthaltendes Reaktionswasser werden in einem Kreislaufgaswäscher (A) bei einem Druck von 270 bar an drei Füllkörperschüttungen im Gegenstrom mit einem Waschöl ausgewaschen. In einem Entspannungsbehälter (B) wird das ausgewaschene Gasgemisch abgetrennt und das Waschöl, mit Hilfe einer Pumpe (C), rezykliert. Das gewaschene Kreislaufgas wird mit Frischwasserstoff versetzt, um eine ausreichende Konzentration an Wasserstoff zu gewährleisten, und nach einer zweistufigen Wasserabscheidung (D) dem Reaktionssystem zugeführt. Zum Erreichen der in den einzelnen Anlagenteilen vorherrschenden Drücke wurden entsprechend Verdichter (E) eingesetzt.

Die Anlage verfügt über ein Notentspannungssystem, um im Falle einer Betriebsstörung die gezielt gas- und flüssigkeitsführenden Abschnitte des Hochdruckteils der Anlage zu entspannen.

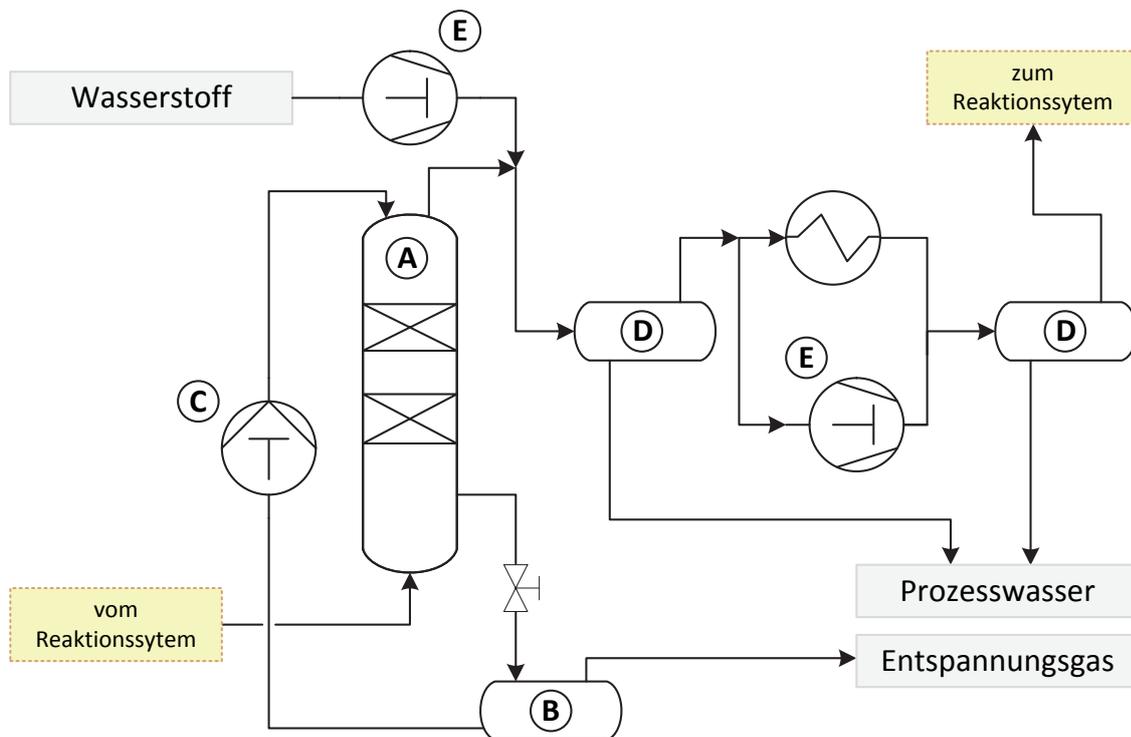


Abbildung 85: Fließbild des Kreislaufgassystems

### 5.5.4 Produkt-Destillation

Die Auftrennung der organischen, flüssigen Reaktionsprodukte aus dem Kaltabscheider erfolgt mittels Destillation. Das Destillationssystem ist anhand eines Fließbilds in Abbildung 86 dargestellt. In einem Dreiphasen-Abscheider (A) werden wässrige und organische Flüssigprodukte, sowie Gasprodukte voneinander getrennt. Das wässrige Produkt wird verworfen und das organische Produkt gelangt über

einen Vorheizer (B) in die Destillationskolonne (C). Die leichtsiedenden Komponenten werden über den Kolonnenkopf abgezogen und einer weiteren Aufarbeitung beispielsweise in einer nachgeschalteten Raffinierung zugeführt. Zuvor wird in einem weiteren Wasserabscheider (D) noch enthaltenes bzw. durch Nachreaktion entstandenes Reaktionswasser abgetrennt. Teile des 400 °C heißen Strippdampfes werden zur Verbesserung der Trennleistung erneut der Destillationskolonne zugeführt. Die schwersiedenden Komponenten werden am Sumpf der Kolonne entnommen, können dem Vakuumdestillationsrückstandsstrom zugeführt werden und ersetzen somit einen Teil des erdölstämmigen Anmischmittels.

Zur Pufferung der Stoffströme wurden verschiedene Vorlagenbehälter (E) vorgesehen. Der Transport der flüssigen Produkte wurde mittels entsprechender Pumpen (F) realisiert. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit durch Wärmerückgewinnung wurden Wärmeübertrager (G) eingesetzt.

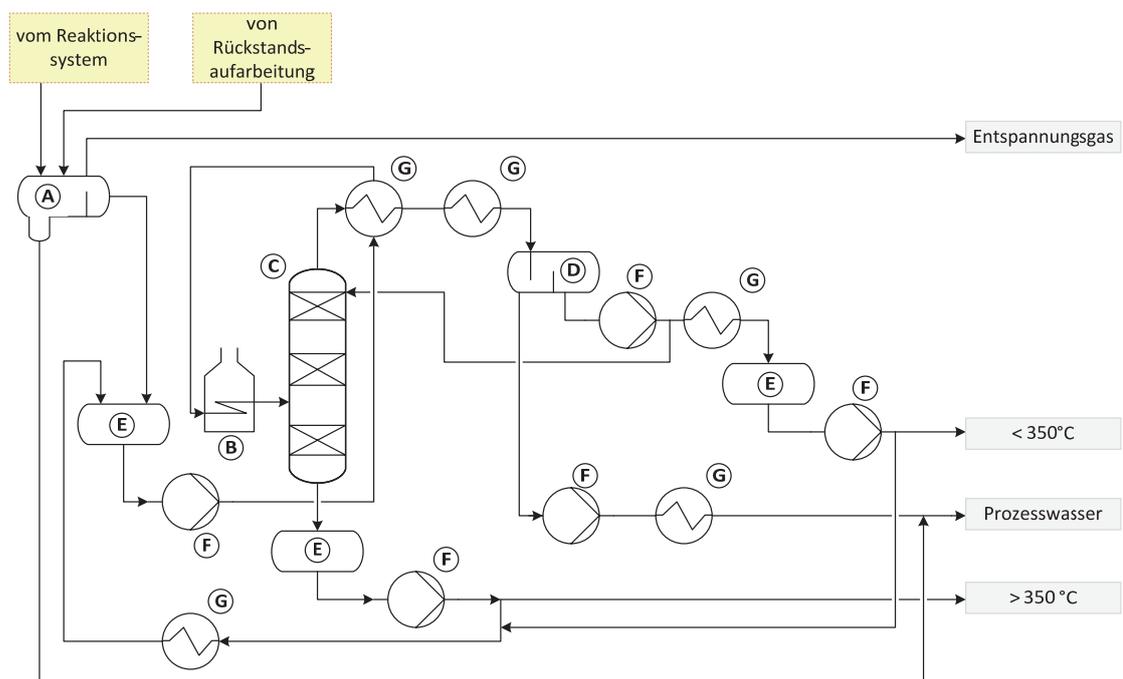


Abbildung 86: Fließbild der Produkt-Destillation

### 5.5.5 Rückstands-aufarbeitung

Die Aufarbeitung des feststoffhaltigen Schwerölrückstands aus dem Heißabscheider erfolgt in einem separaten Rückstands-aufarbeitungssystem per Vakuumflash-Destillation. Ein Fließbild der Rückstands-aufarbeitung ist in Abbildung 87 dargestellt. Über einen Vorlagebehälter (A) und einen Vorheizer (B) gelangt der auf 450 °C temperierte Heißabscheiderrückstand durch Förderung mittels Kolbenmembranpumpe (C) in einen Vorflashbehälter (D), in dem die mitgeschleppten leichtflüchtigen Komponenten von den schwersiedenden Komponenten abgetrennt werden. Die Temperaturen der Vakuumflash-Destillation liegen nur knapp unterhalb der Reaktionstemperatur im Reaktionssystem. Somit sind Crackreaktionen im Vorheizer nicht auszuschließen. Um das zu verhindern kann das Aufheizen unter Wasserstoffzugabe stattfinden. Die leichten Komponenten werden dem Kopf der Vakuumkolonne (E), die schweren Komponenten dem Sumpf zugeführt. Bei einem Betriebsdruck von

0,0065 bar und einer Temperatur von 450 °C werden diese in der Vakuumkolonne einer destillativen Trennung unterworfen. Die Hauptaufgabe ist dabei die Gewinnung eines feststofffreien Schwerölprodukts. Das so gewonnene Destillat kann zusammen mit dem Sumpfprodukt der Vakuumflash-Destillation als Teil des Anmischmittels dem Prozess erneut zugeführt werden. Der Destillationsrückstand wird über den Kolonnenboden ausgetragen. Dieser besteht in erster Linie aus dem Katalysator, der Asche des eingesetzten Lignins, sowie feststoffartigen Polymerisationsprodukten. In einer weiteren Ausbaustufe kann dieser Rückstand nutzbar gemacht werden. Eine Möglichkeit stellt dabei das Schwelen, eine andere eine Vergasung zur Gewinnung von prozesseigenem Wasserstoff dar. Auch eine direkte energetische Nutzung stellt eine Möglichkeit für die Nutzung des Rückstandes dar. Zur Pufferung der Stoffströme wurden verschiedene Vorlagenbehälter (F) vorgesehen. Der Transport der flüssigen Produkte wurde mittels entsprechender Pumpen (G) realisiert. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit durch Wärmerückgewinnung wurden Wärmeübertrager (H) eingesetzt.

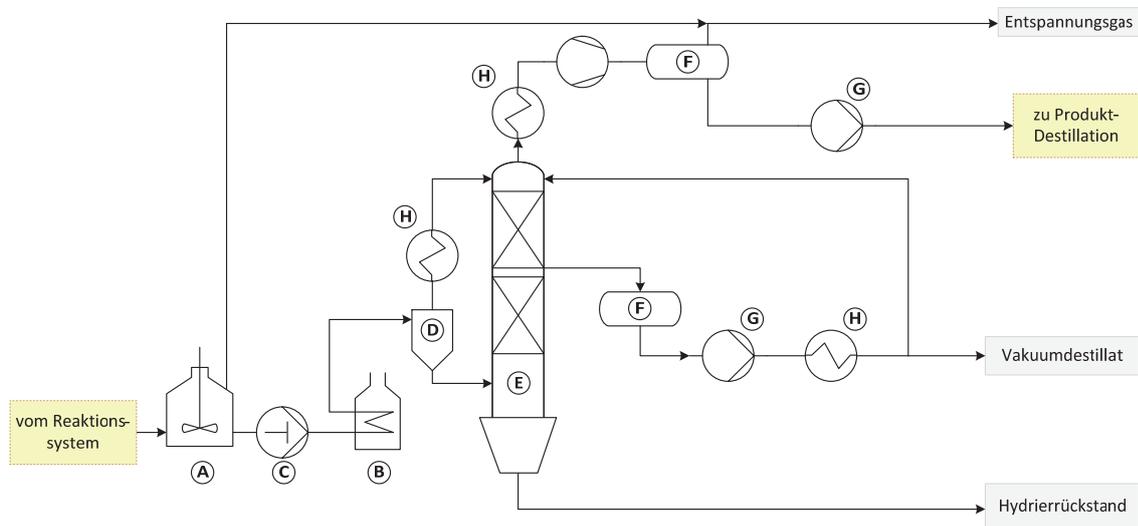


Abbildung 87: Fließbild der Rückstandsaufbereitung mittels Vakuumflash-Destillation

### 5.5.6 Investitionskosten

Im Rahmen einer Budgetermittlung (siehe Anhang K) wurden die anfallenden Kosten für den Aufbau einer solchen Anlage bestimmt. Das empfohlene Anlagenbudget wurde mit 360 Mio. EUR berechnet. Dabei entfallen die Hauptkosten auf das Reaktionssystem (50 Mio. EUR), gefolgt von der Vakuum-Flash-Kolonne (27 Mio. EUR) und dem Kreislaufgassystem (23 Mio. EUR). Eine Verminderung der Kosten kann durch eine Nutzung vorhandener Infrastruktur in einem Verbundstandort erfolgen und wenn Betriebsgebäude und soziale Einrichtungen am vorgesehenen Standort bereits vorhanden sind.

## 5.6 Ökologische Betrachtung des entwickelten Verfahrens

Im Rahmen der Zielsetzung zur Entwicklung eines Prozesses zur nachhaltigen Gewinnung von Treibstoffkomponenten bzw. Grundstoffen für die chemische Industrie ist eine Betrachtung der

Ergebnisse vom ökologischen Standpunkt zwingend notwendig. Dazu wurden an der Universität Hohenheim, Stuttgart, verschiedene Lebenszyklusanalysen (LCA) des Prozesses unter Einsatz von Lignin und alternativ unter Einsatz von Buchenrinde durchgeführt.

### 5.6.1 Lebenszyklusanalyse des entwickelten Verfahrens

Bei der Lebenszyklusanalyse handelt es sich um eine Methode zur Abschätzung und Bewertung der Umweltaspekte und der potentiellen Umweltwirkung eines Produktes oder eines Prozesses. Die Durchführung einer Lebenszyklusanalyse ist unter anderem in der Norm DIN EN ISO 14044 festgelegt. Sie umfasst vier Phasen: die Festlegung von Ziel und Untersuchungsrahmen, die Aufstellung einer Sachbilanz, die Wirkungsabschätzung, sowie eine Interpretation der Daten. Dabei werden sowohl die Roh- und Hilfsstoffe, deren Herstellung und Transport, als auch der Prozess an sich bezüglich umweltrelevanter Faktoren, wie Energieverbrauch, Emissionen, etc. betrachtet. Die daraus resultierenden Effekte werden gewichtet und bezüglich ihrer Auswirkung auf festgelegte Umweltwirkungskategorien, wie Treibhauspotential, Versauerung, Eutrophierung, Humantoxizität und den kumulierten nicht erneuerbaren Energieaufwand betrachtet. Die verwendeten Primärdaten beruhen auf den experimentellen Ergebnissen, sowie auf dem in Zusammenarbeit mit EDL entwickelten Prozessmodell. Als Datenquellen für Sekundärdaten dienen Ökobilanzdatenbanken wie z.B. Ecoinvent, in denen relevante Sachbilanzdaten zu Energiebereitstellung, Materialherstellung und -verarbeitung, Transport, Entsorgung, etc. niedergelegt sind. Um das Risiko einer aus Unsicherheiten resultierenden falschen Bewertung zu minimieren, wird die Sensitivität des Verfahrens hinsichtlich unterschiedlicher Parameter und verschiedener Anlagenkonfigurationen untersucht. Auch die im Prozess anfallenden Koppelprodukte werden berücksichtigt. Eine potentielle Nutzung dieser Stoffströme in anderen Prozessen wird in der Lebenszyklusanalyse als Gutschrift einbezogen.

Als Basisszenario diente bei der Lebenszyklusanalyse jeweils ein Einsatz von aktuellen Technologien der Wasserstoffherstellung (Erdgasreforming), sowie des in Deutschland aktuell eingespeisten Strommixes. Abbildung 88 zeigt im Vergleich die Anteile von Prozess, Transport und Rohstoffgewinnung am Treibhauspotential für den Einsatz von Lignin bzw. von Buchenrinde. Für beide Einsatzstoffe zeigt sich, dass den Hauptanteil am Treibhauspotential die Bereitstellung der Rohstoffe hat. Dabei ist in erster Linie der eingesetzte Wasserstoff die vorherrschende Größe.

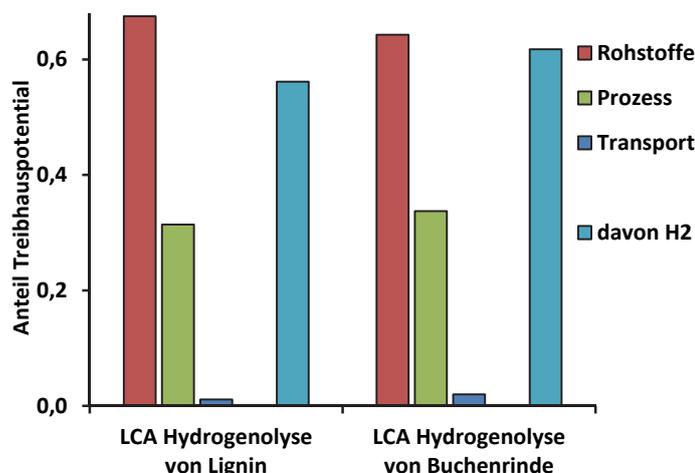


Abbildung 88: Anteil der Rohstoffbereitstellung, des Prozesses und der Transportschritte am Treibhauspotential des Gesamtprozesses

Gleiches gilt für den kumulierten nicht regenerativen Energieaufwand, welcher in Abbildung 89 anteilig für Prozess, Transport und Rohstoffgewinnung dargestellt ist. Auch hier überwiegt der Anteil der Wasserstoffgewinnung deutlich.

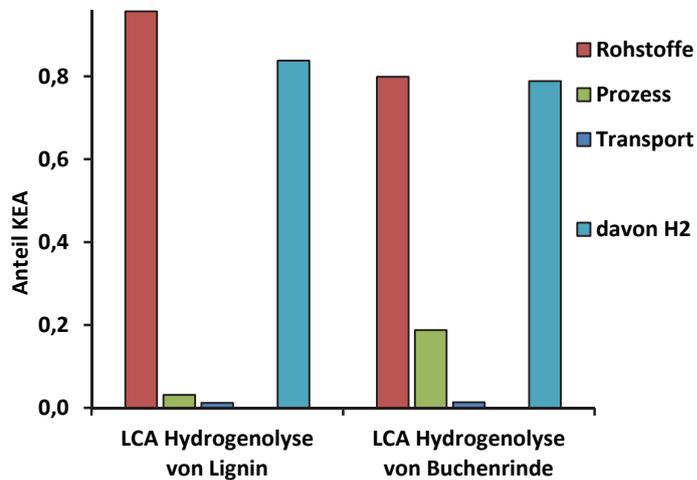


Abbildung 89: Anteil der Rohstoffbereitstellung, des Prozesses und der Transportschritte am kumulierten nicht regenerativen Energieaufwand (KEA) des Gesamtprozesses

Darum wurde für beide Kategorien eine Sensitivitätsanalyse unter Betrachtung alternativer Methoden der Wasserstoffgewinnung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 90 und Abbildung 91 dargestellt. Betrachtet wurden unter anderem Verfahren der Wasserelektrolyse unter Verwendung unterschiedlicher Stromquellen, die solarthermische Wasserstoffgewinnung im Metalloxid-Kreisprozess, sowie die Biomassevergasung.

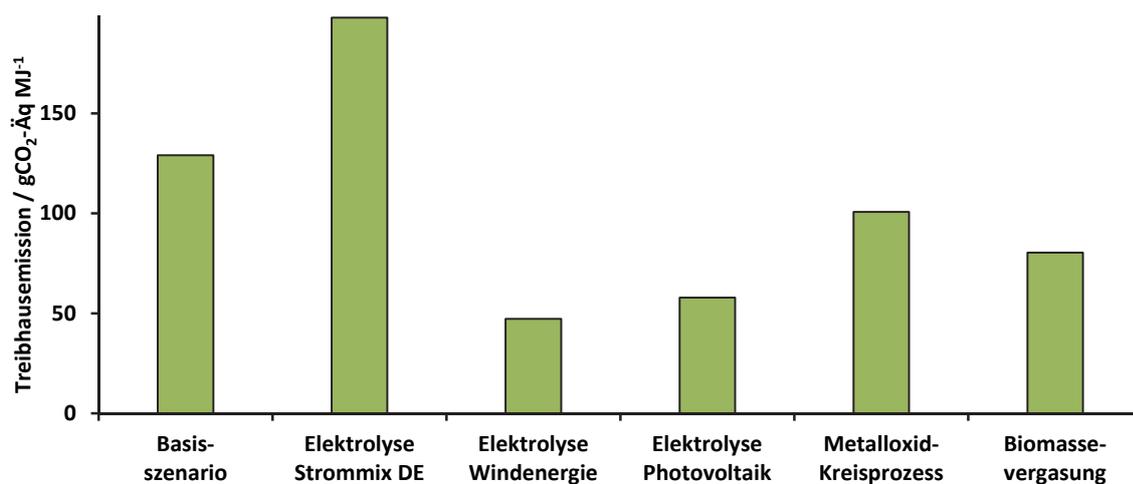
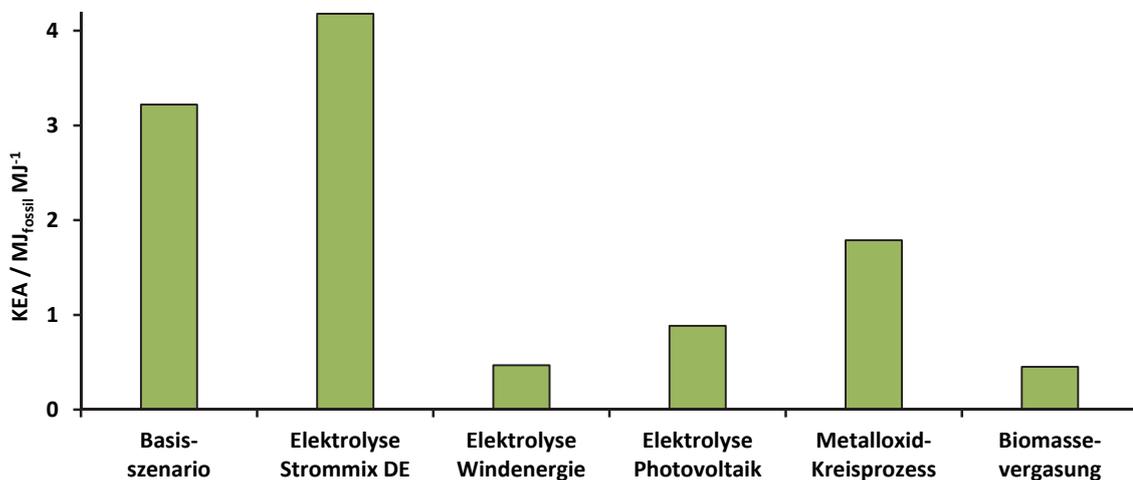


Abbildung 90: Sensitivitätsanalyse für das Treibhauspotential des Gesamtprozesses für verschiedene Methoden der Wasserstoffgewinnung

Unter Einsatz der Stromerzeugung aus regenerativen Quellen kann so ein deutliches Einsparungspotential abgerufen werden. Auch die solarthermische Wasserstoffgewinnung im Metalloxid-Kreisprozess zeigt eine geringe Verbesserung. Da diese Verfahren vergleichsweise teuer sind, ergibt sich dabei allerdings aus ökonomischer Sicht ein Nachteil. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung stellt der Einsatz von Wasserstoff aus der Biomassevergasung dar. Auch eine Vergasung der Prozessrückstände macht aus ökologischer, wie ökonomischer Sicht Sinn.

Betrachtet man diese Ergebnisse mit der Prämisse, im vorliegenden Prozess einen Biogenen Treibstoff zu produzieren, so kommt man in Konflikt mit den politischen Vorgaben. Die EU-Richtlinie 2009/28/EG gibt vor, dass für die kommerzielle Einführung von Biokraftstoffen bestimmte Treibhausgasinderungen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen nachgewiesen werden müssen. Ab 2018 darf die Herstellung eines Biokraftstoffs gemäß der Richtlinie maximal ein Treibhauspotential von 33,5 g CO<sub>2</sub>-Äq./MJ aufweisen, was für keine der untersuchten Szenarien erreicht wird. Ein Einsatz als Additiv für einen flüssigen Treibstoff zur Verbesserung der Klopfestigkeit ist trotzdem denkbar, wenn der eigentliche Treibstoff ein geringeres Treibhauspotential aufweist. Für die Gewinnung von Grundstoffen für die chemische Industrie bestehen solche Vorgaben nicht. Aufgrund der Zusammensetzung der Produkte sind sie für eine stoffliche Nutzung ohnehin besser geeignet.

Der kumulierte nicht-erneuerbare Energieaufwand zeigt für verschiedene Methoden der Wasserstoffgewinnung ein analoges Verhalten. Hier zeigen ebenfalls die elektrolytischen Verfahren unter Einsatz von regenerativen Stromquellen und die Biomassevergasung deutliche, die solarthermische Wasserstoffgewinnung im Metalloxid-Kreisprozess leichte Vorteile gegenüber dem Basisszenario. Besonders beim Einsatz der Elektrolyse mittels Windenergie und der Biomassevergasung zur Wasserstoffherstellung ergeben sich für den Gesamtprozess sogar bessere Werte als bei der Herstellung von Diesel (1,11 MJ<sub>fossil</sub>/MJ) oder Biodiesel (0,487 MJ<sub>fossil</sub>/MJ).



**Abbildung 91: Sensitivitätsanalyse für den kumulierten nicht regenerativen Energieaufwand des Gesamtprozesses für verschiedene Methoden der Wasserstoffgewinnung**

Die Untersuchung der Auswirkung des Prozesses auf die terrestrische Versauerung zeigt, dass das gewonnene Produkt im Vergleich zu fossilem Diesel oder Biodiesel geringere Auswirkungen zeigt. Da im vorliegenden Prozess ausschließlich biogene Reststoffe eingesetzt werden entfällt hier der beim Biodiesel vorherrschende Einfluss des großflächigen Biomasseanbaus. Die Wirkung der Emissionen im

Gesamtprozess auf die terrestrische Versauerung entfällt zum größten Teil auf die elektrische und thermische Energiebereitstellung bei der Wasserstoffproduktion.

Die eutrophierende Wirkung des Prozesses ist ebenfalls deutlich geringer als bei der Produktion von Biodiesel. Dies ist ebenfalls auf den Anbau der Biomasse und den damit einhergehenden intensiven Einsatz von Düngemitteln zurückzuführen.

### 5.6.2 Nachhaltige Wasserstoffgewinnung

Da der im Prozess eingesetzte Wasserstoff den größten Effekt auf die Wirtschaftlichkeit, wie auf Nachhaltigkeit hat, wurde betrachtet, welche Möglichkeiten zur nachhaltigen Wasserstoffgewinnung für den Prozess in Frage kommen.

Die bislang gängigen Methoden der Wasserstoffgewinnung, Erdgasreforming und Kohlevergasung basieren auf fossilen Rohstoffen und sind für die Verwendung in einem auf Nachhaltigkeit ausgelegten Prozess nicht tragbar. Alternative Methoden stellen die solarthermische Wasserstoffgewinnung im Metalloxid Kreisprozess, die Elektrolyse von Wasser unter Nutzung regenerativen Stromquellen, sowie thermochemische Verfahren, wie die Pyrolyse mit anschließender Vergasung, die direkte Biomassevergasung und die Vergasung in überkritischem Wasser dar.

Der Metalloxid Kreisprozess nutzt die solarthermische Spaltung von Wasser. Als Rohstoff ist dabei nur Wasser notwendig und die Hauptenergiequelle stellt Solarenergie dar. Durch den anlagenspezifischen Aufwand sind hierbei jedoch im Vergleich mit den anderen Technologien die höchsten Produktkosten zu erwarten. Prognosen gehen von 9,5 – 13,5 €/kg [178] aus, was im Vergleich mit anderen Methoden und mit der Wasserstofferzeugung aus fossilen Rohstoffen vergleichsweise hoch ist.

Elektrolytische Methoden der Wasserspaltung sind apparativ wahrscheinlich am einfachsten umzusetzen. Der ökonomisch, wie ökologisch begrenzende Faktor ist dabei die Stromversorgung. Bei der Verwendung von Netzstrom im aktuellen deutschen Strommix werden Preise von 7 – 8,5 €/kg [178],[179] erreicht. Aufgrund der nicht regenerativen Natur des verwendeten Stroms ist der Carbon Footprint für diese Methode aber nahe der Erzeugung aus fossilen Energieträgern anzusiedeln. Die besten Werte bezüglich des Carbon Footprints erreichen die Elektrolyseverfahren unter Nutzung von Strom aus Windkraft oder Photovoltaik. Der Preis für Wasserstoff aus der Elektrolyse mit Photovoltaik ist dabei aufgrund der hohen Kosten für die Photovoltaikanlagen mit 8 – 25 €/kg [178],[179] im Vergleich der höchste. Die Elektrolyse mit Strom aus Windkraft vereint ökologische wie ökonomische Vorteile und erreicht Wasserstoffpreise von 5 - 9 €/kg [178],[179]. Ein besonderer Vorteil der Wasserelektrolyse in Verbindung mit regenerativem Strom ist ihre Fähigkeit ein intermittierendes Stromangebot verarbeiten zu können, da die elektrochemischen Vorgänge auch bei schnellen Lastwechseln mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen [180]. Aufgrund der örtlichen Trennung von Windkraftanlagen ist hier eine dezentrale Erzeugung von Wasserstoff angeraten, was jedoch zu einem zusätzlichen Transportaufwand führt.

Die Kosten für die Wasserstoffgewinnung durch Vergasung von Restbiomassen sind vergleichsweise gering. Für die direkte Vergasung von Biomassen werden Preise von 2,5 – 7 €/kg [178],[179] prognostiziert, für eine Pyrolyse mit anschließender Vergasung liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich. Aufgrund der regenerativen Natur von Biomasse sind beide Verfahren bezüglich des Carbon Footprints positiv zu bewerten.

Eine graphische Darstellung der Produktionskosten und des Treibhauspotentials verschiedener Methoden der Wasserstoffbereitstellung ist in Abbildung 92 zu sehen.

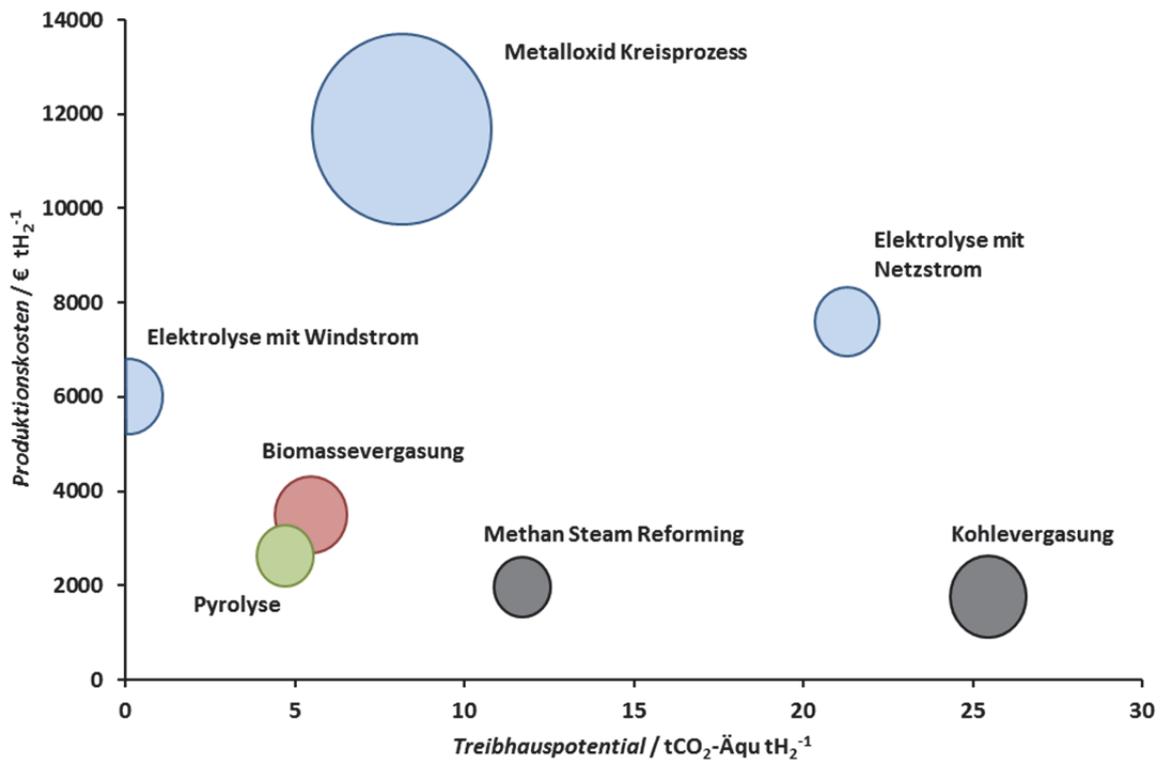


Abbildung 92: Vergleich Treibhauspotential / Produktionskosten für verschiedene Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff nach [179]

## 5.7 Bewertung des entwickelten Verfahrens

### 5.7.1 Produktausbeuten

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute an organischem Flüssigprodukt bei der Hydrogenolyse von Lignin und Restbiomassen nach dem Vorbild der Kohleverflüssigung im Vergleich zu anderen Verfahren der Direktverflüssigung relativ hoch ist. Bei der Verflüssigung von Lignin konnten im Technikumsmaßstab über 70 m.%, bei der Verflüssigung von Buchenrinde über 50 m.% organischen Flüssigprodukts erreicht werden.

Im Vergleich der Technologien werden diese Ergebnisse nur vom BtO-Verfahren der Firma Pytec GmbH mit 75 m.% Flüssigprodukt übertroffen, wobei hier noch Anteile von ca. 35 m.% an Wasser enthalten sind. Der PERC-Prozess, für den eine Ausbeute von 45 - 55 m.% an Flüssigprodukt angegeben ist, kommt dem untersuchten Verfahren am nächsten.

### 5.7.2 Prozessbedingungen

Abhängig vom Zielprodukt lassen sich durch Variation der Temperatur im Bereich von 400 - 500 °C Produktgemische mit Aromaten unterschiedlichen Substitutionsgrads gewinnen. Bei höheren Temperaturen im Bereich von 500 °C erhält man dabei mehr Benzole und weniger Phenole, während bei 435 °C noch größere Anteile an Phenolen gewonnen werden. Bei niedrigeren Temperaturen um 400 °C ist die Spaltung des Lignins nicht so weit fortgeschritten und man erhält zusätzlich höhermolekulare Fragmente.

Die eingesetzte Katalysatoren, Eisen-Schwefel und Molybdänsäure, zeigen äquivalente Ergebnisse. Der Eisen-Schwefelkatalysator ist dabei aufgrund der geringeren Kosten zu bevorzugen. Gleichzeitig ermöglicht eine direkte Imprägnierung des Eisen-Schwefel-Katalysators auf Lignin bzw. Biomasse größere Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt bei gleichzeitiger Reduzierung der Feststoffanteile. Auch zeigt sich, dass durch die direkte Bereitstellung der katalytisch aktiven Komponenten am Substrat, bei vergleichbaren Bedingungen, ein größerer Anteil an Niedrigsiedern gewonnen werden kann. Eine kostengünstige Alternative stellt der als Reststoff bei der Aluminium-Produktion anfallende Rotschlamm dar. Vergleichbare Reststoffe wurden bereits bei der Kohleverflüssigung mit Erfolg eingesetzt. Eine Rückgewinnung des Katalysators wurde im entwickelten Prozess nicht vorgesehen, birgt aber ein weiteres Optimierungspotential. Für andere Katalysator-Systeme, wie z.B. magnetische Katalysatoren ist eine Rückgewinnung möglich, wenn auch kostenintensiv.

Die Untersuchungen zeigten, dass der Einfluss von Wasserstoffvordruck und zusätzlicher Schwefelzugabe bei der Direktverflüssigung von Kraftlignin nur minimal sind und vernachlässigt werden können.

Der Einsatz von Tetralin als Anmischmittel ist für einen großtechnischen Prozess aufgrund der Kosten nicht optimal. Eine Alternative ist der Einsatz eines Vakuumdestillationsrückstands aus der petrochemischen Industrie bei gleichzeitiger Prozessführung unter Nutzung eines möglichst hohen Anteils an prozesseigenem rezykliertem Flüssigprodukt. Ein Einsatz anderer biobasierender Öle für ein Co-Processing wäre denkbar.

### 5.7.3 Technische Umsetzung

Basierend auf den durchgeführten Versuchen konnte eine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Der ausgelegte Prozess ist stark an die Technologie der Kohleverflüssigungsanlagen in der ehemaligen DDR angelehnt. Die Auslegung der Anlage erfolgte für eine gemeinsame Verarbeitung von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand mit einer Kapazität von 500 kt/a (250 kt/a Lignin, 250 kt/a Vakuumdestillationsrückstand). Daraus ergibt sich ein Durchsatz von 65,5 t/h. Das empfohlene Anlagenbudget wurde mit 360 Mio. EUR berechnet. Dabei entfallen die Hauptkosten auf das Reaktionssystem, gefolgt von der Vakuum-Flash-Kolonnen und dem Kreislaufgassystem. Eine Verminderung der Kosten kann durch eine Nutzung vorhandener Infrastruktur in einem Verbundstandort erfolgen.

### 5.7.4 Einsatzstoffe

Günstige Einsatzstoffe sind vor allem technische Lignine aus der Papierindustrie und Hydrolyselignine aus der Bioethanol-Herstellung. Da diese bislang kaum stofflich genutzt werden ist hier auch keine Konkurrenz mit etablierten Verfahren zu erwarten.

Als nutzbare Restbiomassen bieten sich vor allem Rinden und Holzabfälle aus der Papier- und Holzverarbeitenden Industrie an. Agrarreststoffe, wie Stroh, sind nur unter Vorbehalt zu empfehlen, da die Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt hier geringer ausfallen.

Bei der Nutzung von Biomasse als Edukt ist vor allem der Einfluss von Cellulose und Hemicellulose, als neben dem Lignin mengenmäßig dominierende Komponenten, zu beachten. Die Verflüssigung von Polysacchariden führt zu einer Steigerung der CO- und CO<sub>2</sub>-Produktion, bewirkt aber durch den Einfluss der Wassergas-Shift-Reaktion einen sinkenden Verbrauch an Wasserstoff, da dieser direkt im Prozess gebildet wird. Gleichzeitig erhält man geringere Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt und eine leichte Verminderung des Aromatengehalts.

### 5.7.5 Produktzusammensetzung

Die gewonnenen organischen Flüssigprodukte bestehen in erster Linie aus niedermolekularen Bestandteilen und verfügen über einen hohen Gehalt an Aromaten. Bei der Direktverflüssigung von Lignin liegen Aromatengehalte von 80-95 m.%, mit einem Hauptanteil von Benzolen (30-65 m.%) und Phenolen (30-55 m.%), vor. Für das Flüssigprodukt der Direktverflüssigung von Buchenrinde konnten aufgrund der Cellulose- und Hemicelluloseanteile geringer Anteile von 77 m.% Aromaten, dabei 60 m.-% Benzole und 18 m.% Phenole erhalten werden. Der berechnete untere Heizwert der organischen Flüssigprodukte von 30-40 MJ/kg ist besser als bei der Flash-Pyrolyse und im Bereich anderer Direktverflüssigungsverfahren wie hydrothormaler Verflüssigung und Solvolyse. Die einfache Abtrennung des Wassers im vorliegenden Prozess durch Phasentrennung ist beispielsweise gegenüber der Pyrolyse von Vorteil.

Die H/C- und O/C-Atomverhältnisse der organischen Flüssigprodukte liegen im Bereich der Erdöle. Für eine Nutzung als Treibstoff ist allerdings eine weitere Aufarbeitung durch Upgrading notwendig. Keine der zum Vergleich betrachteten Direktverflüssigungsverfahren ermöglicht nach aktuellem Stand eine Erzeugung direkt nutzbarer Treibstoffe. Eine Aufarbeitung oder ein Upgrading ist immer notwendig. Dies gilt auch für den entwickelten Prozess.

Die Vorgaben für einen Otto-Kraftstoff nach der World-Wide Fuel Charter [181] enthalten unter anderem einen maximalen Aromatengehalt von 35 Vol.%, dabei einen maximalen Benzolgehalt von 1 %, einen maximalen Sauerstoffgehalt von 2,7 m.% und einen maximalen Schwefelgehalt von 5-10 ppm. Die erhaltenen Flüssigprodukte liefern in diesen Bereichen noch zu hohe Werte.

Ein Upgrading durch gängige HDO und Hydrierkatalysatoren ist möglich, jedoch müssen hierbei schwefelbeständige Katalysatoren gewählt werden, da sowohl durch den Katalysator, als auch durch den Einsatz von technischen Ligninen aus der Papierherstellung Schwefel im geringen Maße im Produkt verbleibt. Eine weitere Schwierigkeit stellt dabei der hohe Gehalt an Phenolen und Benzolen dar. Im Zuge der Herstellung eines Treibstoffes sollte keine vollständige Hydrierung der Aromaten angestrebt werden, da diese einen positiven Effekt auf die Klopfestigkeit haben. Dies ist eine besondere Herausforderung für ein Upgrading, da bei einer Teilhydrierung voraussichtlich hauptsächlich die stabileren Benzole bestehen bleiben, was im Widerspruch zu den Vorgaben für einen Treibstoff bzgl. des Benzolgehalts steht.

### 5.7.6 Nutzung der Produkte aus der Hydrogenolyse

Eine direkte Verwendung des organischen Flüssigproduktes als Treibstoff ist mit konventionellen Motoren, wie sie derzeit im Personenverkehr eingesetzt werden nicht möglich. Ein Upgrading der Produkte ist hierfür zwingend notwendig. Eine Alternative zum Upgrading stellt nach destillativer Aufbereitung der Einsatz als Additiv zu fossilen oder biobasierenden Treibstoffen dar. Durch den hohen Aromatengehalt wäre hier eine Verbesserung der Klopfestigkeit denkbar.

Eine wirtschaftlich sinnvollere Alternative zur Nutzung der Produkte stellt die Gewinnung von BTX-Aromaten und Phenolen durch Fraktionierung dar. Aufgrund der geringeren Anzahl an unterschiedlichen Produktkomponenten ist dies für die Direktverflüssigung leichter umsetzbar als beispielsweise für die Flash-Pyrolyse oder die hydrothermale Verflüssigung. Mögliche Strategien für eine Fraktionierung, z.B. durch Extraktion, sind vorhanden. Eine Optimierung bezüglich der Auftrennung des Produktgemisches muss noch geprüft werden. BTX-Aromaten und Phenole stellen interessante Einsatzstoffe für die chemische Industrie dar.

Das im Prozess erhaltene Gasprodukt besteht hauptsächlich aus C1-C4-Kohlenwasserstoffen und kann nach einer Aufreinigung als Brenngas, beispielsweise auch für die prozessinterne Energieerzeugung, eingesetzt werden.

Eine Nutzung des Feststoffrückstandes ist durch Schwelen oder Vergasung möglich. In diesem Zusammenhang ist eine Rückgewinnung der Katalysatorkomponenten zu prüfen.

### **5.7.7 Lebenszyklusanalyse**

Eine Lebenszyklusanalyse für die Umsetzung des Prozesses mit Lignin bzw. Buchenrinde hat die Gewinnung des notwendigen Wasserstoffs als größte Herausforderung identifiziert. Die ökologisch günstigste Variante wäre dabei die Elektrolyse, wobei die hierfür verwendete elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen stammt.

Da dies derzeit noch nicht möglich ist, bietet die Vergasung von Reststoffen eine Alternative. Denkbar wären eine SCWG von Klärschlamm und Bioabfällen oder eine Vergasung von Restholz und trockenen landwirtschaftlichen Reststoffen, wie Stroh, nach dem AER-Verfahren. Versuche zur Direktverflüssigung von Modellsubstanzen legen nahe, dass ein Vorhandensein von CO im Produktgas förderlich sein kann, da z.B. durch die Wassergas-Shift-Reaktion der Wasserstoffverbrauch gesenkt wird. Der direkte Einsatz eines Synthesegases aus der Vergasung kann sich somit positiv auf den Prozess der Direktverflüssigung auswirken.

Auch in Bezug auf die Erreichung der EU-Richtlinien für das Treibhauspotential von Biokraftstoffe stellt die Wasserstoffquelle den begrenzenden Faktor dar. Die Erfüllung der Kriterien ist für die Verflüssigung von Lignin bzw. Biomassen nur unter Verwendung von grünem Wasserstoff aus der Elektrolyse mit Strom aus regenerativen Quellen möglich. Gleiches gilt für den kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwand. Für die Verflüssigung von Buchenrinde werden die Vorgaben im entwickelten Prozess nicht erreicht. Die Kriterien bilden aber auch für Biotreibstoffe aus anderen Prozessen eine erhebliche Hürde. Eine Verwertung der organischen Flüssigprodukte aus dem Prozess der Direktverflüssigung von Lignin bzw. Biomasse als Chemierohstoff wäre dagegen von den EU-Richtlinien nicht betroffen und somit eine attraktive Alternative.

In Bezug auf die terrestrische Versauerung zeigt der entwickelte Prozess bessere Ergebnisse als z.B. die Produktion von Biodiesel oder fossilem Diesel. Auch bezüglich der Eutrophierung konnten hier bessere Resultate als bei Biodiesel erreicht werden. Bei fossilem Diesel findet dagegen keine Eutrophierung statt, da keine Düngung notwendig ist. Durch die Nutzung von Reststoffen sind die negativen Faktoren aus dem Biomasseanbau zum Teil vernachlässigbar, was das Ergebnis verbessert.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zur Hydrogenolyse von Lignin und Restbiomassen nach dem Vorbild der direkten Braunkohle-Verflüssigung. Dazu sollten Lignin und nachfolgend Restbiomasse unter Nutzung von aus der Verflüssigung von Braunkohle bekannten verfahrenstechnischen Lösungen in flüssige Produkte umgewandelt werden, die nach weiterer Aufarbeitung als Kraftstoff oder Basischemikalien für die chemische Industrie genutzt werden können.

Durch die Auswertung der publizierten Arbeiten zur direkten Verflüssigung von Braunkohle wurden ein Volumenverhältnis von 1:4 zwischen Reaktionsmischung und Gasraum, ein Temperaturbereich von 300 - 500 °C und ein Vordruck von 80 – 120 bar unter Einsatz von elementarem Wasserstoff als Hydriergas als erfolgversprechende Vorgaben für die Hydrogenolyse im Labormaßstab identifiziert. Als Katalysatoren wurden Molybdän(VI)-Oxid, Molybdänsäure, sowie ein Eisen-Schwefel-Katalysator eingesetzt, welcher in Anlehnung an einen internen Technologievorschlag der Leuna-Werke aus dem Jahr 1983 auf einem Trägermaterial aus Aktivkohle hergestellt wurde.

Anhand eines speziell für diese Aufgabe ausgelegten Laboraufbaus wurden, in Mikroautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 25 ml, Versuche zur Ermittlung der optimalen Verfahrensparameter durchgeführt.

Unter Einsatz eines Vakuumdestillationrückstandes aus der Erdölraffination, welcher verglichen mit den Schwerölkomponenten der Kohleverflüssigungsprozesse, ähnliche chemische, wie physikalische Eigenschaften aufweist, konnten der Einfluss des Katalysators und der Reaktionstemperatur als maßgebliche Einflussgrößen nachgewiesen werden. Die eingesetzten Katalysatoren zeigten äquivalente Ergebnisse und bewirken mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung der Produktverteilung vom Feststoffprodukt hin zu einer Zunahme des erwünschten Flüssigproduktes. Der Einfluss der Temperatur bewirkte ein Maximum der Flüssigproduktausbeute bei mittleren Temperaturen von 450 °C. Bei niedrigeren Temperaturen war keine ausreichende Spalttiefe gegeben, was zu hochviskosen Produktölen und einem größeren Anteil nicht umgesetzten Edukts führte. Für höhere Temperaturen bis 500 °C stieg der Anteil an gasförmigen Produkten, was auf eine vermehrte Abspaltung von niedermolekularen Seitenketten schließen lässt. Eine Variation des Wasserstoffvordrucks zwischen 80 und 120 bar, sowie eine Erhöhung des Gasraumvolumens zeigten nur geringfügige Veränderung der Produktzusammensetzungen.

Die erhaltenen Erkenntnisse wurden in Folge auf die Hydrogenolyse von technischen Ligninen übertragen. Als Reaktionsmedium diente dabei Tetrahydronaphthalin. Für eine Temperatur von 500 °C zeigte sich, dass eine nahezu vollständige Umsetzung der Lignine erreicht werden konnte. Abhängig von der Wahl des Lignins und des Katalysators konnten hierbei Flüssigproduktausbeuten von 40 – 60 m.% bei Gasproduktausbeuten von 30 – 50 m.% erreicht werden. Die erhaltenen Feststoffrückstände entsprechen im Wesentlichen der Summe aus dem Aschegehalt des Lignins und des eingesetzten Katalysators. Im Vergleich dazu konnte bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf 450 °C eine deutliche Steigerung der Flüssigproduktausbeute auf bis zu 80 m.%, bei gleichzeitiger Verringerung der Gasbildung auf 10 – 15 m.%, erreicht werden. Dies ist auf eine geringere Neigung zur Fragmentierung der funktionellen Gruppen der Ligninmonomere zurückzuführen.

Zur Maßstabsvergrößerung der Hydrogenolyse von technischem Lignin wurde aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse eine Anlage im Technikumsmaßstab aufgebaut. Eine weitere Optimierung hinsichtlich der Reaktionstemperatur, der Katalysatorkonzentration des Eisen-Schwefel-Katalysators und einer

Katalysatorpromotion durch Zugabe von elementarem Schwefel wurde unter Einbeziehung von Methoden der statistischen Versuchsplanung durchgeführt.

Die Zugabe von Schwefel zeigte keinen erkennbaren Einfluss, während hinsichtlich Reaktionstemperatur und Katalysatorkonzentration die Ergebnisse aus dem Labormaßstab bestätigt werden konnten. Im Technikumsmaßstab konnte zusätzlich aufgrund der größeren Produktmengen die Bildung eines separierbaren, wässrigen Flüssigprodukts nachgewiesen werden, welches seinen Ursprung in der Hydrogenolyse der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen hat. Bezüglich der Reaktionstemperatur zeigte sich ein Optimum der organischen Flüssigausbeute bei 435 °C. Wobei die Analyse der organischen Flüssigprodukte bei 375 °C noch signifikante Mengen an Methoxyphenolen ergaben, welche durch die fortschreitende Abspaltung der Methoxygruppen bei 435 °C bereits nicht mehr nachzuweisen waren. Die dabei entstehenden Produkte spiegelten sich bei 435 °C im Anstieg der Phenole wieder. Bei 500 °C dagegen nimmt der Anteil der Phenole zugunsten der bei der Abspaltung der phenolischen Hydroxylgruppen gebildeten Benzole ab. Mithilfe der Temperatur ist somit eine Steuerung der Produktzusammensetzung zu Phenolen bei geringeren Temperaturen, bzw. zu Benzolen bei höheren Temperaturen möglich. Gleichzeitig konnte für steigende Temperaturen eine Zunahme der Flüssigproduktanteile im Siedebereich unter 200 °C festgestellt werden, was ebenfalls auf eine zunehmende Spaltung zurückzuführen ist.

Eine weitere Verbesserung von Quantität und Qualität der organischen Flüssigprodukte konnte durch eine direkte Imprägnierung des Lignins mit Eisen(II)-Sulfat-Lösung erreicht werden. Durch den Einsatz von Röntgenabsorptionsspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie konnten Pyrrhotit-Strukturen im erhaltenen Feststoffrückstand nachgewiesen werden. In Übereinstimmung mit der Literatur zur direkten Kohleverflüssigung werden diese als katalytisch aktive Spezies angenommen.

Eine Übertragung der Ergebnisse der Hydrogenolyse von Lignin auf Modellmischungen aus Cellulose und Lignin zeigte, dass mit zunehmendem Anteil an Cellulose die Flüssigproduktausbeute zugunsten der Gasproduktmenge abnimmt. Dies ist der schnellen Fragmentierung der Cellulose in kohlenoxidhaltige Gasprodukte geschuldet. Durch den zusätzlichen Einfluss von gebildetem Kohlenmonoxid in Verbindung mit dem Reaktionswasser kann dabei in der Wassergas-Shift-Reaktion zusätzlicher Wasserstoff gebildet werden, was den Verbrauch an bereitgestelltem Wasserstoff signifikant verringert. Parallel zu diesem Reaktionspfad zeigt Cellulose in Übereinstimmung mit der Literatur die Tendenz zur Bildung von aromatischen Strukturen. Hier kann nach anfänglicher Fragmentierung in niedermolekulare Produkte ein Aufbau von Aromaten über verschiedene Recyclisierungspfade angenommen werden.

Bei der Untersuchung der Hydrogenolyse ausgewählter biogener Reststoffe konnten Flüssigproduktausbeuten von 33 – 65 m.% erreicht werden. Besonders Hydrolyselignine und Reststoffe der Holzverarbeitung, sowie Zuckerrohrbagasse zeigten hohe Ausbeuten an Flüssigprodukt bei geringen Anteilen an Feststoffrückstand. Diese eignen sich somit in besonderem Maße für den Einsatz im vorliegenden Verfahren.

Basierend auf den erlangten Erkenntnissen konnte eine Maßstabsvergrößerung durchgeführt werden. Da der Einsatz von Tetralin als Anmischmittel für einen großtechnischen Prozess aufgrund der Kosten nicht zu empfehlen ist, wurde als ökonomische Alternative der Einsatz eines Vakuumdestillationsrückstands aus der petrochemischen Industrie, bei gleichzeitiger Nutzung eines möglichst hohen Anteils an prozesseigenem rezykliertem Schwerölprodukt angedacht. Der ausgelegte Prozess wurde für ein Co-Processing von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand mit einer Kapazität von 500 kt/a konzipiert. Als Reaktionssystem dient dabei eine Kaskade ausgemauerter Hochdrucköfen bei einer Reaktionstemperatur von 490 °C und einem Reaktionsdruck von 260 bar. In einem zweistufigen Abscheidersystem werden organische, wie wässrige Produkte abgetrennt. Der Heißabscheiderrückstand wird mittels Vakuumflash-Kolonnen Rückstand aufgereinigt, das zweiphasige Flüssigprodukt aus dem

Kaltabscheider wird von der wässrigen Phase getrennt und anschließend destillativ fraktioniert. Ein zusätzlich konzipiertes Kreislaufgassystem ermöglicht eine effiziente Prozessführung durch Rückgewinnung nicht verbrauchten Wasserstoffs.

Das im Prozess anfallende Spaltgas besteht hauptsächlich aus C1-C4-Kohlenwasserstoffen und kann nach einer Aufreinigung als Brenngas, beispielsweise auch für die prozessinterne Energieerzeugung, eingesetzt werden. Eine Nutzung des Feststoffrückstandes ist durch Schwelen oder Vergasung möglich. Das erforderliche Budget zum Aufbau einer solchen Anlage wurde mit 360 Mio. EUR berechnet. Dabei entfallen die Hauptkosten auf das Reaktionssystem, gefolgt von der Vakuum-Flash-Kolonne zur Rückstandsaufreinigung und dem Kreislaufgassystem.

Als weitere Einsatzstoffe für den Prozess kommen vor allem technische Lignine aus der Papierindustrie und Hydrolyselignine aus der Bioethanol-Herstellung in Frage. Da diese bislang kaum stofflich genutzt werden ist hier auch keine Konkurrenz mit etablierten Verfahren zu erwarten. Weiter nutzbare Restbiomassen stellen vor allem Rinden und Holzabfälle aus der Papier- und Holzverarbeitenden Industrie dar. Agrarreststoffe, wie Stroh, sind nur unter Vorbehalt zu empfehlen, da die Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt hier geringer ausfallen und gleichzeitig große Mengen an Feststoffrückstand gebildet werden, was zu apparativen Problemen führen kann.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeute an organischem Flüssigprodukt bei der Hydrogenolyse von Lignin und Restbiomassen nach dem Vorbild der Kohleverflüssigung im Vergleich zu anderen Verfahren der Direktverflüssigung deutlich höher ist. Bei der Verflüssigung von Lignin konnten im Technikumsmaßstab über 70 m.%, bei der Verflüssigung von Buchenrinde über 50 m.% organischen Flüssigprodukts erreicht werden. Im Vergleich mit andern Technologien werden diese Ergebnisse nur vom BtO-Verfahren der Firma Pytec GmbH mit 75 m.% Flüssigprodukt übertroffen, wobei hier noch Anteile von ca. 35 m.% an Wasser enthalten sind. Der PERC-Prozess, für den eine Ausbeute von 45-55 m.% an Flüssigprodukt angegeben ist, kommt dem untersuchten Verfahren am nächsten.

Die gewonnenen organischen Flüssigprodukte bestehen in erster Linie aus niedermolekularen Bestandteilen und verfügen über einen hohen Gehalt an Aromaten. Bei der Direktverflüssigung von Lignin liegen Aromatengehalte von 80-95 m.%, mit einem Hauptanteil von Benzolen (30-65 m.%) und Phenolen (30-55 m.%), vor. Für das Flüssigprodukt der Direktverflüssigung von Buchenrinde konnten aufgrund der Cellulose- und Hemicelluloseanteile geringer Anteile von 77 m.% Aromaten, dabei 60 m.% Benzole und 18 m.% Phenole erhalten werden. Der untere Heizwert der organischen Flüssigprodukte von 30-40 MJ/kg ist besser als bei der Flash-Pyrolyse und im Bereich anderer Direktverflüssigungsverfahren, wie hydrothermalen Verflüssigung und Solvolyse. Die einfache Abtrennung des Wassers im vorliegenden Prozess durch Phasentrennung ist beispielsweise gegenüber der Pyrolyse von Vorteil.

Die H/C- und O/C-Atomverhältnisse der organischen Flüssigprodukte liegen im Bereich der Erdöle. Für eine Nutzung als Treibstoff ist allerdings eine weitere Aufarbeitung durch Upgrading notwendig. Keine der zum Vergleich betrachteten Direktverflüssigungsverfahren ermöglicht nach aktuellem Stand eine Erzeugung direkt nutzbarer Treibstoffe. Eine Aufarbeitung oder ein Upgrading ist immer notwendig. Dies gilt auch für den entwickelten Prozess.

Eine Betrachtung des Gesamtprozesses zeigt, dass die Gewinnung des notwendigen Wasserstoffs sowohl ökologisch, als auch ökonomisch einen großen Einfluss hat. Mögliche Alternativen gegenüber der aktuell praktizierten Wasserstoffgewinnung aus Erdgas stellen die Elektrolyse mit elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen, sowie die Biomassevergasung dar. Denkbar wären eine SCWG von Klärschlamm und Bioabfällen oder eine Vergasung von Restholz und trockenen landwirtschaftlichen Reststoffen, wie

Stroh, nach dem AER-Verfahren. Versuche zur Direktverflüssigung von Modellsubstanzen legen nahe, dass ein Vorhandensein von CO im Produktgas förderlich sein kann, da z.B. durch die Wassergas-Shift-Reaktion der Wasserstoffverbrauch gesenkt wird. Der direkte Einsatz eines Synthesegases aus der Vergasung kann sich somit positiv auf den Prozess der Direktverflüssigung auswirken.

Auch in Bezug auf die Erreichung der EU-Richtlinien für die Treibhausgasbilanz für Biokraftstoffe stellt die Wasserstoffquelle den begrenzenden Faktor dar. Die Erfüllung der Kriterien ist für die Verflüssigung von Lignin bzw. Biomassen nur unter Verwendung von grünem Wasserstoff aus der Elektrolyse mit Strom aus regenerativen Quellen möglich. Gleiches gilt für den kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwand. Für die Verflüssigung von Buchenrinde werden die Vorgaben im entwickelten Prozess nicht erreicht. Die Kriterien bilden aber auch für Biotreibstoffe aus anderen Prozessen eine erhebliche Hürde. Eine Verwertung der organischen Flüssigprodukte aus dem Prozess der Direktverflüssigung von Lignin bzw. Biomasse als Chemierohstoff wäre dagegen von den EU-Richtlinien nicht betroffen und somit eine attraktive Alternative.

Im Zuge der Umsetzung des in der Arbeit beschriebenen Prozesses muss im nächsten Schritt eine Realisierung mit kontinuierlicher Prozessführung stattfinden, um eine Verfeinerung der Prozessauslegung zu erreichen und mögliche Probleme im Produkthandling zu identifizieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung stellt der Einsatz alternativer Katalysatoren dar. Eine kostengünstige Alternative für den Eisen-Schwefel-Katalysator stellen metallhaltige Reststoffe wie Rotschlamm dar. Vergleichbare Reststoffe wurden bereits bei der Kohleverflüssigung mit Erfolg eingesetzt. Eine Rückgewinnung des Katalysators wurde im entwickelten Prozess nicht vorgesehen, birgt aber ein weiteres Optimierungspotential. Für andere Katalysator-Systeme, wie z.B. magnetische Katalysatoren, ist eine Rückgewinnung möglich, wenn auch kostenintensiv.

Eine direkte Verwendung des organischen Flüssigproduktes als Treibstoff ist mit konventionellen Motoren, wie sie derzeit im Personenverkehr eingesetzt werden, nicht möglich. Im Hinblick auf einen Einsatz als Treibstoff gilt es die internationalen Vorgaben zu erfüllen. Dazu ist beispielsweise für einen Otto-Kraftstoff eine Verminderung des Aromatengehalts auf maximal 35 Vol.%, bei einem maximalen Benzolgehalt von 1 % notwendig. Dafür sollte ein Upgrading durch gängige HDO und Hydrierkatalysatoren untersucht werden. Eine Alternative zum Upgrading, die es zu prüfen gilt, stellt die destillative Aufbereitung zum Zwecke des Einsatzes als Additiv zu fossilen oder biobasierenden Treibstoffen dar. Durch den hohen Aromatengehalt wäre hier eine Verbesserung der Klopfestigkeit denkbar.

Eine wirtschaftlich sinnvollere Alternative zur Nutzung der Produkte stellt die Gewinnung von BTX-Aromaten und Phenolen durch Fraktionierung dar. Aufgrund der geringeren Anzahl an unterschiedlichen Produktkomponenten ist dies für die Hydrogenolyse leichter umsetzbar als für andere Direktverflüssigungsverfahren. Mögliche Strategien für eine Fraktionierung, z.B. durch Extraktion, sind vorhanden. Eine Optimierung bezüglich der Auftrennung des Produktgemisches muss noch geprüft werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] Beller, M., Boehland, T., Demtroeder, D., Ebenhoech, J., Ernst, S., *Positionspapier: Rohstoffbasis im Wandel*. Dechema: Frankfurt **2010**.
- [2] Arndt, J.D., Freyer, S., Geier, R., Machhammer, O., Schwartz, J., Volland, M., Diercks, R., *Chemie-Ingenieur-Technik* **2007**, 79, 521–528.
- [3] Poth, S. S. P., *Enzymatische Hydrolyse Und Fermentation von Lignocellulose: Optimierung Und Prozessintegration Zur Umsetzung von Vorbehandelten, Hölzernen Celulose-Faserstoffen Für Die Produktion von Ethanol*. Technische Universität Kaiserslautern **2013**.
- [4] Nover, L., Weiler, E. W., Kuhn, W., *Allgemeine und molekulare Botanik*. Georg Thieme Verlag: Stuttgart **2008**.
- [5] Rosenthal, M., Ernst, F., *Holz-Zentralblatt*, **2012**, 138, 10–11.
- [6] Xu, P., Donaldson, L.A., Gergely, Z.R., Staehelin, L.A., *Wood Science and Technology* **2007**, 41, 101–116.
- [7] Wagenführ, R., *Anatomie des Holzes: Strukturanalytik, Identifizierung, Nomenklatur, Mikrotechnologie*. DRW-Verlag: Leinfelden-Echterdingen **1999**.
- [8] Bajpai, P., *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. Springer: Singapore **2016**.
- [9] Gruber, E., *Makromolekulare Chemie, Ökologie und Ökonomie der Nachwachsenden Rohstoffe - Unterlagen zur Vorlesung*. Technische Universität Darmstadt: **2011**.
- [10] Rosli, N.S., Harun, S., Jahim, J.M., Othaman, R., *Malaysian Journal of Analytical Sciences* **2017**, 21, 188–196.
- [11] Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W., *Bioresource Technology* **2004**, 93, 63–69.
- [12] Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Coq, L. Le, Cloirec, P. Le, Nguyen, T.H., *Carbon* **2006**, 44, 2569–2577.
- [13] Dietrichs, H.H., Garves, K., Behrendorf, D., Sinner, M., *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1978**, 32, 60.
- [14] Gvozdeva, E.N., Artem'eva, I.S., Levanova, V.P., *Khimiia drevesiny* **1979**, 100–102.
- [15] Sticklen, M.B., *Nature Reviews Genetics* **2008**, 9, 433–443.
- [16] Hirschberg, H. G., *Organische Naturstoffe, Lebensmittel*, in *Handbuch Verfahrenstechnik Und Anlagenbau - Chemie, Technik Und Wirtschaftlichkeit*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1999**, pp. 435–557.
- [17] Elias, H.-G., *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen*. Wiley VCH Verlag: Weinheim **2009**.
- [18] Bali, G., Meng, X., Deneff, J.I., Sun, Q., Ragauskas, A.J., *ChemSusChem* **2015**, 8, 275–279.
- [19] Palme, A., Theliander, H., Brelid, H., *Carbohydrate Polymers* **2016**, 136, 1281–1287.
- [20] Fodor, A., Fuchs, D., Grün, A., Zemplén, G., Abderhalden, E., *Kohlehydrate*, in *Biochemisches*

*Handlexikon*. Springer: Berlin, **1914**, pp. 1–356.

[21] Fengel, D., Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Verlag Walter de Gruyter: Berlin **1984**.

[22] Ebringerová, A., *Macromolecular Symposia* **2006**, 232, 1–12.

[23] Timell, T.E., *Advances in Carbohydrate Chemistry* **1964**, 19, 247–302.

[24] Freudenberg, K., *Analytical and Biochemical Background of a Constitutional Scheme of Lignin, in Lignin Structure and Reactions*. ACS Publications: Washington, D.C., **1966**, pp. 1–21.

[25] Zhu, H., Chen, Y., Qin, T., Wang, L., Tang, Y., Sun, Y., Wan, P., *RSC Advances* **2014**, 4, 6232–6238.

[26] Yuan, T.Q., Xu, F., Sun, R.C., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2013**, 88, 346–352.

[27] Kilpeläinen, I., Sipilä, J., Brunow, G., Lundquist, K., Ede, R.M., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1994**, 42, 2790–2794.

[28] Nimz, H., Mogharab, I., Lüdemann, H.-D., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1974**, 175, 2393–2407.

[29] Erikson, M., Larsson, S., Miksche, G.E., *Acta Chemica Scandinavica* **1973**, 27, 903–914.

[30] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., *Fuel* **2010**, 89, 913–933.

[31] Bajpai, P., *Biotechnology for pulp and paper processing*. Springer: Singapore **2011**.

[32] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J. Ä., Hinrichsen, K. O., Hofmann, H., Onken, U., Palkovits, R., Renken, A., *Technische Chemie*. Wiley: **2014**.

[33] Kayser, O., Aversch, N., *Technische Biochemie: Die Biochemie und industrielle Nutzung von Naturstoffen*. Springer Fachmedien: Wiesbaden **2015**.

[34] Ahonen, A., *Wissenschaftliche Studie: Umsetzung der neu entwickelten umweltverträglichen Holzaufschlußverfahren*. Landwirtschaftsverlag: Münster **1997**.

[35] Ragnar, M., Henriksson, G., Lindström, M. E., Wimby, M., Blechschmidt, J., Heinemann, S., *Pulp*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2013**, pp. 1–92.

[36] Kollmann, F., *Holzverzuckerung*, in *Technologie Des Holzes Und Der Holzwerkstoffe - Anatomie Und Pathologie, Chemie, Physik Elastizität Und Festigkeit*. Springer: Berlin, Heidelberg, **1951**, pp. 221–238.

[37] Schmidt, K. H., Romey, I., *Kohle, Erdöl, Erdgas: Chemie und Technik*. Vogel: Würzburg **1981**.

[38] Riedel, D., Schappei, A., Sitter, A., *Broschüre: Steinkohle - Rohstoff und Energie für Deutschland*. **2011**.

[39] Riedel, D., *Praxis der Naturwissenschaften* **2009**, 58, 6–9.

[40] Hopp, V., *Grundlagen der Chemischen Technologie*. Wiley VCH: Weinheim **2008**.

[41] Hoinkis, J., Lindner, E., *Chemie für Ingenieure*. Wiley VCH: Weinheim **2015**.

[42] Mathews, J.P., Chaffee, A.L., *Fuel* **2012**, 96, 1–14.

[43] Heek, K.H. van, Hodek, W., *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie* **1992**, 45

- [44] Tromp, P. J. J., Moulijn, J., *Slow and Rapid Pyrolysis of Coal*, in *New Trends in Coal Science*. Springer Netherlands: Dordrecht, **1988**, pp. 305–338.
- [45] Shinn, J.H., *Fuel* **1984**, *63*, 1187–1196.
- [46] Spiro, C.L., Kosky, P.G., *Fuel* **1982**, *61*, 1080–1084.
- [47] Crelling, J. C., Hagemann, H. W., Sauter, D. H., Ramani, R. V., Vogt, W., Leininger, D., Krzack, S., Meyer, B., Orywal, F., Reimert, R., Bonn, B., Bertmann, U., Klose, W., Dach, G., *Coal*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH: Weinheim, **2000**
- [48] Pardemann, R., Meyer, B., *Chemie-Ingenieur-Technik* **2011**, *83*, 1805–1819.
- [49] Cuéllar-Franca, R.M., Azapagic, A., *Journal of CO2 Utilization* **2015**, *9*, 82–102.
- [50] Behrendt, F., Neubauer, Y., Schulz-Tönnies, K., Wilmes, B., Zobel, N., *Studie: Direktverflüssigung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen*. Berlin **2006**.
- [51] Björkman, A., Person, B., *Svensk Papperstidning* **1957**, *60*, 158–169.
- [52] Faix, O., Lange, W., Beinhoff, O., *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1980**, *34*, 174–176.
- [53] Fernandez, N., Sutý, L., *The Ekman-Days 1981: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm*, 1981.
- [54] Fengel, D., Wegener, G., Feckl, J., *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1981**, *35*, 51.
- [55] Beaton, A.P., Goodarzi, F., Potter, J., *International Journal of Coal Geology* **1991**, *17*, 117–148.
- [56] Yi, L., Feng, J., Qin, Y.H., Li, W.Y., *Fuel* **2017**, *193*, 315–321.
- [57] Karayığit, A.I., Bircan, C., Mastalerz, M., Oskay, R.G., Querol, X., Lieberman, N.R., Türkmen, I., *International Journal of Coal Geology* **2017**, *172*, 43–59.
- [58] Schmalfeld, J., Arendt, P., *Die Veredelung und Umwandlung von Kohle: Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland*. DGMK: Hamburg **2008**.
- [59] Haul, R., *Chemie in unserer Zeit* **1985**, *19*, 59–67.
- [60] *Kultur und Technik* **1983**, *7*, 164–173.
- [61] Pichler, H., Krüger, G., *Herstellung flüssiger Treibstoffe aus Kohle*. BMFT: München **1973**.
- [62] Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E., Gray, D., Tamura, M., Li, K., *Coal Liquefaction*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley VCH: Weinheim, **2012**
- [63] Becker, K., *Chemie Ingenieur Technik* **2013**, *85*, 1824–1834.
- [64] Vasireddy, S., Morreale, B., Cugini, A., Song, C., Spivey, J.J., Song, C., Spivey, J.J., *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 311–345.
- [65] Kamall, R., *Technology Status Report Coal Liquefaction*. Department of Trade and Industry: London **1999**.
- [66] Ghosh, T., Prelas, M., *Fundamentals and Non-Renewable Resources*, in *Energy Resources and Systems*. Springer Netherlands: Dordrecht, **2009**
- [67] Kuchling, T., *Entwicklung Einer Diskontinuierlichen Versuchsapparatur Und Durchführung*

*Ausgewählter Untersuchungen Zur Braunkohlehydrierung.* Bergakademie Freiberg **1986**.

[68] Whitehurst, D. D., Mitchell, T. O., Farcasiu, M., *Coal liquefaction: The chemistry and technology of thermal processes.* Academic Press: London **1980**.

[69] Akash, B. a., Muchmore, C.B., Koropchak, J. a., Kim, J.W., Lalvani, S.B., *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 629–634.

[70] Nowacki, P., *Coal liquefaction processes.* Noyes Data Corporation: Park Ridge **1979**.

[71] Speight, J. G., *Liquefaction Processes*, in *The Chemistry and Technology of Coal*. CRC Press: Boca Raton, **2013**, pp. 579–606.

[72] Begon, V., Suelves, I., Li, W., Lazaro, M.J., Herod, A.A., Kandiyoti, R., *Fuel* **2002**, *81*, 185–202.

[73] Epperly, W.R., Swabb, L.E., Taunton, J.W., *JPL Proc. of the Conf. on Coal Use for California* **1978**, *156*, 268–272.

[74] Ceylan, R., Bredenberg, J.B., *Fuel* **1982**, *61*, 377–382.

[75] Curran, G.P., Struck, R.T., Gorin, E., *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1967**, *6*, 166–173.

[76] Deno, N.C., Greigiger, B.A., Jones, A.D., Rakitsky, W.G., Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O., *Fuel* **1980**, *59*, 701–703.

[77] Davis, A., Derbyshire, F.J., Finseth, D.H., Lin, R., Stansberry, P.G., Terrer, M.-T., *Fuel* **1986**, *65*, 500–506.

[78] Longanbach, J. R., Droege, J. W., Chauhan, S. P., *Short-Residence-Time Coal Liquefaction*, in *Coal Liquefaction Fundamentals*. ACS publications: Washington, D.C., **1980**, pp. 165–177.

[79] Wang, S., Wang, K., Huang, H., Klein, M.T., Calkins, W.H., *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1335–1341.

[80] Neavel, R.C., *Fuel* **1976**, *55*, 237–242.

[81] Vlieger, J. J., *Aspects of the Chemistry of Hydrogen Donor Solvent Coal Liquefaction*. TU Delft **1988**.

[82] Veen, J. A. R. van, Minderhoud, J. K., Huve, L. G., Stork, W. H. J., *Hydrocracking and Catalytic Dewaxing*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley VCH: Weinheim, **2008**

[83] Benito, A.M., Callejas, M. a., Martinez, M.T., *Fuel* **1997**, *76*, 907–911.

[84] Buchert, M., Stahl, H., Verhelst, M., Cheret, D., Meyer, H., Meyer, H., Nowotny, C., Kralik, J., Zellerfeld, C., Kegels, J., et al., **2006**, 1863–1871.

[85] Oelert, H.-H.H., *DGMK-Projekt: Asphaltene in Kohleverflüssigungsprodukten*. Hamburg **1980**.

[86] M.Attalla, A.M.V., M.A.Wilson, *Spectroscopic Analysis of Coal Liquids*. **1989**.

[87] Stihle, J., Uzio, D., Lorentz, C., Charon, N., Ponthus, J., Geantet, C., *Fuel* **2012**, *95*, 79–87.

[88] Mochida, I., Okuma, O., Yoon, S.H., *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1637–1672.

[89] Weller, S.W., *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 415–420.

[90] Stiegel, G.J.; Polinski, L.M.; Tischer, R.E., *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1982**, *5*

- [91] Speight, J.G., Moschopedis, S.E., *Fuel Processing Technology* **1986**, *13*, 215–232.
- [92] Rosenthal, J.W., Dahlberg, A.J., Kuehler, C.W., Cash, D.R., Freedman, W., *Fuel* **1982**, *61*, 1045–1050.
- [93] Joo, H.K., Curtis, C.W., *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints* **1996**, *41*, 1048–1050.
- [94] Kabe, T., Horimatsu, T., Ishihara, A., Kameyama, H., Yamamoto, K., *Energy & Fuels* **1991**, *5*, 459–463.
- [95] Hutton, A., Rob, T., *Fuel and Energy Abstracts* **1995**, *36*, 91.
- [96] Martínez, M.T., Benito, A.M., Callejas, M. a., *Fuel* **1997**, *76*, 871–877.
- [97] Malhotra, R., McMillen, D.F., *Energy & Fuels* **1993**, *7*, 227–233.
- [98] Autrey, T., Linehan, J.C., Camaioni, D.M., Kaune, L.E., Watrob, H.M., Franz, J.A., *Catalysis Today* **1996**, *31*, 105–111.
- [99] Kershaw, J.R., Barrass, G., Preez, I.C. Du, Gray, D., *Fuel Processing Technology* **1980**, *3*, 131–140.
- [100] Rahman, M., Adesanwo, T., Gupta, R., Klerk, A. De, *Energy and Fuels* **2015**, *29*, 3649–3657.
- [101] Whitehurst, D. D., *A New Outlook on Coal Liquefaction Through Short-Contact-Time Thermal Reactions: Factors Leading to High Reactivity*, in *Coal Liquefaction Fundamentals*. ACS Publications: Washington, D.C., **1980**, pp. 133–164.
- [102] Makino, M., Toda, Y., *Fuel* **1981**, *60*, 321–326.
- [103] Bai, J.F., Wang, Y., Hu, H., Guo, S.C., Chen, G., *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2001**, *29*
- [104] Borah, D., Barua, M., Baruah, M.K., *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 977–993.
- [105] Kabe, T., Saito, M., Qian, W., Ishihara, A., *Fuel* **2000**, *79*, 311–316.
- [106] Xian-Yong, W., Eisuke, O., Zhi-Min, Z., Etsuo, N., *Energy and Fuels* **1992**, *6*, 868–869.
- [107] Wei, X.-Y., Ogata, E., Zong, Z.-M., Niki, E., *Fuel* **1993**, *72*, 1547–1552.
- [108] Skowronski, R.P., Ratto, J.J., Goldberg, I.B., Heredy, L.A., *Fuel* **1984**, *63*, 440–448.
- [109] Vernon, L.W., *Fuel* **1980**, *59*, 102–106.
- [110] Cronauer, D.C., Jewell, D.M., Shah, Y.T., Modi, R.J., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1979**, *18*, 153–162.
- [111] Wei, X., Ogata, E., Zong, Z., Zhou, S., *Fuel Processing Technology* **2000**, *62*, 103–107.
- [112] Wei, X.Y., Ogata, E., Zong, Z.M., Niki, E., *Energy & Fuels* **1992**, *6*, 868–869.
- [113] Nowok, J., Stenberg, V.I., *Applied Surface Science* **1987**, *29*, 463–473.
- [114] Godo, M., Ishihara, A., *Energy & Fuels* **1997**, *0624*, 724–729.
- [115] Cugini, A. V., Krastman, D., Lett, R.G., Balsone, V.D., *Catalysis Today* **1994**, *19*, 395–407.
- [116] Cugini, A. V., Krastman, D., Martello, D. V., F. Frommell, E., W. Wells, A., D. Holder, G., *Energy & Fuels* **1994**, *8*, 83–87.

- [117] Bi, X.-X., Derbyshire, F. J., Eklund, P. C., Hager, G. T., Stencel, J. M., *Coal dissolution promoted by ultrafine iron-based catalysts*, in *1991 International Conference on Coal Science Proceedings*. Butterworth-Heinemann, **1991**, pp. 683–686.
- [118] Suzuki, T., *Energy & Fuels* **1994**, 137–141.
- [119] Hirschon, A., Wilson, R.B., *Fuel* **1992**, 71, 1025–1031.
- [120] Kotanigawa, T., Yamamoto, M., Sasaki, M., Wang, N., Nagaishi, H., Yoshida, T., *Energy and Fuels* **1997**, 11, 190–193.
- [121] Donath, E.E., Hoering, M., *Fuel Processing Technology* **1977**, 1, 3–20.
- [122] Weller, S.W., *The Chemistry and Uses of Molybdenum* **1982**
- [123] Chianelli, R.R., Dines, M.B., *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 2758–2762.
- [124] Curtis, C., Pellegrino, J., *Energy and Fuels* **1988**, 3, 160–168.
- [125] Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., *Applied Catalysis* **1984**, 13, 127–159.
- [126] Nomura, M., Sakashita, H., Miyake, M., Kikkawa, S., *Fuel* **1983**, 62, 73–77.
- [127] Mobley, D.P., Bell, A.T., *Fuel* **1979**, 58, 661–666.
- [128] Grens, E.A., Hershkowitz, F., Holten, R.R., Shinn, J.H., Vermeulen, T., *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* **1980**, 19, 396–401.
- [129] Wu, W.R.K., Storch, H.H., *Bulletin 633: Hydrogenation of coal and tar*. Washington, D.C. **1968**.
- [130] Liu, Z., Yang, J., Zondlo, J.W., Stiller, A.H., Dadyburjor, D.B., *Fuel* **1996**, 75, 51–57.
- [131] F. Bergius, J.B., *Patent: Verfahren zur Herstellung von flüssigen organischen Verbindungen aus Steinkohle u. dgl.* Deutschland **1914**.
- [132] Krönig, W., *Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen Teeren und Mineralölen: Das I.G.-Verfahren von Matthias Pier*. Springer: Berlin, Heidelberg **2013**.
- [133] Kürten, H., *Chemie Ingenieur Technik* **1982**, 54, 409–415.
- [134] Ahland, E., Friedrich, F., Romey, I., Strobel, B., Weber, H., *Erdöl, Erdgas, Kohle* **1986**, 102
- [135] Comolli, A.G., Lee, T.L.K., Popper, G.A., Zhou, P., *Fuel Processing Technology* **1999**, 59, 207–215.
- [136] Venderbosch, R.H., *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* **2010**, 4, 178–208.
- [137] Pfitzer, C., Dahmen, N., Tröger, N., Weirich, F., Sauer, J., Günther, A., Müller-Hagedorn, M., *Energy & Fuels* **2016**, 30, 8047–8054.
- [138] Meier, D., Ante, R., Faix, O., *Bioresource Technology* **1992**, 40, 171–177.
- [139] Beckman, D., Boocock, D.G., *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1983**, 61, 80–86.
- [140] Rachel-Tang, D.Y., Islam, A., Taufiq-Yap, Y.H., *RSC Adv.* **2017**, 7, 7820–7830.
- [141] Shi, Y., Xia, X., Li, J., Wang, J., Zhao, T., Yang, H., Jiang, J., Jiang, X., *Bioresource Technology* **2016**, 221, 102–110.
- [142] Kruse, A., Dahmen, N., *The Journal of Supercritical Fluids* **2015**, 96, 36–45.

- [143] Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., *Energy* **2011**, *36*, 2328–2342.
- [144] Jungmeier, G., *The Biorefinery Fact Sheet*. Paris **2014**.
- [145] Ravel, B., Newville, M., *Journal of Synchrotron Radiation* **2005**, *12*, 537–541.
- [146] Boscagli, C., Raffelt, K., Zevaco, T.A., Olbrich, W., Otto, T.N., Sauer, J., Grunwaldt, J.D., *Biomass and Bioenergy* **2015**, *83*, 525–538.
- [147] Schneider, I., Strecker, C., Behrendt, F., *Direktverflüssigung von Lignin im Autoklav*, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V.: Hamburg, 2014.
- [148] Stenberg, V., Ogawa, T., Willson, W., Miller, D., *Fuel* **1983**, *62*, 1487–1491.
- [149] Britt, P.F., Buchanan, A.C., Thomas, K.B., Lee, S.K., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, *33*, 1–19.
- [150] Gilbert, K.E., *Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49*, 6–10.
- [151] Gilbert, K.E., Gajewski, J.J., *Journal of Organic Chemistry* **1982**, *47*, 4899–4902.
- [152] Klein, M.T., Virk, P.S., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1983**, *22*, 35–45.
- [153] Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.T., Ralph, J., Kennema, M., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 8296–8354.
- [154] Keil, F., *Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg **2013**.
- [155] Kaneko, T., Tazawa, K., Koyama, T., Satou, K., Shimasaki, K., Kageyama, Y., *Energy and Fuels* **1998**, *12*, 897–904.
- [156] Pradhan, V.R., Tierney, J.W., Wender, I., Huffman, G.P., *Energy and Fuels* **1991**, *5*, 497–507.
- [157] Reschetilowski, W., *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg **2015**.
- [158] Wang, Z., Shui, H., Zhang, D., Gao, J., *Fuel* **2007**, *86*, 835–842.
- [159] Hirschon, A.S., Sundback, K., Laine, R.M., *Fuel* **1985**, *64*, 772–775.
- [160] Hirano, K., Kouzu, M., Okado, T., Kobayashi, M., Ikenaga, N., Suzuki, T., *Fuel* **1999**, *78*, 1867–1873.
- [161] Sushkevich, V.L., Popov, A.G., Ivanova, I.I., *Angewandte Chemie - International Edition* **2017**, *56*, 10872–10876.
- [162] Ansaloni, S., Russo, N., Pirone, R., *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2017**, *95*, 1730–1744.
- [163] YANG, Y., LUO, H., TONG, G., Smith, K.J., TYE, C.T., *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, *16*, 733–739.
- [164] Fagerson, I.S., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1966**, *17*, 747–750.
- [165] Kruse, A., Bernolle, P., Dahmen, N., Dinjus, E., Maniam, P., *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 136–143.
- [166] Shafizadeh, F., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1982**, *3*, 283–305.

- [167] Pastorova, I., Botto, R.E., Arisz, P.W., Boon, J.J., *Carbohydrate Research* **1994**, 262, 27–47.
- [168] Ratsimba, V., Fernández, J.M.G., Defaye, J., Nigay, H., Voilley, A., *Journal of Chromatography A* **1999**, 844, 283–293.
- [169] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., *Fuel* **2007**, 86, 1781–1788.
- [170] Riedel, E., Janiak, C., *Anorganische Chemie*. De Gruyter: **2015**.
- [171] Zhu, M., Wachs, I.E., *ACS Catalysis* **2016**, 6, 722–732.
- [172] Meshkani, F., Rezaei, M., *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 16318–16328.
- [173] Armstrong, E.F., Hilditch, T.P., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1920**, 97, 265–273.
- [174] Kulkova, N. V., Temkin, M.I., *Zh. Fiz. Khim. I* **1949**, 23, 695–698.
- [175] Borekov, G.K., Yurieva, T.M., Sergeeva, A.S., *Kinet. Katal.* **1970**, 11, 374–381.
- [176] Piskorz, J., Radlein, D., Scott, D.S., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1986**, 9, 121–137.
- [177] Kruse, A., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2008**, 2, 415–437.
- [178] Edwards, J.L., Lipman, T.E., Brooks, C., *Report: Renewable Hydrogen: Technology Review and Policy Recommendations for State-Level Sustainable Energy Futures*. Montpellier **2006**.
- [179] Machhammer, O., Bode, A., Hormuth, W., *Chemie-Ingenieur-Technik* **2015**, 87, 409–418.
- [180] Nitsch, J., Fishedick, M., *Eine vollständig regenerative Energieversorgung mit Wasserstoff – Illusion oder realistische Perspektive?*. Stuttgart **1995**.
- [181] World-Wide Fuel Charter Committee, *World-wide fuel charter*. **2013**.

# Anhang

## Anhang A. Transskript: Technologievorschlag für die Herstellung des Katalysators zur Kohlehydrierung auf Basis von Winklerstaub

### 1. Zusammensetzung und Verwendung

Der Katalysator besteht aus Winklerflugstaub, der mit Eisen(II)-sulfat und Natronlauge getränkt ist. Er dient zur Hydrierung von Rückständen und Kohlen in der Sumpfpfase unter Hochdruck.

Abnehmer: WTZ Karbochemie in VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen

### 2. Rohstoffe:

- Winklerflugstaub aus dem Abhitzeessel des Generators 1 (Leunaer Anlage) aus Deubener Brennstoff nach Absprache mit DI. Pötsch Tel. 3786 und Krause Tel 8012, wird in Fässer abgefüllt und so gelagert
- Eisensulfat, techn.
- Natronlauge, techn.

### 3. Kurzbeschreibung der Technologie

In der Rührpfanne wird bei Umgebungstemperatur (max. 50 °C) Wasser vorgelegt und in dieses  $\text{FeSO}_4$  eingetragen, sodass eine 20%ige Lösung entsteht. In diese Lösung wird der Winklerflugstaub eingerührt und gründlich gemischt. Anschließend wird Natronlauge zugegeben, das Gemisch bei 130 °C getrocknet und in Fässer abgefüllt.

### 4. Rezeptur und Sollwerte

- Rührpfannenansatz:
  - 100 kg Winklerflugstaub
  - 20 kg  $\text{FeSO}_4$ -Lösung (20 %)
  - 4 kg NaOH-Lösung (20 %)
- Sollwerte:
  - Winklerflugstaub: ..... Oberfläche 450-300 m<sup>2</sup>/g

Die Oberfläche ist von einer Durchschnittsprobe der Winklerflugstaub-lieferung zu ermitteln und zu prüfen, ob die Oberflächengröße im angegebenen Bereich liegt

- $\text{FeSO}_4$ -Lösung: ..... Fe-Gehalt 10 m%
- Gehalt an freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  möglichst wenig
- Natronlauge: ..... NaOH-Gehalt 35 m%

- Fertiger Katalysator:
    - Schüttdichte < 0,75 kg/l
    - H<sub>2</sub>O-Gehalt < 3,0 m%
    - Fe-Gehalt > 5,0 m% ..... (möglichst > 8,0 m%)
- Gesamt-Fe = Summe aus dem Fe-Anteil der Asche und der Tränkung)

## 5. GAB

### 5.1. Stoffkennndaten

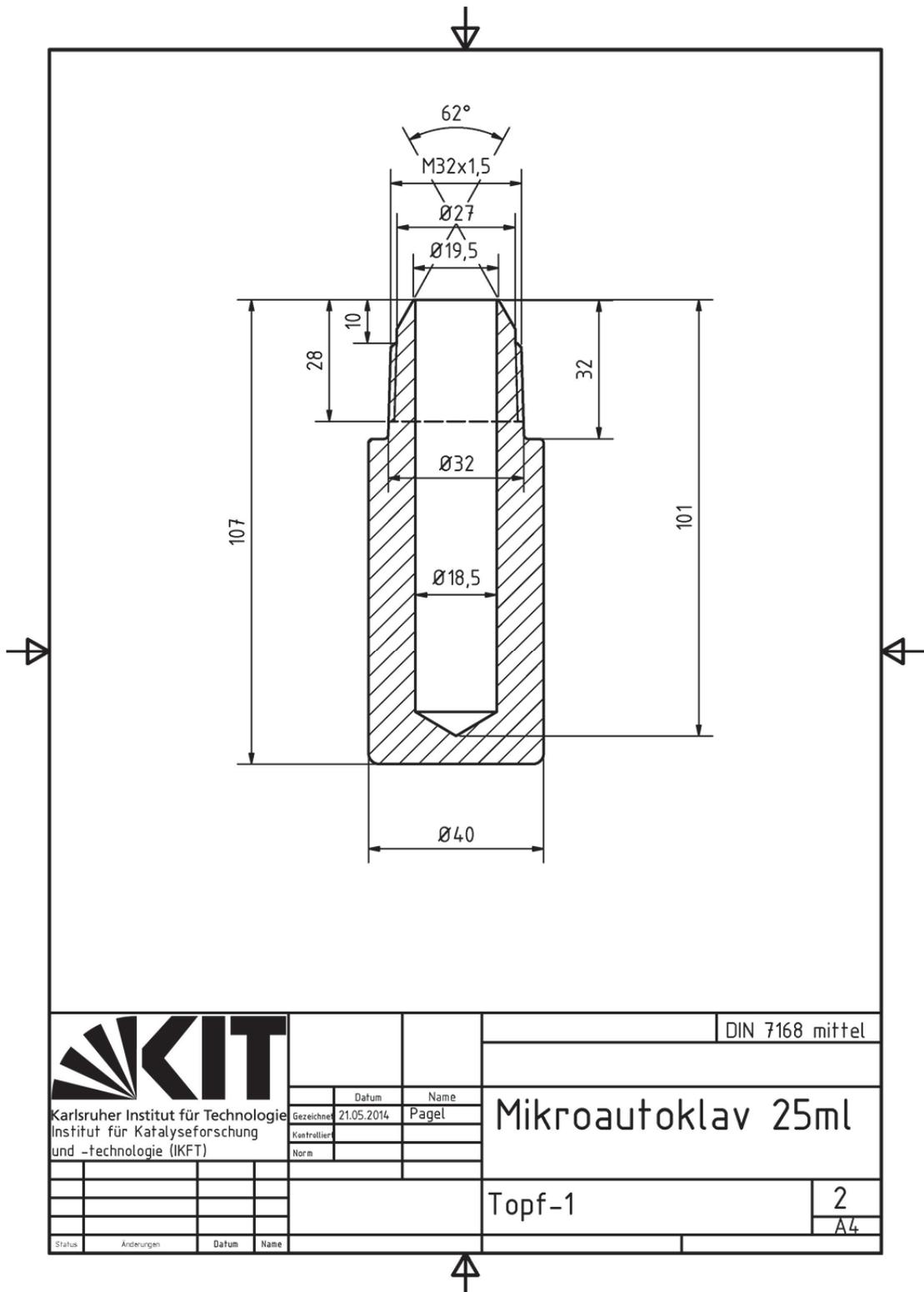
- Winklerflugstaub
  - Korngröße: Verteilung bis 1,0 mmØ, teilweise bis 50% kleiner als 0,063 mm
  - Schüttdichte: 0,4 – 0,6 kg/l
  - Schüttwinkel: 24°, Staub „fließt wie Wasser“
  - Spez. Wärme: 0,23 kcal/kg, grd
  - Wassergehalt: 0%
- Fertiger Katalysator
  - Korngröße, Schüttdichte, Schüttwinkel, spez. Wärme ähnlich wie Winklerflugstaub
  - Weitere Werte s.o. Sollwerte Pkt. 4
- Eisen(II)-sulfatlösung
  - Dichte: 1,1000 bei 18 °/4 °C
  - pH-Wert: ca. 14

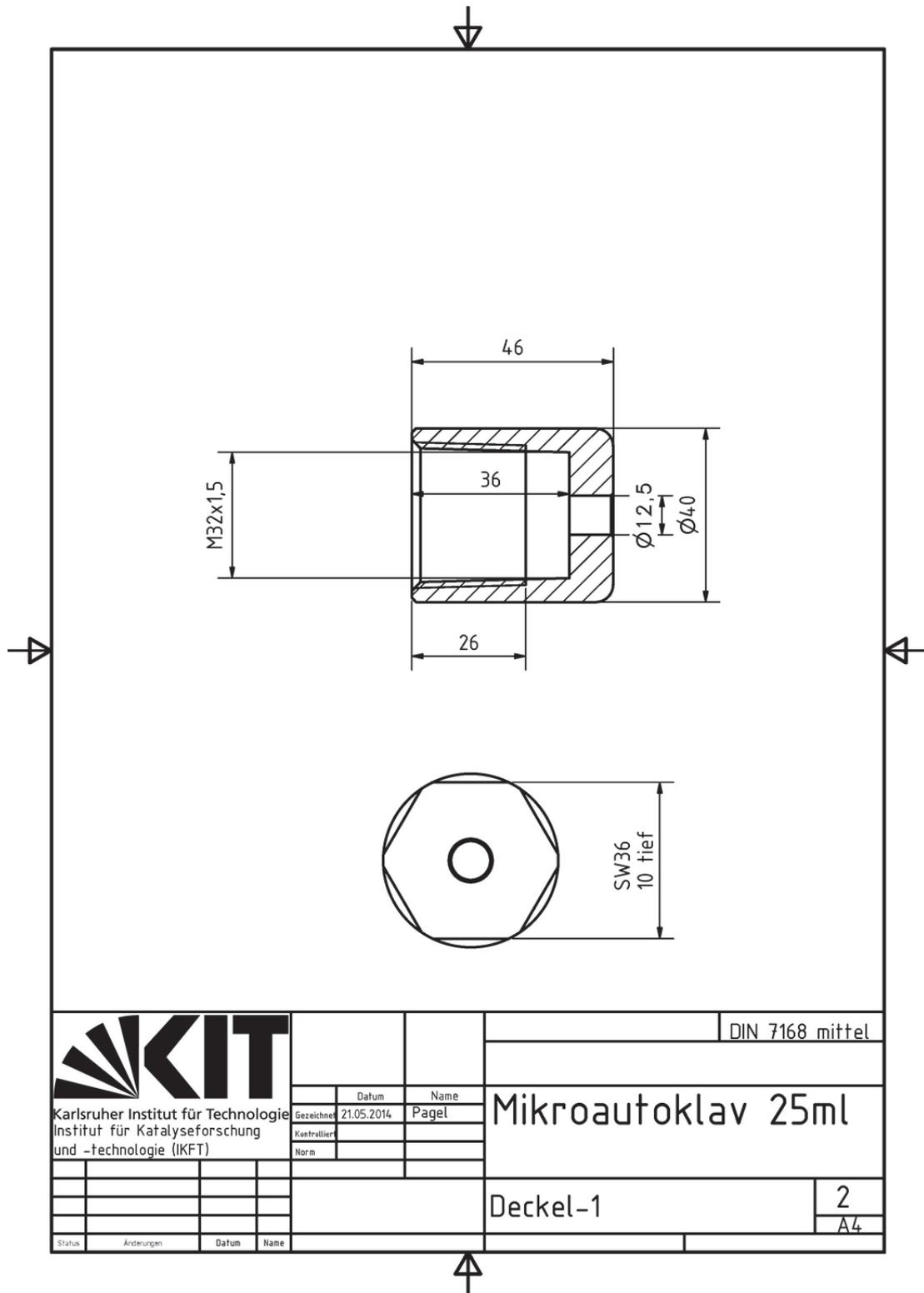
### 5.2. Rechtsnormen

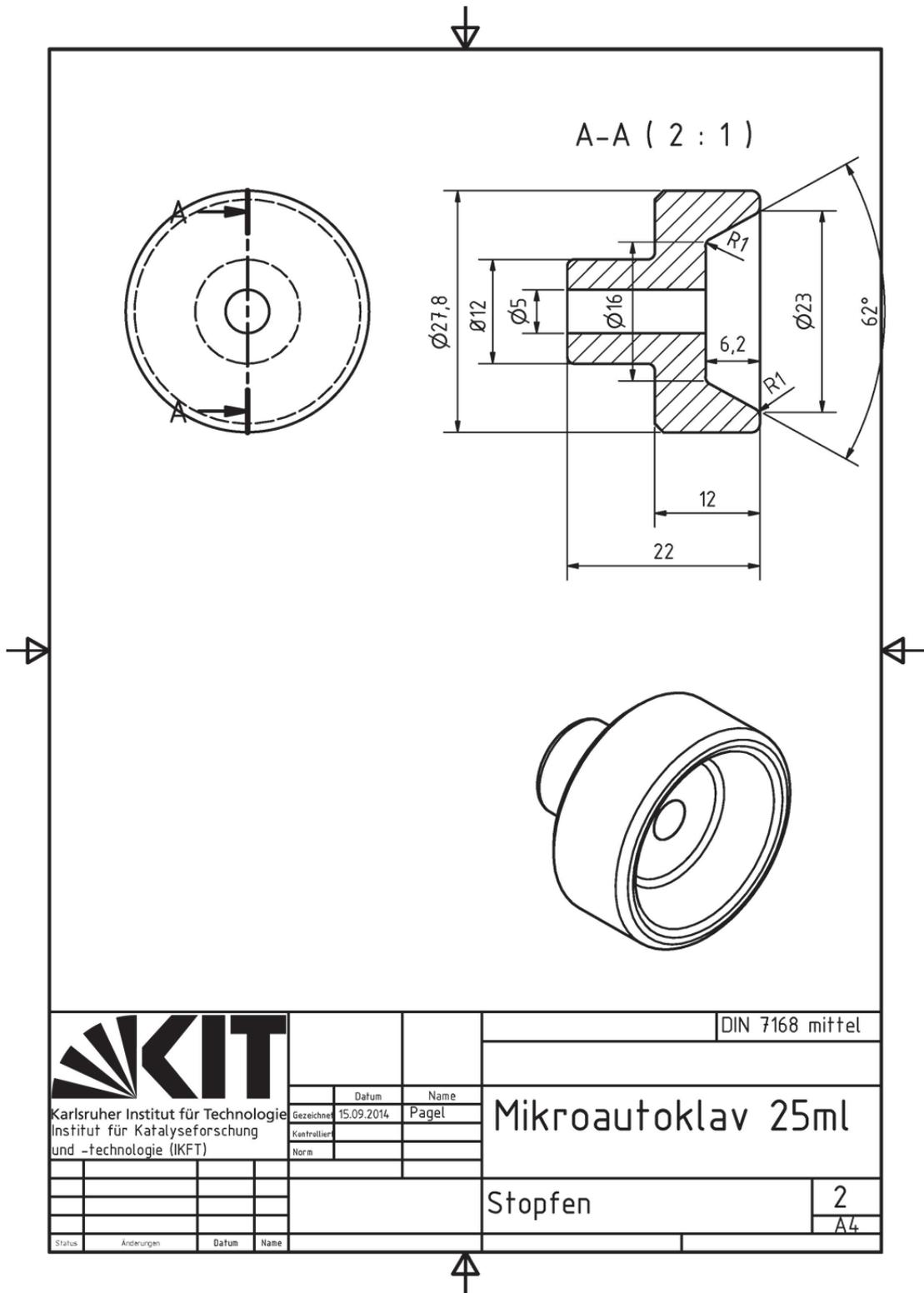
- Gesetz über den Verkehr mit Giften.....etc.

*Quelle: Leuna 23.06.1983 POBW/Dr.Jo/Schu*

**Anhang B. Konstruktionszeichnungen Mikroautoklaven 25 ml**







## Anhang C. Produktverteilungen der Versuche zur Hydrogenolyse von Vakuumrückstand im Mikroautoklaven

Tabelle 35: Produktverteilungen der Blindversuche mit Vakuumdestillationsrückstand

Katalysator		Bedingungen			Edukt		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
kein Kat	0	500	90	60	VR	N <sub>2</sub>	0,16	0,33	0,51
kein Kat	0	500	90	60	VR	N <sub>2</sub>	0,23	0,36	0,42
kein Kat	0	500	90	60	VR	N <sub>2</sub>	0,20	0,36	0,44
kein Kat	0	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,21	0,57	0,22
kein Kat	0	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,19	0,52	0,29
kein Kat	0	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,20	0,59	0,21

Tabelle 36: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Molybdän(VI)-oxid für verschiedene Katalysatormassenanteile

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
MoOx	5	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,34	0,34	0,31
MoOx	5	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,33	0,34	0,33
MoOx	5	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,36	0,36	0,28
MoOx	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,41	0,29
MoOx	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,37	0,37	0,26
MoOx	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,35	0,40	0,25
MoOx	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,51	0,19
MoOx	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,54	0,17
MoOx	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,31	0,55	0,14
MoOx	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,26	0,66	0,08
MoOx	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,26	0,56	0,18
MoOx	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,24	0,69	0,06

**Tabelle 37: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Molybdänsäure für verschiedene Katalysatormassenanteile**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
MoSre	20	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,41	0,34	0,25
MoSre	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,39	0,32	0,29
MoSre	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,34	0,41	0,25
MoSre	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,35	0,46	0,18
MoSre	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,36	0,43	0,21
MoSre	40	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,40	0,49	0,11
MoSre	80	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,46	0,44	0,10
MoSre	80	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,39	0,50	0,11
MoSre	80	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,41	0,48	0,11

**Tabelle 38: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Katalysatormassenanteile**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,39	0,35	0,26
FeS	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,37	0,39	0,24
FeS	20	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,35	0,44	0,21
FeS	50	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,41	0,45	0,13
FeS	50	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,42	0,46	0,12
FeS	50	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,36	0,49	0,15
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,36	0,50	0,14
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,38	0,51	0,10
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,43	0,43	0,14
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,34	0,61	0,05
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,57	0,13
FeS	100	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,39	0,53	0,08

**Tabelle 39: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Reaktionstemperaturen**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS	50	400	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,16	0,73	0,11
FeS	50	400	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,22	0,64	0,14
FeS	50	400	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,13	0,71	0,17
FeS	50	450	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,04	0,87	0,10
FeS	50	450	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,07	0,79	0,14
FeS	50	450	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,08	0,79	0,13
FeS	50	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,37	0,52	0,11
FeS	50	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,38	0,51	0,11
FeS	50	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,38	0,48	0,13

**Tabelle 40: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Reaktionsdrücke**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Feststoff)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min			g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS	10	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,64	0,24	0,11
FeS	10	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,37	0,50	0,13
FeS	10	500	80	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,62	0,08
FeS	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,36	0,50	0,14
FeS	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,38	0,51	0,10
FeS	10	500	90	60	VR	H <sub>2</sub>	0,43	0,43	0,14
FeS	10	500	100	60	VR	H <sub>2</sub>	0,38	0,45	0,17
FeS	10	500	100	60	VR	H <sub>2</sub>	0,44	0,49	0,08
FeS	10	500	100	60	VR	H <sub>2</sub>	0,45	0,39	0,16
FeS	10	500	110	60	VR	H <sub>2</sub>	0,35	0,53	0,12
FeS	10	500	110	60	VR	H <sub>2</sub>	0,27	0,60	0,12
FeS	10	500	110	60	VR	H <sub>2</sub>	0,41	0,43	0,16
FeS	10	500	120	60	VR	H <sub>2</sub>	0,37	0,52	0,11
FeS	10	500	120	60	VR	H <sub>2</sub>	0,27	0,66	0,07
FeS	10	500	120	60	VR	H <sub>2</sub>	0,30	0,57	0,13

## Anhang D. Produktverteilungen der Versuche zur Hydrogenolyse von technischen Ligninen im Mikroautoklaven

**Tabelle 41: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Temperaturen**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung			
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Lösungsmittel	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Fest)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min				g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS	100	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,43	0,49	0,07
FeS	100	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,52	0,43	0,05
FeS	100	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,45	0,54	0,02
FeS	100	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,50	0,35	0,15
FeS	100	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,40	0,48	0,12
FeS	100	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,39	0,51	0,10
FeS	100	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,57	0,11
FeS	100	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,37	0,53	0,10
FeS	100	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,38	0,53	0,09
FeS	100	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,43	0,40	0,17
FeS	100	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,37	0,48	0,15
FeS	100	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,52	0,33	0,16
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,81	0,06
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,82	0,05
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,72	0,07
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,53	0,29
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,11	0,72	0,17
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,11	0,69	0,21
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,08	0,71	0,21
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,82	0,13
FeS	100	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,11	0,67	0,23
FeS	100	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,16	0,63	0,22
FeS	100	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,19	0,57	0,24
FeS	100	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,11	0,71	0,18

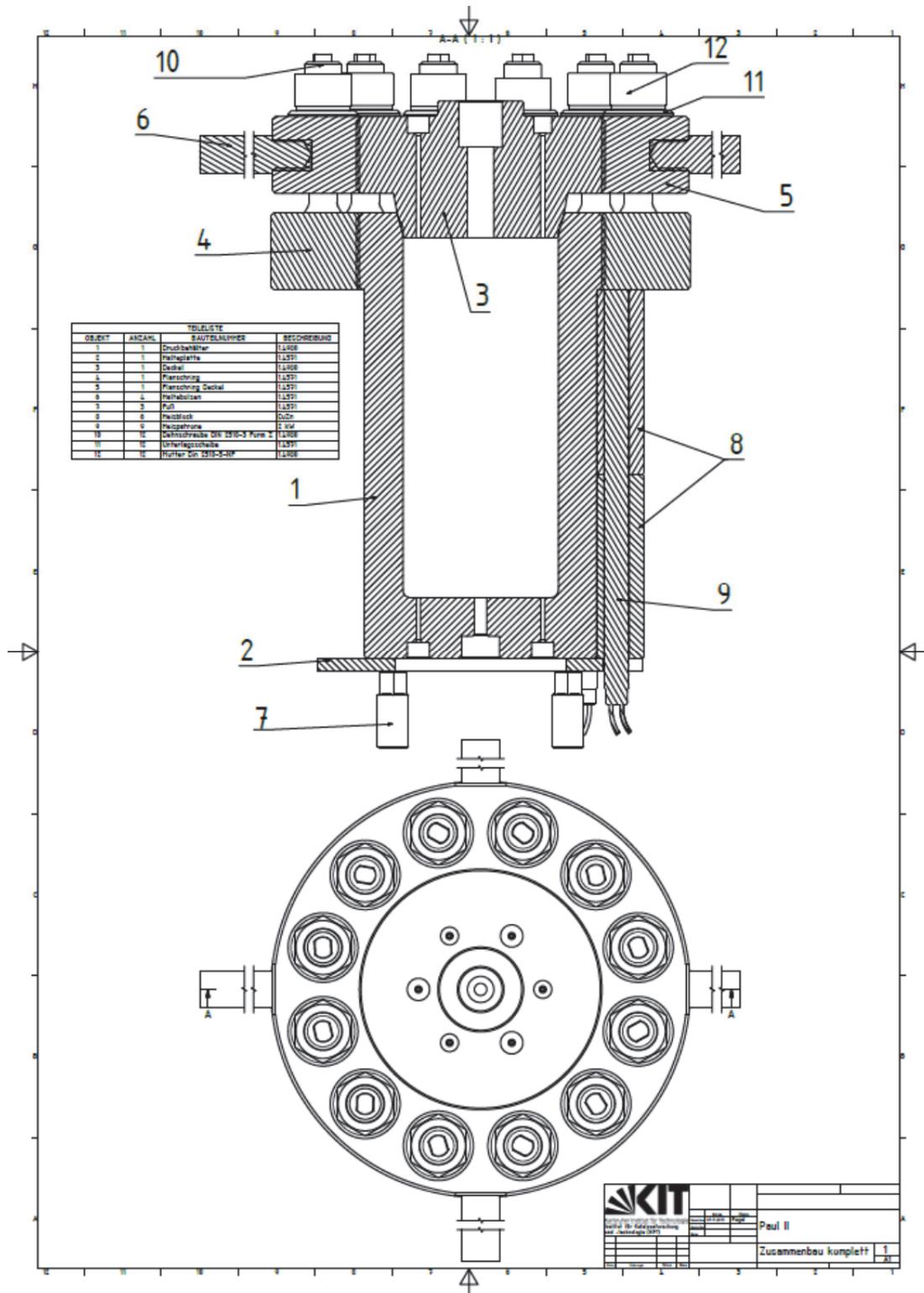
**Tabelle 42: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Lignin imprägniert für verschiedene Temperaturen**

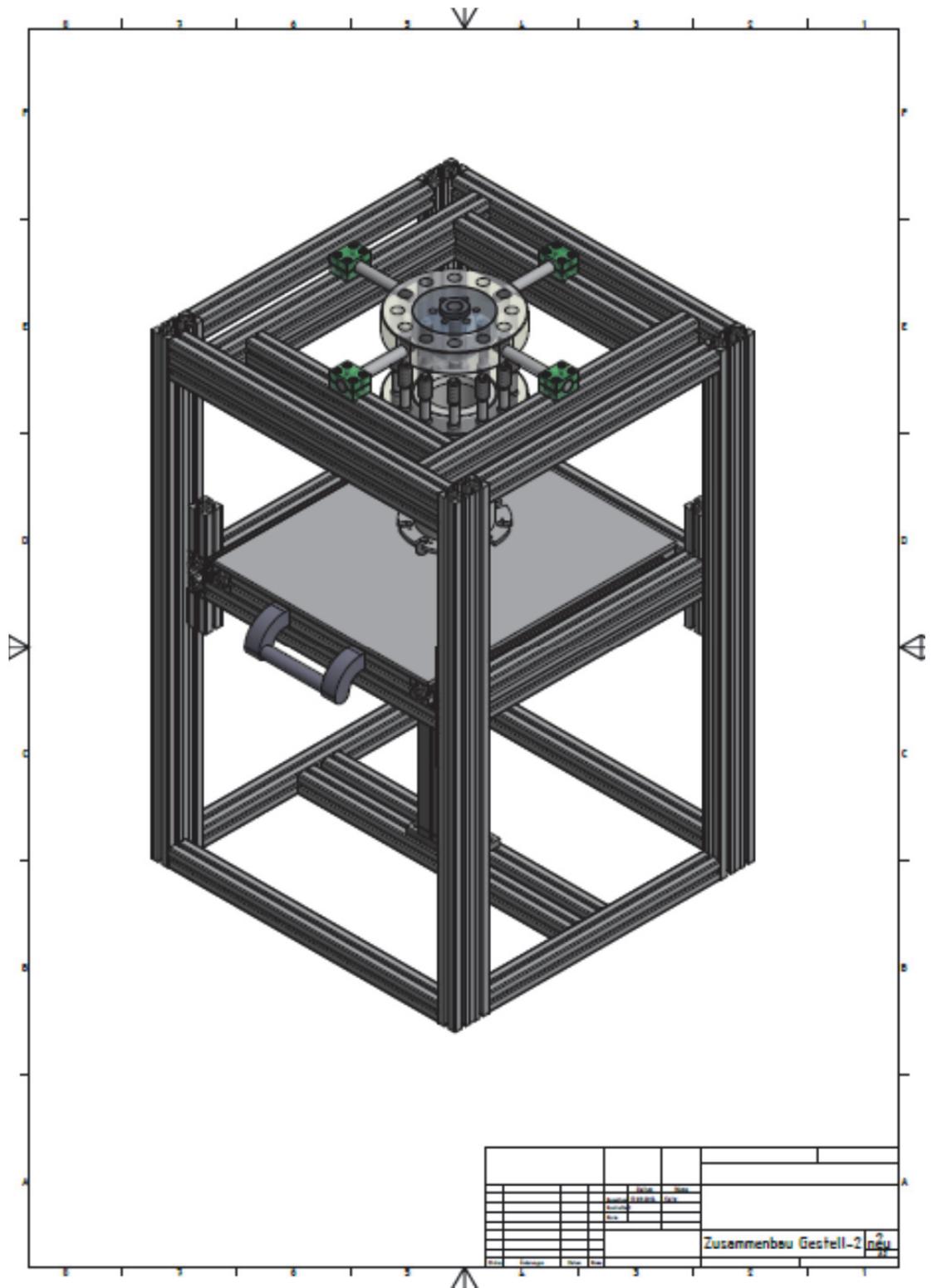
Katalysator		Bedingungen			Edukte			Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Lösungsmittel	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Fest)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min				g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS-L	2	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,36	0,59	0,05
FeS-L	2	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,37	0,59	0,04
FeS-L	2	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,50	0,43	0,08
FeS-L	2	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,37	0,36	0,27
FeS-L	2	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,29	0,52	0,19
FeS-L	2	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,29	0,47	0,24
FeS-L	2	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,59	0,09
FeS-L	2	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,69	0,13
FeS-L	2	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,34	0,56	0,09
FeS-L	2	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,41	0,53	0,06
FeS-L	2	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,24	0,57	0,19
FeS-L	2	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,55	0,26	0,18
FeS-L	2	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,07	0,89	0,04
FeS-L	2	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,72	0,10
FeS-L	2	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,15	0,78	0,06
FeS-L	2	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,17	0,55	0,28
FeS-L	2	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,08	0,72	0,20
FeS-L	2	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,15	0,67	0,18
FeS-L	2	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,70	0,21
FeS-L	2	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,73	0,17
FeS-L	2	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,73	0,22
FeS-L	2	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,51	0,28
FeS-L	2	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,09	0,66	0,25
FeS-L	2	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,15	0,64	0,22

**Tabelle 43: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Molybdänsäure für verschiedene Temperaturen**

Katalysator		Bedingungen			Edukte			Produktverteilung		
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Lösungsmittel	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Fest)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min				g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
MoSre	50	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,81	0,04
MoSre	50	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,50	0,44	0,06
MoSre	50	500	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,49	0,48	0,02
MoSre	50	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,28	0,49	0,23
MoSre	50	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,46	0,32	0,22
MoSre	50	500	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,53	0,24	0,23
MoSre	50	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,30	0,55	0,15
MoSre	50	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,34	0,55	0,11
MoSre	50	500	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,45	0,45	0,10
MoSre	50	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,54	0,14
MoSre	50	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,41	0,44	0,15
MoSre	50	500	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,53	0,25	0,22
MoSre	50	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,84	0,03
MoSre	50	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,86	0,09
MoSre	50	450	120	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,78	0,04
MoSre	50	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,70	0,25
MoSre	50	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,08	0,66	0,27
MoSre	50	450	120	60	Lignex MGF	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,72	0,18
MoSre	50	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,79	0,16
MoSre	50	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,73	0,15
MoSre	50	450	120	60	Waffex Ca	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,73	0,17
MoSre	50	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,09	0,73	0,18
MoSre	50	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,61	0,22
MoSre	50	450	120	60	Borrespers AM	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,05	0,71	0,24

### Anhang E. Konstruktionszeichnung und Übersichtsskizze Anlage im Technikumsmaßstab





## Anhang F. Runplan der Versuche im Technikumsmaßstab nach den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung

Tabelle 44: Runplan für die Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab nach den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung

Std	Run	Space Type	A: T °C	B: $w(\text{Katalysator})$ mg g <sup>-1</sup>	C: $\zeta(\text{S/Kat})$ mg g <sup>-1</sup>
2	1	Factorial	475	40,5	10,1
10	2	Center	435	100,0	25,0
8	3	Factorial	475	159,5	39,9
5	4	Factorial	400	40,5	39,9
4	5	Factorial	475	159,5	10,1
3	6	Factorial	400	159,5	10,1
12	7	Center	435	100,0	25,0
6	8	Factorial	475	40,5	39,9
7	9	Factorial	400	159,5	39,9
1	10	Factorial	400	40,5	10,1
9	11	Center	435	100,0	25,0
11	12	Center	435	100,0	25,0
16	13	Axial	435	200,0	25,0
17	14	Axial	435	100,0	0,0
18	15	Axial	435	100,0	50,0
14	16	Axial	500	100,0	25,0
15	17	Axial	435	0,0	25,0
13	18	Axial	375	100,0	25,0

## Anhang G. Produktverteilungen der Versuche zur Hydrogenolyse im Technikumsmaßstab

Tabelle 45: Runplan für die Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab nach den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung					
Art	w(Kat) mg g <sup>-1</sup>	ζ(S/Kat) mg g <sup>-1</sup>	T °C	p(kalt) bar	t min	Edukt	Lösungs-mittel	Gas	w(Gas) g g <sup>-1</sup>	w(Flüssig-org) g g <sup>-1</sup>	w(Flüssig-aqu) g g <sup>-1</sup>	w(Fest) g g <sup>-1</sup>
FeS	40,5	10,1	475	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,60	0,10	0,09
FeS	100,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,65	0,15	0,06
FeS	159,5	39,9	475	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,16	0,67	0,14	0,03
FeS	40,5	39,9	400	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,80	0,00	0,07
FeS	159,5	10,1	475	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,17	0,64	0,14	0,05
FeS	159,5	10,1	400	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,70	0,09	0,10
FeS	100,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,15	0,68	0,13	0,05
FeS	40,5	39,9	475	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,25	0,62	0,10	0,03
FeS	159,5	39,9	400	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,70	0,12	0,08
FeS	40,5	10,1	400	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,12	0,80	0,01	0,07
FeS	100,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,71	0,12	0,04
FeS	100,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,68	0,14	0,04
FeS	200,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,67	0,12	0,08
FeS	100,0	0,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,20	0,62	0,13	0,05
FeS	100,0	50,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,70	0,12	0,04
FeS	100,0	25,0	500	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,26	0,55	0,15	0,04
FeS	0,0	25,0	435	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,38	0,03	0,37
FeS	100,0	25,0	375	100	60	Indulin AT	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,10	0,58	0,00	0,32

## Anhang H. Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung

**Tabelle 46: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an organischem Flüssigprodukt**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	0,0054099	1	0,0054099		
<b>Model</b>	0,022541903	4	0,00563548	15,5067841	0,00045239
A-T	0,002344255	1	0,00234425	6,45053878	0,03172165
B-w(Katalysator)	0,003439915	1	0,00343992	9,46539769	0,01321258
C-Massenverhältnis (S/Kat)	0,003091365	1	0,00309136	8,50631449	0,01712746
A <sup>2</sup>	0,009488236	1	0,00948824	26,1081814	0,00063683
<b>Residual</b>	0,00327078	9	0,00036342		
Lack of Fit	0,001757089	6	0,00029285	0,58039854	0,73888646
Pure Error	0,001513691	3	0,00050456		
<b>Cor Total</b>	0,031222583	14			

**Tabelle 47: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an organischem Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)**

$w(\text{Flüssig-org})$	=	$w(\text{Flüssig-org})$	=
0,666268871		-3,147683275	
-0,014937588	A	0,017544818	T
0,021739971	B	0,000365621	w(Katalysator)
0,016284879	C	0,001095511	Massenverhältnis (S/Kat)
-0,028326523	A <sup>2</sup>	-2,05106E-05	T <sup>2</sup>

Tabelle 48: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an wässrigem Flüssigprodukt

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	0,00022436	1	0,000224358		
<b>Model</b>	0,03775439	5	0,007550878	66,3876474	7,9008E-07
A-T	0,00919625	1	0,009196254	80,8538604	8,6013E-06
B-w(Katalysator)	0,01042247	1	0,010422468	91,6347862	5,1409E-06
AB	0,00185081	1	0,001850805	16,2723608	0,00295558
A <sup>2</sup>	0,00417873	1	0,004178727	36,739548	0,00018788
B <sup>2</sup>	0,00339795	1	0,00339795	29,8749186	0,00039742
<b>Residual</b>	0,00102365	9	0,000113739		
Lack of Fit	0,00039934	6	6,65564E-05	0,31982178	0,89091768
Pure Error	0,00062431	3	0,000208105		
Cor Total	0,0390024	15			

Tabelle 49: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an wässrigem Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)

$w(\text{Flüssig-aqu})$	=	$w(\text{Flüssig-aqu})$	=
0,13132161		-4,055411216	
0,033117948	A	0,017004917	T
0,035256827	B	0,00484637	w(Katalysator)
-0,015210216	AB	-6,88336E-06	T * w(Katalysator)
-0,024346919	A <sup>2</sup>	-1,76291E-05	T <sup>2</sup>
-0,02195485	B <sup>2</sup>	-6,20977E-06	w(Katalysator) <sup>2</sup>

Tabelle 50: Ergebnis der Varianzanalyse für den Gesamtanteil an Flüssigprodukt

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	0,008673752	1	0,008673752		
<b>Model</b>	0,049192904	7	0,007027558	36,39831529	5,52498E-05
A-T	0,004955908	1	0,004955908	25,66847778	0,001452913
B-w(Katalysator)	0,003758307	1	0,003758307	19,46565844	0,003111307
C-Massenverhältnis (S/Kat)	0,002576291	1	0,002576291	13,34356173	0,008146735
AB	0,003853389	1	0,003853389	19,95812268	0,002909842
A <sup>2</sup>	0,029840117	1	0,029840117	154,5529775	5,01334E-06
B <sup>2</sup>	0,000792968	1	0,000792968	4,107073732	0,082325765
C <sup>2</sup>	0,003762419	1	0,003762419	19,4869541	0,00310223
<b>Residual</b>	0,001351516	7	0,000193074		
Lack of Fit	0,001058385	4	0,000264596	2,707971442	0,21966057
Pure Error	0,000293131	3	9,77102E-05		
Cor Total	0,059218172	15			

Tabelle 51: Regressionsmodell zur Beschreibung des Gesamtanteils an Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)

$w(\text{Flüssig-ges})$	=	$w(\text{Flüssig-ges})$	=
0,772941519		-7,513156595	
-0,024889526	A	0,039667008	T
0,021674602	B	-0,004582329	w(Katalysator)
0,013734795	C	-0,003616996	Massenverhältnis (S/Kat)
0,021947064	AB	9,93211E-06	T * w(Katalysator)
-0,065233699	A <sup>2</sup>	-4,72342E-05	T <sup>2</sup>
0,010634071	B <sup>2</sup>	3,00777E-06	w(Katalysator) <sup>2</sup>
0,020068421	C <sup>2</sup>	9,08192E-05	Massenverhältnis (S/Kat) <sup>2</sup>

Tabelle 52: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Gasprodukt

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	0,001364433	1	0,00136443		
<b>Model</b>	0,034811268	6	0,00580188	103,103224	3,9041E-07
A-Temperatur	0,026110001	1	0,02611	463,992057	2,2722E-08
B-w(Katalysator)	0,005375208	1	0,00537521	95,521019	1,0069E-05
C-Massenverhältnis (S/Kat)	0,000139161	1	0,00013916	2,47297882	0,15446276
AB	0,000918983	1	0,00091898	16,3309345	0,00372975
BC	0,000586299	1	0,0005863	10,4189305	0,01209616
C <sup>2</sup>	0,00115252	1	0,00115252	20,4810434	0,00193556
<b>Residual</b>	0,00045018	8	5,6273E-05		
Lack of Fit	0,000415101	5	8,302E-05	7,09995734	0,06874729
Pure Error	3,50792E-05	3	1,1693E-05		
Cor Total	0,036625881	15			

Tabelle 53: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Gasprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)

$w(\text{Gas})$	=	$w(\text{Gas})$	=
0,15465137		-0,52869317	
0,04372483	A	0,00166161	Temperatur
-0,02323956	B	0,00197333	w(Katalysator)
0,00401145	C	-0,00160057	Massenverhältnis (S/Kat)
-0,01071788	AB	-4,8504E-06	Temperatur * w(Katalysator)
-0,00856081	BC	-9,6854E-06	w(Katalysator) * Massenverhältnis (S/Kat)
0,01254663	C <sup>2</sup>	5,678E-05	Massenverhältnis (S/Kat) <sup>2</sup>

**Tabelle 54: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Feststoffprodukt**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	0,00017602	1	0,00017602		
<b>Model</b>	0,00598693	5	0,00119739	5,99338344	0,01034315
A-T	0,00196639	1	0,00196639	9,84252721	0,01198038
B-w(Katalysator)	2,116E-05	1	2,116E-05	0,10591158	0,75228609
C-Massenverhältnis (S/Kat)	0,00088944	1	0,00088944	4,45199908	0,06407226
AB	0,00100876	1	0,00100876	5,04922238	0,05124988
B <sup>2</sup>	0,00150076	1	0,00150076	7,51186517	0,0228185
Residual	0,00179806	9	0,00019978		
<b>Lack of Fit</b>	0,00147506	6	0,00024584	2,28336218	0,2659039
Pure Error	0,000323	3	0,00010767		
Cor Total	0,00796101	15			

**Tabelle 55: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Feststoffprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)**

$w(\text{Feststoff})$	=	$w(\text{Feststoff})$	=
0,04975026		0,04959789	
-0,01405609	A	0,00012994	T
-0,00156421	B	0,00138706	w(Katalysator)
-0,00807018	C	-0,00054289	Massenverhältnis (S/Kat)
-0,01122919	AB	-5,0818E-06	T * w(Katalysator)
0,01431719	B <sup>2</sup>	4,0495E-06	w(Katalysator) <sup>2</sup>

Tabelle 56: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an verbrauchtem Wasserstoff

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	2,3115E-05	1	2,3115E-05		
<b>Model</b>	0,01900836	7	0,00271548	22,306612	0,00068188
A-T	0,00495591	1	0,00495591	40,7108468	0,0006969
B-w(Katalysator)	0,00375831	1	0,00375831	30,8730199	0,00143762
C-Massenverhältnis (S/Kat)	0,00052021	1	0,00052021	4,2733414	0,08421239
AB	0,00385339	1	0,00385339	31,6540846	0,00134803
A <sup>2</sup>	0,00062111	1	0,00062111	5,10220649	0,06465407
B <sup>2</sup>	0,00062111	1	0,00062111	5,10218598	0,06465447
C <sup>2</sup>	0,00062111	1	0,00062111	5,10219478	0,0646543
<b>Residual</b>	0,00073041	6	0,00012173		
Lack of Fit	0,00043728	3	0,00014576	1,49174318	0,37518403
Pure Error	0,00029313	3	9,771E-05		
Cor Total	0,01976188	14			

Tabelle 57: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Feststoffprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)

w(H2-Verbrauch)	=	w(H2-Verbrauch)	=
-15469,0472		-2985683,926	
-0,02488953	A	13861,0036	T
0,0216746	B	-618,7973847	w(Katalysator)
0,0080639	C	-2475,173366	Massenverhältnis (S/Kat)
0,02194706	AB	9,93211E-06	T * w(Katalysator)
-21877,7028	A <sup>2</sup>	-15,84114887	T <sup>2</sup>
10938,8253	B <sup>2</sup>	3,09396702	w(Katalysator) <sup>2</sup>
10938,8429	C <sup>2</sup>	49,50347817	Massenverhältnis (S/Kat) <sup>2</sup>

**Tabelle 58: Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Block	247,886586	1	247,886586		
<b>Model</b>	2431,63967	5	486,327934	115,305323	7,0263E-08
A-T	2326,54395	1	2326,54395	551,609072	2,1917E-09
B-w(Katalysator)	0,60761037	1	0,60761037	0,14406063	0,71307793
C-Massenverhältnis (S/Kat)	39,5419524	1	39,5419524	9,37515051	0,01353028
AB	12,6992592	1	12,6992592	3,01091522	0,11672835
AC	35,553448	1	35,553448	8,42950097	0,01749937
<b>Residual</b>	37,9596649	9	4,21774055		
Lack of Fit	33,561638	6	5,59360633	3,81553346	0,14954102
Pure Error	4,39802695	3	1,46600898		
Cor Total	2717,48592	15			

**Tabelle 59: Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts)**

$w(\text{Fraktion} < 200 \hat{A}^\circ\text{C})$	=	$w(\text{Fraktion} < 200^\circ\text{C})$	=
39,8374935		-75,67800624	
15,1984572	A	0,2565502	T
0,24561589	B	-0,245321389	w(Katalysator)
1,70158553	C	-1,555078209	Massenverhältnis (S/Kat)
1,25992357	AB	0,000570176	T * w(Katalysator)
2,10812263	AC	0,003816107	T * Massenverhältnis (S/Kat)

## Anhang I. Produktverteilungen der Versuche zur Hydrogenolyse von Restbiomassen

**Tabelle 60: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Modelmischungen aus Indulin AT und Cellulose mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger**

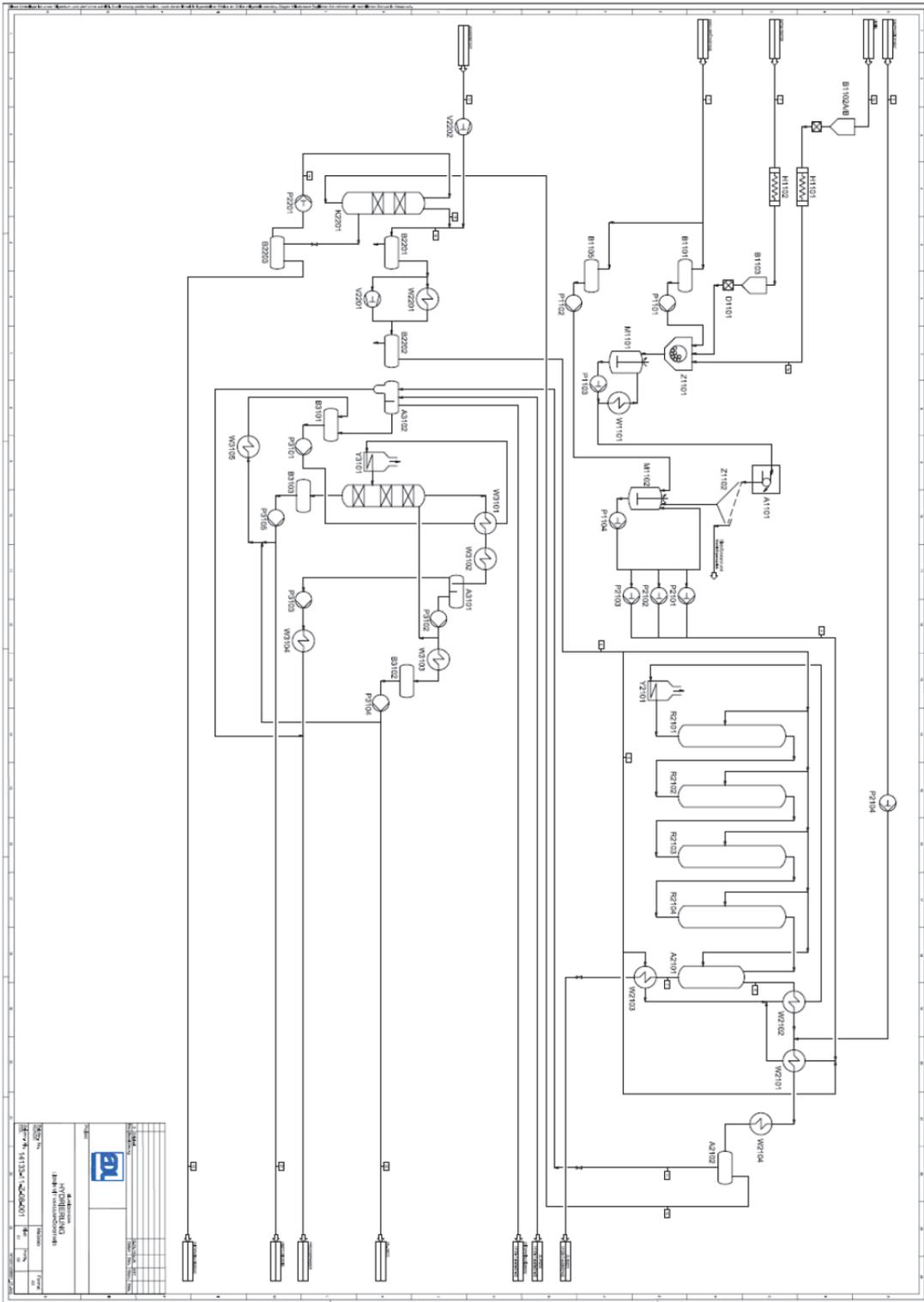
Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung			
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Indulin AT/ Cellulose	Lösungsmittel	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Fest)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min				g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS	100	450	100	60	0:6	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,27	0,67	0,06
FeS	100	450	100	60	0:6	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,31	0,61	0,08
FeS	100	450	100	60	0:6	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,25	0,70	0,05
FeS	100	450	100	60	0:6	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,23	0,72	0,05
FeS	100	450	100	60	1:5	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,74	0,05
FeS	100	450	100	60	1:5	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,29	0,67	0,03
FeS	100	450	100	60	1:5	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,25	0,70	0,05
FeS	100	450	100	60	2:4	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,24	0,72	0,04
FeS	100	450	100	60	2:4	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,24	0,73	0,03
FeS	100	450	100	60	2:4	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,24	0,73	0,03
FeS	100	450	100	60	2:4	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,26	0,71	0,03
FeS	100	450	100	60	2:4	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,22	0,75	0,03
FeS	100	450	100	60	3:3	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,27	0,72	0,01
FeS	100	450	100	60	3:3	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,79	0,03
FeS	100	450	100	60	3:3	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,25	0,73	0,02
FeS	100	450	100	60	3:3	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,78	0,02
FeS	100	450	100	60	4:2	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,20	0,78	0,02
FeS	100	450	100	60	4:2	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,85	0,02
FeS	100	450	100	60	4:2	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,19	0,78	0,04
FeS	100	450	100	60	4:2	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,17	0,78	0,04
FeS	100	450	100	60	5:1	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,18	0,78	0,04
FeS	100	450	100	60	5:1	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,81	0,05
FeS	100	450	100	60	5:1	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,21	0,75	0,04
FeS	100	450	100	60	5:1	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,15	0,80	0,05
FeS	100	450	100	60	6:0	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,13	0,80	0,07
FeS	100	450	100	60	6:0	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,82	0,03
FeS	100	450	100	60	6:0	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,09	0,88	0,03
FeS	100	450	100	60	6:0	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,12	0,78	0,10

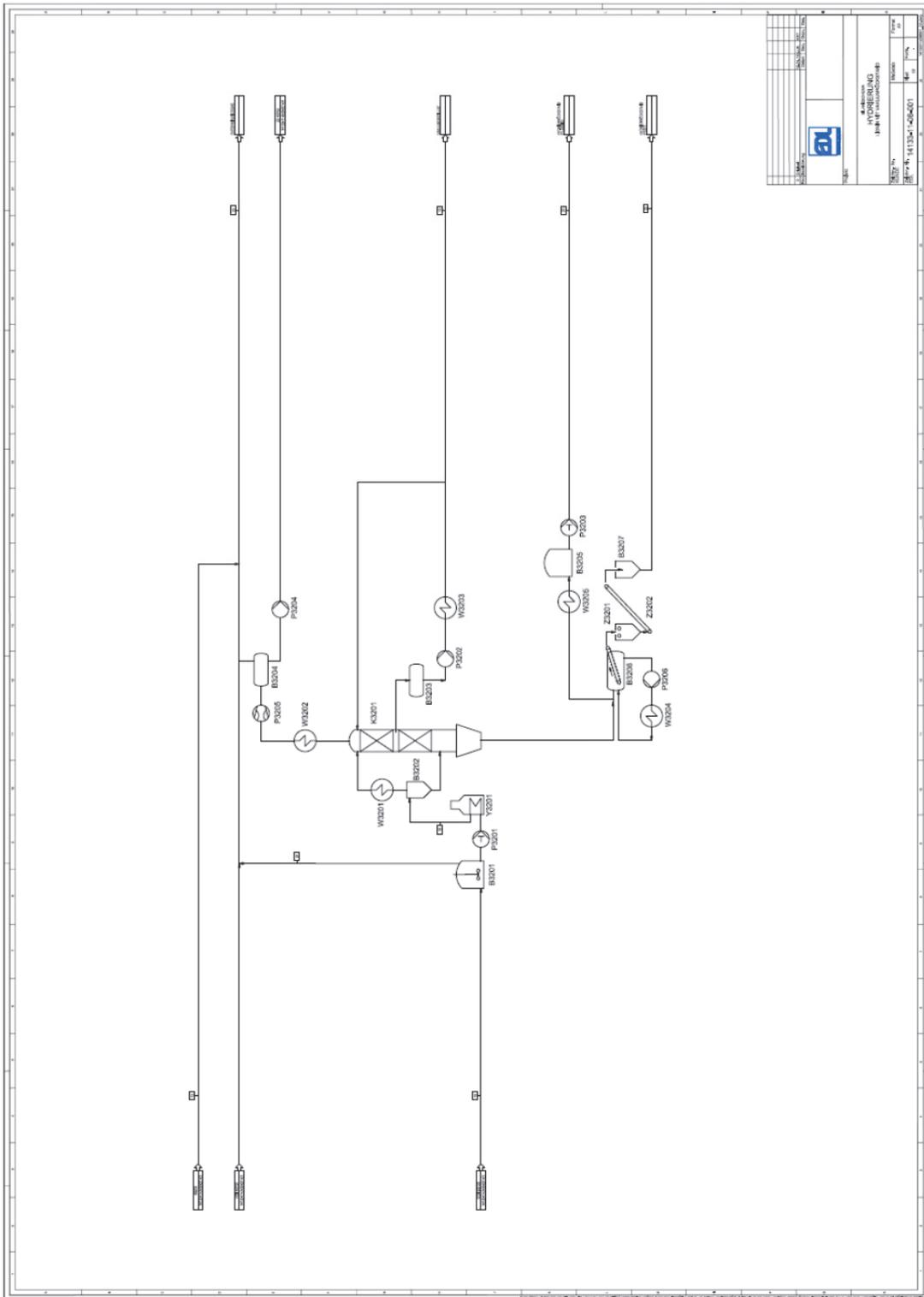
**Tabelle 61: Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Restbiomassen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger**

Katalysator		Bedingungen			Edukte		Produktverteilung			
Art	w(Kat)	T	p(kalt)	t	Edukt	Lösungsmittel	Gas	w(Gas)	w(Flüssig)	w(Fest)
	mg g <sup>-1</sup>	°C	bar	min				g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Olivenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,24	0,60	0,16
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Olivenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,44	0,37	0,18
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Olivenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,43	0,42	0,15
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Olivenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,37	0,55	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Olivenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,49	0,19
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Buchenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,29	0,62	0,10
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Buchenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,28	0,68	0,04
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Buchenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,31	0,68	0,02
FeS-L	4	450	100	60	Hydrolyselignin Buchenholz	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,28	0,61	0,11
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,40	0,38	0,22
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,45	0,37	0,18
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,49	0,36	0,15
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,55	0,27	0,17
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,40	0,40	0,20
FeS-L	4	450	100	60	Reisstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,36	0,46	0,19
FeS-L	4	450	100	60	Weizenstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,52	0,22	0,27
FeS-L	4	450	100	60	Weizenstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,43	0,40	0,17
FeS-L	4	450	100	60	Weizenstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,44	0,38	0,18
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrbagasse	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,40	0,54	0,06
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrbagasse	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,35	0,59	0,06
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrbagasse	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,33	0,58	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrbagasse	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,34	0,58	0,08
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,38	0,53	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,31	0,60	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,42	0,42	0,16
FeS-L	4	450	100	60	Zuckerrohrstroh	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,38	0,52	0,10
FeS-L	4	450	100	60	Rapsexpeller	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,23	0,38	0,39
FeS-L	4	450	100	60	Rapsexpeller	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,29	0,55	0,16
FeS-L	4	450	100	60	Rapsexpeller	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,38	0,40	0,22
FeS-L	4	450	100	60	Rapsexpeller	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,53	0,30	0,17

FeS-L	4	450	100	60	Rapsexpeller	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,43	0,40	0,17
FeS-L	4	450	100	60	Fichtenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,41	0,50	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Fichtenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,35	0,54	0,10
FeS-L	4	450	100	60	Fichtenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,27	0,60	0,13
FeS-L	4	450	100	60	Fichtenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,33	0,55	0,12
FeS-L	4	450	100	60	Buchenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,34	0,52	0,13
FeS-L	4	450	100	60	Buchenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,36	0,55	0,09
FeS-L	4	450	100	60	Buchenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,50	0,18
FeS-L	4	450	100	60	Buchenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,36	0,45	0,19
FeS-L	4	450	100	60	Buchenrinde	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,25	0,59	0,16
FeS-L	4	450	100	60	Celluloserückstand	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,34	0,36	0,30
FeS-L	4	450	100	60	Celluloserückstand	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,31	0,46	0,23
FeS-L	4	450	100	60	Celluloserückstand	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,35	0,25	0,40
FeS-L	4	450	100	60	Celluloserückstand	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,28	0,30	0,42
FeS-L	4	450	100	60	Holzfaserrückstoffe	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,16	0,60	0,24
FeS-L	4	450	100	60	Holzfaserrückstoffe	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,32	0,65	0,03
FeS-L	4	450	100	60	Holzfaserrückstoffe	Tetralin	H <sub>2</sub>	0,14	0,55	0,32

# Anhang J. Fließbild einer großtechnischen Anlage für die Hydrogenolyse von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand





## Anhang K. Kostenaufstellung einer großtechnischen Anlage für die Hydrogenolyse von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand

Kombinierte Lignin/Schwerölhydrierung 500 kPa

### Budgetermittlung

Grundlage: Kostenermittlung auf Basis Hauptausstattungsliste für die Objekte einschli. empfohlener Zuschläge:

Objekt-Nr.	Objektbezeichnung	Kosten MTA
Objekt 1100	Einsatzproduktvorbereitung	3.454.000
Objekt 2100	Reaktionssystem	50.035.000
Objekt 2200	Kreislaufgasystem	22.741.000
Objekt 2300	Notenspannungssystem	1.045.000
Objekt 3200	Vakuum-Flash-Kolonne	27.043.250
<b>Summe gesamt: [EUR]</b>		<b>104.318.250</b>

	Budgetermittlung auf Basis Maschinentechnik (100%) mittels Kennziffern				%	%	
	Lieferung [EUR]	%	Montage [EUR]	%			Gesamt [EUR]
<b>MTA</b>	<b>104.318.000</b>	<b>100</b>	<b>4.173.000</b>	<b>4</b>	<b>108.491.000</b>	<b>104</b>	<b>31</b>
Großmontage							
<b>Rohrleitungen</b>							
Lieferung	18.777.000	18	22.950.000	22	49.029.000	47	14
Montage			7.302.000	7			
iso/Ansstrich							
<b>MSR</b>							
Lieferung	31.295.000	30	5.216.000	5	36.511.000	35	10
Montage							
<b>ETA</b>							
Lieferung	13.361.000	13	6.259.000	6	19.820.000	19	6
Montage							
<b>Summe Technologie</b>	<b>167.951.000</b>	<b>161</b>	<b>45.900.000</b>	<b>44</b>	<b>213.851.000</b>	<b>205</b>	<b>61</b>
<b>Bau</b>							
Summe Technologie und Bau	167.951.000	161	92.843.000	89	260.794.000	250	75
Planung und Abwicklung					53.202.180	51	15
Unvorhergesehenes (ca. 10% vom Gesamtbudget)					34.888.464	33	10
<b>Gesamtbudget</b>					<b>348.884.644</b>	<b>334</b>	<b>100</b>

**Hinweis:** alle Leistungen wurden auf Basis Inland bewertet, NT A ist in MSR enthalten, der Bauanteil kann vermindert werden, wenn keine Gebäude Produktion und Soziales erforderlich sind, Finanzierung, Steuern, Zölle und sonstige Kosten für Exportabwicklungen sind nicht berücksichtigt

**Empfehlungen zum Anlagenbudget: 360 Mio EUR**

## Anhang L.    Hauptausrüstungsliste einer großtechnischen Anlage für die Hydrogenolyse von Lignin und Vakuumdestillationsrückstand

### Objekt 1100 Einsatzproduktvorbereitung

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	B 1101	a) Eingangsbehälter b) Vakuumrückstand	1	V= 500 m <sup>3</sup>	a) drucklos b) 150 °C	
2	B1102	a) Eingangssilo b) Lignin	2	V=1000 m <sup>3</sup>	a) drucklos b) 150 °C	
3	B 1103	a) Katalysatorsilo b) aktivierter Koksstaub	1	V= 300 m <sup>3</sup> m= 200 t	a) 0,5 bar (ü) b) 20 °C	Befüllung pneumatisch aus Kesselwagen
4	H 1101	a) Förderschnecke b) Lignin	2	m= 30...40 t/h L= 100 m	a) 0,5 bar (ü) b) 20 °C	inertisierbar
5	H 1102	a) Förderschnecke b) aktivierter Koksstaub	1	m= 0,7...4 t/h L= 100 m	a) 0,5 bar (ü) b) 20 °C	inertisierbar
6	Z 1101	a) Kugelmühle zur Mischung b) Vakuumrückstand / Lignin / aktivierter Koksstaub	1	V= 75 t/h	a) drucklos b) 140 °C	Feststoffgehalt 50 %
7	M 1101	a) Rührmaschine Vorlage Maische b) Vakuumrückstand / Lignin / aktivierter Koksstaub	1	V= 150 m <sup>3</sup>	a) drucklos b) 140 °C	Feststoffgehalt 50%
8	D 1101	a) Zellrad Schleuse und Dosiereinheit b) aktivierter Koksstaub	1	m= 6 t/h	a) drucklos b) 20 °C	max. Korngröße < 0,5 mm
9	P 1101	a) Kolbenmembranpumpe b) Vakuumrückstand	1 + 1	V= 35 m <sup>3</sup> /h	a) 5 bar (ü) b) 140 °C	regelbar
10	P 1102	a) Kolbenmembrandosierpumpe b) Vakuumrückstand	1 + 1	V= 3...5 m <sup>3</sup> /h		
11	P 1103	a) Kolbenpumpe b) Vakuumrückstand / Lignin / aktivierter Koksstaub	2 + 1	V= 35 m <sup>3</sup> /h	a) 20 bar (ü) b) 140 °C	regelbar ± 5 m <sup>3</sup> /h Feststoffgehalt 50% im Medium, max. Korngröße < 0,5 mm
12	P 1104	a) Schraubenpumpe b) Vakuumrückstand / Lignin / aktivierter Koksstaub	2+1	V= 35 m <sup>3</sup> /h	a) 5 bar (ü) b) 140 °C	beheizt

**Objekt 2100 Reaktionssystem**

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	A 2101	a) Heißabscheider b) feststoffhaltiges Öl, KW-Dämpfe, Kreislaufgas	2	D= 1200 mm D <sub>M</sub> = 1400 mm H= 10000 mm	a) 255 bar (u) b) 480 °C	stehend, mit Ausmauerung als Innenisolierung, mit Einbauten, D <sub>M</sub> = Innen-Ø Druckmantel
2	A 2102	a) Kalkabscheider b) Öle, KW-Dämpfe, Kreislaufgas, Wasser	2	D= 1440 mm L= 8000 mm	a) 252 bar (u) b) 50 °C	liegend, geneigt
3	P 2101 / P2102 P2103	a) Kolbenpumpe b) Schweröl-Katalysator-Gemisch,	3 + 1	V= 20,30 m³/h m= 22 ... 25 Vh	a) 275 bar (u) b) 140 °C	Feststoffgehalt 50%, Korngröße < 0,5 mm Vordruck: 20 bar, eingebunden in saugseitige Ringleitung,
4	R 2101 bis R 2104	a) Reaktor b) Schweröl-Lignin-Katalysator-Gemisch Kreislaufgas, Reaktionsprodukt	4	D= 1200 mm D <sub>M</sub> = 1400 mm H= 20000 mm	a) 260 bar (u) b) 480 °C	stehend, mit Innenisolierung, Einbauten, D <sub>M</sub> = Innen-Ø drucktagender Mantel
5	W 2101	a) Wärmeübertrager b) Reaktionsprodukt / Maische -Kreislaufgas-Gemisch	2	Q= 34,7 GJ/h A= 550 m²	a) 255 / 275 bar (u) b) 400 / 300 °C	RWÜ stehend 345 → 210 °C 251 ← 110 °C
6	W 2102	a) Wärmeübertrager b) Reaktionsprodukt / Maische Kreislaufgas-Gemisch	1	Q= 25,27 GJ/h A= 350 m²	a) 255 / 275 bar (u) b) 480 / 270 °C	RWÜ Stehend 444 → 345 °C 344 ← 251 °C
7	W 2103	a) Wärmeübertrager b) Heißabscheiderückstand / Kreislaufgas	1	Q= 8,32 GJ/h A= 85 m²	a) 255 / 280 bar (u) b) 480 / 40 °C	Doppelrohr-WÜ 444 → 220 °C 255 ← 65 °C
8	Y 2101	a) Vorheizer b) Schweröl-Kontakt-Kreislaufgas-Gemisch	2	Q= 55,3 GJ/h	a) 270 bar (u) b) 490 °C	gasbeheizt, Differenz zwischen Film- und Produkttemperatur < 100 °C

**Objekt 2200 Kreislaufgassystem**

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	B 2201	a) Entwässerungsfiasche Kreislaufgas b) Kreislaufgas	1	D= 1400 mm L= 5000 mm V= 17,2 m <sup>3</sup>	a) 250 bar (ü) b) <100 °C	liegend, Unterteil mit Frostschutzheizung
2	B 2202	a) Entwässerungsfiasche Kreislaufgas b) Kreislaufgas	1	D= 1400 mm L= 5000 mm V= 17,2 m <sup>3</sup>	a) 280 bar (ü) b) <100 °C	liegend, Unterteil mit Frostschutzheizung
3	B 2203	a) Entspannungsbehälter b) Waschöl	1	D= 1500 mm L= 10000 mm V= 17,7 m <sup>3</sup>	a) 20 bar (ü) b) 50 °C	mit Berstscheibe zur Druckentlastung
4	K 2201	a) Kreislaufgaswascher b) Waschöl, Kreislaufgas	1	D= 1650 mm H= 20000 mm	a) 270 bar (ü) b) <100 °C	3 Schüttungen a 3300 mm Füllkörper Raschgringe Ø 50 mm
5	P 2201	a) Kolbenpumpe b) Waschöl	1	V= 150 m <sup>3</sup> /h m= 125 t/h	a) 280 / 5 bar (ü) b) 65 °C	
6	V 2201	a) Kreislaufgasverdichter b) Kreislaufgas	2	V= 50000 Nm <sup>3</sup> /h m= 12,34 t/h Δp= 30 bar	a) 250 / 280 bar (ü) b) 50 / 65 °C	
7	V 2202	a) Kolbenverdichter b) Wasserstoff	1	V= 25000 Nm <sup>3</sup> /h m= 2,81 t/h Δp= 230 bar	a) 20 / 250 bar (ü) b) 30 / 65 °C	einschließlich Zwischenkühler regelbar
8	W 2201	a) Kühler b) Kreislaufgas / Rückkühlwasser	1	Q= 1,17 GJ/h A= 60 m <sup>2</sup>	a) 280 / 5 bar (ü) b) 60 / 27 °C	Doppelrohrkühler

**Objekt 2300 Notenspannungssystem**

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	B 2301	a) Prozeßwasserbehälter b) Prozeßwasser	1	V= 10 m <sup>3</sup>	a) 1 b) 90 °C	Frostschutzbeheizung
2	K 2301	a) Quenchkolonne b) Roh-DK, Notenspannungsgas, Notenspannungsprodukt, Rück- kühlwasser	1	D <sub>1</sub> = 5600 mm D <sub>2</sub> = 2200 mm H= 15000 mm	a) 10 b) 200 °C	mit Spitzboden und Quenchein- richtungen, Stickstoffindusungen am Umfang verteilt, Sumpf beheizt
3	P 2301	a) Kühltulpumpe b) Roh-DK, Notenspannungs- produkt	2 + 1	V= 50 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 b) 200 °C	Feststoffanteil < 30%
4	P 2302	a) Produktpumpe b) Notenspannungsprodukt	1	V= 50 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 b) 140 °C	Feststoffanteil < 30%
5	P 2303	a) Prozeßwasserpumpe b) Prozeßwasser	1	V= 20 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 b) 90 °C	

**Objekt 3100 Destillation**

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	A 3101	a) Prozeßwasserabscheider b) Destillat/Prozeßwasser	1	V= 40 m <sup>3</sup>	a) 1 bar (ü) b) 80 °C	Frostschutzbeheizung
2	A 3102	a) Prozeßwasserabscheider b) Reaktionsprodukt	1	V= 55 m <sup>3</sup>	a) 10 bar (ü) b) 50 °C	Frostschutzbeheizung
3	B 3101	a) Einsatzproduktbehälter b) Reaktionsprodukt entwässert	1	V= 60 m <sup>3</sup>	a) 1 bar (ü) b) 50 °C	
4	B 3102	a) Destillatbehälter b) Destillat < 350°C siedend	1	V= 16 m <sup>3</sup>	a) 1 bar (ü) b) 40 °C	
5	B 3103	a) Schwerölbehälter b) Schweröl > 350°C	1	V= 30 m <sup>3</sup>	a) 1 bar (ü) b) 290 °C	beheizbar
6	K3101	a) Destillationskolonne b) Reaktionsprodukt entwässert	1	Ø= 1400 mm H= 20000 mm	a) bar (ü) b) °C	Zugabe von 1,5 t/h Stripddampf mit 400°C
7	P 3101	a) Einsatzproduktpumpe b) Reaktionsprodukt entwässert	1+1	V= 45 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 bar (ü) b) 50 °C	
8	P 3102	a) Rücklaufpumpe b) Destillat < 350°C siedend	1	V= 20 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 bar (ü) b) 80 °C	
9	P 3103	a) Prozeßwasserpumpe b) Prozeßwasser	1	V= 2 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 bar (ü) b) 40 °C	
10	P 3104	a) Destillatpumpe b) Destillat < 350°C siedend	1	V= 15 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a) 5 bar (ü) b) 40 °C	

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	Bezeichnung		Anzahl	Hauptabmessungen	Arbeitsdruck		Bemerkung
		a)	b)			a)	b)	
11	P 3105	a)	Schwerdijumpumpe	1	V= 30 m <sup>3</sup> /h Δp= 5 bar	a)	5	
		b)	Schwerdtl > 350°C			b)	290	
12	W 3101	a)	Wärmeübertrager	2	Q= 12,28 GJ/h A= 730 m <sup>2</sup>	a)	5	RWÜ 254 100 °C
		b)	Reakt.-Prod. Entwässert/Kopf-dämpfe			b)	290	
13	W 3102	a)	Wärmeübertrager	1	Q= 0,541 GJ/h A= 51 m <sup>2</sup>	a)	5	RWÜ 100 80 °C
		b)	Kopfprodukt/RKW			b)	100	
14	W 3103	a)	Schlusskühler	1	Q= 0,91 GJ/h A= 107 m <sup>2</sup>	a)	5	RWÜ 80 40 °C
		b)	Kopfprodukt/RKW			b)	80	
15	W 3104	a)	Schlusskühler	1	Q= 0,173 GJ/h A= 9 m <sup>2</sup>	a)	5	RWÜ 80 40 °C
		b)	Prozesswasser/RKW			b)	80	
16	W3105	a)	Anfahrkühler	1	Q= 12,45 GJ/h A= 600 m <sup>2</sup>	a)	5	RWÜ 215,2 40 °C
		b)	Reaktionsprodukt entwässert / Dampf			b)	80	
17	Y3101	a)	Vorheizler	1	Q= 17,14 GJ/h	a)	5	bar (ü) °C
		b)	Reaktionsprodukt entwässert			b)	320	

## Objekt 3200 Rückstandsaufarbeitung

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
1	B 3201	a) Vorlagebehälter b) Heißabscheiderückstand	1	V= 300 m <sup>3</sup>	a) 5 b) 250 bar (ü) °C	
2	B 3202	a) Vorflaskbehälter b) Vakuumrückstand	2	V= 45 m <sup>3</sup> D= 3280 mm H= 5400 mm	a) 10 b) 450 bar (ü) °C	mit kon. Auslauf
3	B 3203	a) Vorlagebehälter Vakuumdestillat b) Vakuumdestillat	1	V= 55 m <sup>3</sup> D= 3000 mm H= 7500 mm	a) 0,006 b) 300 bar (a) °C	
4	B 3204	a) Vorlagebehälter Mitteldestillat b) Mitteldestillat	1	V= 6 m <sup>3</sup> D= 2000 mm	a) 0,3 b) 100 bar (a) °C	
5	B 3205	a) Vorlagebehälter Vakuumrückstand b) Vakuumrückst., Asche, Katalys.	1	V= 300 m <sup>3</sup>	a) 0,3 b) 300 bar (ü) °C	mit Rührwerk und kon. Auslauf
6	B 3206	a) Quench- und Austragsbehälter Vakuumrückst. b) Vakuumrückst., Asche, Katalys.	1	V= 300 m <sup>3</sup>	a) 6 b) 300 bar (ü) °C	mit Kettenförderer
7	B 3207	a) Lagersilo Vakuumrückst. Fest b) Vakuumrückst. Fest	1	V= 200 m <sup>3</sup>	a) 6 b) 150 bar (ü) °C	
8	K 3201	a) Vakuumkolonne b) Heißabscheiderückstand	1	D=1800 mm H=31500 mm	a) 0,0065 b) 450 bar (a) °C	davon 10000 mm Sumpfaustrags- leitung
9	P 3201	a) Einspeisepumpe b) Heißabscheiderückstand	1+1	V= 30 m <sup>3</sup> /h p= 60 bar	a) 60 b) 300 bar (ü) °C	Kolbenpumpe
10	P 3202	a) Vakuumdestillatpumpe b) Vakuumdestillat	1+1	V= 15 m <sup>3</sup> /h p= 15 bar	a) 16 b) 300 bar (ü) °C	

Lfd. Nr.	Apparate-Nr.	a) Bezeichnung b) Medium	Anzahl	Hauptabmessungen	a) Arbeitsdruck b) Arbeitstemp.	Bemerkung
11	P 3203	a) Vakuumrückstandspumpe b) Vakuumrückstand/Asche/Katal.	1+2	V= 15 m <sup>3</sup> /h p= 15 bar	a) 16 b) 400 bar (u) °C	
11	P 3204	a) Mitteldestillatpumpe b) Mitteldestillat	1	V= 2 m <sup>3</sup> /h p= 5 bar	a) 16 b) 40 bar (u) °C	diskont. Betrieb
12	P 3205	a) Vakuumzergeranlage b) Wasser- und oldämpfe		m= 3400 kg/h m= 5100 kg/h	a) 0,0065 b) 200 bar (u) °C	Treibdampf
13	P3206	a) Quenchwasserumwälzpumpe b) Prozeßwasser	1+1	V= 80 m <sup>3</sup> /h p= 5 bar	a) 6 b) 100 bar (u) °C	Schmutzwasserpumpe
14	W 3201	a) Vorflashproduktkühler b) Oldämpfe, Gas	2	Q= 9,65 GJ/h A= 150 m <sup>2</sup>	a) 10 b) 450 bar (u) °C	
15	W 3202	a) Dämpfkühler/-kondensator b) Oldämpfe, Gas	1	Q= 0,57 GJ/h A= 170 m <sup>2</sup>	a) 0,0065 b) 200 bar (a) °C	
16	W 3203	a) Rücklaufkühler b) Vakuumdestillat	2	Q= 7,6 GJ/h A= 600 m <sup>2</sup>	a) 15 b) 300 bar (u) °C	Luftkühler mit Umluft
17	W 3204	a) Quenchwasserrückkühler b) Quenchwasser	2	Q= 5,1 GJ/h A= 850 m <sup>2</sup>	a) 6 b) 100 bar (u) °C	Luftkühler
18	W3205	a) Vakuumrückstandskühler b) Vakuumrückstand/Asche/Katal.	1+1	Q= 5,5 GJ/h A= 600 m <sup>2</sup>	a) 16 b) 400 bar (u) °C	Kühlmittel Dampf
19	Y 3201	a) Vorheizer b) Heißabscheiderückstand	1	Q= 21,4 GJ/h	a) 60 b) 450 bar (u) °C	
20	Z 3201	a) Walzenbrecher b) Vakuumrückstand/Asche/Katal.	1	m= 15 t/h	a) drucklos b) 60 bar (u) °C	
21	Z 3202	a) Rohrkettenträger	1	m= 15 t/h	a) drucklos b) 600 bar (u) °C	

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufbau der Cellulose mit Cellobiose-Repetiereinheit .....	5
Abbildung 2:	Monomere der Hemicellulose nach [21].....	6
Abbildung 3:	Ausschnitt aus einer Xylanstruktur nach [22].....	6
Abbildung 4:	Ausschnitt aus einem Ligninmodell [25].....	7
Abbildung 5:	Alkoholderivate der Zimtsäure und die daraus abgeleiteten Ligninmonomerbausteine [17] .....	7
Abbildung 6:	Übersicht der wichtigsten Bindungstypen im Lignin [19, 20].....	8
Abbildung 7:	Überblick der klassischen mechanischen und chemischen Aufschlussverfahren von Lignocellulose in der Papierindustrie [32].....	10
Abbildung 8:	Beispiele für ein Braunkohlemodell nach Tromp und Moulijn (A) [44] ein Steinkohlemodell nach Shinn (B) [45] und ein Modell einer Anthrazitkohle nach Spiro und Kosky (C) [46].....	13
Abbildung 9:	Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Biomassen und Kohlen im van-Krevelen-Diagramm [50].....	15
Abbildung 10:	Vergleich eines Ligninmodells (A) [25] mit einem Braunkohlemodell (B) [44].....	16
Abbildung 11:	Methoden zur Gewinnung flüssiger Produkte aus Kohle nach [58] .....	17
Abbildung 12:	Mechanismus der Wasserstoffübertragung durch das Maischmittel.....	21
Abbildung 13:	Vereinfachtes Fließbild der Sumpffphasenhydrierung nach dem klassischen I.G.-Verfahren nach [58].....	25
Abbildung 14:	Vereinfachtes Fließbild der Kohleverflüssigung nach dem Kohleöl-Verfahren mit integrierter Raffination des Produktöls (IGOR) nach [58] .....	27
Abbildung 15:	Vereinfachtes Fließbild der zweistufigen Kohleverflüssigung nach dem Shenhua-Verfahren nach [135].....	28
Abbildung 16:	Schema eines Bioraffinerienetzwerks mit Einbeziehung des entwickelten Verfahrens (gelb hinterlegt) nach [144] .....	33
Abbildung 17:	Schema der Säulenschaltung in der GC-FID/TCD für Permanentgase .....	45
Abbildung 18:	25 ml Mikroautoklaven (links) und Heizblock (rechts).....	47
Abbildung 19:	Autoklav mit Druckmessung (1), Gasmasse zur Probennahme (2) oder wahlweise Gaszufuhr (3).....	47
Abbildung 20:	Verfahrensfließbild der Anlage im Technikumsmaßstab „PAUL II“ .....	50
Abbildung 21:	Anlage im Technikumsmaßstab "PAUL II" - gerührter Batchautoklav 2L .....	51
Abbildung 22:	Anlage im Technikumsmaßstab "PAUL II" nach einem Versuch zur Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand.....	51
Abbildung 23:	Verwendeter zentral zusammengesetzter Versuchsplan – gelb: Zentralversuch, rot: Faktorenversuche, blau: Sternpunktversuche .....	53
Abbildung 24:	Schwerölrückstand aus der Vakuumdestillation von Erdöl .....	56
Abbildung 25:	Vergleich der Produktverteilungen der Umsetzung von Vakuumdestillationsrückstand ohne Katalysator unter Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit .....	57

- Abbildung 26: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit Massenanteilen von 20, 50 bzw. 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit..... 58
- Abbildung 27: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Molybdänsäure als Katalysator mit Massenanteilen von 20, 40 bzw. 80 mg Katalysator pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500°C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit..... 58
- Abbildung 28: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Molybdän(VI)-oxid als Katalysator mit Massenanteilen von 5, 10, 20 bzw. 40 mg Katalysator pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 90 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit..... 59
- Abbildung 29: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 50 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei Reaktionstemperaturen von 400, 450 und 500 °C bei 80 bar Kaltdruck und 60 min Reaktionszeit..... 60
- Abbildung 30: Molmassenverteilung der Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand bei Reaktionstemperaturen von 450 bzw. 500 °C unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 50 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 90 bar Wasserstoffvordruck im Vergleich mit dem ursprünglichen Vakuumdestillationsrückstand ..... 61
- Abbildung 31: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei Wasserstoffkaltdrücken von 80, 90, 100, 110 und 120 bar, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit ..... 61
- Abbildung 32: Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Mikroautoklaven unter Einsatz von 1,25 bzw. 2,5 g Edukt an Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstand bei 90 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit . 62
- Abbildung 33: GC/MS-Chromatogramm der Flüssigprobe aus der Umsetzung von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C und 90 bar Wasserstoffvordruck mit Zuordnung der Hauptkomponenten..... 63
- Abbildung 34: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaltdruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit 65
- Abbildung 35: Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 5 mg Molybdänsäure pro Gramm

	eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaldruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	66
Abbildung 36:	Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaldruck, 500 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	66
Abbildung 37:	Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit	67
Abbildung 38:	Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	67
Abbildung 39:	Produktverteilung der Hydrogenolyse verschiedener technischer Ligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 5 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins bei 120 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	68
Abbildung 40:	Molmassenverteilung der Flüssigprodukte aus der Hydrogenolyse eines Ammonium-Lignosulfonats mit 10 % Eisen-Schwefel-Katalysator bei 450 bzw. 500 °C.....	69
Abbildung 41:	TIC GC/MS-Chromatogramm der Flüssigprobe aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysator-zubereitung pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C und 120 bar Wasserstoffvordruck mit Zuordnung der Hauptkomponenten .....	69
Abbildung 42:	Produktverteilung der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit .....	71
Abbildung 43:	Produkte der Hydrogenolyse von Lignin (links) und Vakuumdestillationsrückstand (rechts).....	73
Abbildung 44:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an organischem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.....	74
Abbildung 45:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an wässrigem Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.....	75
Abbildung 46:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Gesamtanteil an Flüssigprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.....	76
Abbildung 47:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Gasprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.....	76
Abbildung 48:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Feststoffprodukt in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur.....	77
Abbildung 49:	Dreidimensionale Darstellung des Modells für den Anteil an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C in Abhängigkeit vom Katalysatoranteil und der Temperatur .....	78
Abbildung 50:	Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem	

	Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	79
Abbildung 51:	Massenanteil der Fraktion mit Siedebereich bis 200 °C am organischen Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	79
Abbildung 52:	Wasserstoffverbrauch bezogen auf die Einsatzmenge an Wasserstoff bei der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Reaktionstemperaturen unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins und einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g bei 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	80
Abbildung 53:	Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit unterschiedlichen Massenanteilen von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	81
Abbildung 54:	Massenanteil der Fraktion mit Siedebereich bis 200 °C am organischen Flüssigprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit .....	82
Abbildung 55:	Menge an Kohlendioxid im Gasprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	82
Abbildung 56:	Wasserstoffverbrauch bezogen auf die Einsatzmenge an Wasserstoff bei der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenanteile von Eisen-Schwefel-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, einem Massenverhältnis von zugegebenem Schwefel zu eingesetztem Katalysator von 25 mg/g, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit .....	83
Abbildung 57:	Produktverteilung der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von Schwefel zu Katalysator unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	84
Abbildung 58:	Menge an Schwefelwasserstoff im Gasprodukt der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab für unterschiedliche Massenverhältnis von Schwefel zu Katalysator unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 435 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	84
Abbildung 59:	Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab mit einem Massenanteil von 1,92 mg auf Lignin imprägniertem Eisen-Schwefel-Katalysator bzw. mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-	

	Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 470 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit	85
Abbildung 60:	Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Indulin AT und organischen Flüssigprodukten der Hydrogenolyse bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Fe-S-Katalysator im Vergleich mit Literaturwerten für fossile Energieträger im van-Krevelen-Diagramm .....	87
Abbildung 61:	Feststoffrückstand aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 80 mg Molybdänsäure pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit .....	89
Abbildung 62:	XANES-Spektrum der FeS-Katalysatorvorstufe (grün) und des Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (violett) sowie einiger Referenzsubstanzen .....	89
Abbildung 63:	Fourier-transformierte EXAFS ( $k^3$ -gewichtet, 2-12 Å k Bereich) Spektren der Fe K Kante des Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (blau) und einer Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Referenz (rot) .....	90
Abbildung 64:	Fourier-transformierte EXAFS ( $k^3$ -weighted, 2-12 Å k Bereich) Spektren at Fe K Kante eines Feststoffrückstands aus der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator (blau) und zweier FeS Referenzproben .....	91
Abbildung 65:	REM-Aufnahmen der FeS-Partikel im Feststoffrückstand der Hydrogenolyse von Indulin AT unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C, 100 bar Wasserstoffkaltdruck und 60 min Reaktionszeit .....	91
Abbildung 66:	Hydrogenolyse stabiler C-C-Bindung durch die H-Donorwirkung des Anmischmittels [97] .....	94
Abbildung 67:	Umwandlung Lewis- / Brönsted-Säure analog [156].....	94
Abbildung 68:	Postulierte Hauptreaktionspfade der eisenkatalysierten Fragmentierung von Lignin.....	95
Abbildung 69:	Postulierter Mechanismus der HDS von Dibenzoylthiophen an MoS <sub>2</sub> nach [105].....	96
Abbildung 70:	Postulierter Mechanismus der HDO an MoO <sub>3</sub> nach [162].....	97
Abbildung 71:	Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Modellmischungen aus verschiedenen Massenverhältnissen von Indulin AT und Cellulose im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	98
Abbildung 72:	Vergleich der Produktgasverteilungen der Hydrogenolyse von Modellmischungen aus verschiedenen Massenverhältnissen von Indulin AT und Cellulose im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaltdruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit .....	98
Abbildung 73:	Schematische Darstellung möglicher Reaktionspfade bei der Zersetzung von Cellulose [165],[166],[167],[168].....	99
Abbildung 74:	Postulierter Mechanismus der thermalen Fragmentierung von Glucose unter Pyrolysebedingungen nach [176].....	100
Abbildung 75:	Wassergas-Shift-Reaktion .....	101
Abbildung 76:	Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Hydrolyseligninen im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-	

	Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit	102
Abbildung 77:	Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Papierindustrie im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit.....	103
Abbildung 78:	Vergleich der Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Reststoffen aus der Landwirtschaft im Mikroautoklaven mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzten Lignins bei 100 bar Wasserstoffkaldruck, 450 °C Reaktionstemperatur und 60 min Reaktionszeit.....	104
Abbildung 79:	Produktgasverteilung der Verflüssigung verschiedener Biomassen im Mikroautoklaven mit 10 % Eisen-Schwefel-Katalysator bei 450 °C .....	104
Abbildung 80:	Darstellung der H:C und O:C-Atomverhältnisse von Einsatzstoffen und organischen Flüssigprodukten der Hydrogenolyse von Biomassen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Fe-S-Katalysator im Vergleich mit Literaturwerten für fossile Energieträger im van-Krevelen-Diagramm .....	105
Abbildung 81:	Produktverteilung der Hydrogenolyse von Buchenrinde im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzter Buchenrinde bei 450 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit ....	106
Abbildung 82:	Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des von EDL für 500 kt/a ausgelegten Prozesses..	109
Abbildung 83:	Fließbild der Einsatzproduktvorbereitung.....	110
Abbildung 84:	Fließbild des Reaktionssystems .....	111
Abbildung 85:	Fließbild des Kreislaufgassystems .....	112
Abbildung 86:	Fließbild der Produkt-Destillation .....	113
Abbildung 87:	Fließbild der Rückstandsaufbereitung mittels Vakuumflash-Destillation.....	114
Abbildung 88:	Anteil der Rohstoffbereitstellung, des Prozesses und der Transportschritte am Treibhauspotential des Gesamtprozesses.....	115
Abbildung 89:	Anteil der Rohstoffbereitstellung, des Prozesses und der Transportschritte am kumulierten nicht regenerativen Energieaufwand (KEA) des Gesamtprozesses .....	116
Abbildung 90:	Sensitivitätsanalyse für das Treibhauspotential des Gesamtprozesses für verschiedene Methoden der Wasserstoffgewinnung.....	116
Abbildung 91:	Sensitivitätsanalyse für den kumulierten nicht regenerativen Energieaufwand des Gesamtprozesses für verschiedene Methoden der Wasserstoffgewinnung .....	117
Abbildung 92:	Vergleich Treibhauspotential / Produktionskosten für verschiedene Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff nach [179].....	119

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anteil an Cellulose, Hemicellulose und Lignin für verschiedene lignocellulosische Biomassen [8].....	4
Tabelle 2:	Bindungstypen und Anzahl für 100 Phenylpropan-Einheiten in Fichten-Lignin ( <i>Picea abies</i> ) und Buchen-Lignin ( <i>Fagus sylvatica</i> ) .....	8
Tabelle 3:	Aschezusammensetzung verschiedener Biomassen (normalisiert) [30] .....	9
Tabelle 4:	Chemische Zusammensetzung von Braun- und Steinkohlen mit zunehmendem Grad der Inkohlung (waf)[41] .....	12
Tabelle 5:	Vergleich der Elementarzusammensetzungen verschiedener Lignine und Braunkohlen (waf) .....	15
Tabelle 6:	Ausbeuten der Kohlehydrierung nach dem I.G.-Verfahren [61] .....	26
Tabelle 7:	Beispiele für weitere einstufige Prozesse der Kohleverflüssigung [62] .....	28
Tabelle 8:	Beispiele für weitere zweistufige Prozesse der Kohleverflüssigung [62].....	29
Tabelle 9:	Übersicht der Verflüssigungsverfahren für Biomasse mit Kenndaten [12] .....	29
Tabelle 10:	Übersicht verschiedener Prozesse zur Direktverflüssigung von Biomasse [50].....	32
Tabelle 11:	Übersicht der eingesetzten Reagenzien .....	37
Tabelle 12:	Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel .....	37
Tabelle 13:	Übersicht der eingesetzten Gase .....	38
Tabelle 14:	Übersicht der eingesetzten Edukte.....	38
Tabelle 15:	Spezifikationen der Messmethode GC-FID für Phenole .....	41
Tabelle 16:	Zusammensetzung der Kalibrierlösung in Ethylacetat für die GC-FID für Phenole .....	41
Tabelle 17:	Spezifikationen der Messmethode GC-FID für die simulierte Destillation .....	41
Tabelle 18:	Komponenten der Kalibrierlösung für die simulierte Destillation nach DIN EN ISO 3924:2010-06.....	42
Tabelle 19:	Integrationsbereiche für die <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Flüssigprodukte.....	43
Tabelle 20:	Spezifikationen der Messmethode GC-FID/TCD für Permanentgase .....	44
Tabelle 21:	Schaltprogramm des Ventils der Säulenschaltung der GC-FID/TCD für Schwefelwasserstoff .....	45
Tabelle 22:	Zusammensetzung des Prüfgases für die GC-FID/TCD der Permanentgase.....	45
Tabelle 23:	Messmethode GC-FID/TCD für Schwefelwasserstoff .....	46
Tabelle 24:	Faktoreinstellungen im Versuchsraum .....	53
Tabelle 25:	Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C und 90 bar Wasserstoffkaldruck .....	63
Tabelle 26:	Elementarzusammensetzung, Asche- und Restfeuchtegehalt der eingesetzten Lignine .....	65
Tabelle 27:	Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Indulin AT mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung pro Gramm eingesetzten Lignins bei 500 °C und 120 bar Wasserstoffkaldruck .....	68

Tabelle 28:	Zusammensetzung des Produktgases aus der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit .....	72
Tabelle 29:	Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigprodukts der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Molybdänsäure mit einem Massenanteil von 80 mg pro Gramm eingesetzten Vakuumdestillationsrückstands bei 500 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert .....	72
Tabelle 30:	Vergleich der Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigprodukts der Hydrogenolyse Indulin AT bei einer Reaktionstemperatur 375 °C, 435 °C und 500 °C unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins bei, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert .....	86
Tabelle 31:	Ergebnisse der HPLC- und ICP-Analysen der wässrigen Phasen der Verflüssigung von Kraftlignin bei 435 °C, 470 °C und 500 °C mit 20% FeS-Katalysator .....	88
Tabelle 32:	Vergleich der Produktgaszusammensetzung der Hydrogenolyse von Indulin AT bei Reaktionstemperaturen von 375, 435 und 500 °C, unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg pro Gramm eingesetzten Lignins, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit.....	92
Tabelle 33:	Ergebnisse der quantitativen GC/MS-Analyse des Flüssigprodukts der Hydrogenolyse von Buchenrinde im Technikumsmaßstab unter Einsatz von Eisen-Schwefel-Katalysator mit einem Massenanteil von 100 mg Eisen-Schwefel-Katalysatorzubereitung auf Aktivkohleträger pro Gramm eingesetzter Buchenrinde bei 450 °C, 100 bar Wasserstoffkaldruck und 60 min Reaktionszeit nach Substanzgruppen gegliedert....	106
Tabelle 34:	Vergleich der 1H-NMR-Analysen des organischen Flüssigproduktes der Hydrogenolyse von Indulin AT vor und nach dem Upgrading .....	108
Tabelle 35:	Produktverteilungen der Blindversuche mit Vakuumdestillationsrückstand .....	140
Tabelle 36:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Molybdän(VI)-oxid für verschiedene Katalysatormassenanteile .....	140
Tabelle 37:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Molybdänsäure für verschiedene Katalysatormassenanteile.....	141
Tabelle 38:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Katalysatormassenanteile	141
Tabelle 39:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Reaktionstemperaturen	142
Tabelle 40:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Vakuumdestillationsrückstand mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Reaktionsdrücke.....	142
Tabelle 41:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger für verschiedene Temperaturen .....	143
Tabelle 42:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Lignin imprägniert für verschiedene Temperaturen .....	144
Tabelle 43:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von technischen Ligninen mit Molybdänsäure für verschiedene Temperaturen.....	145
Tabelle 44:	Runplan für die Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab nach den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung.....	148

Tabelle 45:	Runplan für die Hydrogenolyse von Indulin AT im Technikumsmaßstab nach den Vorgaben der statistischen Versuchsplanung .....	149
Tabelle 46:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an organischem Flüssigprodukt .....	150
Tabelle 47:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an organischem Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts) .....	150
Tabelle 48:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an wässrigem Flüssigprodukt.....	151
Tabelle 49:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an wässrigem Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts) .....	151
Tabelle 50:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Gesamtanteil an Flüssigprodukt.....	152
Tabelle 51:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Gesamtanteils an Flüssigprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts) .....	152
Tabelle 52:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Gasprodukt.....	153
Tabelle 53:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Gasprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts).....	153
Tabelle 54:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Feststoffprodukt .....	154
Tabelle 55:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Feststoffprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts) .....	154
Tabelle 56:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an verbrauchtem Wasserstoff.....	155
Tabelle 57:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Feststoffprodukt in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts) .....	155
Tabelle 58:	Ergebnis der Varianzanalyse für den Anteil an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C .....	156
Tabelle 59:	Regressionsmodell zur Beschreibung des Anteils an Flüssigproduktfraktionen mit einer Siedelage unter 200 °C in kodierten Einheiten (links) und tatsächlichen Einheiten (rechts).....	156
Tabelle 60:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Modelmischungen aus Indulin AT und Cellulose mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger .....	157
Tabelle 61:	Produktverteilungen der Hydrogenolyse von Restbiomassen mit Eisen-Schwefel-Katalysator auf Aktivkohleträger.....	158