

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	X
Tabellenverzeichnis .....	XIII
Abkürzungsverzeichnis .....	XV
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Thermochemische Konversion von Biomasse .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 Pyrolyse .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.1 Schnelle, langsame und mittelschnelle Pyrolyse .....</b>	<b>12</b>
Schnelle Pyrolyse .....	12
Langsame Pyrolyse .....	12
Mittelschnelle Pyrolyse .....	13
<b>2.2.2 Mittelschnelle Pyrolyse .....</b>	<b>13</b>
Haloclean-Pyrolyse-Konzept .....	13
Pyroformer .....	14
<b>2.2.3 TCR®-Verfahren .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.4 Pyrolyseprodukte .....</b>	<b>19</b>
Karbonisat .....	19
Pyrolysegas .....	19
Pyrolyseöl .....	19
<b>2.3 Hydrotreatment und Hydrierung .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1 Prinzip .....</b>	<b>21</b>
Hydrodeoxygenierung .....	21
Hydrosulfurierung .....	23
Hydrodenitrogenierung .....	25
Hydrierung .....	26
<b>2.3.2 Wasserstoffbedarf .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.3 Katalysatoren für das Hydrotreatment .....</b>	<b>27</b>
Edelmetall-Katalysatoren .....	28
Übergangsmetall-Katalysatoren .....	28
Übergangsmetallsulfide-Katalysatoren .....	29
<b>2.4 Konventionelle Raffinerien .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1 Destillation .....</b>	<b>32</b>
<b>2.5 Wärmemanagement exothermer Reaktionen in einem Rohrreaktor .....</b>	<b>32</b>
<b>3 Material und Methoden .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Hydrierungsanlage .....</b>	<b>33</b>

---

3.1.1	Auslegung der kontinuierlichen Hydrieranlage .....	33
3.1.2	Festbettreaktoren und Katalysator .....	38
3.2	Verwendete Pyrolyseöle .....	41
3.2.1	Klär- und Papierschlammöl aus der TCR®30-Anlage .....	41
3.2.2	Klärschlammöl aus der TCR®500-Anlage .....	43
3.2.3	Dachpappenöl aus dem Drehrohröfen .....	44
3.2.4	Zusammensetzung der Pyrolyseöle .....	45
3.3	Betriebsparameter .....	46
3.3.1	Druck .....	46
3.3.2	Temperatur .....	47
3.3.3	Das Verhältnis von H <sub>2</sub> zu Öl und der Einfluss auf die Verweilzeit .....	47
3.4	Versuchsablauf .....	48
3.4.1	Vorbereitung .....	48
3.4.2	Aktivierung der Katalysatoren mittels Sulfidierung .....	49
3.4.3	Betrieb .....	50
3.4.4	Abfahren der Anlage .....	51
3.5	Online-Analysen der Gasphase .....	51
3.6	Offline-Analysen der hydrierten Flüssigkeiten .....	52
3.6.1	Massenbilanz .....	52
3.6.2	GC-MS .....	53
3.6.3	Elementaranalyse .....	54
3.6.4	Bombenkalorimeter .....	55
3.6.5	Wassergehalt nach Karl Fischer .....	57
3.6.6	Gesamtsäurezahl .....	57
4	Experimentalteil .....	58
4.1	Planung der Experimente .....	58
4.2	Inbetriebnahme und Vorversuche an der kontinuierlichen Hydrieranlage .....	58
4.2.1	Aktivierung des Katalysators .....	58
4.2.2	Experimente zur Inbetriebnahme .....	59
	Temperaturanzeige .....	59
	Betriebsbedingungen der Inbetriebnahme .....	61
	Massenbilanz .....	62
4.2.3	Experimente V1 – V3: Vorkonditionierung des Einsatzmaterials .....	63
	Temperaturverläufe der Experimente .....	65
	GC-MS Analyse .....	67
4.2.4	Experimente V4 – V7: Bestimmung der maximalen Kapazität der Hydrieranlage .....	70

<b>Temperaturverlauf</b> .....	73
<b>4.2.5 Experimente V8 – V10: Variation weiterer Betriebsparameter</b> .....	74
<b>Variation des H<sub>2</sub>-zu-TCR®-Öl-Verhältnisses</b> .....	74
<b>Variation der LHSV</b> .....	76
<b>Variation des Anlagendrucks</b> .....	77
<b>4.2.6 Vorversuche mit unterschiedlichen Einsatzstoffen</b> .....	78
<b>4.3 Versuche an der kontinuierlichen Hydrieranlage</b> .....	80
<b>4.3.1 Beobachtungen während der Experimente V11 bis V22</b> .....	81
<b>4.3.2 Ausführliche Auswertung des Experiments V13</b> .....	88
<b>4.3.3 Hydrierversuche mit TCR®-Öl aus Klärschlamm</b> .....	96
<b>4.3.4 Experimente mit hydriertem TCR®-Öl aus Klärschlamm</b> .....	97
<b>4.3.5 Analysen der verwendeten Katalysatoren</b> .....	99
<b>4.3.6 Optimierung der Hydrieranlage</b> .....	100
<b>4.4 Destillation der hydrierten Pyrolyseöle</b> .....	102
<b>5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Vision</b> .....	105
<b>6 Literaturverzeichnis</b> .....	109
<b>Literatur</b> .....	109
<b>7 Anhang</b> .....	115