

# Parameterstudie zur thermochemischen Zersetzung organischer Materialien in geschmolzenen Salzen

---

## Bachelorarbeit

von

**Martin Nieberl**

cand. ing.

Matrikelnummer: 788590

Bearbeitungszeitraum: 21.Sep. - 21.Dez. 2015

Hochschulbetreuerin: Prof. Dr. habil. Anja R. Paschedag

Betriebliche Betreuerin: Dipl.-Ing. (FH) Sarah Böhringer



## Prüfungsrechtliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel verfasst habe. Die aus fremden Quellen wörtlichen oder sinngemäßen Zitate sind als solche gekennzeichnet worden.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift

# Inhalt

|  |    |
|--|----|
| I. Abbildungsverzeichnis .....   | 3  |
| II. Tabellenverzeichnis .....  | 4  |
| III. Schlüsselwörter .....   | 5  |
| IV. Nomenklatur .....  | 5  |
| V. Akronyme .....  | 6  |
| 1. Einleitung.....   | 1  |
| 2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik .....                 | 3  |
| 2.1. Grundlagen der Pyrolyse.....                                      | 3  |
| 2.1.1. Pyrolysetemperatur .....  | 3  |
| 2.1.2. Verweilzeit .....   | 4  |
| 2.1.3. Heizrate .....  | 4  |
| 2.1.4. Abtrennung der Feststoffe.....                                  | 6  |
| 2.1.5. Auffangen der flüssigen Produkte .....                          | 6  |
| 2.2. Edukte.....   | 8  |
| 2.3. Merkmale der thermischen Zersetzung.....                          | 9  |
| 2.4. Produkte.....   | 12 |
| 2.5. Geschmolzene anorganische Salze.....                              | 14 |
| 2.5.1. Eigenschaften geschmolzener Salze .....                         | 14 |
| 2.5.2. Pyrolyse in geschmolzenen Salzen .....                          | 15 |
| 3. Material und Methoden .....   | 18 |
| 3.1. Material.....   | 18 |
| 3.1.1. Versuchsanlage und Laborausrüstung.....                         | 18 |
| 3.1.2. Chemikalien und Einsatzstoffe.....                              | 19 |
| 3.2. Methoden .....  | 20 |
| 3.2.1. Vorbereitung von Salz und Einsatzstoffen .....                  | 20 |
| 3.2.2. Versuchsdurchführung .....                                      | 20 |
| 3.2.3. Analytische Methoden .....                                      | 23 |
| 3.2.4. Berechnungsmethoden .....                                       | 24 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion .....                                     | 27 |
| 4.1. Ergebnisse der TG-Analysen .....                                  | 27 |
| 4.2. Optimierung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung..... | 28 |
| 4.2.1. Salzmenge im Reaktor .....                                      | 29 |
| 4.2.2. Einbringen des Einsatzstoffes.....                              | 29 |
| 4.2.3. Gasprobenahme .....   | 30 |
| 4.2.4. Auffangen der flüssigen Pyrolyseprodukte .....                  | 31 |
| 4.3. Versuche zur Reproduzierbarkeit .....                             | 31 |
| 4.4. Versuche mit Buchenholzspäne .....                                | 34 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 4.4.1. | Einfluss der Temperatur .....           | 35  |
| 4.4.2. | Einfluss des Volumenstroms .....        | 39  |
| 4.5.   | Versuche mit PET .....                  | 41  |
| 4.6.   | Versuche mit Lignin .....               | 44  |
| 4.7.   | Fehlerbetrachtung .....                 | 46  |
| 5.     | Zusammenfassung und Ausblick .....      | 48  |
| 6.     | Literaturangaben .....                  | 50  |
| 7.     | Anhang .....                            | I   |
| 7.1.   | Abbildungen.....                        | I   |
| 7.2.   | Messwerte des Versuches R1 .....        | III |
| 7.3.   | Rechenbeispiel für den Versuch R1 ..... | IV  |
| 7.4.   | Messwerte aller weiteren Versuche ..... | IX  |

# I. Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 2-1 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der Pyrolyseprodukte von Espenholz [5] .....  | 4  |
| Abbildung 2-2 Funktionsprinzipien der wichtigsten Pyrolysereakortypen [10].....   | 5  |
| Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Probenahmeanordnung nach dem Teerprotokoll [15].....   | 7  |
| Abbildung 2-4 Verfahrensschema eines Prozesses der schnellen Pyrolyse mit einem stationären<br>Wirbelbettreaktor [10].....  | 7  |
| Abbildung 2-5 Die drei Ausgangsstoffe von Lignin (Monolignole) und ihre entsprechenden<br>Strukturen im Ligninpolymer [19] .....  | 9  |
| Abbildung 2-6 TG-Kurven von Schilfgras (links) und ihre Interpretation als Hemicellulose,<br>Cellulose und Lignin (rechts).....   | 10 |
| Abbildung 2-7 Thermogramm von Hemicellulose, Cellulose und Lignin [24].....   | 10 |
| Abbildung 2-8 DSC-Kurven der Hemicellulose-, Cellulose- und Ligninpyrolyse [24] .....   | 11 |
| Abbildung 2-9 DTG-Kurve von PET (Heizrate = 10°C/min; Argonvolumenstrom = 40ml/min) [26] .  | 12 |
| Abbildung 2-10 Chemische Zusammensetzung von Pyrolyseöl aus Lignocellulose haltigem<br>Material [27].....   | 13 |
| Abbildung 2-11 Phasendiagramm des Dreistoffgemisches Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [30] .....            | 15 |
| Abbildung 2-12 Thermogramme der Pyrolyse von Reishalmen mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in<br>unterschiedlichen Verhältnissen [35]..... | 15 |
| Abbildung 2-13 Temperaturprofile im Inneren von Buchenholzpartikeln bei einer<br>Reaktortemperatur von 500°C für verschiedene Salze [36].....                               | 16 |
| Abbildung 2-14 Ausbeuten an Pyrolyseöl (a) und –feststoff (b) als Funktion der Temperatur [38] .....  | 17 |
| Abbildung 3-1 Abbildung der Versuchsanlage .....  | 18 |
| Abbildung 4-1 Thermogramm von Buchenholzspäne unter N <sub>2</sub> .....  | 27 |
| Abbildung 4-2 Thermogramm von Lignin unter N <sub>2</sub> .....   | 28 |
| Abbildung 4-3: Thermogramm von PET unter N <sub>2</sub> .....   | 28 |
| Abbildung 4-4 Unterschiedliche Salzfüllstände im Reaktor .....  | 29 |
| Abbildung 4-5 Gegenüberstellung zweimalige und neumalige Gasprobenahme .....  | 31 |
| Abbildung 4-6 Volumenströme der Versuche zur Reproduzierbarkeit.....  | 32 |
| Abbildung 4-7 Produktmengen der Versuche zur Reproduktion .....   | 32 |
| Abbildung 4-8 Stoffmengen der Gasbestandteile in Gasproben I .....  | 34 |
| Abbildung 4-9 Stoffmengen der Gasbestandteile in Gasproben II .....   | 34 |
| Abbildung 4-10 Gegenüberstellung der Volumenströme bei den BT1 bis BT5.....   | 35 |
| Abbildung 4-11 Gegenüberstellung der Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen.....  | 36 |
| Abbildung 4-12 Stoffmengenanteile der Produktgase für Versuche BT1 bis BT5 .....  | 37 |
| Abbildung 4-13 Volumenströme bei den Versuchen BV0,5 bis BV2 .....  | 39 |
| Abbildung 4-14 Ausbeuten der Versuche BV0,5 BV2 .....   | 40 |
| Abbildung 4-15 Volumenströme bei den Versuchen mit PET .....  | 41 |
| Abbildung 4-16 Abhängigkeit der Gasmenge von der Zeit bei Versuch PET2 .....  | 42 |
| Abbildung 4-17 Volumenströme bei den Versuchen L, BT3 und BoS.....  | 44 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 4-18 Produktmengen bei den Versuchen L, BT3 und BoS .....                    | 45 |
| Abbildung 4-19 Stoffmengenanteile der Produktgase für Versuche BT3, L und BoS .....    | 45 |
| Abbildung 7-1 Chromatogramm der Gasprobe IV des Versuches BT3 .....                    | I  |
| Abbildung 7-2 Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches BT3 .....                   | I  |
| Abbildung 7-4 Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches PET2 .....                  | II |
| Abbildung 7-3 Tauchrohr mit geschmolzenem PET nach öffnen des erkalteten Reaktors..... | II |

## II. Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 2-1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Pyrolyseöl und leichtem und schwerem Heizöl [10].....               | 12 |
| Tabelle 2-2 Stoffeigenschaften ausgewählter Salzmischungen.....  | 14 |
| Tabelle 3-1 Für Versuche verwendete Laborutensilien .....  | 19 |
| Tabelle 3-2 Zusammensetzung der verwendeten Carbonatsalzmischung .....   | 19 |
| Tabelle 3-3 CAS-Nummer und Herstellerangaben zu den Einzelsalzen.....  | 20 |
| Tabelle 3-4 Hersteller der Einsatzstoffe.....  | 20 |
| Tabelle 3-5 Versuchsübersicht .....  | 22 |
| Tabelle 3-9 Molare Massen und Steigungen der kalibriergerade für die im GC nachweisbaren Gase..                          | 25 |
| Tabelle 4-1 Aschegehalt der drei Einsatzstoffe .....   | 27 |
| Tabelle 4-2 Rückgewonnener Anteil an der eingesetzten Masse .....  | 33 |
| Tabelle 4-3 Produktmengen und Standardabweichung der Produktmengen der Versuchen R1 bis R3                               | 33 |
| Tabelle 4-4 Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche BT1 bis BT5 .....                 | 35 |
| Tabelle 4-5 Bestandteile des Pyrolyseöls der Versuche BT1 bis BT5.....   | 38 |
| Tabelle 4-6 Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche BV0,5 bis BV2.....                | 40 |
| Tabelle 4-7 Zusammenfassung der Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche mit PET ..... | 43 |
| Tabelle 4-8 Bestandteile des Pyrolyseöls der Versuche PET2 bis PET3.....   | 43 |
| Tabelle 4-9 Absolute und prozentuale Abweichung vom Sollvolumenstrom und Massenbilanz der Versuche .....                 | 46 |

### III. Schlüsselwörter

| <b>Deutsch</b>      | <b>English</b>      |
|---------------------|---------------------|
| Pyrolyse            | Pyrolysis           |
| Geschmolzene Salze  | Molten Salts        |
| Reststoffverwertung | Recycling of wastes |

### IV. Nomenklatur

| <b>Größe</b>             | <b>Formelzeichen</b> | <b>Einheit</b> |
|--------------------------|----------------------|----------------|
| Ausbeute                 | $A$                  | %              |
| Konzentration            | $c$                  | Vol.-%         |
| Masse                    | $m$                  | g              |
| Molare Masse             | $M$                  | g/mol          |
| Stoffmenge               | $n$                  | mol            |
| Druck                    | $p$                  | mbar           |
| Druckdifferenz           | $\Delta p$           | mbar           |
| Peakfläche               | $PA$                 | pAs            |
| Spezifische Gaskonstante | $R_{spez}$           | J/kgK          |
| Zeit                     | $t$                  | s              |
| Temperatur               | $T$                  | °C             |

## V. Akronyme

| <b>Akronym</b>  | <b>Bedeutung</b>                                     |
|-----------------|--|
| ca              | circa  |
| CH <sub>4</sub> | Methan   |
| CO              | Kohlenmonoxid  |
| CO <sub>2</sub> | Kohlendioxid   |
| DSC             | Dynamische Differenzkalometrie                       |
| FID             | Flammenionisationsdetektor                           |
| FTIR            | Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie              |
| GC              | Gaschromatograph oder Gaschromatographie             |
| GC-MS           | Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie |
| GPC             | Gel-Permeations-Chromatographie                      |
| H <sub>2</sub>  | Wasserstoff  |
| HPLC            | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie             |
| Fraunhofer ICT  | Fraunhofer Institut für Chemische Technologie        |
| KWS             | Kohlenwasserstoffe                                   |
| MS              | Massenspektroskopie oder Massenspektrometer          |
| oS              | Ohne Salz  |
| PET             | Polyethylenterephthalat                              |
| PE              | Polyethylen  |
| PP              | Polypropylen   |
| PS              | Polystyrol   |
| PU              | Polyurethan  |
| TG              | Thermogravimetrie                                    |
| u.U.            | unter Umständen                                      |
| uvm             | und viele mehr                                       |
| vgl.            | vergleiche   |
| WLD             | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                          |

# 1. Einleitung

Eine immer weiter wachsende Erdbevölkerung und steigender Konsum in den Wohlstandsgesellschaften führen zu einer Verschärfung zweier großer Probleme unserer Zeit: Das zur Neige Gehen fossiler Energieträger und das Wachsen von Müllbergen. Im Hinblick darauf wird weltweit an der Erforschung und Umsetzung regenerativer Energiesysteme und Recyclingtechnologien gearbeitet.

Einen vielversprechenden Ansatz, nicht nur wertvolle Grund- und Feinchemikalien, sondern auch Brennstoffe und Energie aus Abfallstoffen biologischer oder synthetischer Art zu gewinnen, stellen thermochemische Umwandlungsformen dar. Besonders das Pyrolyseverfahren, bei dem Abfallstoffe unter Luftabschluss und Hitze einwirkung thermisch in feste, flüssige und gasförmige Energieträger zersetzt werden, ist ein vielversprechendes Konzept, das dazu beitragen kann, die Abhängigkeit von Erdöl zu reduzieren. Im flüssigen Produkt der Pyrolyse, dem Pyrolyseöl, findet sich eine Vielzahl von aromatischen Verbindungen, die derzeit aus Erdöl gewonnen werden und einen hohen Wert für die chemische Industrie besitzen.

Das Verfahren der Pyrolyse angewandt auf die Müllentsorgung bietet ebenfalls großes Potential. Kommunale Abfälle, bestehend aus Nahrungsmittelabfällen, Grünabfällen, Kunststoffen, Gummi, Papier usw. können mit Hilfe der Pyrolyse entsorgt werden. Dabei können die Abfälle nicht nur direkt in nützliche Stoffe und Energieträger umgewandelt, sondern auch ihr Volumen reduziert und somit Deponien entlastet werden [1].

Thermochemische Verfahren wie die Pyrolyse sind schnelle Verfahren, mit denen viel Material in kurzer Zeit behandelt werden kann. Ihr Nachteil allerdings besteht in einer geringen Selektivität gegenüber den gewünschten Produkten [2]. Das Pyrolyseöl besteht aus hunderten verschiedenen chemischen Stoffen, jeweils geringer Mengen, die kaum getrennt und in hoher Konzentration gewonnen werden können [3]. Aus diesem Grund wird schon seit den Anfängen der Pyrolyse über einen zusätzlichen katalytischen Schritt zur Verbesserung der chemischen Zusammensetzung des Pyrolyseöls und dessen Qualität nachgedacht. Dieser Schritt kann in-situ, also im Reaktor der thermochemischen Umwandlung, oder ex-situ, in einem weiteren Prozessschritt außerhalb des Reaktors angewendet werden.

Als ein möglicher In-situ-Katalysator für die Zersetzung der Biomasse im Reaktor gelten geschmolzene anorganische Salze. Die Pyrolyse in geschmolzenem Salz ist im Vergleich zur konventionellen Pyrolyse ein kleines Forschungsgebiet. Erste Veröffentlichungen allerdings legen nahe, dass verschiedene Salze Einfluss auf die Produktzusammensetzung und auf den Temperaturbereich der Zersetzung, also einen katalytischen Effekt besitzen [4]. Hinzu kommen weitere, für die Pyrolyse vorteilhafte oder notwendige Eigenschaften, wie gute Wärmeübertragungseigenschaften und eine hohe thermische Stabilität. Mit Mischungen aus verschiedenen Salzen können nicht nur die thermischen Eigenschaften der Salze angepasst, sondern möglicherweise auch der katalytische Effekt gesteuert werden. Geschmolzene Salze halten zudem unerwünschte oder giftige Stoffe wie Schwefel oder Halogenide bei der Pyrolyse oder Vergasung von Abfällen zurück, was zu einer weiteren Aufwertung der Produkte führt. Mit ihnen können auch kontaminierte oder giftige Abfälle behandelt und entsorgt werden.

Diese Arbeit hat zum Ziel, die Anwendbarkeit geschmolzener anorganischer Salze beim Pyrolyseprozess im Labormaßstab zu untersuchen. Hierfür wird eine bestehende Versuchsanlage verwendet, mit der eine kontinuierliche Feedzugabe in die Salzschmelze möglich ist. Diese soll dahingehend optimiert werden, dass belastbare Ergebnisse generiert werden können. Als Kriterium hierfür wird gefordert, dass mindestens 90% des Feedmaterials nach dem Versuch wieder in Form fester, flüssiger und gasförmiger Produkte nachgewiesen werden können. Zudem soll die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse gewährleistet sein.

Des Weiteren hat die Arbeit zum Ziel, den Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Produktausbeuten zu untersuchen. Dies geschieht indem die Betriebsparameter gezielt variiert werden, während die übrigen Betriebsparameter konstant gehalten werden. Die Betriebsparameter, die untersucht werden, sind Temperatur und Spülgasvolumenstrom. Aber auch die Ausbeuten die mit unterschiedlichen Einsatzstoffen wie Buchenholzspäne, PET und Lignin erzielt werden, sollen verglichen werden. Um den Einfluss des geschmolzenen Salzes auf die Ausbeuten abschätzen zu können, sollen auch Versuche ohne Salz, bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Abschließend soll untersucht werden, inwieweit mit Hilfe geschmolzener anorganischer Salze das Spektrum an entstehenden Verbindungen im flüssigen Produkt eingengt werden kann. Dazu werden zusätzliche Informationen über die flüssigen Produkte durch analytische Methoden eingeholt.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der thermochemischen Konversion natürlicher und synthetischer organischer Verbindungen in Brennstoffe und Chemikalien mit Hilfe geschmolzener Salze leisten.

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

Mit Hilfe thermochemischer Konversionsverfahren kann ein Ausgangsstoff wie beispielsweise Biomasse oder kommunale Abfälle direkt in Energieträger oder Chemikalien umgewandelt werden. Im Gegensatz zu biochemischen Verfahren, die bei niedrigen Temperaturen ablaufen und eine hohe Selektivität gegenüber bestimmten Zielprodukten aufweisen, liegt der Fall bei thermochemischen Verfahren genau andersherum [2]. Ihr Vorteil liegt in den geringen Prozesszeiten, wodurch die Behandlung einer großen Menge von Material möglich wird.

Zu den thermochemischen Verfahren zählen die Verbrennung, die Pyrolyse und die Vergasung. Diese drei Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Vorhandenseins von (Luft-)Sauerstoff als Oxidationsmittel. Bei der Verbrennung wird der Ausgangsstoff möglichst vollständig in permanente Gase wie CO, CO<sub>2</sub> sowie Wasser oxidiert und so Wärme erzeugt. Bei der Vergasung wird der Ausgangsstoff teilweise oxidiert und ein energiereiches Gas erzeugt. Die Pyrolyse findet unter vollständigem Abschluss von Sauerstoff statt. Weitere wichtige Unterscheidungsmerkmale sind die bei den Verfahren üblichen Prozesstemperaturen und die Hauptprodukte der Umwandlung.

Diese Arbeit befasst sich mit der thermochemischen Zersetzung mittels Pyrolyse und mit der schnellen Pyrolyse im Besonderen.

### 2.1. Grundlagen der Pyrolyse

Pyrolyse findet unter vollständigem Abschluss von Sauerstoff statt. Bei der Pyrolyse wird durch Hitzeeinwirkung der Bruch innermolekularer Bindungen des Einsatzstoffes erzwungen. Bei diesem Verfahren entstehen immer drei Produkte: Ein kohleartiger Feststoff, eine dunkelbraune Flüssigkeit und Permanentgase [5]. Ist von Pyrolyse die Rede, ist oft die Pyrolyse von Biomasse wie Holz oder Landwirtschaftsabfälle gemeint. Pyrolyse kann aber auch bei anderen Materialien, wie beispielsweise Papier, Gummi oder Kunststoffe angewendet werden.

Pyrolyse im traditionellen Sinn wird schon seit Jahrhunderten angewandt, um Holz in Holzkohle umzuwandeln. Die traditionelle oder langsame Pyrolyse findet bei Temperaturen von bis zu 400°C und langen Verweilzeiten des Einsatzstoffes bei diesen Temperaturen statt. So entsteht als Hauptprodukt ein fester Brennstoff mit einer gegenüber dem Einsatzstoff erhöhten Energiedichte. Ein weiterentwickeltes Verfahren ist die schnelle Pyrolyse. Sie wird eingesetzt um die Ausbeute an flüssigem Produkt zu maximieren. Es zeichnet sich durch sehr hohe Heizraten der Biomassepartikel auf eine Pyrolysetemperatur von ca. 500°C und einer kurzen Verweilzeit der volatilen Produkte in der Hochtemperaturzone aus.

Während der Pyrolyse unterliegt der Ausgangsstoff primären und sekundären Zersetzungsreaktionen, die konsekutiv oder kompetitiv ablaufen können und die von Masse- und Wärmetransportmechanismen bestimmt werden. Neben diesen üben viele weitere Faktoren einen Einfluss auf Menge und Eigenschaften der entstehenden Produkte aus. Nicht nur die Art des Einsatzstoffes oder der Biomassetyp, sondern auch Betriebsparameter wie Temperatur, Verweilzeit, Partikelgröße und Heizrate sind entscheidend für die Produktausbeuten [6]. Deren Einfluss soll nachfolgend erläutert werden.

#### 2.1.1. Pyrolysetemperatur

Der wesentliche Sinn der hohen Temperaturen bis zu 700°C ist thermische Energie zum Brechen der innermolekularen Bindungen bereitzustellen [6]. Bei der Temperatur muss zwischen der tatsächlichen Reaktions- oder Pyrolysetemperatur an der Oberfläche oder im Inneren der Feststoffpartikel und der Temperatur im Reaktor unterschieden werden. Letztere liegt höher, um einen hohen Temperaturgradienten und dadurch hohe Heizraten zu gewährleisten [7].

Die Pyrolysetemperatur hat unter den Betriebsparametern den größten Einfluss auf das Ergebnis der Pyrolyse. Der Anteil an kohleartigem Feststoff ist bei niedrigen Temperaturen am höchsten und nimmt mit steigenden Temperaturen ab. Niedrige Temperaturen können zu einer unvollständigen Zersetzung

von Biomasse führen [8], wenn die Energie nicht ausreichend ist, um die Molekülbindungen zu spalten. Gleichzeitig steigt der Anteil an flüssigem Produkt mit der Temperatur an und erreicht für verschiedene Sorten von Biomasse ein Maximum im Bereich von 500-550°C [6]. Über dieser Temperatur steigt der Anteil an gasförmigem Produkt auf Kosten des Pyrolyseöls an. Sekundäre Reaktionen, die bei Raumtemperatur flüssige Primärprodukte weiter in gasförmige und feste Bestandteile zersetzen, überwiegen bei diesen Temperaturen [8]. Im Temperaturbereich von 700-750°C geht die Pyrolyse in die Vergasung über. In Abbildung 2-1 sind die Ausbeuten der Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur für Espenholz als Einsatzstoff dargestellt.

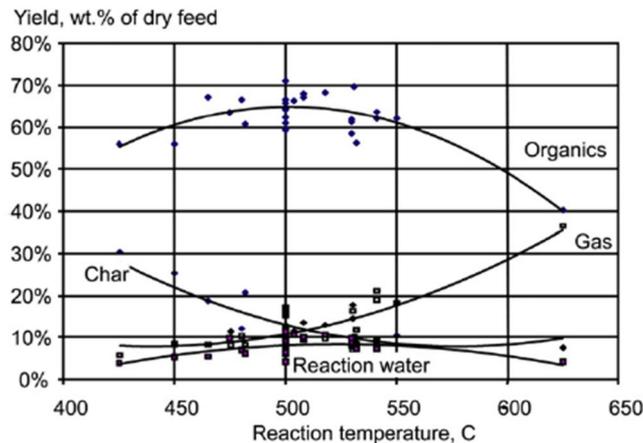


Abbildung 2-1 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der Pyrolyseprodukte von Espenholz [5]

### 2.1.2. Verweilzeit

Unter Verweilzeit ist diejenige Zeit zu verstehen, die Pyrolysegase- und -dämpfe, von ihrer Entstehung im Inneren des Partikels, bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur, den erhöhten Temperaturen der Pyrolyse ausgesetzt sind. Die Zeit-Temperatur-Historie der kondensierbaren Bestandteile spielt eine wichtige Rolle in Bezug auf Ausbeute und Qualität des flüssigen Produktes. Pyrolysedämpfe sind bei erhöhten Temperaturen besonders anfällig für sekundäre Zersetzungs- oder Repolymerisierungsreaktionen [6]. Daher gilt eine kurze Verweilzeit von 1-5s als besonders günstig für die Produktion von Pyrolyseöl. Eine zu kurze Verweilzeit von weniger als 1s kann zu einer unvollständigen Fragmentierung des Einsatzstoffes führen [8].

Die Verweilzeit der Pyrolysedämpfe kann mit dem Inertgasvolumenstrom gesteuert werden. Zu hohe Volumenströme ziehen aus prozesstechnischer Sicht allerdings auch Nachteile mit sich. Nicht nur, dass unvollständig zersetzte Partikel aus dem Reaktor ausgetragen werden können und so ihre Zersetzung abgebrochen wird. Der hohe Volumenstrom an Inertgas kann auch zu einer Abkühlung des Reaktors durch erzwungene Konvektion führen. Zudem müssen verschiedene Anlagenkomponenten für einen hohen Volumenstrom ausgelegt werden, was zu höheren Invest- und Betriebskosten führt.

### 2.1.3. Heizrate

Die Heizrate der Biomassepartikel ist derjenige Parameter, mit dem die langsame und die schnelle Pyrolyse am besten voneinander unterschieden werden können [9]. Dieser Parameter ist ein Maß für den Anstieg der Temperatur eines Partikels pro Zeit und gibt daher Auskunft, wie lange es dauert, um das Partikel auf die gewünschte Pyrolysetemperatur zu erhitzen. Das Aufheizen des Partikels erfolgt je nach Art des Reaktortyps hauptsächlich über Wärmeleitung oder -konvektion und zu einem weitaus geringeren Anteil in allen Fällen auch über Wärmestrahlung [7]. In der folgenden Abbildung sind verschiedene Reaktorkonfigurationen aufgeführt, die für den Pyrolyseprozess entwickelt wurden.

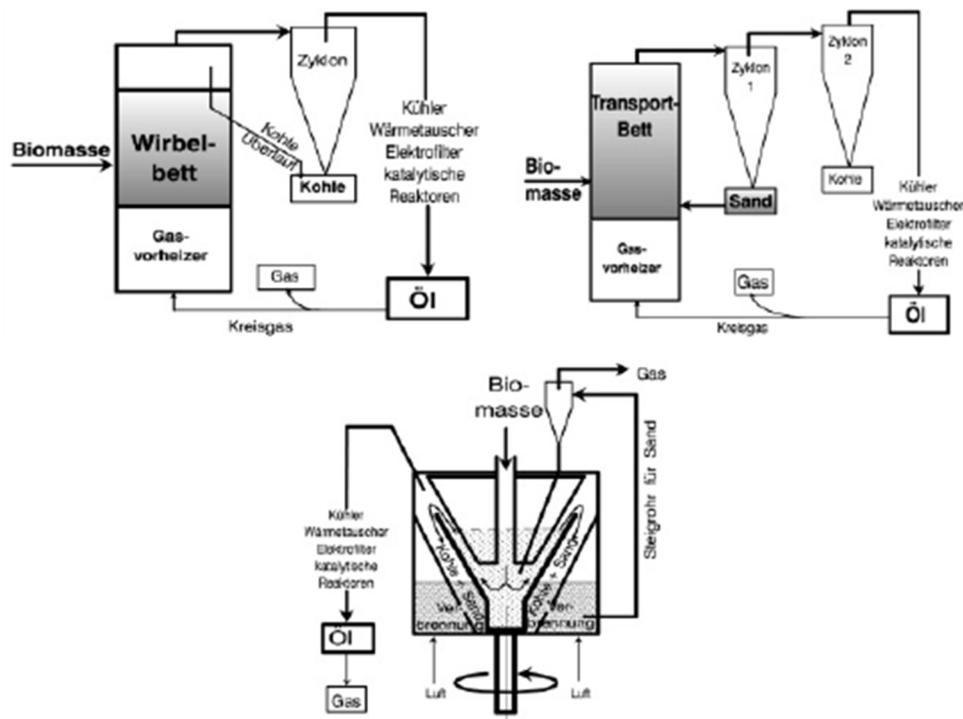


Abbildung 2-2 Funktionsprinzipien der wichtigsten Pyrolysereakortypen [10]

Beim Wirbelschichtverfahren werden hohe Heizraten durch einen konduktiven Wärmetransport erzeugt. Der Einsatzstoff wird im unteren Teil des Reaktors mit einer Schneckenschraube eingetragen. Dort tritt er in engen Kontakt mit den üblicherweise sehr kleinen, heißen Sandpartikeln (ca. 250µm), die mit einem Inertgas fluidisiert werden und wird so erhitzt [11]. Zu einem geringeren Anteil wird er auch durch das heiße Gas konvektiv erhitzt. Basierend auf dem Prinzip des Wirbelschichtverfahrens, dessen Forschungsgrundlagen an der Universität von Waterloo in Canada gelegt wurden, hat die Firma Dynamotive die zwei größten Anlagen zur Produktion von Pyrolyseöl aus Biomasse im Maßstab von 100 bzw. 200t/d errichtet. Die Firma Fortum konstruierte eine Pilotanlage im Maßstab von 500kg/h in Finnland [5].

Der Prozess der zirkulierenden Wirbelschicht ist dem der Wirbelschicht weitgehend ähnlich. Der Unterschied besteht in den höheren Gaseschwindigkeiten, die nicht nur Dämpfe und Kohlepartikel, sondern auch Sandpartikel aus dem Reaktor austragen. Die Feststoffe werden in Zyklonen von den Produktendämpfen und -gasen getrennt. In einem zweiten Reaktor wird der Sand durch die Verbrennung des kohleartigen Feststoffes erhitzt und anschließend in den Pyrolysereaktor zurückgeleitet [5].

Beim „Rotierenden-Kegel-Reaktor“ werden hohe Heizraten ebenfalls durch den Kontakt von heißem Sand mit dem Einsatzstoff realisiert. Der Sand wird hier allerdings nicht durch das Fluidisierungsmedium aus dem Reaktor transportiert, sondern durch Zentrifugalkräfte zusammen mit dem kohleartigen Feststoff die Kegelwände nach oben und so aus dem Reaktor getragen [11]. Pyrolysedämpfe werden abgezogen und kondensiert. Wie bei der zirkulierenden Wirbelschicht wird das feste Produkt in einer Brennkammer außerhalb des Rotierenden-Kegel-Reaktors in einer separaten Brennkammer mit Luft verbrannt und so der Sand neu erhitzt [5].

Neben der Art der Wärmeübertragung bei den verschiedenen Reaktortypen hat vor Allem die Partikelgröße einen signifikanten Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport bei der Pyrolyse [8]. Biomasse gilt im Allgemeinen als schlechter Wärmeleiter [6, 9], weshalb es bei großen Partikeln zu einem ausgeprägten Temperaturgradienten zwischen Partikeloberfläche und -kern kommen kann. Während in den Außenbereichen optimale Bedingungen für eine hohe Ausbeute an Pyrolyseöl vorliegen, kann im Inneren noch eine weitaus niedrigere Temperatur vorherrschen. So bleibt der Kern

des Biomassepartikels für längere Zeit niedrigen Temperaturen ausgesetzt und sekundäre Reaktionen nehmen zu, sodass die Ausbeute an Pyrolyseöl gemindert wird [12].

#### 2.1.4. Abtrennung der Feststoffe

Eine effektive Trennung des kohleartigen Feststoffes ist ein weiterer elementarer Schritt zur Steigerung der Ausbeute an flüssigem Produkt. Kohleartiger Feststoff ist ein Sammelbegriff für das primäre Pyrolyseprodukt Kohle, in dem auch anorganische Bestandteile des Einsatzstoffes (Asche) enthalten sind, sowie die Produkte sekundärer Zersetzung Koks und Ruß. Koks gilt als guter Katalysator sekundärer Zersetzungsreaktion [13], welche die bei Raumtemperatur flüssigen Spezies weiter in thermisch stabilere Produkte wie Permanentgase zersetzen. Der Kontakt mit dem Katalysator kann an mehreren Stellen geschehen. Zum einen, wenn sich im Inneren eines Biomassepartikels die kondensierbaren Stoffe bilden und durch die bereits verkohlten, äußeren Schichten des Partikels diffundieren. Zum anderen bildet sich elementarer Kohlenstoff als Produkt radikalischer Reaktionen, die in der Gas-Dampf-Phase ablaufen. Dieser fein verteilte Kohlenstoff in Form von Pyrolysekoks oder Ruß kann nur schlecht abgetrennt werden, wodurch er auch im bereits kondensierten Pyrolyseöl in geringen Mengen an kohleartigem Feststoff enthalten ist [5]. Dort übt er seinen katalytischen Effekt weiter aus, jedoch mit einer geringeren Geschwindigkeit als bei den hohen Pyrolysetemperaturen, und trägt so zur Alterung des Pyrolyseöls bei.

Zur Minimierung dieses Effektes ist eine rasche Abtrennung direkt nach Entstehung der Produkte wünschenswert. Bestehende technische Lösungen wurden hierfür, genauso wie die verschiedenen Reaktorkonfigurationen, für den Prozess der Pyrolyse adaptiert und weiterentwickelt. Eine weitverbreitete Trennstufe außerhalb des Reaktors, aber noch im Bereich hoher Temperaturen, ist der Zyklon. Ein- oder mehrstufige Zyklone werden eingesetzt um Feststoffpartikel aus dem Gas-Dampf-Strom abzutrennen. Sehr feine Partikel können auf diese Art und Weise allerdings nicht abgeschieden werden. Daher wurde das Konzept der Heißgasfiltration bei Pyrolyse- und Vergasungsprozesse angewendet und in einer Vielzahl von Labor und Demonstrationsanlagen bereits eingesetzt [5]. Die Heißgasfiltration kann bei Temperaturen zwischen 250 und 900°C stattfinden [14]. Dabei strömt das Gas-Dampf-Gemisch durch einen keramischen Filter, wobei Feststoffpartikel zurückgehalten werden. Herausforderungen hierbei erwachsen, wenn eine kontinuierliche Betriebsweise gefordert ist, weil durch den Aufbau eines Filterkuchens der Druckverlust ansteigt. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit der Filtration des schon kondensierten Pyrolyseöls. Dabei wirken sich allerdings hohe Viskositäten nachteilhaft auf den Druckverlust aus. Diese Methode findet nur selten Anwendung.

#### 2.1.5. Auffangen der flüssigen Produkte

Der Produktstrom der Pyrolyse kann als eine Mischung von Dämpfen, Aerosolen und Permanentgasen verstanden werden. Nach der Entstehung der dampfförmigen, oder bei Raumtemperatur flüssigen Spezies ist ein schnelles Abkühlen und Kondensieren notwendig. Durch das „Einfrieren“ werden weitere Zersetzung, weitere Bindungsbrüche und Reaktionen mit anderen Molekülen unterbunden [12]. Zur vollständigen Gewinnung des Pyrolyseöls müssen auch die Aerosole abgeschieden werden. Hierfür stehen bereits bekannte Techniken wie Tröpfchenabscheider oder Kühlfallen zur Verfügung. Als besonders effektiv gelten elektrostatische Tröpfchenabscheider, deren grundsätzliches Prinzip dem eines elektrostatischen Filters entspricht. Diese Technik wird bevorzugt in Anlagen im Labor oder Industriemaßstab eingesetzt [5].

Als eine gute Methode zur Probenahme von flüssigen Produkten hat sich das Teerprotokoll etabliert. Hierbei wird der Produktstrom in eine Serie von Kühlfallen geleitet, die unterschiedlich temperiert sind. Die Gaswaschflaschen sind gefüllt mit einem polaren Lösungsmittel, meist Isopropanol, das als Quenchemittel fungiert. Mit dieser Methode kann ein Großteil der entstandenen kondensierbaren Spezies aufgefangen und anschließend analysiert werden. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 2-3.

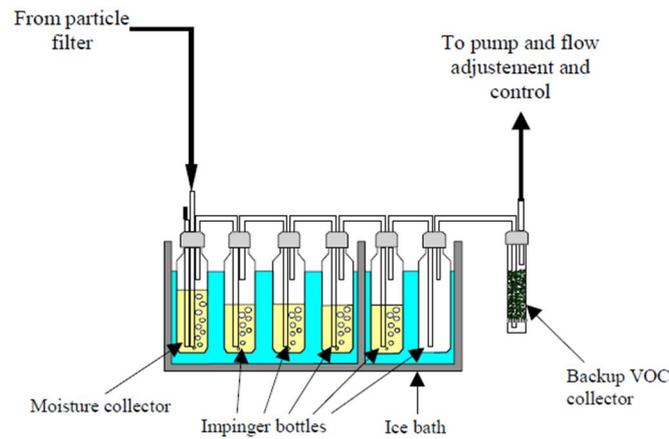


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Probenahmeanordnung nach dem Teerprotokoll [15]

Zusammenfassend steht bei der schnellen Pyrolyse die Gewinnung von Pyrolyseöl im Vordergrund. Prozessparameter und Reaktoren werden dahingehend optimiert, dessen Ausbeute zu maximieren. Entscheidend dafür ist, dass der Einsatzstoff schnell auf eine Temperatur von ca. 500°C erhitzt wird und die flüssigen Produkte schnell abgekühlt und von katalytisch wirkendem Koks befreit werden. So werden sekundäre Reaktionen auf ein Minimum reduziert, durch die die primären flüssigen Produkte weiter zersetzt werden.

Für diese Anforderungen wurden verschiedene technische Lösungen, wie Wirbelbettreaktoren, Zyclone, Heißgasfilter und elektrostatische Tröpfchenabscheider entwickelt und angewendet. Ein derartiger Prozess beinhaltet neben den Konversions- und Trennschritten auch Prozessschritte zur Aufbereitung des Einsatzstoffes wie Entfernung von Fremdstoffen, Trocknen und Zerkleinern [10]. In einem integrierten Prozess wird die für den Prozess notwendige Energie durch die Verbrennung des Pyrolysefeststoffes bereitgestellt. Ein mögliches Verfahrensschema für den Prozess der schnellen Pyrolyse ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

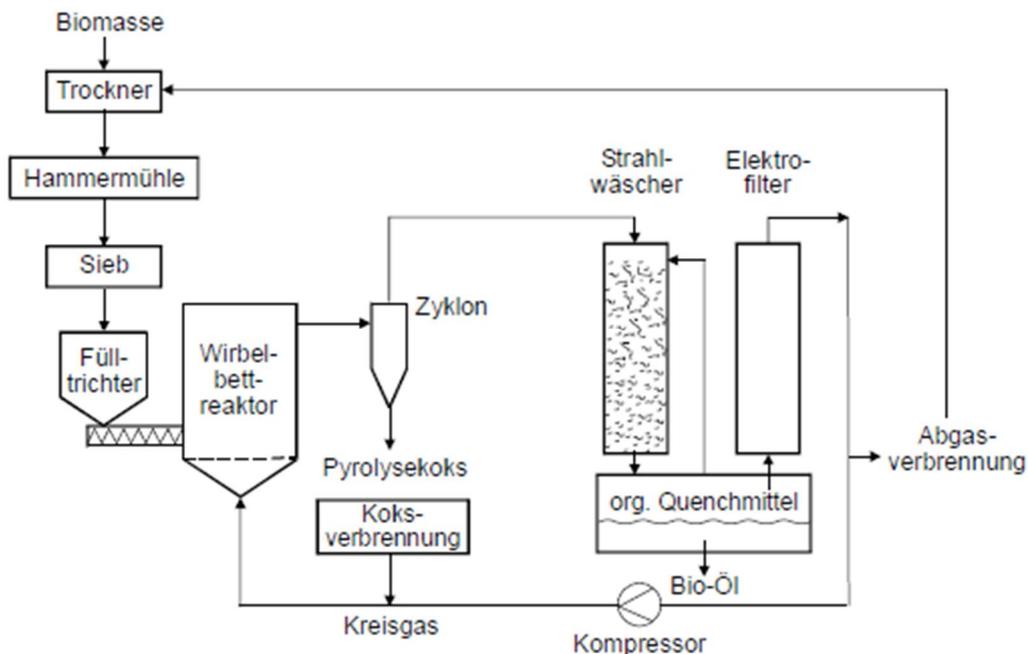


Abbildung 2-4 Verfahrensschema eines Prozesses der schnellen Pyrolyse mit einem stationären Wirbelbettreaktor [10]

Durch weitere, der Pyrolyse nachgelagerte Prozessschritte können die Produkte weiter aufbereitet oder direkt verwendet werden.

## 2.2. Edukte

Als Einsatzstoff für die Pyrolyse können natürliche und synthetische organische Verbindungen verwendet werden. Durch die thermische Zersetzung der Edukte wird deren Lagervolumen und Gehalt an anorganischen Verbindungen reduziert und Energiedichte und Transportfähigkeit der Produkte erhöht [11]. Ausgangsstoffe für die Pyrolyse können sein: Abfälle aus der Forstwirtschaft und der Holzverarbeitenden Industrie, wie Holzreste, Sägespäne, Rinden und Grünschnitt; Abfälle aus der Agrar- und Lebensmittelindustrie, wie Pflanzenhalme, Stroh, Schalen und Hülsen oder Fette und Öle; Kommunale und industrielle Abfälle wie Papier, Lebensmittelreste, Kleidung, Gummi und Kunststoffe; Klärschlamm und verschiedene Algenarten uvm. Die thermochemische Umwandlung medizinischer Abfälle oder anderweitig kontaminierter Stoffe zur Entsorgung ist ebenfalls denkbar.

Der am weitesten verbreiteten Ausgangsstoffe für die Pyrolyse ist Holz, was an der einheitlichen Zusammensetzung, weiten Verfügbarkeit und an den vielen, bereits bestehenden Referenzwerten [16] liegt. Es wird unterschieden zwischen Nadelholz (engl. Softwood), das der botanischen Klasse der Gymnospermen angehört, und Laubholz (engl. Hardwood), das zu den Angiospermen zählt [3]. Holzbiomasse besteht aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin und beinhaltet in geringeren Mengen auch anorganische Minerale und organische Extrakte wie Terpene, Tannine Fettsäuren und Öle [17]. Die Menge der einzelnen Bestandteile ist nicht nur von der Pflanzenart abhängig, sondern auch von den Klima- und Bodenbedingungen.

Cellulose ist mit 40-50% [3] Anteil an Trockenholz die am häufigsten vorkommende organische Verbindung. Es ist ein regelmäßig aufgebautes Makromolekül, bestehend aus Glucoseeinheiten, die über  $\beta(1\rightarrow4)$ -Bindungen zu linearen Ketten zusammengesetzt sind. Ein Cellulosemolekül kann aus 5000-10000 Glucoseeinheit bestehen. Im Gegensatz dazu findet sich Hemicellulose zu einem geringeren Anteil von 25-35% in pflanzlicher Biomasse wieder; Sie ist aus den sechs Monosacchariden Glucose, Galactose, Mannose, Xylose, Arabinose und Glucuronsäure aufgebaut [3]. Ca. 150 sich wiederholende Saccharideinheiten bilden ein amorphes und mit Seitenketten behaftetes Hemicellulosemolekül [1].

Lignin ist der komplexeste Pflanzenstoff in dessen Struktur sich eine Vielzahl von aromatischen Grundbausteinen wiederfinden. Mit 16-33wt% ist es das am häufigsten vorkommende aromatische Biopolymer [18]. Das amorphe, dreidimensionale Makromolekül ist unregelmäßig und stark verzweigt aus den drei Phenylpropanmonomeren p-Hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G) und Syringyl (S) aufgebaut (Abbildung 2-5) [19]. Diese gehen aus den drei aromatischen Ausgangsstoffen p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Synapylalkohol [3, 18 bis 20] hervor.

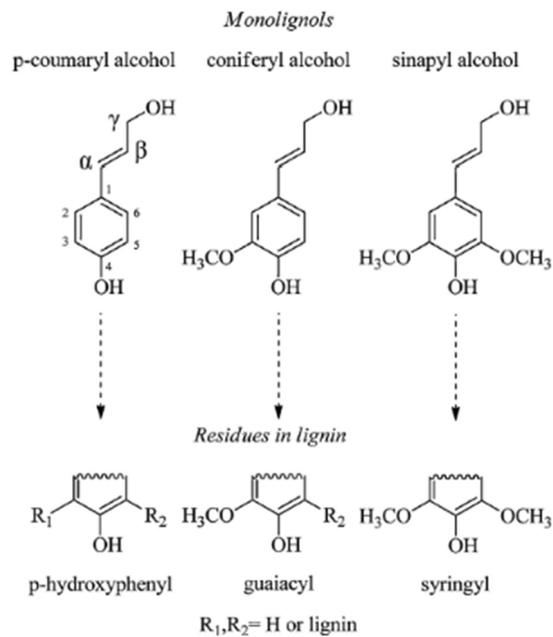


Abbildung 2-5 Die drei Ausgangsstoffe von Lignin (Monolignole) und ihre entsprechenden Strukturen im Ligninpolymer [19]

Lignin, gewonnen aus Laubböhlzern, besteht hauptsächlich aus G- und S-Einheit mit Spuren an H-Einheiten, wohingegen Gymnospermen aus mehr als 95% G-Einheiten bestehen [3, 19, 20]. Lignine aus Gräsern enthalten zu etwa gleichen Teilen G- und S-Einheiten und zu einem höheren Maß als Holzlignine auch H-Einheiten. Die häufigsten Bindungen bilden mit ca. 50% in Nadel- und Laubholzligninen Alkyl-Aryl-Etherbindungen, wie die  $\beta$ -O-4-Bindung. Weitere häufig vorkommende Bindungstypen liegen zwischen den  $\beta$ - $\beta$ -,  $\beta$ -5- und  $\beta$ -1-C-Atomen [20].

Die thermische Zersetzung von Kunststoffen, oder das chemische Recycling von Kunststoffen, ist im Hinblick auf die Reduktion der Müllmengen, die auf Deponien entsorgt werden müssen, besonders interessant [21]. Handelsübliche Kunststoffe bestehen neben den reinen Polymeren zusätzlich aus Weichmachern, UV-Stabilisatoren, Farbstoffen, sowie Füll- und Verstärkungstoffen. Zu den wichtigsten Massenkunststoffen zählen Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS), Polyurethan (PU) und Polyethylenterephthalat (PET). Es existiert allerdings auch eine Vielzahl weiterer Spezialkunststoffe, die für verschiedenste Anwendungen genutzt werden.

Die sich wiederholende strukturelle Einheit von Polyethylenterephthalat (PET) besteht aus den Monomeren Ethylenglykol und Terephthalat. Somit zählt der Kunststoff zu den aromatischen Polyestern, die sich von anderen Massenkunststoffen wie Polyethylen durch Sauerstoffatome in ihrer Struktur unterscheiden. Im Vergleich zu den Bestandteilen pflanzlicher Biomasse ist es ähnlich linear aufgebaut wie Cellulose und weniger komplex wie Lignin.

### 2.3. Merkmale der thermischen Zersetzung

Die thermische Zersetzung von Kunststoffen und Biomasse ist stark von deren Art, Reaktionstemperatur, Heizrate und Gasatmosphäre abhängig. Des Weiteren spielt auch der Aschegehalt oder der Gehalt sonstiger Additive eine entscheidende Rolle [22]. Zur Untersuchung der thermischen Zersetzungsverhalten werden oft thermogravimetrische Analysemethoden eingesetzt und so die Stationen des Masseverlusts und der Zeit-Temperatur-Abhängigkeit des Entstehens flüchtiger Stoffe untersucht [23].

Der Verlauf der Pyrolyse von Biomasse besteht aus vier Stufen: Der Verdunstung von Wasser, der Zersetzung von Hemicellulose, der Zersetzung von Cellulose und der Zersetzung von Lignin. In Abbildung 2-6 ist auf der linken Seite die TG-Kurve von Schilfgras dargestellt. Wie die Zersetzungskurven einer jeden Biomasse kann sie als die Überlagerung dieser vier Schritte verstanden

werden [24]. Auf der rechten Seite ist für den gleichen Einsatzstoff die Interpretation der Zersetzungskurve im Sinne der vier Stufen dargestellt.

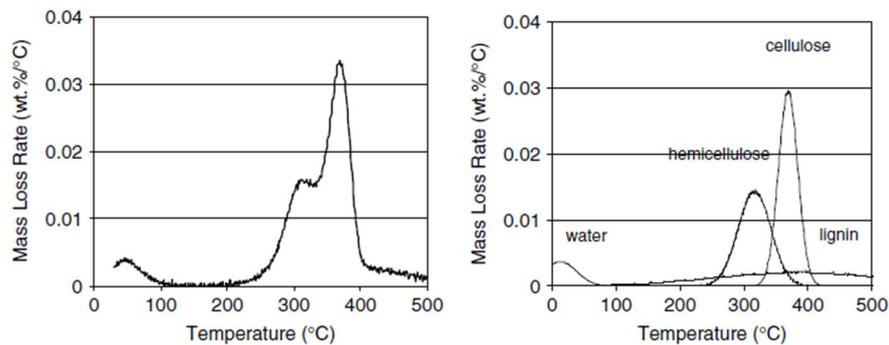


Abbildung 2-6 TG-Kurven von Schilfgras (links) und ihre Interpretation als Hemicellulose, Cellulose und Lignin (rechts)

Das Zersetzungsverhalten der drei Pflanzenstoffe weist große Unterschiede auf. Wie in Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7 zu erkennen ist, zersetzen sich die Stoffe bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Zersetzung von Hemicellulose findet in einem schmalen Temperaturbereich zwischen 220 und 315°C statt [24]. Auch Cellulose zersetzt sich in einem schmalen Temperaturfenster von 315 bis 400°C. Die Zersetzung von Lignin hingegen scheint schon bei einer Temperatur von 100°C zu beginnen und ist bei 500°C noch nicht vollständig abgeschlossen, sondern zieht sich bis zu einer Temperatur von über 900°C. Dies ist den verschiedenen funktionellen Gruppen des Lignins geschuldet, die unterschiedliche thermische Stabilität besitzen und deren Bruch bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgt [18].

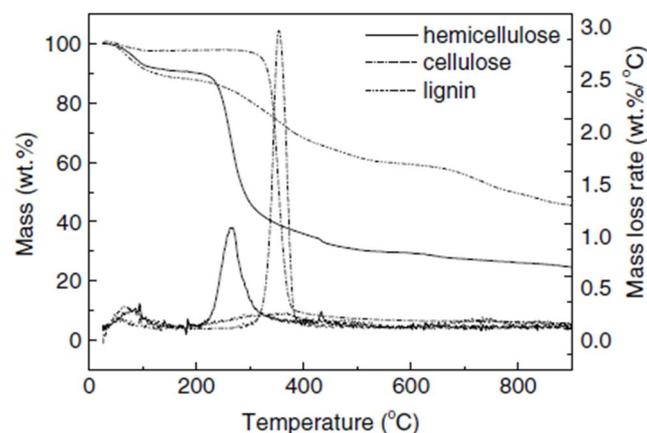


Abbildung 2-7 Thermogramm von Hemicellulose, Cellulose und Lignin [24]

Bei Betrachtung der TG-Kurven in Abbildung 2-7 wird noch ein weiterer Unterschied im Zersetzungsverhalten der drei Pflanzenstoffe sichtbar: Während von der Celluloseprobe am Ende der Pyrolyse bei einer Temperatur von 900°C nur 6,5Gew.-% zurück bleibt, ist der Rückstand bei der Hemicellulose mit ca. 20Gew.-% und der des Lignins mit 30-50Gew.-% um ein Vielfaches höher [24]. Der Rückstand der Probe ist das kohleartige, feste Produkt der Pyrolyse und Asche. Als Schlussfolgerung daraus kann gezogen werden, dass Cellulose nahezu vollständig in flüchtige Gase und Dämpfe zersetzt wird, wohingegen Hemicellulose und zu einem noch größeren Anteil Lignin, als Quellen des festen Produktes der Pyrolyse zu nennen sind.

Neben thermogravimetrischen Analysemethoden, mit denen sich das Zersetzungsverhalten untersuchen lässt, können zur Bestimmung des Energieverbrauchs calorimetrische Analysemethoden, wie die Differential Scanning Calometry (DSC) herangezogen werden. Charakteristische DSC-Kurven

für die drei Hauptbestandteile pflanzlicher Biomasse sind in Abbildung 2-7, Abbildung 2-8 und Abbildung 2-8 dargestellt.

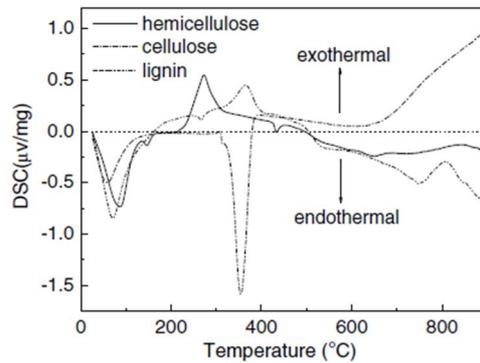


Abbildung 2-8 DSC-Kurven der Hemicellulose-, Cellulose- und Ligninpyrolyse [24]

Den drei Stoffen ist zunächst bei einer Temperatur unterhalb von 200°C die endotherme Verdunstung von Wasser gemein. Mit steigender Temperatur ist deutlich ein endothermer Peak bei der Cellulose bei ca. 355°C zu erkennen, bei Hemicellulose und Lignin sind exotherme Peaks bei 275°C bzw. 365°C erkennbar [24]. Die markanten Temperaturen bei den DSC-Kurven entsprechen den Temperaturen, die bei TG-Analysen ebenfalls festgestellt werden können. Während die Zersetzungsreaktionen bei Hemicellulose und Lignin unterhalb von 500°C exotherm verlaufen, verläuft die Zersetzung von Cellulose in diesem Temperaturbereich endotherm. Ball et al. [25] zufolge sind Zersetzungsreaktionen, bei denen hauptsächlich kohleartige, feste Rückstände entstehen exotherme Reaktionen. Reaktionen bei denen bevorzugt leicht flüchtige Stoffe entstehen, endotherme Reaktionen. In diesem Licht kann der stark ausgeprägte endotherme Peak bei der Cellulose dahingehend interpretiert werden, dass deren Zersetzung unter starker Bildung von flüchtigen Gasen und Dämpfen abläuft, wohingegen fast kein fester Rückstand bleibt. Dies entspricht den Erkenntnissen aus den TG-Analysen. Bei Hemicellulose und Lignin hingegen verhält es sich entgegengesetzt.

Bei einer Temperatur über 500°C schlagen die Reaktionsenthalpien ins Gegenteil um. Die weitere Zersetzung von Cellulose erfolgt exotherm, die von Hemicellulose und Lignin endotherm. Auch dieses Verhalten kann mit den Erkenntnissen von Ball et al. [25] interpretiert werden. Die exothermen, kohlebildenden Reaktionen bei der Cellulose sind aber nicht mehr den primären Pyrolysereaktionen zuzuordnen, sondern bereits Sekundärreaktionen, bei denen dampfförmige Produkte weiter zersetzt werden. Bei den anderen beiden Bestandteilen hingegen findet eine weitere Zersetzung der festen Rückstände in flüchtige Gase statt [24].

Eine typische Kurve einer Differenz-Thermoanalyse für PET wurde von Hujuri et al. [26] veröffentlicht und ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Der größte Masseverlust von reinem PET ohne Additive bei einer Heizrate von 10°C/min unter einer Argonatmosphäre findet bei einer Temperatur von 435°C statt. Die Zersetzungsreaktion beginnt bei ca. 350°C und ist bei 500°C beendet.

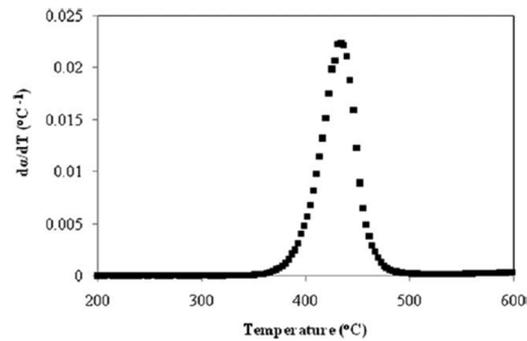


Abbildung 2-9 DTG-Kurve von PET (Heizrate = 10°C/min; Argonvolumenstrom = 40ml/min) [26]

Kenntnisse über das Zersetzungsverhalten einzelner Stoffe sind wichtig für die Entwicklung geeigneter Reaktoren und Prozesse für deren Umwandlung.

#### 2.4. Produkte

Bei der Pyrolyse von Biomasse und synthetischen Verbindungen entstehen immer feste, flüssige und gasförmige Produkte [5]. Ihr relativer Anteil ist von der Art des Einsatzstoffes und von der Wahl der Prozessbedingungen abhängig. Darüber hinaus beeinflussen diese Faktoren auch die physikalischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzungen der entstehenden Produkte.

Das flüssige Produkt der Pyrolyse von Biomasse wird oft als Pyrolyseöl, manchmal auch als Bioöl bezeichnet, wobei „Öl“ als markenfähiger Handelsname verstanden werden sollte. Denn Bioöl aus pflanzlicher Biomasse unterscheidet sich hinsichtlich seiner elementaren Zusammensetzung deutlich von Rohöl. Mit zunehmender Verfügbarkeit des Pyrolyseöls konnten auch dessen physikalisch-chemischen Eigenschaften eingehender untersucht werden, die in Tabelle 2-1 denen von leichtem und schwerem Rohöl gegenübergestellt sind.

Tabelle 2-1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Pyrolyseöl und leichtem und schwerem Heizöl [10]

| Eigenschaft       | Einheit      | Pyrolyseöl | leichtes Heizöl | schweres Heizöl |
|-------------------|--------------|------------|-----------------|-----------------|
| Wassergehalt      | Gew.-%       | 15-30      | 0,025           | max. 7          |
| pH-Wert           | -            | 2,0-3,5    | -               | -               |
| Dichte            | kg/l         | 1,1-1,3    | 0,83            | 0,9-1,02        |
| Viskosität        | cST bei 50°C | 13-80      | 6               | 140-380         |
| Heizwert          | MJ/kg        | 16-19      | 42,8            | ca. 40          |
| Kohlenstoffanteil | Gew.-%       | 32-49      | 90              | 90              |
| Wasserstoffanteil | Gew.-%       | 6-8        | 10              | 10              |
| Sauerstoffanteil  | Gew.-%       | 44-60      | 0,01            | 0,01            |
| Schwefelanteil    | Gew.-%       | 0,0-0,6    | 0,18            | 1               |
| Aschegehalt       | Gew.-%       | 0,01-0,20  | 0,01            | 0,1             |
| Feststoffanteil   | Gew.-%       | 0,01-1,00  | 0               | 0               |

Der geringe pH-Wert ist zurückzuführen auf höhere Anteile von Essig- und Ameisensäure, die bei der Pyrolyse von Biomasse entstehen [3, 11]. Die Dichte der Flüssigkeit ist im Vergleich zu der des Heizöls höher, enthält aber nur knapp die Hälfte des Heizwertes. Dafür verantwortlich ist nicht nur der Wasseranteil, sondern auch der hohe Anteil von Sauerstoff, der im Pyrolyseöl vor Allem in den funktionellen Gruppen der Stoffe wiederzufinden ist. Die elementare Zusammensetzung des Pyrolyseöls ist der von Biomasse bedeutend ähnlicher, als der von Rohöl [4].

Pyrolyseöl aus Lignocellulose haltigem Material ist eine dunkelbraune, frei fließende Flüssigkeit, die eine komplexe Mischung aus oxigenierten Verbindungen, den Zersetzungsprodukten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin, bildet [5]. Bisher wurden mehrere hundert verschiedene Komponenten identifiziert, von denen einzig Wasser immer in größeren Mengen vorkommt. Das Wasser ist teilweise Restfeuchtigkeit und teilweise Reaktionswasser. Das Öl besteht neben Wasser im Wesentlichen aus Alkoholen, Furanen, Aldehyden, Phenolen, organischen Säuren, sowie oligomeren Kohlenhydrat- und Ligninprodukten; Organische Säuren, Aldehyde, Ester, Acetale, Halbacetale, Alkohole, Olefine, Aromaten und Phenole zählen somit zu den im Pyrolyseöl vorzufindenden funktionellen Gruppen [10]. In Abbildung 2-10 ist die chemische Zusammensetzung von Pyrolyseöl dargestellt, zusammen mit den am häufigsten vorkommenden Vertretern der Gruppen und der Ausgangsfraktion.

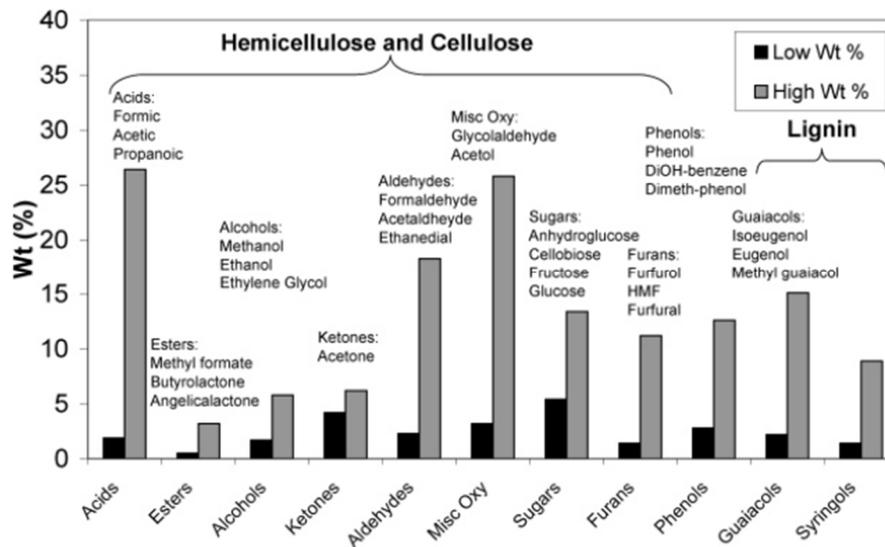


Abbildung 2-10 Chemische Zusammensetzung von Pyrolyseöl aus Lignocellulose haltigem Material [27]

Bioöl ist gut mischbar mit polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol oder Aceton und in geringerem Maße auch mit Wasser, bevor eine Phasentrennung einsetzt. Nicht mischbar hingegen ist es mit Kohlenwasserstoffen und Erdölderivaten [5, 10].

Ein weiteres Merkmal von Pyrolyseöl ist die sogenannte „Alterung“. Sekundäre Reaktionen setzen sich auch nach dem Abkühlen in der Flüssigkeit fort. Diese finden bei Raumtemperatur nur sehr langsam statt, werden aber durch den katalytischen Effekt nicht abgetrennter Kohlenstoffpartikel beschleunigt. Die „Alterung“ macht sich bemerkbar durch einen Anstieg der Viskosität der Flüssigkeit, durch die Entstehung von CO<sub>2</sub> und durch einen Anstieg des Wassergehaltes. In extremen Fällen kommt es zu einer Phasentrennung in eine wässrige und in eine viskose organische Phase [11]. Die Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ist zurückzuführen auf Polymerisations- und Kondensationsreaktionen der Ölfragmente, deren Geschwindigkeit mit steigenden Temperaturen zunimmt. Dies verhindert zudem eine Trennung der Komponenten durch Destillation.

Die vielen verschiedenen Stoffe werfen bei der Charakterisierung des Pyrolyseöls Probleme auf. Mit einer Analyse mittels GC, kann nur ein Teil der im flüssigen Pyrolyseprodukt enthaltenen Spezies nachgewiesen werden. Nicht-volatile Bestandteile können für die Analyse nicht in die Gasphase überführt werden, hochmolekulare Oligomere können die GC-Säulen verschmutzen. Für eine umfassende Analyse des Pyrolyseöls ist eine Reihe von Analysemethoden notwendig. Zur Bestimmung volatiler Bestandteile kann GC-MS verwendet werden, für die nicht volatilen Bestandteile wird HPLC eingesetzt. Weiter kann FTIR zur Bestimmung der Funktionellen Gruppen und GPC zur Bestimmung der Molekülmassenverteilung eingesetzt werden [3]. Der Anteil an Wasser kann durch Titration quantifiziert werden.

## 2.5. Geschmolzene anorganische Salze

Unter Salzen sind chemische Verbindungen zu verstehen, bei denen ein negativ geladenes Anion über eine ionische Bindung mit einem positiv geladenen Kation verbunden ist und die in festem Zustand ein Kristallgitter ausbilden. Alkali- und Erdalkalimetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems zählen zu den typischen Kationen aber auch Metalle wie Aluminium, Kupfer oder Zink. Das Spektrum der Anionen reicht von Nichtmetallen, wie die Halogene Chlor, Fluor oder Brom bis zu Nichtmetalloxiden wie Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). In geschmolzenem Zustand können Salze, genauso wie herkömmliche Flüssigkeiten auch, mit Pumpen gefördert werden.

### 2.5.1. Eigenschaften geschmolzener Salze

Anorganische Salze in geschmolzenem Zustand besitzen mehrere Eigenschaften, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen qualifizieren. Forschungsinteresse weckten sie vor Allem wegen ihren hohen Wärmekapazitäten und ihrer ionischen Leitfähigkeit. Dies war die Ursache für die Entwicklung von Wärmetauschen in Solar- und Kernkraftwerken [28] mit geschmolzenen Salzen als Wärmeträgermedium oder von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit geschmolzenen Carbonaten als Elektrolyten.

Weitere besonders vorteilhafte Eigenschaften der Salzschnmelzen sind ihr geringer Dampfdruck, ihre hohe thermische Stabilität, ihre elektrische Leitfähigkeit und ihre sehr hohen Wärmekapazitäten [29]. Einige Stoffwerte ausgewählter Salzmischungen sind in Tabelle 2-2 zusammengetragen.

*Tabelle 2-2 Stoffeigenschaften ausgewählter Salzmischungen*

| <b>Einzelsalze</b> | <b>-</b>             | <b>LiCl-KCl</b> | <b>LiF-NaF-KF</b> | <b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> |
|--------------------|----------------------|-----------------|-------------------|--|
| Zusammensetzung    | Gew.-%               | 59,5-40,5       | 46,5-11,5-42,0    | 43,5-31,5-25,0   |
| Schmelzpunkt       | °C                   | 355             | 454               | 397  |
| Dichte             | kg/L                 | 1,52 (700°C)    | 2,02 (700°C)      | 2,14 (407°C)   |
| Viskosität         | Pa s 10 <sup>3</sup> | 1,15 (700°C)    | 2,90 (700°C)      | 5,40 (487°C)   |
| Dampfdruck         | Pa                   | 773,1 (900°C)   | 93,3(900°C)       | -  |
| Wärmekapazität     | kJ/kgK               | 1,20 (700°C)    | 1,89 (700°C)      | 1,70 (407°C)   |
| Referenz           | -                    | [28]            | [28]              | [30]   |

Die thermische Zersetzung der Carbonatsalzmischung aus Tabelle 2-2 beginnt unter Luft ab 670°C und unter einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ab ca. 1000°C [31].

Ein weiterer Vorteil der geschmolzenen anorganischen Salze, besonders im Hinblick auf die Müll- oder Gefahrstoffentsorgung ist, dass sie giftiges Material zurückgehalten [4]. So werden beispielsweise die in PVC enthaltenen Chloratome bei der Pyrolyse des Stoffes in einem eutektischen Salz aus NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zurückgehalten. Dabei entstehen NaCl und chlorfreie Produkte [32]. Auch Schwefel kann so aus Einsatzstoffen entfernt werden. Ein wesentlicher Nachteil geschmolzener Salze allerdings ist ihre hohe Korrosivität gegenüber Stahl. Oxigenierte Schmelzen von Nitrat- und Carbonatsalzen können unter den richtigen Bedingungen schützende Passivierungsfilme ausbilden, Halogenidsalze allerdings bilden eine solche Schicht nicht aus.

Durch Mischen verschiedener Einzelsalze oder der Zugabe von Additiven können die Eigenschaften der Salze verändert und angepasst werden. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat beispielsweise besitzen einen Schmelzpunkt von 858°C bzw. 898°C. Durch Mischen von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat im Molenverhältnis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> von 58:42 entsteht eine eutektische Mischung deren Schmelzpunkt unterhalb der Schmelzpunkte der Einzelsalze bei 710°C liegt. Durch die Zugabe von Lithiumcarbonat mit einem Schmelzpunkt von 723°C im richtigen Verhältnis entsteht eine ternäre

eutektische Mischung mit einem Schmelzpunkt von 397°C [30]. Das Phasendiagramm dieses Dreistoffgemisches ist in der Abbildung 2-11 dargestellt.

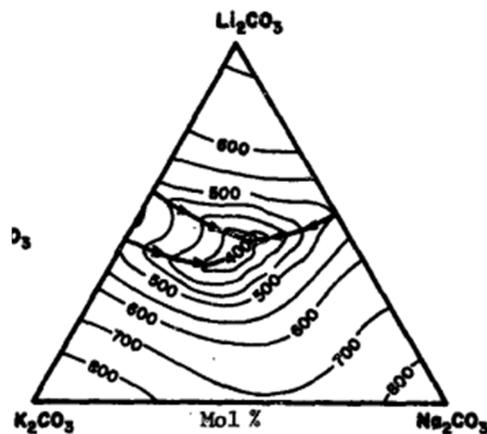


Abbildung 2-11 Phasendiagramm des Dreistoffgemisches  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  [30]

Durch das Mischen verschiedener Salze in bestimmten Verhältnissen können nicht nur thermische Eigenschaften wie der Schmelzpunkt verändert werden. Auch andere Eigenschaften wie die Viskosität einer Schmelze kann so beeinflusst werden [33].

### 2.5.2. Pyrolyse in geschmolzenen Salzen

Geschmolzene Salze besitzen einen katalytischen Effekt bei der thermochemischen Umsetzung von Biomasse [4, 33] und erscheinen daher als in-Situ-Katalysatoren geeignet. Die thermochemische Umwandlung von Biomasse oder Abfallstoffen ist dennoch im Vergleich zu traditionellen Konversionsverfahren ein relativ kleines Forschungsgebiet und Forschungsarbeiten hierzu haben sich noch nicht über den Labormaßstab hinausentwickelt [34]. Im Folgenden sollen einige interessante Forschungsarbeiten und Ergebnisse auf diesem Gebiet kurz vorgestellt werden.

Ji et al. [35] untersuchten in ihrer Arbeit den Einfluss von Natrium- und Kaliumcarbonat auf das Pyrolyseverhalten von Reisstroh. Dazu wurde die Biomasse in verschiedenen Verhältnissen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und der eutektischen Mischung der beiden Carbonatsalze gemischt. Die Salz-zu-Biomasse-Verhältnisse betragen 0,1, 0,2 und 0,3. In Abbildung 2-12 sind die TG- und DTG-Kurven der Reisstrohproben, gemischt in den unterschiedlichen Verhältnissen mit der  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ -Mischung dargestellt.

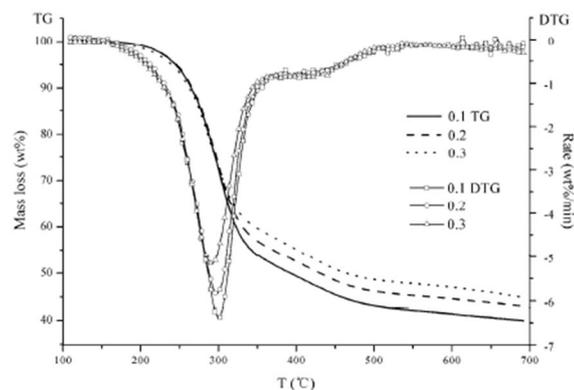


Abbildung 2-12 Thermogramme der Pyrolyse von Reishalmen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  in unterschiedlichen Verhältnissen [35]

Die Autoren konnten nachweisen, dass die TG- und DTG-Kurven durch die Salzadditive in einen niedrigeren Temperaturbereich verschoben wurden und insgesamt weniger kohleartiger Rückstand zurück blieb. Zudem fanden sie, dass die Additive die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion senken.

Sada et al. [33] führten Versuche zur Umwandlung von Organosolv- und Kraftlignin in phenolische Verbindungen in geschmolzenen Salzen aus  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{KCl}$ , im Verhältnis 3 zu 7 und 7 zu 6 durch. Ihren Ergebnissen zufolge besitzen diese Chloridsalzmischungen einen positiven Effekt auf die Ausbeute an phenolischen Verbindungen. Die Ausbeuten zeigten zudem auch eine Temperaturabhängigkeit. Die höchste Ausbeute von 4,6% an Kresolen konnte mit Organosolv-Lignin bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  und einer  $\text{ZnCl}_2$ - $\text{KCl}$ -Verhältnis von 7 zu 6 erzielt werden. Bei gleichen Bedingungen konnte aus dem Kraftlignin 1,8% Kresole gewonnen werden. Der Anteil an Gasen stieg mit zunehmender Temperatur.

Bertolini et. al [32] untersuchten die Pyrolyse von Plastikmüll in einem eutektischen Salz aus  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $420^\circ\text{C}$  bis  $480^\circ\text{C}$ . In der Studie wurde reines PE, PP, PS und PVC benutzt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Pyrolyse der ersteren beiden Stoffe einen Anteil von über 70% bzw. über 80% an Paraffinen erzielt. Die Pyrolyse von Polystyrol lieferte zu 71,4% das Styrolmonomer und in geringen Menge auch Toluol und Xylen.

Salzschmelzen weisen neben katalytischen Effekten weitere für Pyrolyse vorteilhafte Eigenschaften auf. Als Flüssigkeit umschließen sie unregelmäßig geformte Partikel [29] und dringen in die Poren von Biomasse ein [36], wodurch sie in engen Kontakt mit den Einsatzstoffen treten. Zudem erzielen sie dank ihrer sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften und hohen Wärmekapazitäten schnelle Heizraten, durch die die schnelle Pyrolyse definiert ist.

Jiang et al. [37] führten Versuche zur Pyrolyse von Biomasse in geschmolzenen Salzen durch. Sie untersuchten den Einfluss von fünf verschiedenen Salzen und Salzmischungen, der Temperatur und des Volumenstroms auf die Ausbeute an Pyrolyseöl bei sechs verschiedenen Arten an Biomasse. Die höchste Ausbeute an flüssigem Produkt erzielten sie mit 35% bei Verwendung von Cellulose als Einsatzstoff,  $\text{ZnCl}_2$  als Salz und bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  und einem Stickstoffvolumenstrom von 200l/h. Mit drei anderen Chloridsalzmischungen erzielten sie Ausbeuten von bis zu 15%. Nitratsalze seien den Autoren zufolge für die Pyrolyse von Biomasse ungeeignet.

Mehrere Studien zur Pyrolyse von Buchenholzspäne in geschmolzenen Salzen führte eine Forschergruppe um Heidi Nygård durch. In einer Arbeit untersuchten Nygård et al. [36] das thermische Verhalten von Buchenholzpartikeln in verschiedenen Mischungen aus geschmolzenen Salzen. Die Salze waren eutektische Mischungen aus  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{KF}$  ( $\text{FLiNaK}$ );  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ );  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{KCl}$ ; sowie  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$ . Im Inneren der Partikel wurde die Temperatur gemessen, um daraus Heizraten und Reaktionstemperaturen abzuleiten. Temperaturprofile im Inneren der Buchenholzpartikel bei einer Reaktortemperatur von  $500^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Salzen, sind in Abbildung 2-13 dargestellt.

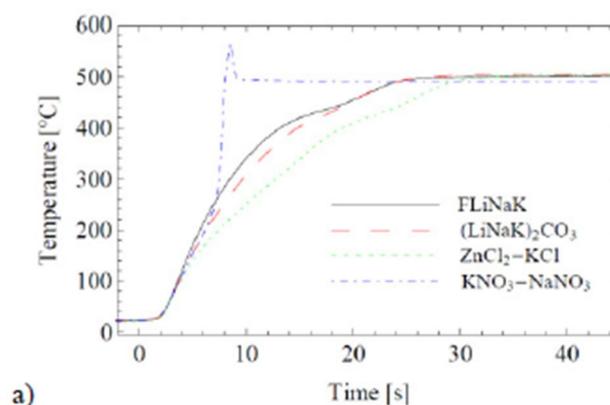


Abbildung 2-13 Temperaturprofile im Inneren von Buchenholzpartikeln bei einer Reaktortemperatur von  $500^\circ\text{C}$  für verschiedene Salze [36]

Das Ergebnis der Studie war, dass die Heizrate bei dem FLiNaK-Salz mit 46 bis 56°C/s am höchsten war, gefolgt von  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  mit 38 bis 52°C/s und  $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$  mit 35 bis 43°C/s. Die Nitratsalzmischung wurde von den Versuchen ausgeschlossen, weil die Temperatur im Inneren der Partikel die Reaktortemperatur überschreitet. Dies wurde einer exothermen Reaktion der Nitratsalze mit dem festen Produkt der Pyrolyse zugeschrieben. Pyrolyseöl wurde bei den Versuchen nicht aufgefangen und analysiert.

In einer Folgestudie [38] wurde die Versuchsanordnung dahingehend geändert, dass einmalig Buchenholzspäne eingebracht und die Dämpfe und Aerosole mit Hilfe eines elektrostatischen Tröpfchenabscheiders gewonnen werden konnten. Bei dem flüssigen Produkt wurde zwischen Wasser und wasserfreiem Pyrolyseöl unterschieden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-14 dargestellt.

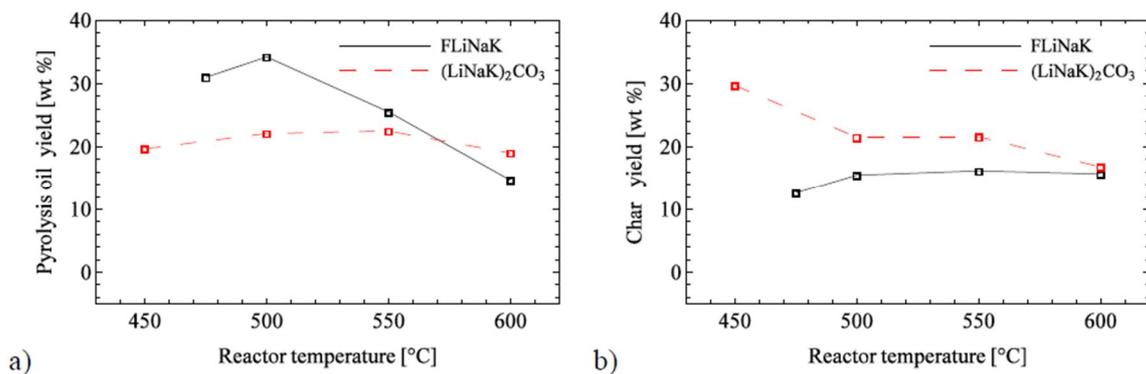


Abbildung 2-14 Ausbeuten an Pyrolyseöl (a) und -feststoff (b) als Funktion der Temperatur [38]

Die höchste Ausbeute (34,2%) an Pyrolyseöl konnte mit FLiNaK-Salz bei 500°C erzielt werden. Die Ausbeuten mit  $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$  zeigten eine geringe Temperaturabhängigkeit und lagen zwischen 19,0 und 22,5%. Beide Ausbeuten lagen deutlich unter denen konventioneller Pyrolysetechnologien, wie auch schon in [37].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für traditionelle Pyrolyseverfahren bereits technische Lösungen für verschiedene Fragestellungen entwickelt und im vorindustriellen Maßstab umgesetzt wurden. Für das kleine Forschungsgebiet der Pyrolyse im geschmolzenen Salz existieren ebenfalls schon einige Erfahrungs- und Referenzwerte.

## 3. Material und Methoden

### 3.1. Material

An dieser Stelle werden zunächst die für die Parameterstudie zur Verfügung stehende Versuchsanlage, die verwendeten Laborutensilien und eingesetzten Chemikalien, sowie Einsatzstoffe beschrieben.

#### 3.1.1. Versuchsanlage und Laborausrüstung

Die am Fraunhofer ICT konzipierte und gebaute Versuchsanlage ist in Abbildung 3-1 dargestellt.



Abbildung 3-1 Abbildung der Versuchsanlage

Aufbau und Funktionsweise der Anlage wurden bereits in [39] beschrieben. Der in Abbildung 3-1 dargestellte Aufbau entspricht dem Stand gegen Ende der Bachelorarbeit. Er unterscheidet sich von der Beschreibung in [39] im, dem Reaktor nachgelagerten Anlagenteil, der zum Kondensieren und auffangen der flüssigen Pyrolyseprodukte dient. Anstelle der Kondensationsstrecke werden zwei, mit Isopropanol gefüllte und ungekühlte Gaswaschflaschen verwendet. Die dritte, doppelwandige Gaswaschflasche ist mit Siedeperlen aus Glas gefüllt und auf  $-12^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zudem wurde der Versuchsaufbau um die Möglichkeit erweitert, Produktgasvolumen, -temperatur und -druck nach dem Entfernen der kondensierbaren Produktdämpfe und vor dem Eintritt des Gases in die Vakuumpumpe zu messen. Dazu stehen eine Gasuhr, ein Differenzdruckmessgerät und ein Typ-K-Thermoelement zur Verfügung. Durch einen Bypass kann das Thermoelement in der Gasleitung platziert und einer der zwei Eingänge des Differenzdruckmessgerätes mit der Gasleitung verbunden werden. Der andere Eingang ist gegen Atmosphäre offen.

Für die Versuchsdurchführung sind über dies hinaus noch weitere Laborutensilien notwendig. In Tabelle 3-1 sind diese, zusammen mit Angaben zum Hersteller und zusätzlichen Anmerkungen aufgeführt.

Tabelle 3-1 Für Versuche verwendete Laborutensilien

| Laborutensilien         | Hersteller/Bezugsquelle          | Modell              | Zusätzliche Anmerkungen                  |
|-------------------------|----------------------------------|---------------------|--|
| Dosiergerät             | Lambda Laboratory Instruments    | Lambda Doser        | -  |
| 3xTemperaturregler      | Eigenbau Fraunhofer ICT          | -                   | -  |
| Vakuumpumpe             | KNF Neuberger GmbH               | SC 920              | -  |
| Kryostat                | LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG | Ecoline Staredition | Kühlmittel: Ethanol-Wasser               |
| Gasuhr                  | Itron, Inc.                      | Gallus              | -  |
| Differenzdruckmanometer | Extech® Instruments              | HD755               | -  |
| 3xTyp-K-Thermoelement   | -                                | -                   | -  |
| Präzisionswaage         | Kern und Sohn GmbH               | Kern EW;            | Genauigkeit: 0,01g                       |
| Gasprobenbeutel         | SKC, Inc.                        | Standard FlexFoil   | -  |
| Schliffet               | Kurt Obermeier GmbH & Co. KG     | -                   | hochviskos                               |
| Blauband-Papierfilter   | GE Healthcare                    | -                   | Rückhaltebereich <2µm                    |
| Trockenschrank          | Binder GmbH                      | FD 23               | -  |
| 3 Siebe                 | Retsch®                          | -                   | Machenweite 500, 1250 und 2000µm         |
| Laborglas               | Verschiedene                     | -                   | Bechergläser und Kristallisationsschalen |

### 3.1.2. Chemikalien und Einsatzstoffe

Für die Parameterstudie wurde eine Carbonatsalzmischung mit einem Schmelzpunkt von 376°C verwendet. Sie bestand aus den vier Salzen Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat. Die genaue Zusammensetzung der Mischung kann Tabelle 3-2 entnommen werden.

Tabelle 3-2 Zusammensetzung der verwendeten Carbonatsalzmischung

|        | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Mol-%  | 43,5                            | 31,5                            | 25,0                           |
| Gew.-% | 32,1                            | 33,4                            | 34,5                           |

Die Salzmischung wird aus Einzelsalzen hergestellt, welche bei der Sigma-Aldrich Chemie GmbH erworben wurden. In Tabelle 3-3 sind die Herstellerangaben zusammengefasst.

Tabelle 3-3 CAS-Nummer und Herstellerangaben zu den Einzelsalzen

| <b>Einzelsalz</b>               | <b>CAS-Nummer</b> | <b>Reinheit</b> | <b>Zusätzliche Herstellerangaben</b>            |
|---------------------------------|-------------------|-----------------|---|
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 554-13-2          | ≥99%            | Purum   |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 497-19-8          | ≥99,5%          | Anhydrous, free-flowing, Redi-Dri™, ACS-reagent |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 584-09-7          | 99%             | Anhydrous, free-flowing, Redi-Dri™, ACS-reagent |

Die Einsatzstoffe, deren Verhalten und Produktspektrum bei der Pyrolyse untersucht werden sollten, sind in Tabelle 3-4 aufgeführt.

Tabelle 3-4 Hersteller der Einsatzstoffe

| <b>Einsatzstoff</b> | <b>Hersteller/Bezugsquelle</b> |
|---------------------|--------------------------------|
| Buchenholzspäne     | Goldspan GmbH & Co. KG         |
| Virgen-PET          | Unbekannt                      |
| Organosolv-Lignin   | Fraunhofer CBP-Leuna           |

## 3.2. Methoden

In diesem Abschnitt wird das Vorgehen bei der Versuchsvorbereitung und -durchführung beschrieben.

### 3.2.1. Vorbereitung von Salz und Einsatzstoffen

Zum Herstellen der Carbonatsalzmischung werden die Einzelsalze abgewogen und in einem Mörser homogenisiert. Um den Einfluss von, aus der Luft absorbiertem Wasser beim Abwiegen zu minimieren, werden vor dem Einwiegen die Carbonatsalze für mindestens 24h bei mindestens 105°C im Trockenschrank getrocknet. Die Carbonatsalzmischung wird vor ihrer Verwendung bei gleichen Bedingungen gelagert.

Die Einsatzstoffe werden durch Sieben in eine grobe und eine feine Fraktion getrennt. Dazu stehen drei Siebe mit Maschenweiten von 500, 1250 und 2000µm zur Verfügung. Als feine Fraktion wird der Rückstand im Sieb mit Maschenweite 500µm, als grobe Fraktion der Rückstand im Sieb mit Maschenweite 1250µm bezeichnet. Das Sieben wird händisch durchgeführt.

In drei Versuchen wird Salz und Einsatzstoff bereits vor den Versuchen gemischt. Dazu werden die Methoden des Trockenmischens und des Imprägnierens angewendet. Beim Trockenmischen werden 30g Salz und 5g Buchenholzspäne abgewogen und mechanisch vermengt. Direkt im Anschluss wird das Gemisch für den Versuch verwendet. Für das Imprägnieren von Buchenholzspäne wird die gleiche Methode verwendet wie in [40] beschrieben. Dazu werden 10g Salz in VE-Wasser vollständig gelöst. In die Lösung werden anschließend 5g Buchenholzspäne gegeben und das Wasser bei 40°C verdunstet. Salz, das sich an der Wand des Becherglases und nicht auf der Sägespäne abgelagert, wird mechanisch entfernt und den imprägnierten Spänen zugeschlagen.

### 3.2.2. Versuchsdurchführung

In diesem Kapitel wird das Vorgehen bei der Versuchsdurchführung und Messwertnahme bei den Versuchen BT1 bis BT5, BV0,5 bis BV2, L und BoS beschrieben. Die Durchführung für die Versuche zur Reproduzierbarkeit erfolgt ähnlich, aber mit einer geringeren Anzahl an Proben und Messwerten.

Die Gaswaschflaschen werden vorbereitet, indem sie mit 50±1g Isopropanol bzw. Glasperlen gefüllt und mit einem Gaswaschflaschenaufsatz mit Fritte der Porosität P1 ausgestattet werden. Hochviskoses Schliff fett verhindert das Eindringen von Luft während dem Versuch. Es folgt das Abwiegen der flüssigkeitsführenden Teile, wie der Gaswaschflaschen, der Schlauchverbindungsstücke und aller später, zum Sammeln der Proben verwendeten Gefäße (Bechergläser und Kristallisationsschalen), sowie des Papierfilters. Die doppelwandige, mit Glasperlen gefüllte Gaswaschfläche wird mit dem Kryostat angeschlossen und dieser angeschaltet. 30g Salz werden mit der Präzisionswaage abgewogen und in den Reaktor gefüllt, sodass der Boden vollständig bedeckt ist. Das Verschließen erfolgt mit 8

Sechskantschrauben, die zunächst handfest und anschließend kreuzweise mit einem Drehmomentschlüssel zuerst mit einem Anzugsmoment von 40Nm und schließlich von 80Nm angezogen werden. Das Dosiergerät wird auf das Tauchrohr aufgesetzt und mit dem Feedmaterial gefüllt. Alle weiteren Komponenten und Verbindungsstücke der Anlage, mit Ausnahme der Waschflaschen werden wie in Abbildung 3-1 zu sehen, montiert. Anstelle der mit Isopropanol gefüllten Waschflaschen wird zunächst zum Spülen des Reaktors mit Stickstoff eine mit Wasser gefüllte eingesetzt.

Nach Montage aller Anlagenkomponenten wird begonnen, den Glaskonus der Dosiereinheit mit Stickstoff zu spülen. Dazu wird mit der Vakuumpumpe ein Druck von 950-960mbar (abs) erzeugt und so Stickstoff durch den Konus und die Anlage gesaugt, welcher die darin enthaltene Luft verdrängt. Durch kurzzeitiges Schließen des Ventils an der Stickstoffzuleitung zum Glaskonus kann eine Prüfung des Reaktors auf Leckage durchgeführt werden. Steigt kein Gas in der, dem Reaktor nachgelagerten Waschflasche mehr auf und hält die Vakuumpumpe den eingestellten Unterdruck, kann davon ausgegangen werden, dass keine Luft eindringt und der Versuch fortgesetzt werden. Die Reaktorheizung wird eingeschaltet. Nach Erreichen eines stationären Zustandes wird der Konus und der Reaktor noch für mindestens 30 weitere Minuten gespült. Der Kugelhahn und das Ventil an der Stickstoffzuleitung zum Glaskonus werden geschlossen, das Ventil an der Stickstoffleitung in das Tauchrohr geöffnet und die Vakuumpumpe abgeschaltet. So baut sich der Unterdruck ab und beim Abnehmen der Gaswaschflasche wird kein Wasser in den Reaktor gesaugt. Die vorbereiteten Gaswaschflaschen werden eingesetzt. Die Vakuumpumpe wird auf den gewünschten Betriebsdruck eingestellt.

Vor Versuchsbeginn wird der Reaktor weitere 5 Minuten mit Stickstoff gespült. In der Zeit wird der Volumenstrom mit dem Nadelventil auf den Sollwert eingestellt. Der Versuch beginnt mit dem Anstellen der Dosiereinheit und dem Öffnen des Kugelhahns. Das Feedmaterial (5g) wird über 20 Minuten hinweg konstant in den Reaktor dosiert. Im Abstand von 5 Minuten werden das Volumen an der Gasuhr, sowie die Gastemperatur und die Druckdifferenz in der Leitung zum Umgebungsdruck abgelesen. Gasproben werden genommen, indem das über einen Schlauch in den Abzug geleitete Gas mit einem zusätzlichen Verbindungsstück in einen Gasprobenbeutel geleitet wird. Die Gasprobenahme erfolgt genau zwischen dem Ablesen der Gasuhr für eine Minute (bei niedrigem Volumenstrom länger Probenahme). Die Reaktortemperatur und der Stickstoffvolumenstrom werden während dem Versuch per Hand nachgeregelt. Dazu dienen die Anzeigen der Temperatur am Temperaturregler und die Anzeige des Unterdruckes an der Steuereinheit der Vakuumpumpe. Bei einem Abfall der Temperatur bzw. des Druckes wird die Temperatur der Heizelemente erhöht bzw. das Nadelventil weiter geöffnet. In einer mit dem Kryostat gekühlten Filtereinheit der Vakuumpumpe werden zudem weitere Dämpfe kondensiert und in einem Rundkolben aufgefangen.

Nach Beendigung des Versuchs werden die Heizelemente und die Vakuumpumpe abgestellt und weiter Stickstoff in den Reaktor strömen lassen, bis sich der Unterdruck abbaut und die Temperatur unter 80°C sinkt. Die Anlagenkomponenten werden demontiert und der Reaktor geöffnet. Anschließend werden die Gaswaschflaschen, die Schlauchverbindungsstücke und der Rundkolben der Vakuumpumpe rückgewogen. Die Dosiereinheit wird von Schliffresten befreit und die Motor- und Steuereinheit abgenommen, bevor der Glaskonus ebenfalls rückgewogen wird. Das Salz und die festen Rückstände der Pyrolyse werden mechanisch aus dem Reaktor gelöst, in eine Kristallisationsschale überführt und rückgewogen. Flüssige Rückstände im Gasablass, an der Innenseite des Reaktoraufsatzes und an der Reaktorwand werden mit Aceton abgespült und in einer Kristallisationsschale aufgefangen. Nach dem Verdunsten des Acetons wird die Schale ebenfalls rückgewogen. Feste Rückstände von Salz und kohleartigem Feststoff, die nicht mechanisch entfernt werden können, werden in VE-Wasser gelöst und mit einer Einwegpipette in ein Becherglas überführt. Der Inhalt der Gaswaschflaschen wird filtriert und das Filtrat aufgefangen. Der Papierfilter wird anschließend in trockenem Zustand rückgewogen. Das Isopropanol im Filtrat wird an der Luft für 24h

verdunstet und weiter analysiert. Die gesammelten Gasproben werden mittels Gaschromatographie analysiert. Abschließend werden der Reaktor und alle anderen Anlagenkomponenten gesäubert.

Die hier beschriebene Vorgehensweise musste zunächst entwickelt werden. Dafür wurden verschiedene Varianten bezüglich der Salzmenge im Reaktor, der Einbringung des Einsatzstoffes, der Gasprobennahme und der Kondensation der Pyrolysedämpfe erprobt. Diese Varianten sind im Folgenden aufgeführt.

1. Salzmenge im Reaktor
  - 1.1. 1kg Salz, Tauchrohr taucht bis zu 5,5cm tief in das Salz ein
  - 1.2. 230g Salz, Tauchrohr taucht gerade noch in Salz ein
  - 1.3. 30g Salz Reaktorboden ist mit einer 3mm starken Salzschrift bedeckt
2. Einbringung des Einsatzstoffes
  - 2.1. Einsatzstoff wird in den Reaktor dosiert
  - 2.2. Einsatzstoff wird mit Salz gemischt und in den Reaktor dosiert
  - 2.3. Einsatzstoff wird mit Salz gemischt und im Reaktor platziert
  - 2.4. Einsatzstoff wird mit Salz imprägniert und in den Reaktor dosiert
3. Gasprobennahme
  - 3.1. 2 Mal in 35 Minuten
  - 3.2. 9 Mal in 45 Minuten
4. Kondensation der Pyrolysedämpfe
  - 4.1. Doppelwandige GWF, gefüllt mit Isopropanol, -3°C
  - 4.2. 2x GWF mit Isopropanol, Raumtemperatur; Doppelwandige GWF, leer, -5°C
  - 4.3. 2x GWF mit Isopropanol, Raumtemperatur; Doppelwandige GWF, mit Siedeperlen, -12°C

Vor- und Nachteile dieser Varianten werden auf Grundlage von Beobachtungen und Erfahrungen in Kapitel 4.2 diskutiert. Mit der Kombination der Varianten 1.3., 2.1., 3.1. und 4.2. wird die Reproduzierbarkeit anhand dreier Versuche (R1 bis R3) mit identischen Betriebsparametern untersucht. Mit der Kombination der Varianten 1.3., 2.1., 3.1. und 4.3. werden die Parameter Temperatur und Inertgasvolumenstrom für verschiedene Einsatzstoffe anhand folgender Versuche untersucht.

Tabelle 3-5 Versuchsübersicht

| <b>Versuch</b>     | <b>Temperatur</b> | <b>Volumenstrom</b> | <b>Partikeldurchmesser</b> | <b>Einsatzstoffe</b> |
|--------------------|-------------------|---------------------|----------------------------|----------------------|
| <i>Bezeichnung</i> | $T_V$             | $\dot{V}_{N_2}$     | $d_p$                      | <i>Bezeichnung</i>   |
| -                  | °C                | l/min               | µm                         | -                    |
| BT1                | 425               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BT2                | 450               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BT3, BV1           | 500               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BT4                | 550               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BT5                | 575               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BV0,5              | 500               | 0,5                 | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| BV2                | 500               | 2                   | 1250-2000                  | Buchenholzspäne      |
| PET1               | 425               | 1                   | 500-1250                   | Virgen-PET           |
| PET2               | 450               | 1                   | 500-1250                   | Virgen-PET           |
| PET3               | 500               | 1                   | 500-1250                   | Virgen-PET           |
| PET4               | 575               | 1                   | 500-1250                   | Virgen-PET           |
| L                  | 500               | 1                   | 500-1250                   | Organosolv-Lignin    |
| BoS                | 500               | 1                   | 1250-2000                  | Buchenholz           |

Der letzte aufgeführte Versuch findet ohne Salz (oS) im Reaktor statt.

### 3.2.3. Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die Analysemethoden beschrieben, mit denen zusätzliche Informationen zum Zersetzungsverhalten der Einsatzstoffe gewonnen und die chemischen Zusammensetzungen der Produkte bestimmt werden.

Die Einsatzstoffe für die Versuche werden mit thermogravimetrischen Analysemethoden untersucht. Die Zersetzungskurven der Proben (ca. 10 mg) werden dabei mit der vakuumdichten Thermowaage NETZSCH TG 209 F1 Iris® (Temperaturbereich: Raumtemperatur bis 1000°C; Auflösung 0,1µg) gemessen. Für die Analysen stehen 2 Spülgaszugänge (synthetische Luft und Stickstoff) und ein Schutzgas zur Verfügung, die über einen im Gerät integrierten Massflowregler regelbar sind. Folgendes Messprogramm wird verwendet:

- Temperaturbereich 35 – 950°C
- Heizrate 10K/min
- Durchfluss Gase 20ml/min

Die Datenerfassung sowie die Steuerung und Auswertung der Messungen werden mit der Proteus Software von Netzsch realisiert. Die aus der Probe bei bestimmten Temperaturen freigesetzten Gase werden durch eine auf 280°C temperierte Transferleitung in die Messzelle des Massenspektrometers geleitet. Der Start der Thermoanalyse sowie der MS-Messung erfolgt getriggert über die Software, so dass beide Daten simultan gemessen und erfasst werden können. Die Auswertung der MS-Daten erfolgt über die Quadstarsoftware von Bruker Instruments.

Nach den Versuchen werden sowohl die gasförmigen wie die flüssigen Proben auf deren chemische Zusammensetzung hin untersucht. Der feste Rückstand der Pyrolyse wird nicht in weitere Analysen einbezogen.

Für die Charakterisierung und Quantifizierung des gasförmigen Produktes wird ein Gaschromatograph (GC) des Typs 7890B der Firma Agilent Technologies, Inc. eingesetzt. Bei der Analyse erfolgt als erstes die Ab- und Auftrennung der Kohlenwasserstoffe von den übrigen Gasen mit der Kapillarsäule GS-GASPRO 113-4362 (L = 60000 mm, d<sub>i</sub> = 0,32 mm, Agilent) und die anschließende Detektion der einzelnen Substanzen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Trennung der Permanentgase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erfolgt im Anschluss auf einer Kombination der Säulen HayeSep N (L = 1500 mm, d<sub>i</sub> = 1 mm, 80/100 Mesh, Agilent) und Molsieb 5A (L = 1500 mm, d<sub>i</sub> = 1 mm, 80/100 Mesh, Agilent). Diese Gase wurden mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bestimmt. Als Trägergas für die Analyse im GC kommt Argon zur Anwendung. Im Folgenden ist das für die Analysen entwickelte Temperaturprogramm dargestellt:

- Starttemperatur von 35°C, Haltezeit 10min
- Heizen auf 160°C mit einer Rate von 17K/min
- Endtemperatur von 160°C, Haltezeit 15,65min

Zur Bestimmung der Gaskonzentration (Vol.-%) war eine vorherige Kalibrierung notwendig. Durch die Kalibrierung ist der lineare Zusammenhang zwischen Peakfläche und Konzentration bekannt. Kalibrierungen wurden für die Kohlewasserstoffe Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, i-Butan, n-Butan, 1-Buten, i-Buten, cis-Buten, trans-Buten, n-Pentan, n-Hexan, sowie für die Gase H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> erarbeitet. Ein typisches Chromatogramm ist im Anhang zu finden. Die Steigungen der Kalibriergeraden (Nullpunktgerade) für die verschiedenen Gase sind in Tabelle 3-6 im Kapitel Berechnungsmethoden, zusammengestellt.

Die Analyse der flüssigen Produkte wird ebenfalls mit einer gaschromatographischen Untersuchungsmethode (Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies, Inc., des Typs 6890) durchgeführt. Der für die vorliegende Arbeit verwendete GC ist mit einem Massenspektrometer (MSD 5975 von Agilent) sowie einem FID ausgestattet. Das Massenspektrometer wurde für die

Identifizierung der Einzelsubstanzen herangezogen. Die Bestimmung der im Pyrolyseöl enthaltenen Stoffe erfolgte hauptsächlich qualitativ. Zur Entfernung von Partikeln und Schwebstoffen wird die Flüssigprobe vor der Analyse über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45µm) gegeben und anschließend direkt in den GC injiziert. Als Trennsäule wird die Säule Zebron 225050 ZB-5MS-Guardian (L = 30000 mm, d<sub>i</sub> = 0,25 mm, Agilent) verwendet, die laut Herstellerangaben besonders hohe Selektivität gegenüber Aromaten besitzt. Das Trägergas für diesen GC war Helium. Zur Analyse wird folgendes Temperaturprogramm verwendet.

- Heizen von Raumtemperatur auf 85°C mit einer Rate von 3K/min
- Haltezeit von 1min bei 85°C
- Heizen von 85°C auf 120°C mit einer Rate von 5K/min
- Haltezeit von 1min bei 120°C
- Heizen von 120°C auf 240°C mit einer Rate von 20K/min
- Haltezeit von 3 Minuten bei der Endtemperatur von 240°C

Für die hier nachgewiesenen Stoffe erfolgt keine Quantifizierung über Kalibrierung. Abschätzungen zu Anteilen einzelner Substanzen können über die prozentualen Anteile der Einzelflächen erfolgen. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte mittels MSD über die Datenbank des National Instituts of Standards and Technology (NIST, USA). Ein typisches Chromatogramm ist im Anhang hinterlegt.

#### 3.2.4. Berechnungsmethoden

Mess- und Analyseergebnisse werden nach deren Erhebung rechnerisch aufbereitet, um sie in der Folge diskutieren zu können. In diesem Abschnitt wird das Vorgehen bei den Berechnungen erläutert. Ein Rechenbeispiel mit den Messwerten von Versuch R1 ist im Anhang hinterlegt.

Die Masse  $m_{fl}$  der entstanden Flüssigkeit wird durch Subtrahieren der Gesamtmasse aller flüssigkeitsführenden Teile vor dem Versuch (v) von der Gesamtmasse aller flüssigkeitsführenden Teile nach dem Versuch (n) gebildet und davon die Masse des Filtrerrückstandes subtrahiert.

$$m_{fl} = \sum_{i=1}^y m_{Fly}(n) - \sum_{i=1}^y m_{Fly}(v) - (m_{Filt}(n) - (m_{Filt}(v))) \quad (1)$$

Mit  $y$  = Anzahl der flüssigkeitsführenden Teile wie Gaswaschflaschen, Schlauchverbindungsstücke und Auffangschalen.

Gleiches Vorgehen wird für die Masse des Feststoffes  $m_f$  angewendet. Hier wird zusätzlich die Masse des eingefüllten Salzes  $m_s$  subtrahiert und der Filtrerrückstand aufgeschlagen.

$$m_f = \sum_{i=1}^z m_{Fz}(n) - \sum_{i=1}^z m_{Fz}(v) - m_s - (m_{Filt}(n) - (m_{Filt}(v))) \quad (2)$$

Mit  $z$  = Anzahl aller Behältnisse, in der Feststoff gesammelt wird.

Zur Berechnung der Gasmasse  $m_{Gas}$ , die pro Versuch entsteht, wird zunächst das Gasvolumen  $V_i$  berechnet. Dafür wird das an der Gasuhr abgelesene Volumen zu Anfang (A) eines Intervalls vom Volumen am Ende (E) eines Intervalls subtrahiert. In der Mitte eines jeden Intervalls  $i$  wird eine Gasprobe genommen. Für weitere Berechnungen wird angenommen, dass die Gaszusammensetzung während eines Intervalls konstant bleibt. Für die Versuche zur Reproduzierbarkeit wird mit zwei Intervallen (Minute 0 bis 15 und 15 bis 35) gerechnet. Für nachfolgende Versuche wird mit neun jeweils fünf minütigen Intervallen gerechnet.

$$V_i = V_{iE} - V_{iA} \quad (3)$$

Daraus errechnet sich der durchschnittliche Volumenstrom  $\dot{V}_i$  eines Intervalls wie folgt:

$$\dot{V}_i = V_i/t_i \quad (4)$$

Der Gasdruck  $p_i$  wird gebildet aus dem durchschnittlichen Umgebungsdruck und der Druckdifferenz  $\Delta p_i$  im Inneren der Gasleitung und der Umgebung, welcher am Anfang und am Ende eines jeden Intervalls abgelesen wird.

$$p_i = (p_{Um}(v) + p_{Um}(n))/2 - (\Delta p_{iA} + \Delta p_{iE})/2 \quad (5)$$

Des Weiteren wird die spezifische Gaskonstante  $R_{spez}$  für alle im GC nachweisbaren Gase gebildet.

$$R_{spez j} = \frac{R}{M_j} \quad (6)$$

Die Konzentration eines Gases  $c_{ij}$  in einem Zeitintervall wird errechnet durch Division der Peakfläche  $PF_{ij}$  durch die zugehörige Steigung der Kalibriergeraden für dieses Gas.

$$c_{ij} = PF_{ij}/s_j \quad (7)$$

Molare Massen  $M$  und Steigungen der Kalibriergerade  $s$  sind für alle Gase in Tabelle 3-6 aufgeführt.

Tabelle 3-6 Molare Massen und Steigungen der kalibriergerade für die im GC nachweisbaren Gase

|                 | <b>Molare Masse</b> | <b>Steigung der Kalibriergeraden</b> |
|-----------------|---------------------|--------------------------------------|
| -               | $M$                 | $m$                                  |
| -               | g/mol               | pA*s/Vol.-%                          |
| Methan          | 16,04               | 455,42                               |
| Ethan           | 30,07               | 917,11                               |
| Ethen           | 28,05               | 945,22                               |
| Propan          | 44,10               | 1344,5                               |
| Propen          | 42,08               | 1368,9                               |
| n-Butan         | 58,12               | 1736                                 |
| i-Butan         | 58,12               | 1846,9                               |
| 1-Buten         | 56,11               | 1783,6                               |
| i-Buten         | 56,11               | 1855,2                               |
| cis-Buten       | 56,11               | 1881,1                               |
| trans-Buten     | 56,11               | 1822,2                               |
| n-Pentan        | 72,15               | 2094,9                               |
| n-Hexan         | 86,18               | 2382,2                               |
| H <sub>2</sub>  | 2,02                | 1926                                 |
| CO <sub>2</sub> | 44,01               | 222,19                               |
| N <sub>2</sub>  | 28,01               | 221,68                               |
| CO              | 28,01               | 204,55                               |

Die Masse  $m_{ij}$  der entstandenen Einzelgase pro Intervall errechnet sich mit der Zustandsgleichung für ideale Gase.

$$m_{ij} = \frac{c_{ij} \cdot V_i \cdot p_i}{R_{spez\ j} \cdot T_{Gas}(K)} \quad (8)$$

Durch Division der Masse durch die Molare Masse  $M$  erhält man die Stoffmenge  $n_{ij}$  pro Gas und Intervall.

$$n_{ij} = \frac{m_{ij}}{M_j} \quad (9)$$

Die Masse aller pro Zeitintervall gebildeten Gase  $m_i$  wird durch Aufsummieren der Einzelmassen gebildet.

$$m_i = \sum_{j=1}^{16} m_{ij} \quad (10)$$

Die Gesamtmasse an Gas  $m_{gas}$ , das pro Versuch entsteht, erhält man durch Aufsummieren der Gasmassen die pro Zeitintervall entstehen.

$$m_{gas} = \sum_{i=1}^b m_i \quad (11)$$

Mit  $b$  = Anzahl der Intervalle

Um zu überprüfen, welcher Anteil an der eingesetzten Masse wieder in Form fester, flüssiger oder gasförmiger Produkte und in Form von Rückstand im Dosiergerät wiedergewonnen werden kann, dient folgende Formel:

$$\text{Massenbilanz} = \frac{\text{Wiedergewonnene Masse}}{\text{Masse des Einsatzstoffes}} \quad (12)$$

Für weitere Diskussion wird die *Ausbeute* an festen, flüssigen oder gasförmigen Produkten  $p$  wie folgt errechnet:

$$\text{Ausbeute}_p = \frac{\text{Produktmasse}_p}{\text{Masse des Einsatzstoffes}} \quad (13)$$

Der Mittelwert an gleichen Produkten  $MW_p$  wird durch Aufsummieren der Produkte über verschiedene Versuche  $v$  und Division dieses Wertes durch die Anzahl der Versuche  $n$  ermittelt.

$$MW_p = \frac{\sum_{v=1}^n m_{pv}}{n} \quad (14)$$

Daraus errechnet sich die Standardabweichung  $StAbw_p$  einer Produktmenge vom Mittelwert wie folgt:

$$StAbw_p = \sqrt{\sum_{v=1}^n (m_{pv} - MW_p)^2 / n} \quad (15)$$

Auf gleiche Weise wird die Abweichung  $Abw$  des Volumenstrom in eine Zeitintervall vom Sollwert  $SW$  berechnet.

$$Abw = \sqrt{\sum_{i=1}^b (\dot{V}_i - SW) / b} \quad (16)$$

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse vorgestellt und diskutiert. In einem abschließenden Kapitel zur Fehlerbetrachtung werden die Ergebnisse auf ihre Belastbarkeit hin untersucht.

### 4.1. Ergebnisse der TG-Analysen

Die TG-MS-Analysen werden für Buchenholzspäne, Organosolv-Lignin und Virgen-PET in einem Temperaturbereich von 35 bis 950°C unter Stickstoffatmosphäre und synthetischer Luft durchgeführt.

Die wichtigste Erkenntnis aus den Analysedurchgängen mit synthetischer Luft, bei der die Proben im Wesentlichen verbrannt werden, ist die Restmasse der Probe bei der Endtemperatur. Diese Restmasse entspricht den mineralischen Bestandteilen der Proben, die nicht mit Sauerstoff oxidiert und in Permanentgasen wie CO oder CO<sub>2</sub>, sowie Wasser überführt werden. Dieser Rückstand, der Aschegehalt ist in Tabelle 4-1 für die drei Stoffe aufgeführt.

Tabelle 4-1 Aschegehalt der drei Einsatzstoffe

|                      | Buchenholzspäne | Organosolv-Lignin | Virgen-PET |
|----------------------|-----------------|-------------------|------------|
| Aschegehalt [Gew.-%] | 7,7             | 2,99              | 0,30       |

In Abbildung 4-1 ist das Thermogramm für Buchenholzspäne unter Stickstoffatmosphäre dargestellt.

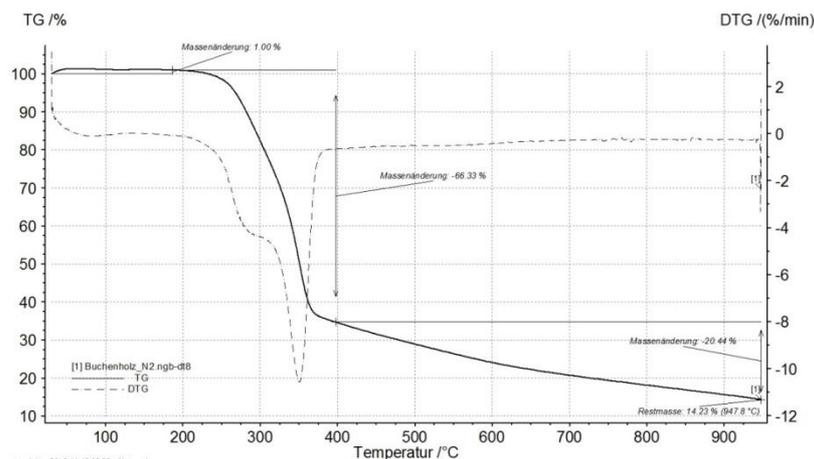


Abbildung 4-1 Thermogramm von Buchenholzspäne unter N<sub>2</sub>

Darin ist zu erkennen, dass der Großteil des Masseverlusts der Probe (66,33%) zwischen 200 und 400°C geschieht. Die Restmasse der Probe nimmt daraufhin kontinuierlich ab und beträgt bei 500°C noch knapp 30%, bei 947,8°C noch 14,23%. Der Verlauf der DTG-Kurve zeigt, dass der Masseverlust in zwei dicht aufeinanderfolgenden Stufen geschieht und bei ca. 350°C ein Maximum erreicht. Ab einer Temperatur von 400°C findet nur noch ein sehr geringer minütlicher Masseverlust statt. Das MS detektiert während dem starken Massenverlust erhöhte Werte an Wasser (MZ18) und CO<sub>2</sub> (MZ44).

Die Ergebnisse zeigen große Übereinstimmung mit den in Kapitel 2.3 vorgestellten Merkmalen der thermischen Zersetzung. Der Verlauf der DTG-Kurve ist der DTG-Kurve von Schilfgras (Abbildung 2-6) sehr ähnlich. Daher kann das Thermogramm dahingehend interpretiert werden, dass die erste Stufe der Zersetzung, der Zersetzung von Hemicellulose und die zweite Stufe der Zersetzung, der von Cellulose zu zurechnen ist. Die zunächst 35% Restmasse bei 400°C entstammen vornehmlich der Hemicellulose und dem Lignin, die bis zum Ende des Versuches noch teilweise weiter konvertiert wird.

Das Thermogramm für Lignin ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Darin sind zwei Stufen der Zersetzung auszumachen. Mit 46,89% geht im Temperaturbereich von ca. 200 bis 480°C unter Bildung von Wasser und CO<sub>2</sub> der größte Teil der Masse verloren. Daran schließt sich ein geringer Massenverlust

von 16,35% bis zu einer Temperatur von ca. 700°C unter Bildung von CO<sub>2</sub> an. Die Restmasse bei 500°C beträgt ca. 52%, der Rückstand am Ende des Analysebereichs 27,11%.

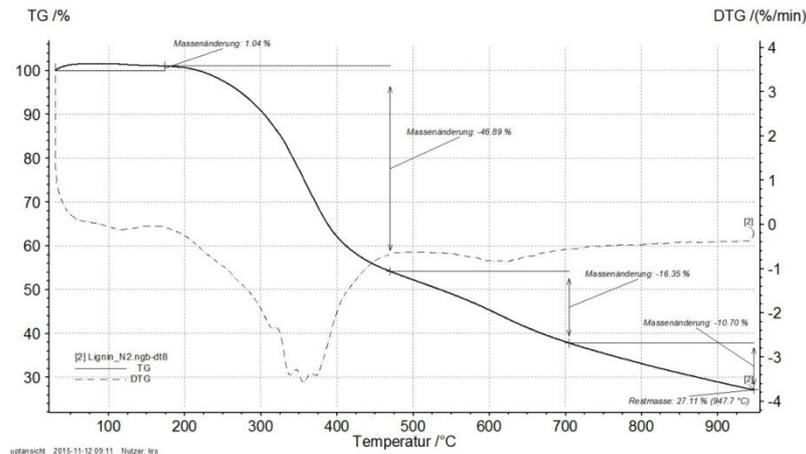


Abbildung 4-2 Thermogramm von Lignin unter N<sub>2</sub>

Auch bei Lignin bestätigen sich die bereits bekannten Merkmale der Zersetzung. Insgesamt läuft sie über einen breiten Temperaturbereich ab und weist nur im Bereich von 200 bis 480°C erhöhte Massenverluste pro Minute auf. Dies ist der komplexen Struktur des Lignins geschuldet, die aus verschiedenen Molekülbausteinen, verbunden durch verschiedene atomare Bindungstypen besteht.

Im Thermogramm von PET ist eine einzige stark ausgebildete Zersetzungsstufe zwischen 350 und 500°C auszumachen. Der Massenverlust beträgt hier 84,16% und das MS detektiert u.a. die Stoffe Acetaldehyd, Benzol und Benzoesäure. Die Restmasse bei 950°C liegt bei 5,59%.

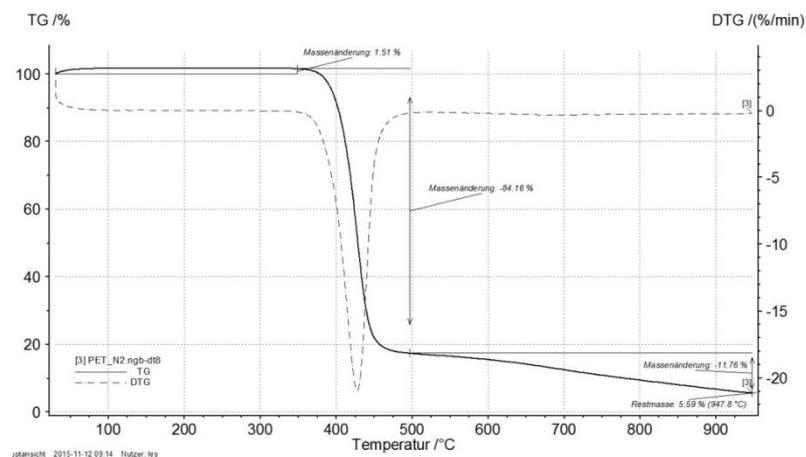


Abbildung 4-3: Thermogramm von PET unter N<sub>2</sub>

Auch dieses Diagramm entspricht den in [26] beschriebenen Zusammenhängen. Der Schmale und ausgeprägte Peak kann dahingehend interpretiert werden, dass das PET wie die Cellulose eine einheitlich aufgebaute Struktur gleicher Bindungstypen besitzt. Diese werden im Temperaturfenster von 350 bis 500°C gespalten.

Die mittels TG-MS gewonnen Ergebnisse werden im Folgenden für weitere Evaluierungen herangezogen.

#### 4.2. Optimierung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung

Eine Aussage zur Belastbarkeit der Versuche und der daraus resultierenden Ergebnisse stellte die Massenbilanz dar. Um belastbare Aussagen treffen zu können, wird gefordert, dass mindestens 90% des Einsatzstoffes in Form fester, flüssiger und gasförmiger Produkte wiedergewonnen wird. Mit dem

Versuchssetup zu Beginn der Arbeiten ist diese Forderung nicht zu erfüllen. Bei den ersten Versuchen treten große Herausforderungen zu Tage die im Folgenden zusammen mit den Maßnahmen zur Optimierung beschrieben werden. Alle Versuche, die die Optimierung des Versuchssetups betreffen, werden mit Buchenholzspäne der Partikelgröße 1250-2500 $\mu$ m durchgeführt.

#### 4.2.1. Salzmenge im Reaktor

Mit der ursprünglichen Menge von ca. 1kg der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Salzmischung taucht das Tauchrohr zu 55mm in die Salzschnmelze ein. Dies führt dazu, dass in kaltem Zustand, nach dem Erstarren des Salzes der Reaktoraufsatz nicht mehr abgenommen werden kann (Abbildung 4-4 links).

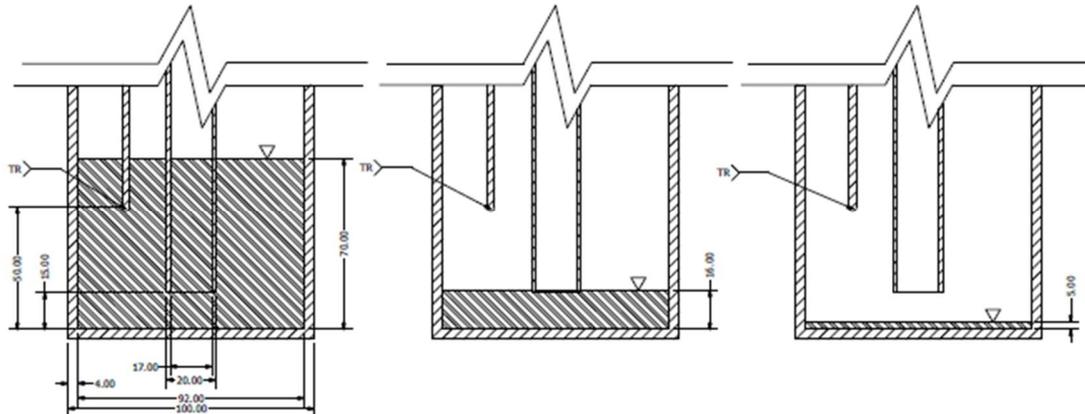


Abbildung 4-4 Unterschiedliche Salzfüllstände im Reaktor

Somit ist es auch nicht möglich die festen Rückstände der Pyrolyse zu entnehmen und zu wiegen. Demontiert und öffnet man den Reaktor in heißem Zustand tritt Luftsauerstoff mit den, im Gasausgang und der Innenseite des Reaktors kondensierten, flüssigen Pyrolyseprodukten in Kontakt. Diese verbrennen daraufhin aufgrund der noch hohen Temperaturen unter Rauchbildung. Nach Abkühlen und Erstarren des Salzes kann die massive Salzmasse nur unter erheblichen Aufwand aus dem Reaktorbehälter entfernt und nicht vollständig gesammelt werden. Eine Trennung des kohleartigen Rückstandes ist durch Lösen des Salzes in Wasser und anschließendem Abfiltrieren möglich, allerdings ebenfalls nur unter erheblichen Zeitaufwand. Zudem stellt die nur einmalige Verwendung von 1kg Salz einen hohen Kostenfaktor dar. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass der Einsatzstoff vollständig in Kontakt mit der Salzschnmelze kommt.

Die Salzmenge auf 230g zu reduzieren, sodass die untere Öffnung des Tauchrohres nur noch minimal in die Schnmelze eintaucht (Abbildung 4-4 Mitte), bringt den Vorteil, dass der Reaktor in kaltem Zustand geöffnet werden kann. Der hohe Aufwand beim Entnehmen und Separieren, sowie der Kostenfaktor bleiben weiterhin in abgeschwächter Form bestehen.

Bei einer weiteren Verringerung der Salzmenge auf 30g ist der Behälterboden vollständig mit Salz bedeckt (Abbildung 4-4 rechts). Der Nachteil hierbei besteht in der schlechten Durchmischung des Salzes mit dem Einsatzstoff. Das durch das Tauchrohr fallende Material tritt zunächst mit dem Salz in Kontakt und bildete eine Schicht auf der Oberfläche der Schnmelze. Diese Schicht verhindert, dass weiteres Material in Kontakt mit dem Salz tritt. Um zu gewährleisten, dass bei dieser Methode ein hoher Anteil des Einsatzstoffes mit dem Salz in Kontakt kommt, wird die Menge des Feedmaterials von 10g auf 5g reduziert. Trotz der unbefriedigenden Durchmischung von Salz und Einsatzstoff werden die Folgeversuche auf diese Art und Weiße durchgeführt, weil so eine vollständige und verlustfreie Entnahme des Reaktorinhaltes gewährleistet ist. Der Kostenfaktor spielte bei dieser Entscheidung nur eine untergeordnete Rolle.

#### 4.2.2. Einbringen des Einsatzstoffes

Wegen der schlechten Durchmischung von Salz und Einsatzstoff bei beschriebener Methode, werden alternative Möglichkeiten der Einbringung erprobt. Eine Option besteht im (Trocken-)Vermischen

(vgl. Kapitel 3.2.1) des Salzes und der Buchenholzspäne und Dosierung dieser Mischung mit dem Dosiergerät in den leeren Reaktor. Diese Methode stellte sich als nicht praktikabel heraus, weil es bei verschiedenen Salz-zu-Späne-Verhältnissen der Mischung immer wieder zum Verstopfen des Rohres kommt. Ein Teil des herabfallenden Salzes schmilzt bei Kontakt mit der heißen Wand des Tauchrohres, was zu einer haftenden Schicht an der Innenoberfläche des Rohres führt. An dieser Schicht bleiben Buchenholzspäne und nicht geschmolzene Salzpartikel haften und bilden eine zähflüssige Masse. Das Ergebnis ist, dass nach dem Öffnen des Reaktors eine geringe Menge geschmolzenen und wieder erstarrten Salzes und verkohlter Biomassepartikel direkt unter der Tauchrohröffnung auszumachen war. Beim Lösen der Verstopfung treten zunächst agglomerierte Partikel aus geschmolzenem und wieder erstarrtem Salz und verkohlter Buchenholzspäne, anschließend nicht geschmolzenes Salz und verkohlte Buchenholzspäne und schließlich nicht geschmolzenes Salz und nicht verkohlte Späne zu Tage. Die Verstopfung ist bei dieser Art der Einbringung auch an einem Druckabfall und einer starken Abnahme des Volumenstroms nach wenigen Minuten erkennbar. Diesem Druckabfall kann nicht wie sonst durch einer Nachregelung mit Hilfe des Nadelventils entgegengewirkt werden. Ergebnisse können so nicht generiert werden.

Als weitere Alternative wird eine Batchbetriebsweise getestet. Hierbei werden wieder Buchenholzspäne und Salz mit der Trockenmischmethode gemischt und im kalten Reaktor platziert. Nach Montage aller Anlagenkomponenten wird der Versuch mit dem Anschalten der Heizelemente gestartet. Der Reaktor erreichte die angestrebte Betriebstemperatur von 500°C nach gut 16 Minuten. Das Isopropanol in der ersten Waschflasche verfärbt sich bei der Dosierung der Biomasse in die Salzschnmelze üblicherweise nach wenigen Minuten dunkelbraun bis schwarz. Bei dem Batchversuch kann eine starke Verfärbung nicht festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass weniger flüssiges Produkt, aber auch weniger kohleartiger Feststoff in die Kühlfalle getragen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch das langsame Aufheizen des Reaktors und somit der Buchenholzspäne nicht die optimalen Bedingungen für eine hohe Ausbeute an flüssigem Produkt gegeben sind. Der endotherme Vorgang des Schmelzens des Salzes, der ab einer Temperatur von 376°C einsetzt, verlangsamt den Temperaturanstieg noch weiter. Dadurch werden die Biomassepartikel der langsamen Pyrolyse unterworfen, bei der der Anteil an festem Produkt am höchsten ist. Da in dieser Arbeit die Gewinnung von Pyrolyseöl im Vordergrund steht, wird dieser Ansatz nicht mehr weiter verfolgt.

Als letzte Möglichkeit einen besseren Kontakt zwischen Salz und Einsatzstoff zu gewährleisten, wird die Dosierung mit Salz imprägnierter Buchenholzspäne in den leeren Reaktor untersucht. Ähnlich der Batchbetriebsweise zeichnet sich schon während dem Versuch anhand der Verfärbung des Isopropanols in der Gaswaschflasche ab, dass die Ausbeute an flüssigem Produkt nicht so hoch ist wie in der zuerst beschriebenen Methode. Auch hier verlangsamt der endotherme Vorgang des Salzschnmelzens das Erhitzen der Buchenholzspäne und führt zu niedrigeren Heizraten. Wegen der geringeren Menge an Salz als im Batchversuch (10g im Vergleich zu 30g) ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Dennoch ist mit dieser Methode die Ausbeute an Pyrolyseöl nicht so hoch wie bei der Dosierung der Späne direkt in das bereits geschmolzene Salz, weshalb auch diese Methode nicht weiter verfolgt wird.

#### 4.2.3. Gasprobenahme

Gasproben werden genommen, indem das Gas an der Druckseite der Vakuumpumpe in Gasprobebeutel aufgefangen wird. Bei den Reproduzierbarkeitsversuchen werden zwei Proben während der 20-minütigen Dosierzeit genommen, die Volumina werden an der Gasuhr bis zur Minute 35 abgelesen. Für die Folgeversuche wird dieses Vorgehen geändert. Alle 5 Minuten wird über eine Zeit von 45 Minuten eine Probe genommen. Dies gibt ein genaueres Bild über den Verlauf der Gasentwicklung, wie Abbildung 4-5 zeigt. Hier sind der erste Versuch zur Reproduzierbarkeit und der spätere Versuch BT3 gegenübergestellt.

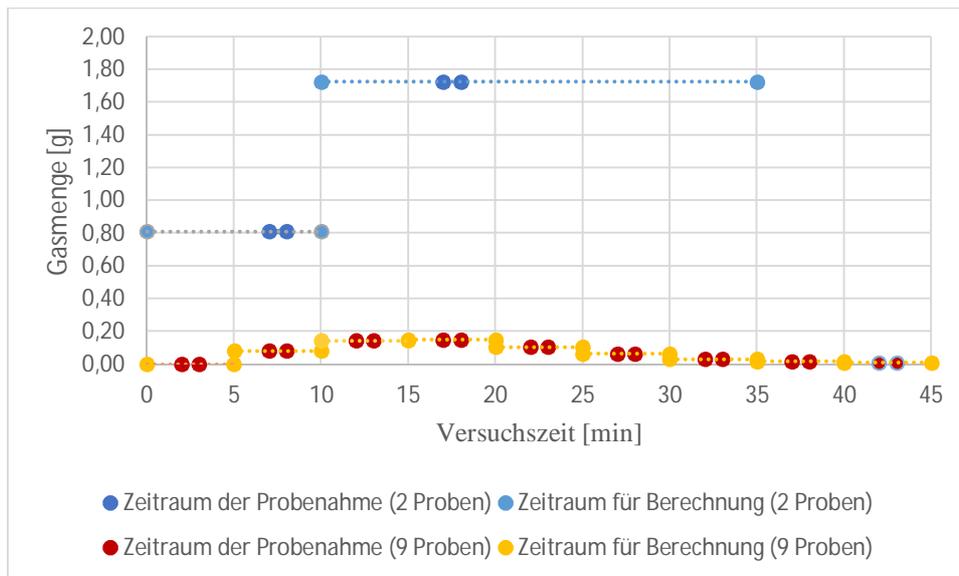


Abbildung 4-5 Gegenüberstellung zweimalige und neunmalige Gasprobenahme

Die Grafik belegt, dass eine höhere Anzahl von Messpunkten oder Probenahmen zu einem genaueren Bild des Verlaufs der Gasentwicklung und so zu einer Abnahme des Rechenfehlers führt. In Abbildung 4-5 stellen die Intervalle zwischen den beiden zusammengehören dunkelblauen, bzw. dunkelroten Punkten das Zeitfenster dar, in dem die Probe in den Gasbeutel gefüllt wird. Bei der Berechnung wird angenommen, dass die Gaszusammensetzung in einem Berechnungsintervall konstant bleibt und der Gaszusammensetzung der Probe entspricht. Die Berechnungsintervalle sind in der Grafik durch die hellblauen, bzw. orangen Punkte, verbunden mit einer gestrichelten Linie dargestellt.

#### 4.2.4. Auffangen der flüssigen Pyrolyseprodukte

Im den ersten Probedurchgängen wird eine stark vereinfachte Form der im Teerprotokoll vorgeschlagenen Anordnung zum Auffangen der Pyrolysedämpfe eingesetzt. Es wird eine mit  $100 \pm 1$  g Isopropanol gefüllte Gaswaschflasche, bestückt mit einem Gaswaschflascheneinsatz mit Fritte, gekühlt auf  $-3^\circ\text{C}$ , verwendet. Obwohl sichtbar Pyrolysedämpfe im Isopropanol aufgefangen werden, hat die Gaswaschflasche nach dem Versuch mehrere Gramm an Gewicht verloren. Ein Teil des leicht flüchtigen Isopropanols ging während dem Versuch in die Dampfphase über und verlässt mit dem Stickstoffstrom die Versuchsanordnung. Es wird zudem nur zu einem geringen Anteil als Kondensat im Rundkolben der Vakuumpumpe rückgewonnen.

Um zu vermeiden, dass das Isopropanol aus der Versuchsanordnung getragen wird, wird die Anordnung zum Sammeln und Kondensieren der flüssigen Pyrolyseprodukte um zwei weitere Gaswaschflaschen erweitert. Die ersten beiden sind mit jeweils  $50 \pm 1$  g Isopropanol gefüllt, die dritte bleibt leer und wird auf  $-5^\circ\text{C}$  gekühlt. So werden alle Dämpfe in den ersten beiden Gaswaschflaschen kondensiert, das Isopropanol, das sich dabei verflüchtigt, wird durch Kondensation in der dritten Flasche rückgewonnen. Diese Anordnung brachte eine Verbesserung, mit der die Massenbilanz aber noch nicht zu mehr als 90% geschlossen werden kann. Eine weitere Optimierung gelingt, indem die dritte Gaswaschflasche auf  $-12^\circ\text{C}$  abgekühlt und zusätzlich noch teilweise mit Siedeperlen aus Glas gefüllt wird. Durch die niedrigere Temperatur kann der Stickstoff noch besser vom Isopropanol getrocknet werden. Die Glasperlen fungieren als Packung, bei der das Gas-Dampf-Gemisch nicht nur von den Wänden der Kühlfalle her gekühlt wird, sondern durch die Umströmung der gekühlten Glasperlen ein intensiverer Kontakt und somit Wärmeübergang stattfindet.

### 4.3. Versuche zur Reproduzierbarkeit

Vor Beginn der Parameterstudie werden drei Versuche mit identischen Betriebsparametern und gleichbleibender Durchführungsart ausgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewerten zu

können. Die Versuche R1 bis R3 werden realisiert, indem 10g Buchenholzspäne in den mit 30g Salz gefüllten Reaktor dosiert werden. Das flüssige Produkt wird in drei Kühlfallen aufgefangen, wobei die letzte leer und auf -5°C gekühlt ist. Zwei Gasproben werden während dem 35-minütigen Versuch genommen. Dies geschieht bei einer Temperatur von 500°C und einem Stickstoffvolumenstrom von ca. 1l/min. Anhand dieser Versuchsreihe wird die Standardabweichung ermittelt und so die Reproduzierbarkeit evaluiert.

Damit die Ergebnisse vergleichbar sind, müssen die Volumenströme und somit die Verweilzeit im Reaktor möglichst identisch sein. Die durchschnittlichen Werte der Volumenströme in den Intervallen 1 bis 7 (Intervall 1 Minute 0 bis 5, Intervall 2 Minute 5 bis 10, usw.) ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

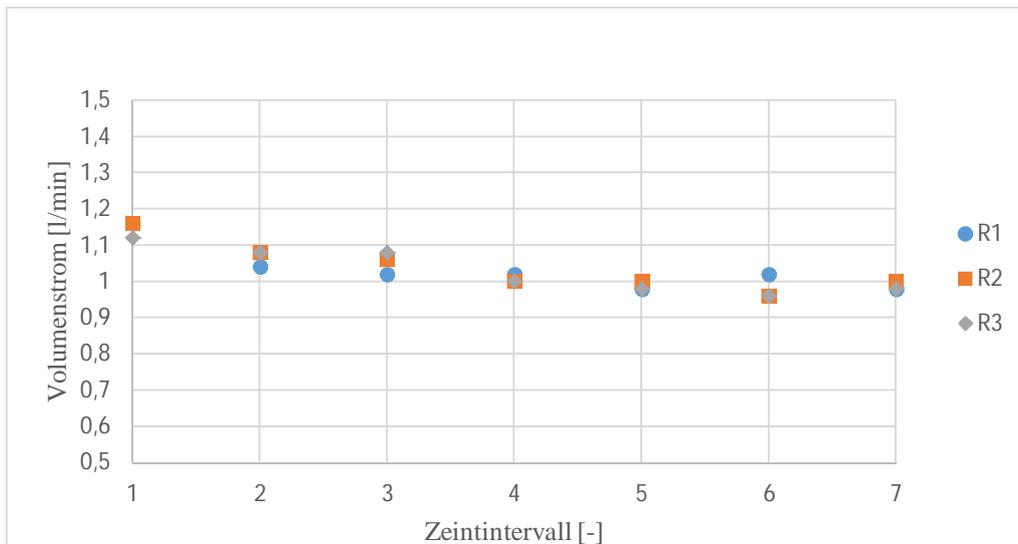


Abbildung 4-6 Volumenströme der Versuche zur Reproduzierbarkeit

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass keine große Abweichung zwischen den Volumenströmen besteht und daher Abweichungen in den Ergebnissen nicht auf stark unterschiedliche Strömungsverhältnisse zurückzuführen sind.

In Abbildung 4-7 sind die Ausbeuten der drei Produktkategorien für die drei Versuche R1 bis R3 und deren Mittelwert in RØ dargestellt.

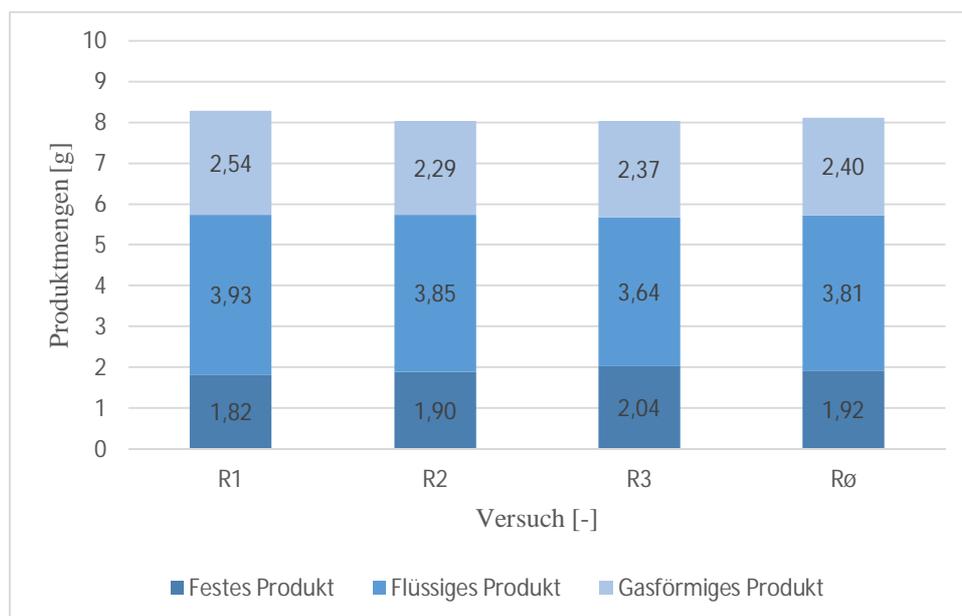


Abbildung 4-7 Produktmengen der Versuche zur Reproduktion

Diese Ergebnisse können aus zwei Gründen nicht hinsichtlich des Einflusses verschiedener Parameter auf Pyrolyse von Buchenholzspäne interpretiert werden. Zum einen lässt die geringe Anzahl von Gasproben und das zugrunde liegende Berechnungsmodell die Masse an entstandenem Gas als zu hoch erscheinen. Zum anderen ist die Massenbilanz bei den drei Versuchen nicht zu mindestens 90% geschlossen. Der Anteil an Einsatzmasse, der in den drei Versuchen und durchschnittlich wieder aufgefangen werden konnte, ist in Tabelle 4-2 dargestellt.

*Tabelle 4-2 Rückgewonnener Anteil an der eingesetzten Masse*

|              |   | <b>R1</b> | <b>R2</b> | <b>R3</b> | <b>R<math>\emptyset</math></b> |
|--------------|---|-----------|-----------|-----------|--------------------------------|
| Massenbilanz | % | 82,87     | 80,36     | 80,47     | 81,23                          |

Diese beiden Fehler können als systematische Methodenfehler verstanden werden. Die Durchführung der drei Versuche bei gleichen Bedingungen dient der Evaluierung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Größe der statistischen Schwankungen um den Mittelwert. In Tabelle 4-3 sind Ergebnisse, Durchschnittswerte und die Standardabweichung der Massen der drei Produkte zusammengestellt.

*Tabelle 4-3 Produktmengen und Standardabweichung der Produktmengen der Versuchen R1 bis R3*

|             | <b>R1</b> | <b>R2</b> | <b>R3</b> | <b>R<math>\emptyset</math></b> | <b>Standardabweichung</b> |
|-------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------------|---------------------------|
| Einheit     | g         | g         | g         | g                              | g                         |
| Gas         | 2,54      | 2,29      | 2,37      | 2,40                           | 0,10                      |
| Flüssigkeit | 3,93      | 3,85      | 3,64      | 3,81                           | 0,12                      |
| Feststoff   | 1,82      | 1,90      | 2,04      | 1,92                           | 0,09                      |

Anhand der drei Versuche zur Reproduzierbarkeit kann festgestellt werden, dass mit der Versuchsanlage bei identischen Versuchsbedingungen vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Die Abweichungen der Produktmengen von ihrem Durchschnittswert beträgt rund 0,1g was 1% der Menge an Einsatzstoff von 10g entspricht.

Obwohl die Massen der Gase für den gesamten Versuch wegen der geringen Probenanzahl zu hoch berechnet werden (vgl. Abbildung 4-5), können ihre Zusammensetzungen durchaus verglichen und zur Evaluierung der Reproduzierbarkeit der Versuche herangezogen werden. Dies ist möglich, weil die Gasproben bei gleichen Bedingungen und in den gleichen Zeiträumen genommen werden. Für eine übersichtliche Darstellung werden die Volumenanteile der einzelnen Gase in die Stoffmenge umgerechnet (Gleichung 11). Kohlenwasserstoffe mit 2 oder mehr C-Atomen werden aufgrund ihrer geringen Menge in einer Position zusammengefasst. Die Stoffmengen der Gase, die in den drei Versuchen in der 8. Minute der Versuches genommen werden, sind in Abbildung 4-8 dargestellt, die Stoffmenge der Gasproben, die in Minute 18 genommen werden, sind in Abbildung 4-9 dargestellt.

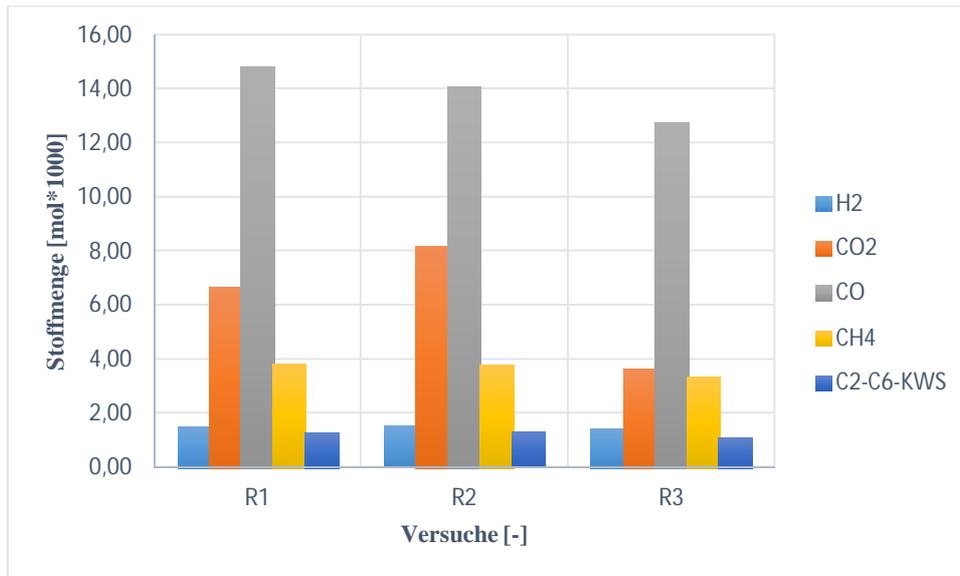


Abbildung 4-8 Stoffmengen der Gasbestandteile in Gasproben I

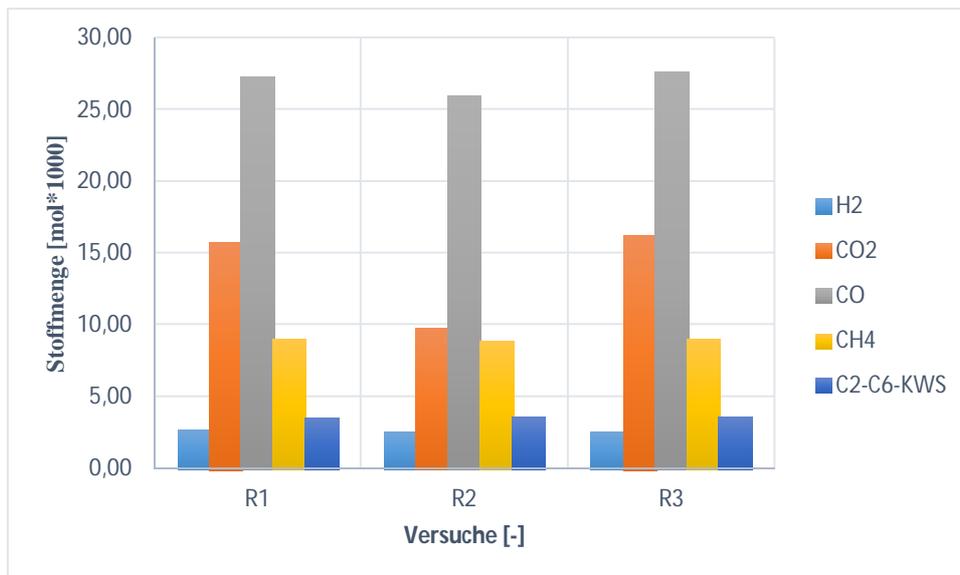


Abbildung 4-9 Stoffmengen der Gasbestandteile in Gasproben II

Aus den Diagrammen ist zu entnehmen, dass auch die Stoffmengen der entstandenen Gase mit den Versuchen leicht variieren. Die Abweichungen sind in den Versuchen zur Reproduzierbarkeit für CO<sub>2</sub> am höchsten, liegen aber dennoch in der gleichen Größenordnung.

Anhand dreier Versuche mit identischen Versuchsparametern kann so bestimmt werden, dass die Ergebnisse nur in geringem Maße voneinander abweichen. Dies bedeutet, dass mit der Versuchsanlage reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden können.

#### 4.4. Versuche mit Buchenholzspäne

Anhand des Einsatzstoffes Buchenholzspäne wird der Einfluss der Parameter Temperatur und Spülgasvolumenstrom auf Ausbeuten und chemische Zusammensetzung des flüssigen und gasförmigen Produktes untersucht.

#### 4.4.1. Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wird durch deren Variation im Bereich von 425 bis 575°C bei sonst gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse dürfen weitere Betriebsparameter, wie der Volumenstrom des Inertgases Stickstoff keine großen Abweichungen voneinander aufweisen. In Abbildung 4-10 sind die Durchschnittswerte der Volumenströme in den Intervallen von 1 bis 9 für die fünf Versuche aufgeführt.

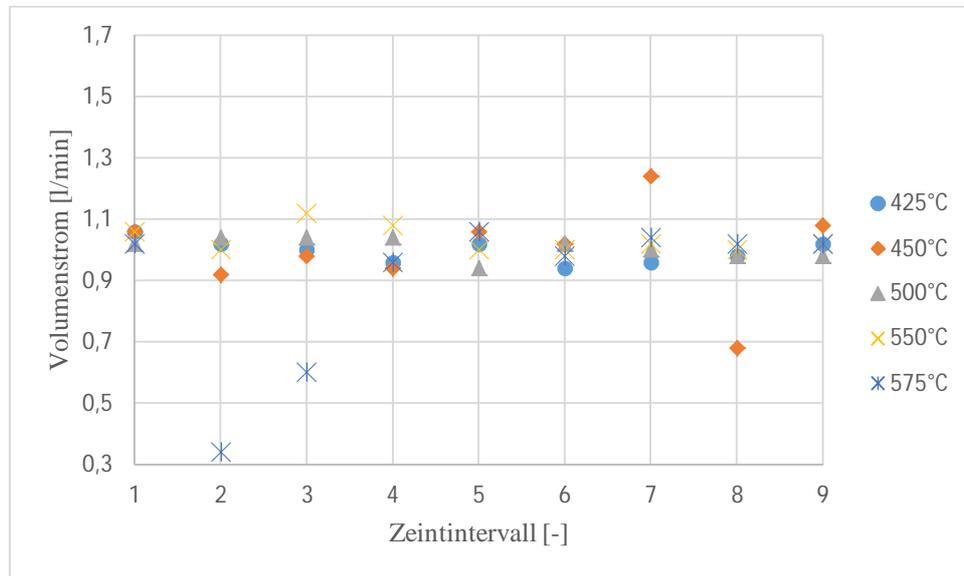


Abbildung 4-10 Gegenüberstellung der Volumenströme bei den BT1 bis BT5

Abbildung 4-10 zeigt, dass die Volumenströme bei den Versuchen mit 425, 500 und 550°C konstant und nahe dem Sollwert von 1l/min liegen. Bei der Versuchsreihe von 450°C liegt eine erhöhte Abweichung wegen Ausreißen nach oben und unten in den Minuten 30 bis 35 und 35 bis 40 vor. Im Falle der Versuche bei 575°C scheint kurz nach Versuchsbeginn das Tauchrohr des Reaktoraufsatzes verstopft zu sein. Der Volumenstrom kann durch maximales Öffnen des Nadelventils nicht erhöht werden. Die Verstopfung löst sich allerdings im Laufe des Versuches wieder. Trotz der nicht exakt vergleichbaren Volumenströme werden diese beiden Versuche in der weiteren Diskussion mit einbezogen.

Die Massen an Produkten, sowie der Rückstand des Einsatzstoffes im Dosiergerät sind in der Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4 Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche BT1 bis BT5

| Versuch      | - | BT1   | BT2   | BT3   | BT4   | BT5   |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gas          | g | 0,37  | 0,40  | 0,60  | 0,88  | 1,13  |
| Flüssigkeit  | g | 2,89  | 3,01  | 3,09  | 3,01  | 2,31  |
| Feststoff    | g | 1,48  | 1,11  | 0,98  | 0,71  | 1,08  |
| Rückstand    | g | 0,01  | 0,02  | 0,03  | 0,01  | 0,03  |
| Massenbilanz | % | 94,90 | 90,84 | 93,96 | 92,24 | 90,96 |

In allen Versuchen kann mehr als 90% des eingesetzten Materials nach dem Versuch wieder nachgewiesen werden. Der höchste Wert liegt bei 425°C, wohingegen der niedrigste Wert bei 450°C liegt.

Für die weitere Auswertung und zum Vergleich mit Literaturwerten wird aus diesen Werten die Ausbeute nach Gleichung 13 errechnet. Diese sind in der Abbildung 4-11 graphisch zusammengefasst.

Der Rückstand von Buchenholzspäne im Dosiergerät wird von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen, weil dieser in allen Versuchen eine gleichbleibende und vernachlässigbar geringe Menge darstellt.

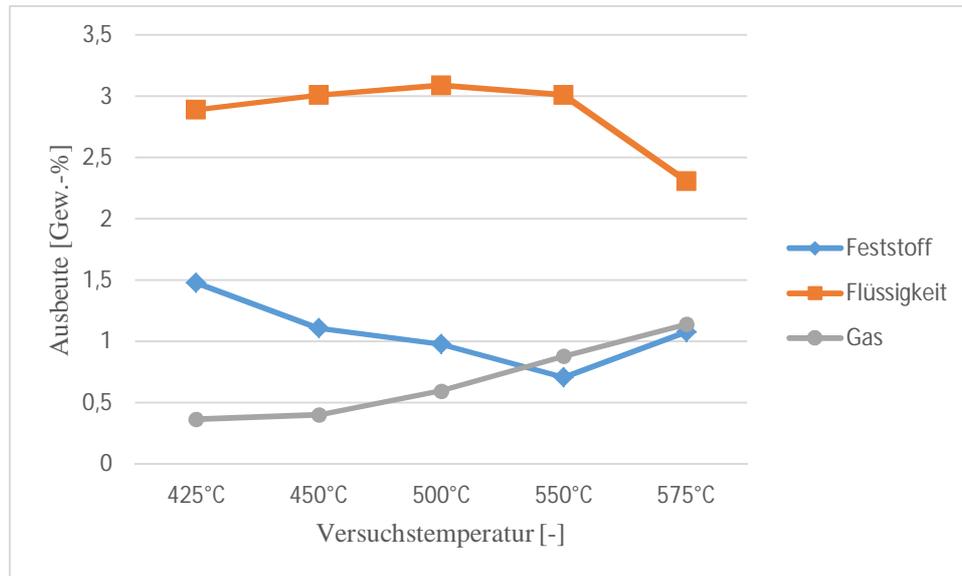


Abbildung 4-11 Gegenüberstellung der Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen

Bei Betrachtung von Tabelle 4-4 und Abbildung 4-11 kann festgestellt werden, dass die Ausbeuten der Produkte eine Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur aufweisen. Die Änderung der Produktmengen ist größer als die mit den Versuchen zur Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bestimmte Ungenauigkeit der Anlage. Weil alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten werden, können die Veränderungen der Produktausbeuten der Erhöhung der Temperatur zugeschrieben werden.

Mit zunehmender Temperatur steigt die Ausbeute an flüssigem Produkt leicht an und erreicht bei 500°C ein Maximum von 61,8%. Oberhalb von 550°C sinkt der Anteil an flüssigem Produkt stark ab. Aus der Literatur ist bekannt, dass sekundäre Reaktionen durch hohe Temperaturen begünstigt werden. Durch sekundäre Reaktionen werden die primären Pyrolyseprodukte weiter in thermisch stabilere Stoffe wie Permanentgase und Pyrolysekoks gespalten.

Für das feste Produkt gilt, dass dessen Ausbeute bei der niedrigsten Temperatur mit 29,6% am höchsten ist. In der Folge nimmt der Anteil an der Gesamtausbeute ab und erreicht bei 500°C einen Wert von 19,6%. Im Weiteren gelangt die Ausbeute an Feststoff bei 550°C mit 14,2% an ein Minimum, bevor er wieder ansteigt. Die Ausbeute an Gas steigt mit der Temperatur immer weiter an und erreicht ihr Maximum bei einer Versuchstemperatur von 575°C.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit Abbildung 2-1 aus [5] können eine Reihe von Schlussfolgerungen gezogen werden. Grundsätzlich scheint die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseprodukte, die in den Versuchen festgestellt wird, den aus der Literatur bekannten Zusammenhängen zu folgen. So sind in Abbildung 2-1 die Maxima an flüssigem Produkt bei etwa 500°C zu finden, die Ausbeute an festem Produkt hat einen Maximalwert von ca. 30% bei 425°C und sinkt in der Folge. Ein leichter Anstieg ist allerdings erst wieder bei einer Temperatur über 550°C in der Abbildung zu erkennen. Der Anteil an gasförmigen Produkt steigt mit zunehmender Temperatur in der gleichen Form wie in den Laborversuchen.

Die beiden Diagramme sind allerdings nur eingeschränkt vergleichbar, weil der Einsatzstoff, auf dessen Grundlage das Diagramm aus [5] erstellt wurde, Espenholz und nicht Buchenholz ist. Zudem muss festgehalten werden, dass in dieser Arbeit Pyrolyseöl und Reaktionswasser nicht voneinander getrennt, sondern als Einheit betrachtet werden. In dem Diagramm wird diese Unterscheidung

getroffen. Würden im Diagramm Pyrolyseöl und Reaktionswasser ebenfalls als Einheit betrachtet werden, läge die Ausbeute um etwa 10% höher, als in den Laborversuchen.

Ein weiterer Vergleich kann mit den Ergebnissen der Arbeit [38] gezogen werden. In dieser Arbeit wird Buchenholz (Partikelgröße 0,5 bis 2mm) in einer eutektischen Mischung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  pyrolysiert. Die in der Veröffentlichung angegebenen Ausbeuten für Pyrolyseöl bleiben für Temperaturen von 450 bis 600°C nahezu konstant, und liegen mit 19,0 bis 22,5% deutlich unter den in den Versuchen gewonnenen Ergebnissen. Der Anteil an festem Produkt sinkt von 29,6% bei 450°C auf 18,0% bei 600°C und entspricht so nicht dem Verlauf aus Abbildung 4-11.

Dass die Ergebnisse der Versuche den Daten aus [5] näher kommen als den Ergebnissen aus [38] beweist, dass zwischen Einsatzstoff und Salz nur ein geringer Kontakt herrscht. Offensichtlich fallen die Buchenholzspäne auf die statische Salzschrift und bilden dort eine Schicht, deren untere Seite mit dem Salz in Berührung kommt. Wegen einer fehlenden Bewegung des Salzes durch Rühren oder aufsteigende Gasblasen werden die Partikel nicht vollständig von der Schmelze umschlossen. Diese Durchmischung ist in [38] gegeben, indem Gas durch ein Rohr in die Schmelze eingeblasen wird. Aufgrund des ungenügenden Kontaktes zwischen der statischen Salzschrift und den herabfallenden Spänen, die ebenfalls eine Schicht bilden, kommt es zu einem unbefriedigenden Kontakt zwischen den beiden Reaktionspartnern. Der Einfluss geschmolzenen Salzes auf die Ablauf der Pyrolyse von Buchenholzspänen oder anderen Einsatzstoffen ist so nicht nachzuweisen oder zu widerlegen.

Für weitere Betrachtungen wird der Stoffmengenanteil (Mol%) einzelner Gase an der Gesamtstoffmenge aller erzeugten Gase errechnet. Für die Gase  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  ist er über der Temperatur in Abbildung 4-12 aufgetragen. Gase mit zwei oder mehr C-Atomen sind in einer Position zusammengefasst.

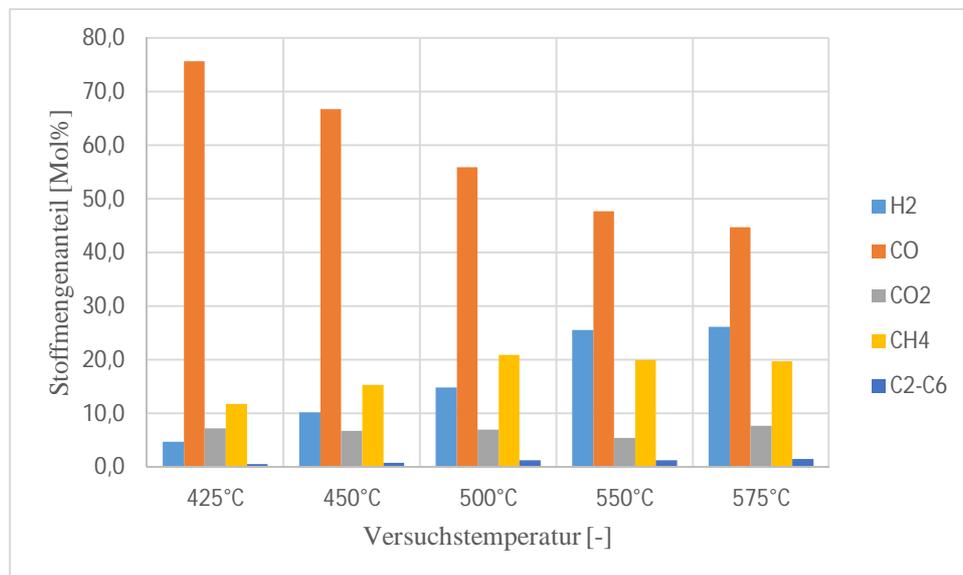


Abbildung 4-12 Stoffmengenanteile der Produktgase für Versuche BT1 bis BT5

Bei Betrachtung der Abbildung ist besonders die Dominanz des gebildeten Kohlenstoffmonoxids in allen Versuchen auffällig. Im Versuch mit der niedrigsten Temperatur liegt sie bei ca. 75% der Gesamten an Gas entstandenen Stoffmenge und sinkt mit der Temperatur auf ca. 45% bei 575°C. Die Anteile an Wasserstoff steigen mit der Temperatur, bleiben aber für die letzten beiden Versuche nahezu konstant. Gleiches gilt für Methan, allerdings fällt hier der Anstieg geringer aus. Die Stoffmengenanteile von  $\text{CO}_2$  und der länger-kettigen, gasförmigen Kohlenwasserstoffe ändert sich mit der Temperatur nur wenig. Zudem ist zu beachten, dass mit zunehmender Temperatur die Gasausbeute ansteigt, sodass trotz sinkender Anteile bei CO eine höhere absolute Stoffmenge entstanden sein kann.

Die Gase als Produkte primärer und sekundärer Zersetzungen geben zusätzliche Informationen zu Art und Weiße der Reaktionen. Reaktionen bei denen CO frei wird, finden schon bei niedrigen Temperaturen von 425°C statt. Diese Reaktionen laufen auch bei höheren Versuchstemperaturen noch weiter ab. Reaktionen bei denen Wasserstoff oder Methan gebildet werden benötigen eine höhere Aktivierungsenergie und nehmen somit erst mit hohen Temperaturen zu. Der Vergleich der Stoffmengen offenbart auch, dass das Gas nicht ohne zusätzlichen Wasserstoff in einer Fischer-Tropsch-Synthese weiter verwendet werden kann. Zur Umsetzung von 1Mol CO in 1Mol Methan wären 3Mol H<sub>2</sub> notwendig. In der Gasphase dominiert allerdings das CO. Noch höhere Temperaturen könnten die Ausbeute an H<sub>2</sub> weiter erhöhen.

Die GC-Analyse des Flüssigen Produktes gibt Auskunft über einige Bestandteile, die darin vorzufinden sind. Im Pyrolyseöl ist eine Vielzahl von Verbindungen zu erkennen, die aber nicht eindeutig zugeordnet werden können (vgl. Anhang Abbildung 7-2) In Tabelle 4-5 sind alle Stoffe aufgeführt, die in den Probe der fünf Versuche mit einer Sicherheit  $\geq 85\%$  nachgewiesen werden. Zudem sind die prozentualen Anteile der Einzelfächen an der Gesamtfläche aller Peaks angegeben.

Tabelle 4-5 Bestandteile des Pyrolyseöls der Versuche BT1 bis BT5

| Englische Bezeichnung                    | BT1      | BT2   | BT3   | BT4   | BT5   |
|--|----------|-------|-------|-------|-------|
| -  | Fläch.-% |       |       |       |       |
| Acetaldehyde, hydroxy-                   | -        | 2,88  | -     | -     | -     |
| Acetic acid                              | 16,25    | 28,97 | 11,28 | 10,51 | 2,71  |
| Acetol                                   | 4,83     | -     | 3,81  | 4,03  | 0,69  |
| 2-Propanone, 1-hydroxy-                  | -        | 12,50 | -     | -     | -     |
| 1-Hydroxy-2-butanone                     | -        | 2,60  | -     | -     | -     |
| 2-Furanmethanol                          | 4,66     | 2,57  | -     | -     | -     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-           | -        | -     | 3,12  | 3,10  | -     |
| 2(5H)-Furanone                           | 4,63     | -     | -     | -     | -     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-          | 5,67     | -     | -     | -     | -     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-           | -        | -     | 4,75  | 4,29  | -     |
| Phenol                                   | 0,97     | 1,10  | 6,76  | 2,47  | 7,57  |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | -        | 6,69  | 2,62  | 5,03  | 2,79  |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-       | -        | -     | 2,72  | 3,10  | -     |
| Phenol, 2-methyl-                        | -        | -     | 6,27  | 3,37  | -     |
| Phenol, 4-methyl-                        | 3,10     | 2,69  | 7,83  | -     | -     |
| Phenol, 3-methyl-                        | -        | -     | -     | 5,58  | 9,04  |
| Benzyl Alcohol                           | -        | -     | -     | -     | 15,74 |
| o-Guaiacol                               | 6,10     | 3,94  | -     | 2,55  | -     |
| Phenol, 2,6-dimethyl-                    | -        | -     | -     | -     | 2,85  |
| Phenol, 2-ethyl-                         | -        | -     | -     | -     | 2,11  |
| Phenol, 2,4-dimethyl-                    | -        | -     | 5,46  | -     | 10,58 |
| Phenol, 4-ethyl-                         | -        | -     | -     | -     | 3,80  |
| Phenol, 3-ethyl-                         | -        | -     | -     | -     | 1,76  |
| Phenol, 2,5-dimethyl-                    | -        | -     | -     | 4,22  | -     |
| Phenol, 3,5-dimethyl-                    | -        | -     | -     | 2,56  | 2,73  |
| Phenol, 2,3-dimethyl-                    | -        | -     | -     | -     | 2,46  |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-              | 4,52     | -     | -     | -     | -     |
| 1,2-Benzenediol                          | -        | -     | 6,45  | 4,43  | 11,66 |
| Phenol, 2,3,5-trimethyl-                 | -        | -     | -     | -     | 2,17  |
| Phenol, 2-ethyl-5-methyl-                | -        | -     | -     | -     | 3,37  |

Im flüssigen Produkt ist eine Vielzahl verschiedener Stoffe enthalten. Essigsäure scheint zu einem hohen Anteil in den Versuchen BT1 bis BT4 zu entstehen. Zudem sind viele Cyclopentane und Cyclohexane mit unterschiedlicher Art und Anzahl von Seitenketten nachzuweisen. Neben Phenol, sind auch viele Phenolderivate mit Methyl-, Ethyl- oder Methoxyseitenketten enthalten. Besonders viele dieser Phenolderivate entstehen im Versuch mit einer Temperatur von 575°C. Dies deutet darauf hin, dass höhere Temperaturen besser geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe aus Biomasse zu erzeugen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass Flächenprozent nicht Massenprozenten oder Molprozenten entsprechen. Zur Quantifizierung der Produkte müsste eine Kalibrierung durchgeführt werden. Außerdem werden die Proben nach dem Filtrieren nicht immer exakt gleich lange Luft ausgesetzt, um das Isopropanol ausdunsten zu lassen.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass das Produktspektrum mit der Salzsäure am Boden des Reaktor nicht eingegrenzt werden konnte. Auch wenn man nur diejenigen Stoffe auswertet, die mit einer Sicherheit von 85% nachgewiesen werden können, sind es immer noch mehr als 30 Spezies. Es bestätigt sich, dass durch verschiedene kompetitive und konsekutive, primäre und sekundäre Reaktionen ein weites Spektrum an Produkt unterschiedlicher Molekulargewichte entsteht.

#### 4.4.2. Einfluss des Volumenstroms

Zur Untersuchung des Einflusses des Intergasvolumenstromes werden Versuche mit Volumenströmen von 0,5, 1, und 2 l/min bei einer Temperatur von 500°C und grober Buchenholzspäne durchgeführt. Zur Abschätzung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden zunächst die Volumenströme bei den drei Versuchen betrachtet.

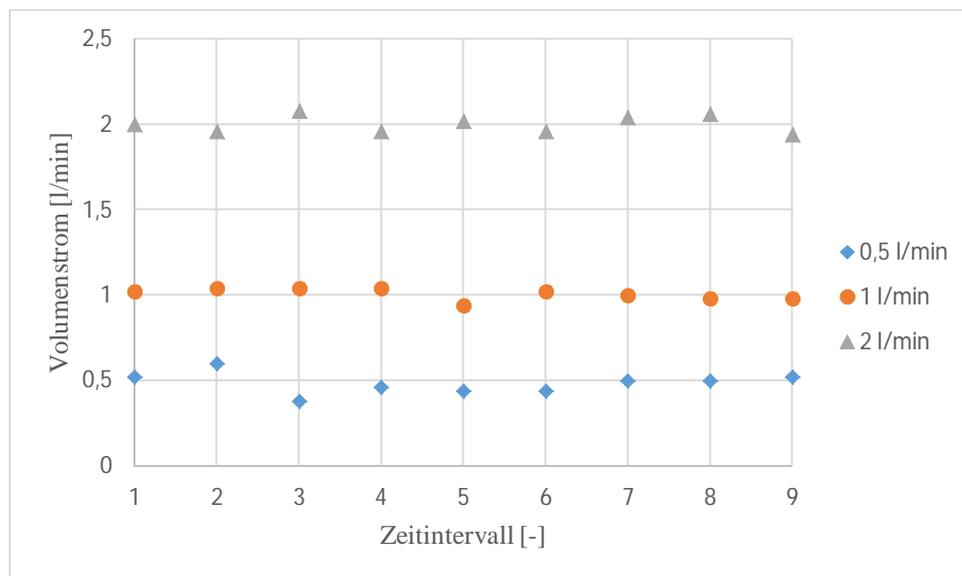


Abbildung 4-13 Volumenströme bei den Versuchen BV0,5 bis BV2

Mit Blick auf Abbildung 4-13 scheinen die Abweichung von den Sollwerten bei den drei Versuchen relativ gering zu sein.

In Tabelle 4-6 sind die errechneten Werte für die Massen der einzelnen Produkte zusammen mit der Masse an Rückstand im Dosiergerät aufgelistet.

Tabelle 4-6 Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche BV0,5 bis BV2

| Versuch      | - | BV0,5 | BV1   | BV2   |
|--------------|---|-------|-------|-------|
| Gas          | g | 0,69  | 0,60  | 0,53  |
| Flüssigkeit  | g | 2,51  | 3,09  | 2,81  |
| Feststoff    | g | 1,45  | 0,98  | 1,25  |
| Rückstand    | g | 0,03  | 0,03  | 0,04  |
| Massenbilanz | % | 93,65 | 93,96 | 92,50 |

Aus den erhaltenen Massen werden die Ausbeuten errechnet und in Abbildung 4-14 grafisch dargestellt.

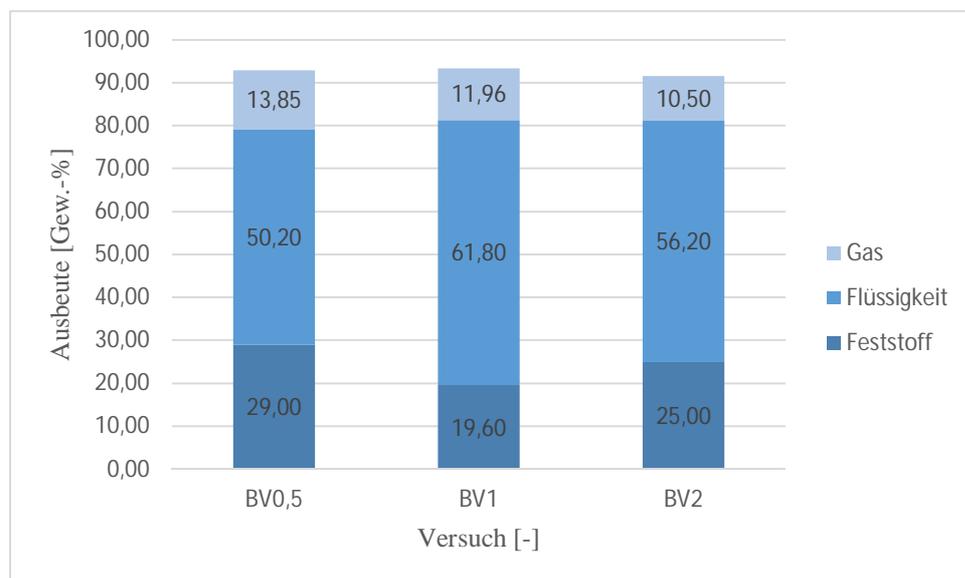


Abbildung 4-14 Ausbeuten der Versuche BV0,5 bis BV2

Die höchste Ausbeute an flüssigem Produkt wird bei einem Volumenstrom von 1l/min an Stickstoff gewonnen. Aus der Literatur ist bekannt, dass kürzere Verweilzeiten zu erhöhten Ausbeuten an flüssigem Produkt führen, weil durch den erhöhten Volumenstrom die Produkte schneller aus dem Reaktor getragen und kondensiert werden. So wird die weitere Zersetzung durch sekundäre Reaktionen schneller abgebrochen. Daher wäre zu erwarten gewesen, dass mit dem höheren Volumenstrom eine höhere Ausbeute an Pyrolyseöl erzielt wird. Dass dies nicht der Fall ist, kann mit einem ungenügenden Wärmeübergang auf die Buchenholzspäne begründet werden. Der hohe, nicht vorgeheizte Strom an Stickstoff führt zu einer Abkühlung des Reaktorinneren durch Konvektion. Dadurch werden die Heizraten verlangsamt, was dazu führt, dass die Biomassepartikel für längere Zeit niedrigeren Temperaturen ausgesetzt sind und sich so der Anteil an festem Produkt an der Gesamtausbeute erhöht.

Den Erwartungen hingegen entsprechen die Ergebnisse des geminderten Volumenstroms von 0,5l/min. Hier liegen die Ausbeuten an gasförmigem und festem Produkt mit 13,85% bzw. 29,00% am höchsten, die Ausbeuten an flüssigen Produkt mit 50,20% am niedrigsten. Der geringe Volumenstrom führt zu einer Verlängerung der Verweilzeit der Pyrolysedämpfe im Anlagenteil mit hohen Temperaturen. Dort sind sie vermehrt sekundären Reaktionen ausgesetzt, wodurch sie weiter gespalten werden und Stoffe mit geringeren Molekulargewichten, wie Permanentgase oder Feststoff entstehen.

Durch gezielte Variation von Temperatur und Volumenstrom konnte in den Versuchen die Abhängigkeit der Ausbeuten von diesen Parametern gezeigt werden. Die höchste Ausbeute an flüssigem Produkt wird bei einer Temperatur von 500°C und einem Volumenstrom von 1l/min erzielt. Beim Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten zeigt sich, dass der Kontakt zwischen Einsatzstoff und Salz bei dem Versuchssetup ungenügend ist. Auf diese Weise kann der Effekt des Salzes auf die Pyrolyse nicht ausreichend untersucht werden.

#### 4.5. Versuche mit PET

Mit dem Einsatzstoff Polyethylenterephthalat (PET) können wegen der zeitintensiven Optimierung der Versuchsdurchführung nur Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur durchgeführt werden. Die Temperaturen betragen 425, 500, 550 und 575°C. Allerdings kommt es bei diesen Versuchen zu unterschiedlichen Schwierigkeiten.

Eine erste Schwierigkeit bei der Versuchsdurchführung im Vergleich zu Buchenholzspäne wird in Abbildung 4-15 sichtbar, in der die mittleren Volumenströme in den verschiedenen Zeitintervallen aufgetragen sind.

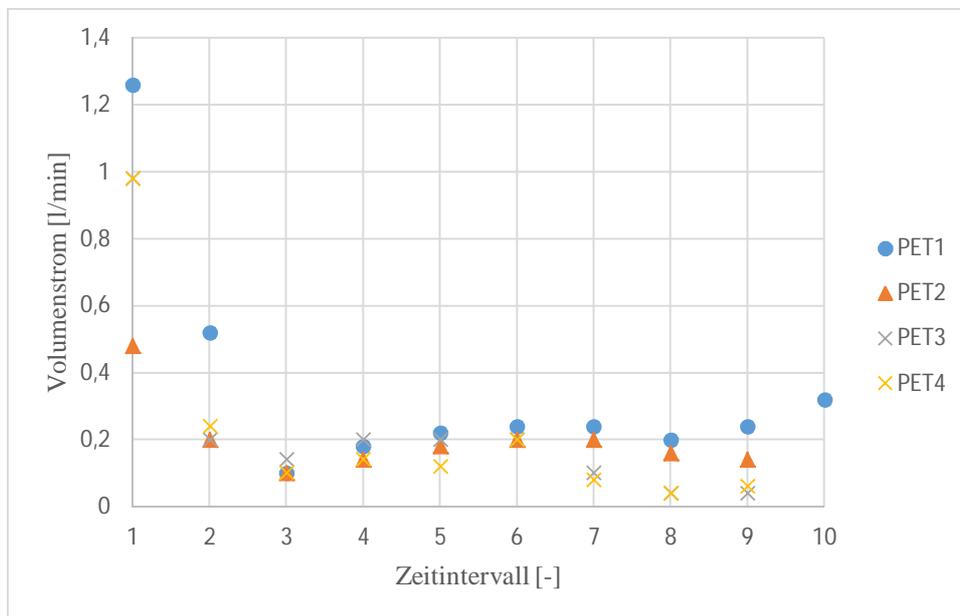


Abbildung 4-15 Volumenströme bei den Versuchen mit PET

In allen Versuchen, kommt es in den ersten 10, teilweise in den ersten 5 Minuten zu einem Druckabfall und einer damit einhergehenden Abnahme des Volumenstroms. Die Volumenströme sinken während der Versuchszeit vom Sollwert 1l/min auf einen Wert von ungefähr 0,2l/min oder weniger ab. Die Ursache hierfür ist eine Blockierung des Tauchrohres an der unteren Öffnung (vgl. Anhang Abbildung 7-4), die hervorgerufen wird durch das geschmolzene PET. Im Gegensatz zu Buchenholzspänen, die bei der Pyrolyse in festem Zustand verbleiben, schmelzen die PET-Partikel und können sich somit agglomerieren. Diese Eigenschaft wird von Wong et al. [41] bereits als problematisch bei der Pyrolyse von Plastikabfällen in einem Wirbelschichtreaktor genannt.

Der niedrige Volumenstrom hat u.a. negative Auswirkungen auf die Bestimmung der entstandenen Gasmengen, wie Abbildung 4-16 am Beispiel des Versuches PET2 zeigt.

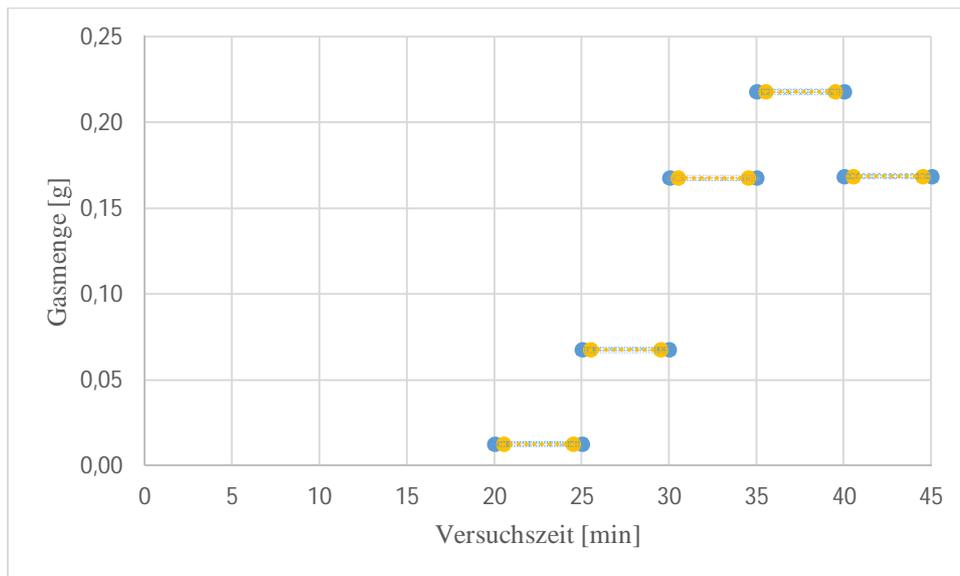


Abbildung 4-16 Abhängigkeit der Gasmenge von der Zeit bei Versuch PET2

In der Abbildung stehen die blauen Intervalle für den Zeitraum an dessen Beginn und Ende die Volumen an der Gasuhr abgemessen werden. Auf deren Grundlage wird die Masse an Gas für diesen Zeitraum berechnet. Die gelben Intervalle stehen für den Zeitraum der Probenahme. Während in den ersten Intervallen keine gasförmigen Produkte in den Gasproben nachgewiesen werden kann, steigt die entstandene Gasmenge ab der Hälfte der Versuchszeit an. Am Ende der Versuchszeit ist der Wert der Masse noch nicht auf 0 oder einem Wert nahe 0, wie in Abbildung 4-5 bei neunmaliger Probenahme, abgeklungen. Ein Großteil des gasförmigen Produktes wird somit nicht aufgefangen und fehlt in der Massenbilanz.

Der verringerte Volumenstrom führt dazu, dass die Pyrolysegase nur langsam aus dem Reaktor und durch die Kühlfallen strömen und so später an den Ort der Probenahme gelangen. Damit die Produktgasmenge vollständig in die Betrachtungen mit aufgenommen werden kann, müssen noch weitere Intervalle der Probenahme durchgeführt werden. Dieser Effekt ist bei den anderen Versuchsreihen auch festzustellen und für den Versuch bei 575°C am stärksten ausgeprägt, weil hier wie aus Abbildung 4-15 ersichtlich wird, die Volumenströme insgesamt am niedrigsten liegen. Im Weiteren ist anzunehmen, dass durch die erhöhte Verweilzeit im Reaktor primäre, bei Raumtemperatur flüssige Produkte weiter thermisch in feste und gasförmige Produkte gespalten werden.

Bei dem Versuch mit der niedrigsten Temperatur ist zudem eine weitere Schwierigkeit aufgetreten. Während dem Versuch wird das Isopropanol in der ersten Kühlfalle kaum verfärbt. Eine geringe Verfärbung wird üblicherweise dahingehend gedeutet, dass wenig Pyrolyseflüssigkeit entsteht. Dafür ist an der Eingangsolive des Gaswaschflascheneinsatzes ein weißlicher, fester Niederschlag auszumachen. Beim Öffnen des Reaktors ist festzustellen, dass sich an der Innenseite des Gasausgangs und an der Innenseite des Aufsatzes große Mengen eines gelblichen Feststoffes abgelagert haben. Von diesem Feststoff werden ca. 1,3g gesammelt. Auf Grund dieses unerwarteten Ergebnisses erübrigen sich Messwertnahmen durch Wiegen. Der gelbliche Feststoff allerdings kann nicht sauber und vollständig gesammelt werden, weshalb auch die Masse an festem Produkt nicht bestimmt und so keine messbaren Ergebnisse mit diesem Versuch gewonnen werden.

Zudem wird durch eine Unachtsamkeit des Autors im Versuch PET4 eine Gaswaschflasche nicht rückgewogen, weshalb auch hier kein Ergebnis für das flüssige Produkt vorliegt. Diese Umstände führen zu den unvollständigen Ergebnissen, die zusammen mit der Massenbilanz in Tabelle 4-7 aufgeführt sind.

Tabelle 4-7 Zusammenfassung der Produktmassen, Rückstände im Dosiergerät und Massenbilanz für die Versuche mit PET

| <b>Versuch</b>           | <b>-</b> | <b>PET1</b> | <b>PET2</b> | <b>PET3</b> | <b>PET4</b> |
|--------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Gas                      | g        | 0,04        | 0,64        | 0,46        | 0,21        |
| Flüssigkeit              | g        | -           | 1,64        | -           | 2,15        |
| Feststoff                | g        | -           | 2,12        | 1,36        | 1,44        |
| Rückstand im Dosiergerät | g        | 0,06        | 0,04        | 0,07        | 0,02        |
| Massenbilanz             | %        | -           | 88,85       | -           | 76,37       |

Mit dieser dünnen Ergebnislage können keine bereits bekannten Zusammenhänge untermauert oder neue Erkenntnisse gewonnen werden. Einzig die Erfahrung, dass Kunststoffe bei der Pyrolyse schmelzen und so agglomerieren können, wird gemacht und muss bei der Entwicklung eines solchen oder ähnlichen Verfahrens berücksichtigt werden.

Dennoch werden die flüssigen Proben einer GC-MS-Analyse unterzogen. In Tabelle 4-8 sind die Ergebnisse dieser Analyse der Versuche PET2 bis PET4 aufgelistet. Hier sind für die nachgewiesenen Stoffe der Flächenanteil der Peaks an der Gesamtfläche aller Peaks (Fläch.-%) und die Sicherheit, mit der dieser Stoff nachgewiesen werden kann (Match) angeführt. Das Chromatogramm des Versuches PET2 ist im Anhang hinterlegt.

Tabelle 4-8 Bestandteile des Pyrolyseöls der Versuche PET2 bis PET3

| <b>Bezeichnung</b>                 | <b>PET2</b> |       | <b>PET3</b> |       | <b>PET4</b> |       |
|------------------------------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
|                                    | Fläch.-%    | Match | Fläch.-%    | Match | Fläch.-%    | Match |
| Phenol                             | 0,62        | 94,9  | 0,53        | 94,1  | 0,27        | 94,0  |
| Benzenemethanol, à-methyl-         | 0,18        | 91,9  | 0,31        | 90,8  | 1,08        | 94,2  |
| Acetophenone                       | 2,88        | 94,5  | 8,94        | 94,1  | 9,97        | 94,2  |
| Benzaldehyde, 4-methyl-            | 0,12        | 92,2  | -           | -     | 0,05        | 94,6  |
| Benzoic acid, methyl ester         | 0,13        | 89,7  | 0,21        | 90,1  | 0,08        | 88,6  |
| Vinyl benzoate                     | -           | -     | 1,31        | 93,7  | -           | -     |
| Ethanone, 2-(formyloxy)-1-phenyl-  | 0,86        | 90,3  | -           | -     | 0,62        | 90,6  |
| Benzenecarboxylic acid             | 44,14       | 93,9  | 41,58       | 94,1  | 37,08       | 94,0  |
| Biphenyl                           | 26,13       | 96,5  | 25,51       | 96,5  | 24,85       | 97,2  |
| Diphenylmethane                    | 8,52        | 94,8  | 6,65        | 95,8  | 6,09        | 95,1  |
| Ethanone, 1,1'-(1,4-phenylene)bis- | -           | -     | 2,20        | 93,1  | 4,78        | 92,3  |
| Benzene, 1,1'-ethylidenebis-       | 2,47        | 89,8  | -           | -     | -           | -     |
| 1,1'-Biphenyl, 2-methyl-           | -           | -     | 2,73        | 86,2  | -           | -     |
| 1,1'-Biphenyl, 4-methyl-           | 2,47        | 93,9  | 2,85        | 93,5  | 3,85        | 93,6  |
| Fluorene                           | 6,42        | 92,2  | 6,75        | 89,3  | 6,83        | 86,2  |
| Benzophenone                       | 4,96        | 92,7  | -           | -     | 4,35        | 82,9  |

Bei Vergleich der Chromatogramme der PET-Versuche mit denen der Versuche mit Buchenholzspänen kann festgestellt werden, dass bei der Pyrolyse von PET eine viel geringere Anzahl an Produktspezies entsteht. Bei allen Versuchen entstehen große Mengen an Benzoesäure (Benzenecarboxylic acid) und Biphenyl. In geringeren Mengen entstehen auch weitere Stoffe, wie Fluoren (Fluorene).

Das enge Produktspektrum der flüssigen Produkte ist zurückzuführen auf die einheitliche Struktur des Virgen-PETs ohne Additive. Identische Bindungstypen unterliegen bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen den gleichen Zersetzungsreaktionen. Bei einer besonders häufig ablaufenden

Zersetzungsreaktion entsteht Benzoesäure. Das Produktspektrum wird durch sekundäre Reaktionen allerdings erweitert. Der polycyclische Aromat Fluoren existiert nicht in der Struktur des PET. Er kann durch Repolymerisierungsreaktionen zweier Primärprodukte entstanden sein.

Die Analyse der flüssigen Produkte der Versuche mit PET weist vielversprechende Ergebnisse auf. Ein enges Produktspektrum und einzelne Komponenten in hohen Konzentrationen vereinfachen die Trennung der Komponenten. Mit dem Pyrolyseverfahren kann so ein Beitrag zur Wiederverwertung von Kunststoffabfällen geleistet werden.

#### 4.6. Versuche mit Lignin

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche BT3, L und BoS gegenübergestellt.

Zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen werden zunächst die durchschnittlichen Volumenströme in Abbildung 4-17 verglichen.

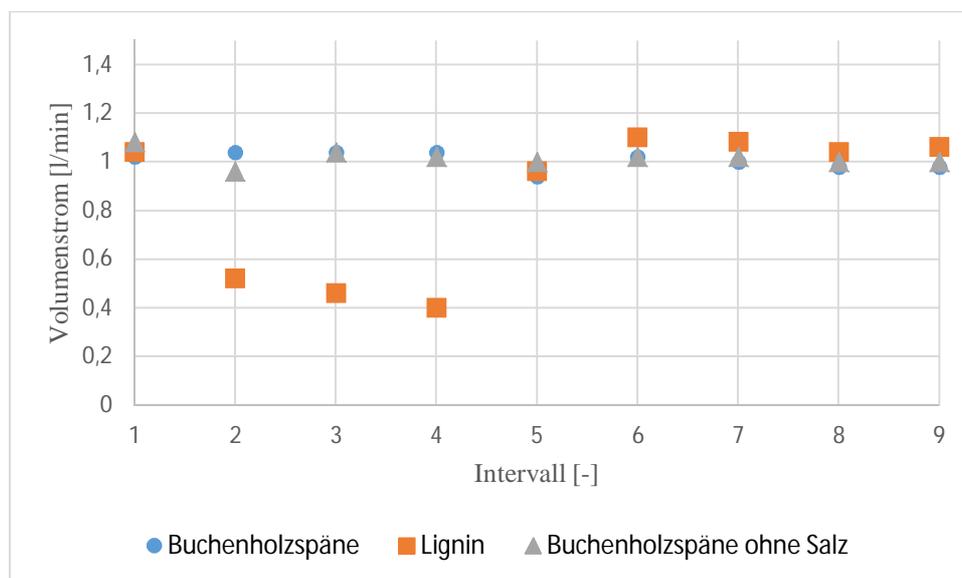


Abbildung 4-17 Volumenströme bei den Versuchen L, BT3 und BoS

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die Inertgasvolumenströme bei den beiden Versuchen mit Buchenholzspänen sehr gut dem Sollwert von 1 l/min folgen. Bei dem Versuch mit Lignin kommt es zwischen Minute 6 und 21 zu einem Abfall des Druckes. Eine Verstopfung des Tauchrohres ist Ursache für den Druckabfall, welche sich im späteren Verlauf allerdings wieder löst.

Die gewonnenen Produktmengen aus den Versuchen sind in Abbildung 4-18 grafisch zusammengestellt.

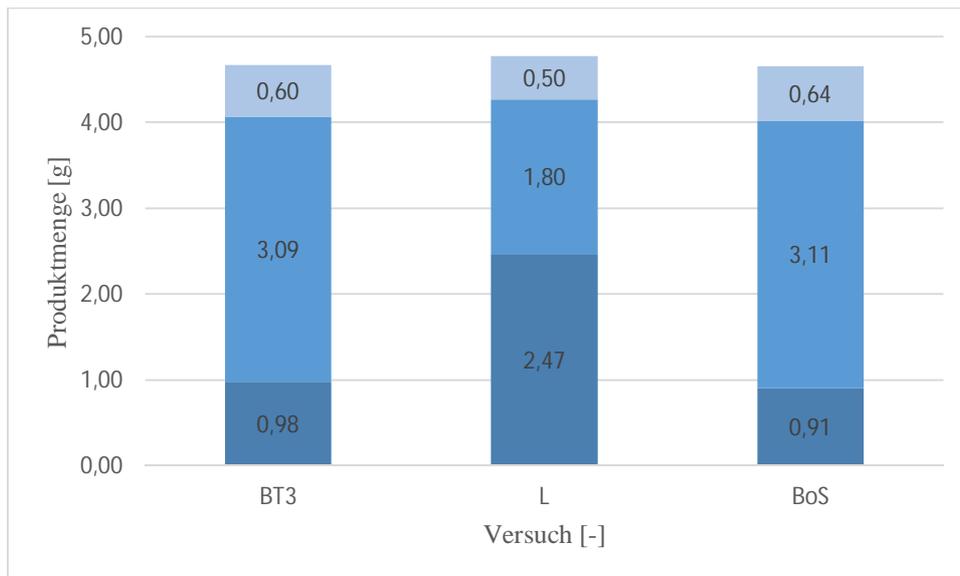


Abbildung 4-18 Produktmengen bei den Versuchen L, BT3 und BoS

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse für das Organosolv-Lignin, kann festgestellt werden, dass hier mit 2,47g der höchste Anteil an festem Produkt erzielt wird. Dass bei der schnellen Pyrolyse von Lignin das feste Produkt mit 30-50% den größten Anteil an der Gesamtausbeute darstellen kann, ist aus der Literatur bekannt. Im Versuch liegt die Ausbeute mit etwas weniger als 50% der eingesetzten Masse nur knapp im oberen Bereich dieser Spanne.

Beim Vergleich der beiden Versuche mit Buchenholzspäne, einmal mit einer dünnen Schicht geschmolzenen Salzes, die den Reaktorboden bedeckt und einmal gänzlich ohne Salz, kann festgehalten werden, dass sich die Produktmengen kaum unterscheiden. Dies bestätigt ein weiteres Mal, dass das Versuchssetup mit der dünnen Salzschrift am Boden und die fehlende Durchmischung mit den Spänen nicht geeignet ist, den Einfluss anorganischer Salze bei der Pyrolyse zu untersuchen. Die Abweichungen zwischen den Versuchen sind geringer als die Genauigkeit der Versuchsanlage, die mit Hilfe der Versuche zur Reproduzierbarkeit (s. Kapitel 4.3) bestimmt werden.

Zur weiteren Diskussion werden die Stoffmengenanteile der gasförmigen Spezies an der Gesamtstoffmenge berechnet. Diese sind in Abbildung 4-19 zusammengefasst.

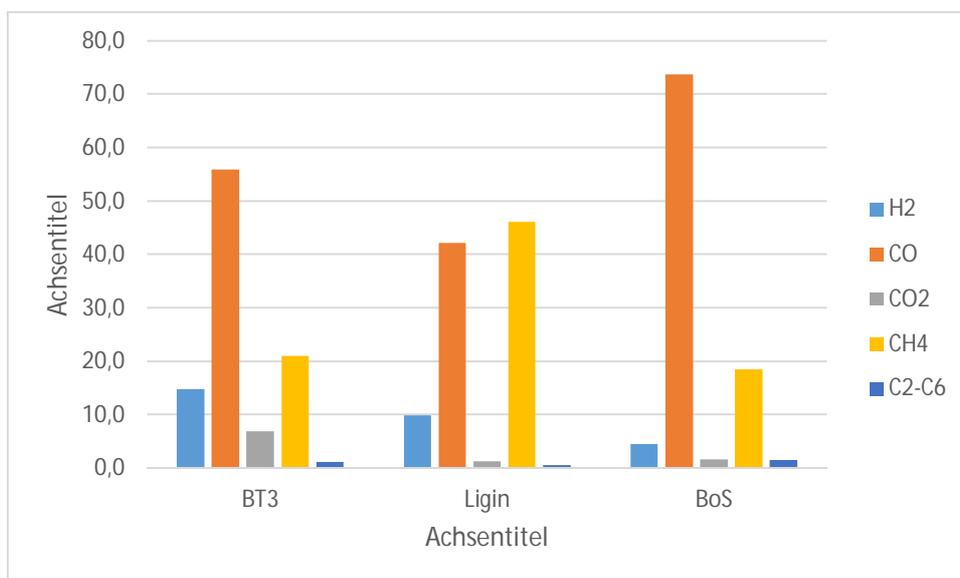


Abbildung 4-19 Stoffmengenanteile der Produktgase für Versuche BT3, L und BoS

Im Vergleich der Versuche BT3 und BoS miteinander ist festzustellen, dass die Stoffmengenanteile voneinander abweichen. Während im Versuch mit Salz Wasserstoff zu 15Mol-% und Kohlenstoffmonoxid zu 56Mol-% entstehen, liegt der Anteil an H<sub>2</sub> mit 5% beim Versuch ohne Salz niedriger und der Anteil an CO mit 74Mol-% höher. In beiden Versuchen entsteht hauptsächlich CO. Im Versuch mit Lignin entsteht mehr CH<sub>4</sub> als CO. Wasserstoff bildet mit einem Anteil von 10% an der Gesamtstoffmenge die drittgrößte Position. CO<sub>2</sub> und länger-kettige KWS werden nur in geringen Mengen gebildet. Der hohe Anteil an CH<sub>4</sub> im Produktgas deutet darauf hin, dass ein Großteil des Methans, das bei der Pyrolyse von Buchenholzspänen gebildet wird, sein Ursprung in der Zersetzung von Lignin hat.

#### 4.7. Fehlerbetrachtung

Trotz ständiger Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus und zunehmender Routine bei der Durchführung, bleiben die Ergebnisse fehlerbehaftet. Eine begrenzte Genauigkeit der Laboranlage verhindert, dass bei jeder Messung identische Messwerte gefunden werden. Die Genauigkeit oder Streuung der Versuchsergebnisse ist bedingt durch unvermeidbare, zufällige Fehler und wurde durch die Versuche zur Reproduzierbarkeit auf 1% Abweichung zum Durchschnittswert quantifiziert. Weitere systematische oder grobe Fehler werden in diesem Abschnitt diskutiert.

Zunächst soll geklärt werden, inwieweit die Betriebsparameter über die Versuchsdauer hinweg konstant blieben. Eine Evaluierung der Parameter Dosierzeit, Reaktortemperatur und Kühltemperatur kann hier lediglich auf Basis von Beobachtungen durchgeführt werden. Für die Dosierzeit gilt, dass bei keinem der Versuche nach 20 Minuten Dosierzeit Einsatzstoff im Dosiergerät vorhanden ist. Die Reaktor und Kühltemperaturen blieben ebenfalls über den Versuchszeitraum hinweg konstant. Während die Reaktortemperatur um maximal 2°C nach oben oder unten abweicht, zeigt die Kühltemperatur nicht einmal eine Abweichung von 0,1°C. Anders verhält es sich mit den Gasvolumenströmen während den Versuchen. Deren Verläufe sind in den Abbildung 4-10, Abbildung 4-134-11, 4-13 und 4-15 dargestellt. Die dort bereits erkennbare Abweichung vom Sollwert wird mit Formel 16 berechnet und ist in Tabelle 4-9 dargestellt.

Tabelle 4-9 Absolute und prozentuale Abweichung vom Sollvolumenstrom und Massenbilanz der Versuche

| Versuch  | Volumenstrom |            |                        | Massenbilanz |
|----------|--------------|------------|------------------------|--------------|
|          | Sollwert     | Abweichung | Prozentuale Abweichung | -            |
| -        | l/min        | l/min      | %                      | %            |
| BT1      | 1            | 0,037      | 3,7                    | 94,90        |
| BT2      | 1            | 0,143      | 14,3                   | 90,84        |
| BT3, BV1 | 1            | 0,033      | 3,3                    | 93,96        |
| BT4      | 1            | 0,053      | 5,3                    | 92,24        |
| BT5      | 1            | 0,259      | 25,9                   | 91,24        |
| BV0,5    | 0,5          | 0,061      | 12,3                   | 93,65        |
| BV2      | 2            | 0,048      | 2,4                    | 92,50        |
| PET1     | 1            | 0,727      | 72,7                   | -            |
| PET2     | 1            | 0,807      | 80,7                   | 88,85        |
| PET3     | 1            | 0,813      | 81,3                   | -            |
| PET4     | 1            | 0,830      | 83,0                   | 76,37        |
| L        | 1            | 0,317      | 31,7                   | 95,74        |
| BoS      | 1            | 0,035      | 3,5                    | 93,92        |

Besonders große Abweichungen vom Sollwert lagen bei den Versuchen mit PET vor. Auch bei den Versuchen BT2 und BT5, BV0,5 sowie L betragen die Abweichungen mehr als 10%. Gründe dafür sind in den meisten Fällen ein vorübergehendes oder dauerhaftes Verstopfen des Tauchrohres, was zu

einem Abfall des Volumenstroms führt. Auch eine nicht optimale Regelung des Volumenstroms kann Ursache für die Abweichung sein. Versuche, in denen die Abweichung besonders hoch ist, wie bei den PET-Versuchen, können nicht als Grundlage für Diskussionen verwendet werden. Diese groben Fehler führen aber auch zu einer geringen Belastbarkeit der Ergebnisse der Versuche BT2, BT5, BV0,5 und L. Die Abweichungen in den übrigen Versuchen sind mit Maximal 5,3% gering, weshalb der Volumenstrom über den Versuchszeitraum als konstant betrachtet werden kann.

In Tabelle 4-9 ist in der letzten Spalte ebenfalls aufgeführt, zu welchem Anteil die Massenbilanz geschlossen werden konnte. Die Massenbilanz sollte zu mindestens 90% geschlossen werden. Größere Fehlmengen würden das Produktverhältnis zu stark verzerren. Aber auch Unterschiede wie zwischen den Versuchen BT2 und L, wo die Bilanzen zu 90,84 bzw. 95,74% geschlossen sind, verzerren die Ergebnisse. Im Extremfall ist der Unterschied von fast 5% nur einem Produkttyp zu zurechnen, was die daraus resultierenden Schlussfolgerungen verfälscht.

Hinzu kommen weitere Fehler die bei der Versuchsdurchführung gemacht werden. Zu nennen sind hier das Ablesen von Messwerten, die Probenahmen, die Überführung der Gasprobe in den GC und die Regelung von Temperatur und Volumenstrom. Außer in Extremfällen, wie bei dem Versuch PET3, wo das Rückwiegen einer Gaswaschflasche vergessen wurde, können diese Fehler allerdings vernachlässigt werden.

Zusammenfassend, kann festgehalten werden, dass bei den Versuchen eine Reihe von Fehlern auftreten können, die das Ergebnis verfälschen. Vor Allem ein stark schwankender Volumenstrom hat großen Einfluss auf die Bedingungen während der Pyrolyse und somit auf die Ausbeuten. Versuche bei denen der Volumenstrom stark vom Sollwert abweicht werden deshalb von der Diskussion ausgeschlossen. Fehler bei der Versuchsdurchführung spielen eine geringe Rolle, kann in besonderen Fällen aber auch dazu führen, dass der Versuch von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen werden muss.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Hinblick auf schwindende fossile Rohstoffe und wachsende Müllberge ist das Interesse an neuen Technologien zur Erzeugung von alternativen Energieträgern und der Entsorgung von Abfällen in den letzten Jahren stark gewachsen. Mit dem Pyrolyseverfahren können nachwachsende Rohstoffe und Abfälle in feste, flüssige und gasförmige Energieträger umgesetzt und so wiederverwertet werden. Das flüssige Produkt der Pyrolyse besteht aus einer Vielzahl wertvoller chemischer Verbindungen die gleichzeitig Chance und Herausforderung dieses Verfahrens darstellen. Anorganische Salze in geschmolzenem Zustand können hier als Katalysatoren eingesetzt werden, um das breite Produktspektrum einzuengen und selektiv Stoffe hohen Wertes zu erzeugen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, den Einfluss verschiedener Betriebsparameter wie Temperatur, Spülgasvolumenströme und Art des Einsatzstoffes auf das Ergebnis der Pyrolyse in geschmolzenen anorganischen Salzen zu untersuchen. Zu Beginn der Arbeit werden Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung dahingehend optimiert, dass das eingesetzte Material zu  $\geq 90\%$  nach den Versuchen wieder in Form der Pyrolyseprodukte nachgewiesen werden kann. Anschließend folgt eine Evaluierung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Anhand von Buchenholzspäne wird durch gezielte Variation der Betriebsparameter deren Einfluss auf die Ausbeute der drei Pyrolyseprodukte untersucht. Weitere Versuche werden mit PET und Lignin als Einsatzstoff, sowie mit Buchenholzspänen aber ohne Salz durchgeführt und diskutiert.

Die Ergebnisse der Versuche mit Buchenholzspänen zeigen, dass sowohl die Temperatur, als auch der Volumenstrom des Inertgases Stickstoff die Ausbeute der Pyrolyseprodukte beeinflussen. Die Ergebnisse der Arbeit folgen den aus der Literatur bekannten Zusammenhängen. Die höchsten Ausbeuten an flüssigem Produkt werden bei einer Versuchstemperatur von ca.  $500^{\circ}\text{C}$  erzielt. Niedrigere Temperaturen begünstigen die Ausbeute an festem Produkt, höhere Temperaturen favorisieren die Bildung von gasförmigen Produkten. Ein weiterer Zusammenhang der belegt werden kann, ist, dass bei der Pyrolyse von Lignin, auch bei optimalen Betriebsbedingungen, ein höherer Anteil an kohleartigem Feststoff zurück bleibt.

Bei den Pyrolyseversuchen von PET können keine aussagekräftigen Ergebnisse bezüglich der Produktausbeuten generiert werden. Dies war zum einen einer fehlerhaften Messwerterfassung bei einem der Versuche geschuldet, zum anderen den besonderen Eigenschaften von Kunststoffen. Kunststoffpartikel schmelzen bei erhöhten Temperaturen, was zum Verstopfen eines Rohres führte und sich negativ auf die Versuchsdurchführung und das Sammeln der Gasproben auswirkte. Die Analyse des flüssigen Produktes ergab, dass bei der Pyrolyse von PET eine geringe Anzahl von Verbindungen entsteht, von denen Benzoesäure und Biphenyl in hohen Konzentrationen vorliegen. Dies zeigt, dass der Pyrolyseprozess für das chemische Recycling von Kunststoffabfällen geeignet ist.

Der direkte Vergleich der Pyrolyse von Buchenholzspänen mit einer Salzmischung aus Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat und ohne diese Mischung zeigte, dass die Ergebnisse nur geringfügig voneinander abweichen. Dieses Ergebnis belegt nicht, dass die Carbonatsalzmischung keinen katalytischen Effekt auf die Pyrolyse besitzt, sondern dass dieser Effekt aufgrund einer schlechten Durchmischung des Salzes und der Buchenholzspäne, die bei dem Versuchsssetup gegeben sind, nicht nachgewiesen werden können.

Damit ein Pyrolyseprozess, der unter Beisein von geschmolzenen Salzen abläuft, wirtschaftlich ist, muss ein kostengünstiges Salz, oder eine Salzmischung mit kostengünstigen Bestandteilen verwendet werden. Das Salz kann, wie andere Katalysatoren auch, eine Deaktivierung oder eine Alterung erfahren. Asche, die in der Biomasse enthalten ist reichert sich in einem kontinuierlichen Prozess in der Schmelze an; Halogene, die in Kunststoffen enthalten sind können mit den Alkalimetallionen des Salzes reagieren und so ebenfalls die Zusammensetzung und damit die physikalisch-thermischen, sowie katalytischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Teure Salze, die über längere Laufzeiten

aufgebraucht und deshalb erneuert werden müssen, würden die Wirtschaftlichkeit eines solchen Prozesses stark schmälern.

Für die Umsetzung eines Pyrolyseverfahrens mit geschmolzenen Salzen als Katalysator und Wärmeträgermedium kann auf die zum Stand der Technik gehörenden Technologien, die in Kapitel 2.1 beschrieben wurden, zurückgegriffen werden. Als Reaktorsystem bieten sich der Wirbelschichtreaktor, der zirkulierende Wirbelschichtreaktor und der Rotierende-Kegel-Reaktor an. Hier kann anstelle des Sandes das geschmolzene Salz verwendet werden. In einer zweiten Reaktorstufe wird das Salz durch Verbrennung des kohleartigen Rückstandes regeneriert. Die Einbringung des Materials erfolgt über Schneckenförderer. Die Abtrennung von festen Pyrolyseprodukten die nicht im Salz zurückgehalten werden wird mit Zyklonen und Heißgasfiltern durchgeführt. Die Gewinnung des Pyrolyseöls ist mit Gaswaschsystemen und elektrostatischen Tröpfchenabscheider realisierbar. Herausforderungen an einen solchen Prozess erwachsen durch die starke Korrosivität der geschmolzenen Salze und den Phasenübergang von flüssig zu fest bei ihrer Abkühlung über den Kristallisationspunkt hinaus. Diese Eigenschaften machen hochwertige Legierungsstähle als Konstruktionsmaterial und Anlagenteile für dessen Lagerung notwendig.

Die hohen Anforderungen, denen das Salz in einem Pyrolyseverfahren genügen muss, sind vielfältig und schwierig zu erfüllen. Das Salz wiederum stellt hohe Anforderungen an Material und Prozessführung. Zudem deuten Versuchsergebnisse wie die von Jiang et al. [37] und Nygård et al.[38] daraufhin, dass Pyrolyse im geschmolzenen Salz nicht geeignet ist hohe Mengen an Pyrolyseöl zu erzeugen. In weiterführenden Forschungsarbeiten sollte zunächst untersucht werden, welche Salze oder Salzmischungen eine hohe Selektivität gegenüber brauchbaren und wertvollen chemischen Verbindungen besitzen. In einem nächsten Schritt müssen die Alterung des Salzes und die Korrosionserscheinungen des Reaktormaterials in Langzeitversuchen erforscht werden. Anhand dieser Versuche kann die Wirtschaftlichkeit eines Pyrolyseverfahrens mit geschmolzenen Salzen evaluiert werden.

Für die Zukunft ist auch die Entsorgung giftiger oder kontaminierter Abfälle mit Hilfe geschmolzener Salze interessant. Die Abfälle können in der Salzschmelze pyrolysiert oder oxidiert werden. Schadstoffe, Schwermetall oder radioaktive Stoffe reichern sich in der Schmelze an, wie sich auch die mineralischen Bestandteile der Biomasse in Salzschmelzen anreichert. So wird das Lagervolumen der der Abfälle reduziert und ein Teil als schadstofffreie gasförmige oder flüssige Produkte rückgewonnen.

Die vielfältigen Eigenschaften von anorganischen geschmolzenen Salzen und die Einsatzmöglichkeiten der Pyrolyse sind Garantien dafür, dass diese Technologien in Zukunft weiter Bestandteile der chemisch-verfahrenstechnischen Industrie darstellen werden. Ob ihre Kombination sinnvoll ist, muss noch in weiterführenden Forschungsarbeiten geklärt werden.

## 6. Literaturangaben

- [1] Chen, D., Yin, L., Wang, H. u. He, P.: Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste management (New York, N.Y.)* 34 (2014) 12, S. 2466–2486
- [2] Clark, J. H., Luque, R. u. Matharu, A. S.: Green chemistry, biofuels, and biorefinery. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* 3 (2012), S. 183–207
- [3] Mohan, D., Pittman, C. U. u. Steele, P. H.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 20 (2006) 3, S. 848–889
- [4] Nygård, H. S. u. Olsen, E.: Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 7 (2012) 4, S. 318–324
- [5] Bridgwater, A. V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Overcoming Barriers to Bioenergy: Outcomes of the Bioenergy Network of Excellence 2003 – 2009* 38 (2012), S. 68–94
- [6] Akhtar, J. u. Saidina Amin, N.: A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 7, S. 5101–5109
- [7] Bridgwater, A. V., Meier, D. u. Radlein, D.: An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30 (1999) 12, S. 1479–1493
- [8] Sharma, A., Pareek, V. u. Zhang, D.: Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), S. 1081–1096
- [9] Montoya Arbeláez, J. I., Chejne Janna, F. u. Garcia-Pérez, M.: Fast pyrolysis of biomass. A review of relevant aspects. Part I: Parametric study. *DYNA* 82 (2015) 192, S. 239–248
- [10] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. u. Hofbauer, H.: *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg 2009
- [11] Venderbosch, R. H. u. Prins, W.: Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4 (2010) 2, S. 178–208
- [12] Basu, P.: *Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory*. Burlington, MA: Academic Press 2010
- [13] Oasmaa, A. u. Peacocke, C.: *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. Vuorimiehentie, Finland: VTT (2010)
- [14] Heidenreich, S.: Hot gas filtration – A review. *Fuel* 104 (2013), S. 83–94
- [15] Brage, C., Haslers, P., Simell, P. A., Suomalainenfi, M., Dorrington, M. A. u. Greil, C.: Guideline for sampling and analysis of tars and particles in biomass producer gases. *Progress in thermochemical biomass conversion* (2008), S. 162
- [16] Effendi, A., Gerhauser, H. u. Bridgwater, A. V.: Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 8, S. 2092–2116
- [17] White, J. E., Catallo, W. J. u. Legendre, B. L.: Biomass pyrolysis kinetics. A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011) 1, S. 1–33
- [18] Brebu, M. u. Vasile, C.: Thermal degradation of lignin—a review
- [19] Laurichesse, S. u. Avérous, L.: Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Topical Issue on Biomaterials* 39 (2014) 7, S. 1266–1290
- [20] Appelt, J.: *Untersuchungen zur Hydrogenolyse von Lignin in Zinkchlorid/Kaliumchlorid Salzschnmelzen unter Berücksichtigung struktureller Merkmale* (2012)
- [21] Al-Salem, S. M., Lettieri, P. u. Baeyens, J.: The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes. From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 1, S. 103–129
- [22] Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Donnison, I., Yates, N. u. Jones, J. M.: The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel* 87 (2008) 7, S. 1230–1240
- [23] Shen, D., Liu, G., Zhao, J., Xue, J., Guan, S. u. Xiao, R.: Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: Effect of lignin source and reaction temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112 (2015), S. 56–65
- [24] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. u. Zheng, C.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86 (2007) 12-13, S. 1781–1788
- [25] Ball, R., Mcintosh, A. C. u. Brindley, J.: Feedback processes in cellulose thermal decomposition. Implications for fire-retarding strategies and treatments. *Combustion Theory and Modelling* 8 (2004) 2, S. 281–291
- [26] Hujuri, U., Ghoshal, A. K. u. Gumma, S.: Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science* (2013), S. n/a-n/a
- [27] Huber, G. W., Iborra, S. u. Corma, A.: Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews* 106 (2006) 9, S. 4044–4098
- [28] Williams, D. F.: Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop. ORNL/TM-2006/69, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (2006)
- [29] Lovering, D. G. (Hrsg.): *Molten Salt Technology*. Boston, MA: Springer US 1982
- [30] *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems*, Janz, G. J., Allen, C. B., Bansal, N. P., Murphy, R. M. u. Tomkins, R. P., 1979

- [31] Olivares, R. I., Chen, C. u. Wright, S.: The Thermal Stability of Molten Lithium–Sodium–Potassium Carbonate and the Influence of Additives on the Melting Point. *Journal of Solar Energy Engineering* 134 (2012) 4, S. 041002
- [32] Bertolini, G. E. u. Fontaine, J.: Value recovery from plastics waste by pyrolysis in molten salts. *Conservation & Recycling* 10 (1987) 4, S. 331–343
- [33] Sada, E., Kumazawa, H. u. Kudsy, M.: Pyrolysis of lignins in molten salt media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992) 2, S. 612–616
- [34] Nygård, H. S., Danielsen, F. u. Olsen, E.: Thermal History of Wood Particles in Molten Salt Pyrolysis. *Energy & Fuels* 26 (2012) 10, S. 6419–6425
- [35] Ji, D., Huang, C., Yu, P., Yu, F., Ai, N. u. Ji, J.: Thermogravimetric analysis and kinetic modelling of rice-straw pyrolysis in molten salt of alkali carbonates. 2011 International Conference on Electronics, Communications and Control (ICECC), S. 4047–4053
- [36] Nygård, H. S. u. Olsen, E.: Effect of Salt Composition and Temperature on the Thermal Behavior of Beech Wood in Molten Salt Pyrolysis. *Energy Procedia* 58 (2014), S. 221–228
- [37] JIANG, H., Ai, N., WANG, M., Ji, D. u. Ji, J.: Experimental Study on Thermal Pyrolysis of Biomass in Molten Salt Media. *Electrochemistry* 77 (2009) 8, S. 730–735
- [38] S. Nygard, H. u. Olsen, E.: Molten salt pyrolysis of milled beech wood using an electrostatic precipitator for oil collection. *AIMS Energy* 3 (2015) 3, S. 284–296
- [39] M. Nieberl: Bericht zur Praxisphase. 2015
- [40] Gao, M., Ji, D., Yu, F., Ai, N., JIANG, H. u. Ji, J.: Influence of molten salts on pyrolysis characteristics of rice straw. 2012 International Conference on Biobase Material Science and Engineering (BMSE), S. 151–155
- [41] Wong, S. L., Ngadi, N., Abdullah, T. A. u. Im Inuwa: Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), S. 1167–1180

# 7. Anhang

## 7.1. Abbildungen

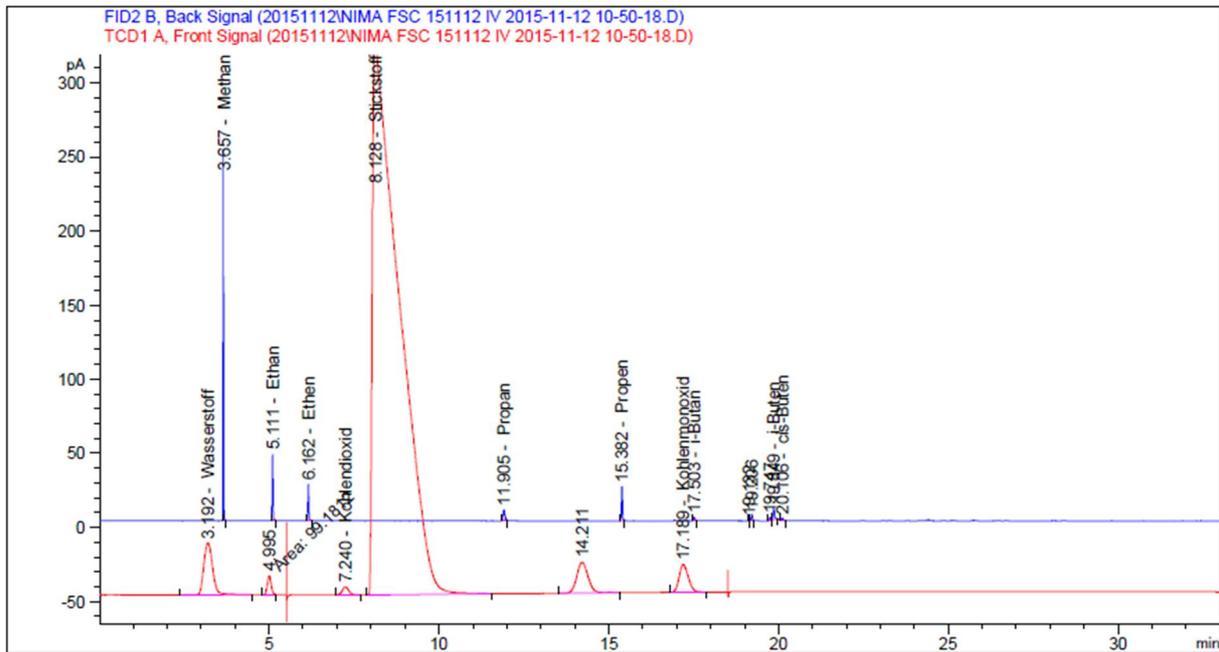


Abbildung 7-1 Chromatogramm der Gasprobe IV des Versuches BT3

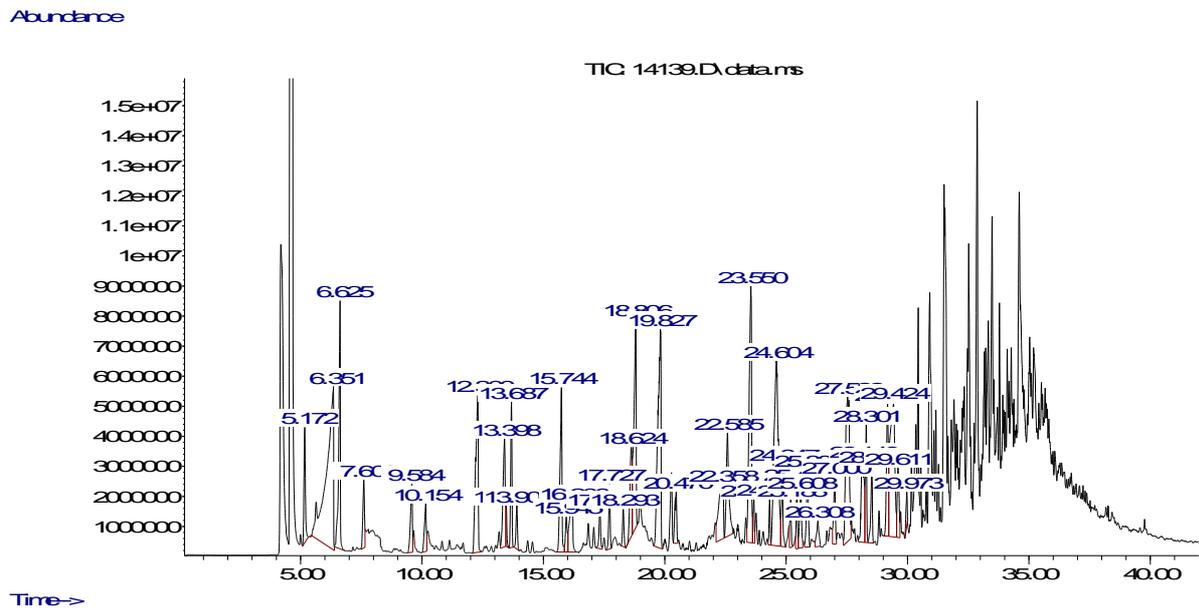


Abbildung 7-2 Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches BT3

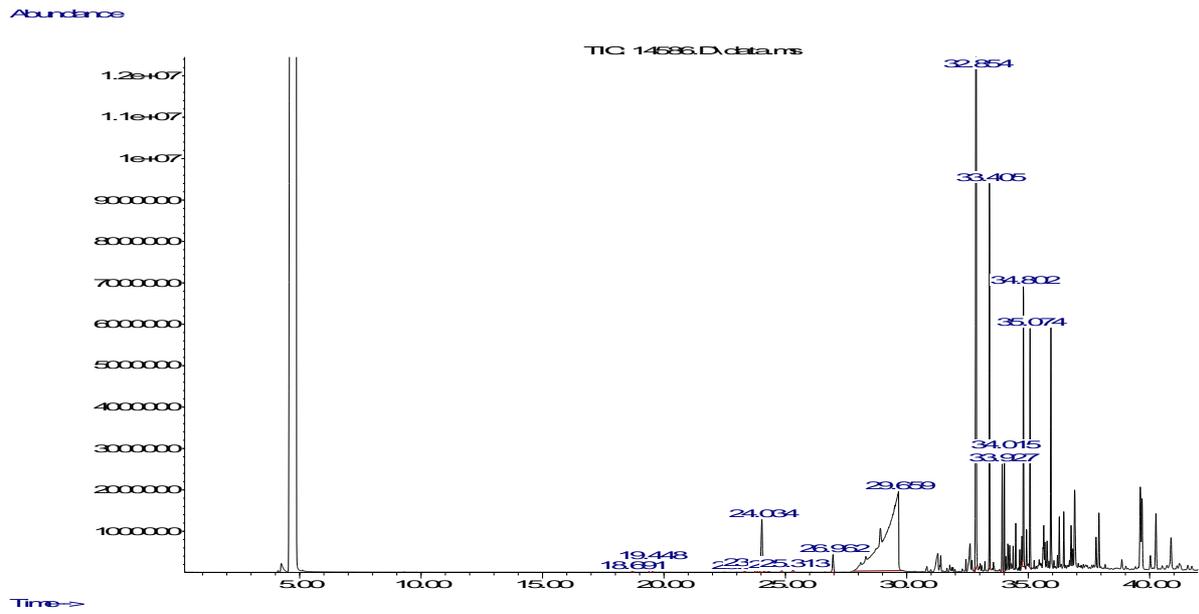


Abbildung 7-3 Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches PET2



Abbildung 7-4 Tauchrohr mit geschmolzenem PET nach öffnen des erkalteten Reaktors

## 7.2. Messwerte des Versuches R1

Versuch: R1

13. Okt

### Versuchsparameter:

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 10 g                  | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 500 | °C    |

### Messwerte:

|                           | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|---------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck            | 997             | 997              | mbar |
| Gaswaschflasche 1         | 400,12          | 397,97           | g    |
| Gaswaschflasche 2         | 409,2           | 409,82           | g    |
| Gaswaschflasche 3         | 517,3           | 522,08           | g    |
| Rundkolben                | 167,38          | 168,12           | g    |
| Schale für festes Produkt | 192,00          | 223,76           | g    |
| Papierfilter              | 1,45            | 1,51             | g    |

### Gasmesswerte:

|                 |      | T <sub>Gas</sub> = |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min  | 0                  | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   |
| Volumen         | L    | 56,2               | 62,0 | 67,2 | 72,3 | 77,4 | 82,3 | 87,4 | 92,3 |
| Druck-differenz | mbar | 130                | 131  | 131  | 132  | 132  | 132  | 132  | 130  |

### Peakflächen nach Gasanalyse:

| Intervall       | I        | II       |
|-----------------|----------|----------|
| Zeitraum        | 7-8      | 17-18    |
| Methan          | 308,26   | 584,08   |
| Ethan           | 66,99    | 168,62   |
| Ethen           | 82,50    | 122,10   |
| Propan          | 18,88    | 60,59    |
| Propen          | 53,00    | 119,47   |
| n-Butan         | 0        | 0        |
| i-Butan         | 0        | 12,23    |
| 1-Buten         | 6,78     | 28,72    |
| i-Buten         | 1,57     | 11,14    |
| cis-Buten       | 8,30     | 40,29    |
| trans-Buten     | 1,11     | 8,13     |
| n-Pentan        | 0        | 0        |
| n-Hexan         | 0        | 0        |
| H <sub>2</sub>  | 508,35   | 723,54   |
| CO <sub>2</sub> | 262,32   | 499,98   |
| N <sub>2</sub>  | 19626,00 | 19007,50 |
| CO              | 539,30   | 799,90   |

### 7.3. Rechenbeispiel für den Versuch R1

#### Berechnung der Masse des flüssigen Produktes:

$$m_{fl} = \sum_{i=1}^8 m_{fl}(n) - \sum_{i=1}^8 m_{fl}(v) - (m_{Filt}(n) - m_{Filt}(v)) \quad (1)$$

$$m_{fl} = (397,97 + 409,82 + 522,08 + 168,12) \text{ g} - (400,12 + 409,20 + 517,30 + 167,38) \text{ g} - (1,51 - 1,45) \text{ g} = 1497,99 \text{ g} - 1494,00 \text{ g} - 0,05 \text{ g} = 3,93 \text{ g}$$

#### Berechnung der Masse des festen Produktes:

$$m_f = \sum_{i=1}^2 m_{Fi}(n) - \sum_{i=1}^2 m_{Fi}(v) - m_s + (m_{Filt}(n) - m_{Filt}(v)) \quad (2)$$

$$m_f = 223,76 \text{ g} - 192,00 \text{ g} - 30 \text{ g} + (1,51 - 1,45) \text{ g} = 1,82 \text{ g}$$

#### Berechnung der Masse des gasförmigen Produktes:

Berechnung des Gasvolumens pro Berechnungsintervall i (i=1:0-15min; 1=215-35min):

$$V_i = V_{iE} - V_{iA} \quad (3)$$

Mit Index i: Intervall; E: Ende des Intervalls; A: Anfang des Intervalls:

$$V_1 = V_{1E} - V_{1A} = 72,3 \text{ L} - 56,2 \text{ L} = 16,1 \text{ L}$$

$$V_2 = V_{2E} - V_{2A} = 92,3 \text{ L} - 72,3 \text{ L} = 20,0 \text{ L}$$

Berechnung des Volumenstroms pro Berechnungsintervall:

$$\dot{V}_i = V_i/t_i \quad (4)$$

$$\dot{V}_1 = \frac{V_1}{t_1} = \frac{16,1 \text{ L}}{15 \text{ min}} = 1,07 \text{ L/min}$$

$$\dot{V}_2 = \frac{V_2}{t_2} = \frac{20,0 \text{ L}}{20 \text{ min}} = 1,0 \text{ L/min}$$

Berechnung des Druckes pro Berechnungsintervall:

$$p_i = (p_{Um}(v) + p_{Um}(n))/2 - (\Delta p_{iA} + \Delta p_{iE})/2 \quad (5)$$

$$p_1 = (p_{Um}(v) + p_{Um}(n))/2 - (\Delta p_{1A} + \Delta p_{1E})/2 = (997 + 997) \text{ mbar}/2 - (132 + 130) \text{ mbar}/2 = 866 \text{ mbar}$$

$$p_2 = (p_{Um}(v) + p_{Um}(n))/2 - (\Delta p_{2A} + \Delta p_{2E})/2 = (997 + 997) \text{ mbar}/2 - (132 + 130) \text{ mbar}/2 = 866 \text{ mbar}$$

Auflistung der molare Massen und Steigungen der Kalibriergeraden:

| Stoff           | Molare Masse | Steigung der Kalibriergeraden |
|-----------------|--------------|-------------------------------|
| -               | $M$          | $m$                           |
| -               | g/mol        | pA*s/Vol.-%                   |
| Methan          | 16,04        | 455,42                        |
| Ethan           | 30,07        | 917,11                        |
| Ethen           | 28,05        | 945,22                        |
| Propan          | 44,10        | 1344,5                        |
| Propen          | 42,08        | 1368,9                        |
| n-Butan         | 58,12        | 1736                          |
| i-Butan         | 58,12        | 1846,9                        |
| 1-Buten         | 56,11        | 1783,6                        |
| i-Buten         | 56,11        | 1855,2                        |
| cis-Buten       | 56,11        | 1881,1                        |
| trans-Buten     | 56,11        | 1822,2                        |
| n-Pentan        | 72,15        | 2094,9                        |
| n-Hexan         | 86,18        | 2382,2                        |
| H <sub>2</sub>  | 2,01588      | 1926                          |
| CO <sub>2</sub> | 44,01        | 222,19                        |
| N <sub>2</sub>  | 28,01        | 221,68                        |
| CO              | 28,01        | 204,55                        |

Berechnung der spezifischen Gaskonstante am Beispiel von Methan:

$$R_{spez j} = \frac{R}{M_j} \quad (6)$$

$$R_{spez CH_4} = \frac{R}{M_{CH_4}} = \frac{8,314}{16,04} \cdot \frac{J \cdot mol}{mol \cdot K \cdot g} = 0,52 \frac{J}{g \cdot K}$$

Berechnung der Gaskonzentrationen im Produktgas am Beispiel von Methan:

$$c_{ij} = PF_{ij}/s_{ij} \quad (7)$$

$$c_{1 CH_4} = \frac{PF_{1 CH_4}}{s_{1 CH_4}} = \frac{308,26}{455,42} \cdot \frac{pA \cdot s \cdot Vol. \text{-%}}{pA \cdot s} = 0,68 Vol. \text{-%}$$

Berechnung der Einzelgasmasse am Beispiel von Methan:

$$m_{ij} = \frac{c_{ij} \cdot V_i \cdot p_i}{R_{spez j} \cdot T_{Gas}(K)} \quad (8)$$

$$m_{1 CH_4} = \frac{c_{1 CH_4} \cdot V_1 \cdot p_1}{R_{spez CH_4} \cdot T_{Gas}(K)} = \frac{0,68 \cdot 16,1 \cdot 866}{0,52 \cdot (273 + 26)} \cdot \frac{Vol. \text{-%} \cdot L \cdot mbar \cdot g \cdot K \cdot 100 Pa \cdot m^3}{J \cdot K \cdot 100 Vol. \text{-%} \cdot 1 mbar \cdot 1000 L}$$

$$= 0,06 g$$

Berechnung der Stoffmenge am Beispiel von Methan:

$$n_{ij} = \frac{m_{ij}}{M_j} \quad (9)$$

$$n_{1CH_4} = \frac{m_{1CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{0,06 \text{ g} \cdot \text{mol}}{16,02 \text{ g}} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Zusammenfassung der Ergebnisse für die anderen Gase:

| Intervall   | spez. Gaskonstante<br>$R_{spez}$<br>J/gK | 1             |          |                             | 2             |          |                             |
|-------------|--|---------------|----------|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|
|             |  | Konzentration | Masse    | Stoffmenge                  | Konzentration | Masse    | Stoffmenge                  |
|             |  | $c$<br>Vol.-% | $m$<br>g | $n$<br>mol*10 <sup>-3</sup> | $c$<br>Vol.-% | $m$<br>g | $n$<br>mol*10 <sup>-3</sup> |
| Methan      | 0,52                                     | 0,68          | 0,06     | 3,80                        | 1,28          | 0,14     | 8,93                        |
| Ethan       | 0,28                                     | 0,07          | 0,01     | 0,41                        | 0,18          | 0,04     | 1,28                        |
| Ethen       | 0,30                                     | 0,09          | 0,01     | 0,49                        | 0,13          | 0,03     | 0,90                        |
| Propan      | 0,19                                     | 0,01          | 0,00     | 0,08                        | 0,05          | 0,01     | 0,31                        |
| Propen      | 0,20                                     | 0,04          | 0,01     | 0,22                        | 0,09          | 0,03     | 0,61                        |
| n-Butan     | 0,14                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,00          | 0,00     | 0,00                        |
| i-Butan     | 0,14                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,01          | 0,00     | 0,05                        |
| 1-Buten     | 0,15                                     | 0,00          | 0,00     | 0,02                        | 0,02          | 0,01     | 0,11                        |
| i-Buten     | 0,15                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,01          | 0,00     | 0,04                        |
| cis-Buten   | 0,15                                     | 0,00          | 0,00     | 0,02                        | 0,02          | 0,01     | 0,15                        |
| trans-Buten | 0,15                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,00          | 0,00     | 0,03                        |
| n-Pentan    | 0,12                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,00          | 0,00     | 0,00                        |
| n-Hexan     | 0,10                                     | 0,00          | 0,00     | 0,00                        | 0,00          | 0,00     | 0,00                        |
| H2          | 4,12                                     | 0,26          | 0,00     | 1,48                        | 0,38          | 0,01     | 2,62                        |
| CO2         | 0,19                                     | 1,18          | 0,29     | 6,62                        | 2,25          | 0,69     | 15,67                       |
| CO          | 0,30                                     | 2,64          | 0,41     | 14,79                       | 3,91          | 0,76     | 27,23                       |

Berechnung der Gesamtgasmasse pro Intervall:

$$m_i = \sum_{j=1}^{16} m_{ij} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} m_1 &= m_{CH_4} + m_{C_2H_6} + m_{C_2H_4} + m_{C_3H_6} + m_{CO_2} + m_{CO} \\ &= (0,06 + 0,01 + 0,01 + 0,01 + 0,29 + 0,41) \text{ g} = 0,79 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_2 &= m_{CH_4} + m_{C_2H_6} + m_{C_2H_4} + m_{C_3H_8} + m_{C_3H_6} + m_{1-C_4H_8} + m_{cis-C_4H_8} + m_{H_2} + m_{CO_2} + m_{CO} \\ &= (0,14 + 0,04 + 0,03 + 0,01 + 0,03 + 0,01 + 0,01 + 0,01 + 0,69 + 0,76) \text{ g} \\ &= 1,73 \text{ g} \end{aligned}$$

Berechnung der Gesamtgasmasse pro Versuch:

$$m_{gas} = \sum_{i=1}^9 m_i \quad (11)$$

$$m_{gas} = m_1 + m_2 = 0,79 \text{ g} + 1,73 \text{ g} = 2,52 \text{ g}$$

**Berechnung der Massenbilanz:**

$$\text{Massenbilanz} = \frac{\text{Wiedergewonnene Masse}}{\text{Masse des Einsatzstoffes}} \quad (12)$$

$$\text{Massenbilanz} = \frac{m_{fl} + m_f + m_{gas}}{m_{ein}} = \frac{(3,93 + 1,82 + 2,52) \text{ g}}{10 \text{ g}} = 0,827 = 82,7\%$$

**Berechnung der Ausbeute:**

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{Produktmasse}}{\text{Masse des Einsatzstoffes}} \quad (13)$$

$$\text{Ausbeute}_{fl} = \frac{m_{fl}}{m_{ein}} = \frac{3,93 \text{ g}}{10 \text{ g}} = 0,393 = 39,3\%$$

**Berechnung der Standardabweichung und Abweichung der Volumenstroms vom Sollwert:**

Ergebnisse der Produktmassen der Versuche R1 bis R:

|             | <b>R1</b> | <b>R2</b> | <b>R3</b> |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Einheit     | g         | g         | g         |
| Gas         | 2,54      | 2,29      | 2,37      |
| Flüssigkeit | 3,93      | 3,85      | 3,64      |
| Feststoff   | 1,82      | 1,90      | 2,04      |

Berechnung des Mittelwertes:

$$MW_p = \frac{\sum_{v=1}^n m_{pv}}{n} \quad (14)$$

Mit p= Flüssige, festes oder gasförmiges Produkt; n =Anzahl der Versuche; v = Versuch

$$MW_{fl} = \frac{\sum_{v=1}^n m_{flv}}{n} = \frac{(3,93 + 3,85 + 3,64) \text{ g}}{3} = 3,81 \text{ g}$$

Berechnung der Standardabweichung:

$$StAbw_p = \sqrt{\sum_{v=1}^n (m_{pv} - MW_p)^2 / n} \quad (15)$$

$$StAbw_{fl} = \sqrt{\sum_{v=1}^n (m_{flv} - MW_{fl})^2 / n} = \sqrt{\frac{(3,93 - 3,81)^2 + (3,85 - 3,81)^2 + (3,64 - 3,81)^2}{3}} g$$

$$= 0,12 g$$

Berechnung der Abweichung vom Sollwert:

$$Abw = \sqrt{\sum_{i=1}^b (\dot{V}_i - SW) / b} \quad (16)$$

$$Abw = \sqrt{\sum_{i=1}^2 (\dot{V}_i - SW) / 2} = \sqrt{\frac{(1,07 - 1,0)^2 + (1,0 - 1,0)^2}{2}} \frac{L}{min} = 0,05 \frac{L}{min}$$

## 7.4. Messwerte aller weiteren Versuche

Versuch: R2

### Versuchsparameter:

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 10 g                  | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 500 | °C    |

### Messwerte:

|                           | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|---------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck            | 995             | 997              | mbar |
| Gaswaschflasche 1         | 399,94          | 396,61           | g    |
| Gaswaschflasche 2         | 408,80          | 409,74           | g    |
| Gaswaschflasche 3         | 516,14          | 521,74           | g    |
| Rundkolben                | 167,38          | 168,10           | g    |
| Schale für festes Produkt | 192,00          | 223,82           | g    |
| Papierfilter              | 1,45            | 1,53             | g    |

### Gasmesswerte:

T<sub>Gas</sub> = 26°C

| Zeitpunkt       | min  | 0   | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   |
|-----------------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Volumen         | L    | 9,8 | 15,6 | 21,0 | 26,3 | 31,3 | 36,3 | 41,1 | 46,1 |
| Druck-differenz | mbar | 130 | 131  | 131  | 131  | 131  | 131  | 130  | 130  |

### Peakflächen nach Gasanalyse:

| Intervall       | I       | II      |
|-----------------|---------|---------|
| Zeitraum        | 7-8     | 17-18   |
| Methan          | 298,83  | 580,23  |
| Ethan           | 69,95   | 171,99  |
| Ethen           | 74,14   | 117,10  |
| Propan          | 22,02   | 64,75   |
| Propen          | 54,02   | 120,69  |
| n-Butan         | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 14,22   |
| 1-Buten         | 7,88    | 30,23   |
| i-Buten         | 2,08    | 12,88   |
| cis-Buten       | 10,13   | 43,02   |
| trans-Buten     | 1,36    | 9,62    |
| n-Pentan        | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 507,07  | 691,30  |
| CO <sub>2</sub> | 315,96  | 313,83  |
| N <sub>2</sub>  | 19604,6 | 19359,8 |
| CO              | 500,80  | 767,76  |

Versuch: R3

**Versuchsparameter:**

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 10 g                  | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 500 | °C    |

**Messwerte:**

|                           | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|---------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck            | 998             | 997              | mbar |
| Gaswaschflasche 1         | 401,31          | 398,79           | g    |
| Gaswaschflasche 2         | 408,43          | 409,63           | g    |
| Gaswaschflasche 3         | 516,1           | 520,53           | g    |
| Rundkolben                | 167,38          | 167,99           | g    |
| Schale für festes Produkt | 192,00          | 223,96           | g    |
| Papierfilter              | 1,45            | 1,53             | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |      | T <sub>Gas</sub> = 26°C |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min  | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   |
| Volumen         | L    | 61,8                    | 67,4 | 72,8 | 78,2 | 83,2 | 88,1 | 92,9 | 97,8 |
| Druck-differenz | mbar | 130                     | 131  | 133  | 135  | 132  | 132  | 133  | 130  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      |
|-----------------|---------|---------|
| Zeitraum        | 7-8     | 17-18   |
| Methan          | 264,66  | 598,18  |
| Ethan           | 60,93   | 180,76  |
| Ethen           | 64,99   | 121,15  |
| Propan          | 18,46   | 67,93   |
| Propen          | 43,93   | 120,74  |
| n-Butan         | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 14,62   |
| 1-Buten         | 5,73    | 28,69   |
| i-Buten         | 0       | 11,72   |
| cis-Buten       | 7,43    | 39,93   |
| trans-Buten     | 0       | 8,94    |
| n-Pentan        | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 466,84  | 712,12  |
| CO <sub>2</sub> | 139,75  | 524,48  |
| N <sub>2</sub>  | 29133,5 | 19146,1 |
| CO              | 454,53  | 822,63  |

Versuch: BT1

**Versuchsparameter:**

|                |                       |            |                             |         |
|----------------|-----------------------|------------|-----------------------------|---------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz | 30                          | g       |
| Masse Biomasse | 5                     | g          | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1 l/min |
| Dosierzeit     | 20                    | min        | Temperatur Salz             | 425 °C  |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 989             | 989              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 302,21          | 297,73           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 325,35          | 325,93           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 636,59          | 642,17           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,23           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,22           | 27,31            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,85           | 23,98            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 197,92          | 198,1            | g    |
| Schale für festes Produkt     | 197,92          | 229,19           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 99,59           | 99,75            | g    |
| Papierfilter                  | 1,45            | 1,50             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,43           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 25°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 51,0                    | 56,3 | 61,4 | 66,5 | 71,2 | 76,3 | 81,0 | 85,8 | 90,7 | 95,8 |
| Druck-differenz | Pa  | 126                     | 129  | 129  | 129  | 130  | 131  | 131  | 135  | 133  | 130  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 0       | 16,53   | 49,68   | 72,6    | 102,23  | 83,22   | 36,81   | 22,35   | 21,25   |
| Ethan           | 0       | 2,49    | 8,52    | 14,43   | 21,74   | 23,92   | 16,34   | 8,67    | 0       |
| Ethen           | 0       | 4,90    | 13,23   | 15,36   | 20,32   | 17,21   | 13,81   | 2,57    | 2,74    |
| Propan          | 0       | 0       | 0       | 8,49    | 12,89   | 12,12   | 6,16    | 4,24    | 3,60    |
| Propen          | 0       | 0       | 7,74    | 12,01   | 18,58   | 13,15   | 5,44    | 2,91    | 2,87    |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0       | 2,67    | 0       | 0       | 3,36    | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 55,37   | 47,23   | 35,31   |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 44,57   | 0       | 0       | 0       |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 0       | 118,36  | 143,94  | 116,90  | 103,62  | 65,23   | 44,05   | 43,29   | 42,15   |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 10,30   | 23,51   | 44,66   | 34,30   | 4,62    | 3,04    | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21248,6 | 20783,9 | 20434,9 | 20322,4 | 20204,8 | 20808,4 | 21087,6 | 21134,9 | 21268,8 |
| CO              | 0       | 91,04   | 228,78  | 274,27  | 306,2   | 152,94  | 59,29   | 26,74   | 25,72   |

Versuch: BT2

**Versuchsparameter:**

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5 g                   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 450 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 999             | 999              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 303,34          | 297,73           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 325,94          | 325,93           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 639,56          | 642,17           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,23           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,88             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,24           | 27,29            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,87           | 23,95            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 159,00          | 159,08           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 159,00          | 190,01           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 245,33          | 245,38           | g    |
| Papierfilter                  | 1,46            | 1,51             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,44           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 26°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 52,9                    | 58,2 | 62,8 | 67,7 | 72,4 | 77,7 | 82,8 | 88,0 | 92,4 | 97,8 |
| Druck-differenz | Pa  | 134                     | 140  | 139  | 139  | 139  | 138  | 140  | 139  | 138  | 138  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII    | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33  | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 0       | 62,96   | 99,05   | 117,54  | 134,22  | 80,37   | 45,20  | 24,31   | 30,61   |
| Ethan           | 0       | 11,32   | 24,51   | 32,77   | 38,02   | 26,72   | 17,43  | 9,32    | 12,07   |
| Ethen           | 0       | 13,67   | 19,65   | 22,30   | 22,69   | 11,12   | 6,09   | 3,18    | 4,02    |
| Propan          | 0       | 3,70    | 10,27   | 14,14   | 16,69   | 11,47   | 6,92   | 3,34    | 4,46    |
| Propen          | 0       | 8,31    | 17,81   | 21,97   | 24,32   | 13,73   | 6,90   | 3,11    | 4,13    |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 2,10    | 3,54    | 4,47    | 3,81    | 2,43   | 0       | 1,39    |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 2,90    | 4,34    | 5,26    | 3,94    | 2,03   | 0       | 0       |
| i-Buten         | 0       | 0       | 4,71    | 7,91    | 9,60    | 7,29    | 83,79  | 55,93   | 31,75   |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 20,17   | 37,99   | 54,67   | 0      | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 10,07   | 309,74  | 385,81  | 322,51  | 256,82  | 139,38  | 108,11 | 84,70   | 83,81   |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 9,11    | 36,04   | 67,12   | 20,17   | 0       | 0      | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21397,9 | 20660,3 | 20356,4 | 20232,7 | 20317,6 | 20997,8 | 21117  | 21116,1 | 21187,3 |
| CO              | 6,88    | 198,93  | 262,39  | 299,16  | 275,11  | 78,01   | 28,33  | 17,43   | 13,67   |

Versuch: BT3,BV1

**Versuchsparameter:**

|                |                       |            |                             |         |
|----------------|-----------------------|------------|-----------------------------|---------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz | 30                          | g       |
| Masse Biomasse | 5                     | g          | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1 l/min |
| Dosierzeit     | 20                    | min        | Temperatur Salz             | 500 °C  |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 999             | 998              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 304,29          | 299,80           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 325,93          | 326,19           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 637,36          | 643,73           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,08           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,86             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,25           | 27,32            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,87           | 23,98            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 197,92          | 198,01           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 197,92          | 228,79           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 245,31          | 245,40           | g    |
| Papierfilter                  | 1,47            | 1,49             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,45           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 24°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 44,8                    | 49,9 | 55,1 | 60,3 | 65,5 | 70,2 | 75,3 | 80,3 | 85,2 | 90,1 |
| Druck-differenz | Pa  | 138                     | 139  | 138  | 140  | 140  | 138  | 139  | 139  | 140  | 140  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 0       | 147,62  | 246,18  | 270,20  | 257,14  | 175,66  | 83,40   | 46,25   | 26,93   |
| Ethan           | 0       | 30,71   | 70,44   | 81,61   | 76,73   | 57,16   | 24,53   | 12,41   | 5,98    |
| Ethen           | 0       | 33,30   | 52,47   | 55,66   | 52,51   | 29,94   | 13,14   | 6,67    | 3,27    |
| Propan          | 0       | 7,73    | 24,72   | 29,19   | 26,79   | 21,84   | 8,50    | 4,00    | 2,68    |
| Propen          | 0       | 19,96   | 48,68   | 52,73   | 47,50   | 35,02   | 13,00   | 6,21    | 0       |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 4,62    | 7,04    | 6,95    | 6,49    | 3,35    | 1,47    | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 1,59    | 8,68    | 0       | 0       | 10,08   | 4,38    | 1,89    | 0       |
| i-Buten         | 0       | 2,77    | 15,58   | 25,20   | 21,20   | 95,39   | 114,02  | 104,42  | 72,76   |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 2,32    | 3,56    | 4,03    | 3,71    | 5,05    | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,66    | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 10,94   | 581,46  | 624,25  | 633,90  | 642,96  | 526,25  | 326,84  | 228,64  | 177,59  |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 15,28   | 80,23   | 83,71   | 16,03   | 3,48    | 0       | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21397,9 | 20521,6 | 20118,4 | 20098,0 | 20148,4 | 20878,1 | 21064,8 | 21123,1 | 21215,6 |
| CO              | 0       | 240,97  | 339,22  | 346,93  | 317,42  | 144,3   | 63,00   | 30,81   | 14,87   |

Versuch: BT4

**Versuchsparameter:**

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5 g                   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 550 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 1000            | 1000             | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 316,49          | 311,28           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 311,76          | 312,38           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 637,22          | 643,46           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,39           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,28           | 27,40            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,91           | 24,02            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 197,92          | 198,04           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 197,92          | 228,51           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 163,17          | 163,28           | g    |
| Papierfilter                  | 1,46            | 1,47             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,43           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 26°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |  |
| Volumen         | L   | 23,0                    | 28,3 | 33,3 | 38,9 | 44,3 | 49,3 | 54,3 | 59,4 | 64,4 | 69,5 |  |
| Druck-differenz | Pa  | 138                     | 140  | 137  | 135  | 136  | 139  | 137  | 138  | 138  | 137  |  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 15,84   | 355,4   | 475,72  | 418,62  | 351,93  | 235,68  | 83,06   | 35,89   | 29,05   |
| Ethan           | 2,25    | 82,55   | 114,46  | 92,46   | 75,47   | 50,73   | 14,69   | 5,11    | 4,37    |
| Ethen           | 3,67    | 85,30   | 114,23  | 106,38  | 92,57   | 64,20   | 15,58   | 5,34    | 4,68    |
| Propan          | 0       | 20,56   | 30,81   | 24,92   | 18,42   | 18,98   | 3,44    | 0       | 0       |
| Propen          | 0       | 59,82   | 94,29   | 89,08   | 73,06   | 56,51   | 0       | 0       | 0       |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,22    | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 4,18    | 5,81    | 5,97    | 4,17    | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 6,26    | 16,94   | 18,55   | 17,56   | 13,38   | 0       | 0       | 0       |
| i-Buten         | 14,54   | 63,16   | 40,63   | 41,79   | 58,16   | 54,10   | 28,43   | 12,06   | 5,67    |
| cis-Buten       | 0       | 1,54    | 5       | 6,73    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 5,37    | 6,51    | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 2,04    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 96,00   | 1784,99 | 2412,28 | 2130,71 | 1797,68 | 1360,39 | 599,01  | 367,59  | 278,16  |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 25,89   | 135,11  | 63,20   | 22,96   | 8,02    | 0       | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21101,4 | 19847,6 | 19463,6 | 19646,8 | 19922,6 | 20502,5 | 21052,2 | 21172,2 | 21129,6 |
| CO              | 26,46   | 405,66  | 519,20  | 464,26  | 387,14  | 228,48  | 63,41   | 23,26   | 22,60   |

Versuch: BT5

**Versuchsparameter:**

|                |                       |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5 g                   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20 min                | Temperatur Salz             | 575 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 986             | 986              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 304,35          | 298,95           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 325,97          | 327,04           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 633,54          | 639,31           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 167,98           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,24           | 27,37            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,86           | 23,97            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 197,91          | 197,99           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 197,91          | 228,48           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 163,30          | 163,75           | g    |
| Papierfilter                  | 1,47            | 1,53             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,45           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 25°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 42,7                    | 47,8 | 49,5 | 52,5 | 57,3 | 62,6 | 67,5 | 72,7 | 77,8 | 82,9 |
| Druck-differenz | Pa  | 125                     | 134  | 136  | 134  | 126  | 130  | 128  | 127  | 127  | 126  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 0       | 87,12   | 208,25  | 813,61  | 812,84  | 478,37  | 204,34  | 83,42   | 60,42   |
| Ethan           | 0       | 13,75   | 34,52   | 177,73  | 166,97  | 94,04   | 36,87   | 14,59   | 12,06   |
| Ethen           | 0       | 24,11   | 53,34   | 215,14  | 246,97  | 140,24  | 49,32   | 19,69   | 16,25   |
| Propan          | 0       | 2,09    | 5,32    | 40,91   | 36,24   | 22,07   | 9,61    | 3,44    | 3,04    |
| Propen          | 0       | 9,46    | 23,44   | 173,75  | 208,21  | 110,84  | 54,36   | 19,72   | 16,75   |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |         | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0       | 5,03    | 4,84    | 4,79    | 2,93    | 1       | 0,59    |
| 1-Buten         | 0       |         | 0       | 0       | 83,99   | 43,57   | 118,97  | 147,26  | 107,59  |
| i-Buten         | 0       | 1,15    | 3,67    | 6,72    | 80,10   | 66,99   | 57,63   | 21,39   | 13,48   |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 0       | 10,65   | 10,69   | 8,83    | 3,67    | 1,99    |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,20    | 0       | 0       | 0,58    | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,79    | 0,62    | 0,83    | 0,61    | 0,44    |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 2,65    |
| H <sub>2</sub>  | 23,31   | 587,66  | 1262,54 | 4682,82 | 3787,99 | 2857,02 | 1289,44 | 606,37  | 403,63  |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 0       | 3,44    | 317,24  | 129,65  | 56,13   | 4,63    | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21101,4 | 21018,3 | 20563,6 | 18470,8 | 18489,5 | 19495,6 | 20629,2 | 20958,9 | 20956,6 |
| CO              | 0       | 103,43  | 227,86  | 730,68  | 929,13  | 491,12  | 182,05  | 75,60   | 57,66   |

Versuch: BV0,5

**Versuchsparameter:**

|                |                       |            |                             |           |
|----------------|-----------------------|------------|-----------------------------|-----------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz | 30                          | g         |
| Masse Biomasse | 5                     | g          | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 0,5 l/min |
| Dosierzeit     | 20                    | min        | Temperatur Salz             | 500 °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 992             | 992              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 317,51          | 315,67           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 312,03          | 312,44           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 633,89          | 637,32           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 167,53           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,23           | 27,37            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,87           | 23,98            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,25          | 184,38           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,25          | 215,45           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 245,31          | 245,53           | g    |
| Papierfilter                  | 1,47            | 1,50             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,45           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 25°C |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 11   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40    | 45    |
| Volumen         | L   | 81,5                    | 84,1 | 87,1 | 89,0 | 91,3 | 93,5 | 95,7 | 98,2 | 100,7 | 103,3 |
| Druck-differenz | Pa  | 91                      | 90   | 91   | 91   | 91   | 91   | 92   | 91   | 91    | 92    |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX     |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43  |
| Methan          | 76,21   | 33,95   | 268,75  | 410,37  | 540,80  | 587,65  | 438,8   | 235,74  | 141,3  |
| Ethan           | 11,02   | 5,02    | 66,62   | 117,42  | 169,98  | 184,46  | 146,66  | 75,26   | 41,20  |
| Ethen           | 0       | 6,56    | 55,64   | 84,82   | 110,36  | 119,93  | 82,21   | 38,69   | 22,13  |
| Propan          | 6,07    | 0,80    | 16,71   | 35,30   | 58,20   | 63,54   | 56,72   | 30,83   | 15,56  |
| Propen          | 0       | 2,16    | 35,21   | 66,79   | 101,68  | 110,76  | 95,16   | 48,60   | 24,93  |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| i-Butan         | 3,08    | 0       | 1,43    | 4,09    | 9,89    | 0       | 0       | 0       | 0      |
| 1-Buten         | 11,20   | 0,90    | 3,44    | 12,72   | 32,39   | 43,36   | 49,73   | 47,01   | 37,31  |
| i-Buten         | 0       | 0       | 4,93    | 13,33   | 29,13   | 35,28   | 40,23   | 32,60   | 20,89  |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0,63    | 1,81    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      |
| H <sub>2</sub>  | 28,57   | 114,69  | 630,37  | 867,98  | 1051,06 | 1174,88 | 1053,14 | 788,93  | 553,59 |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 0       | 90,80   | 261,99  | 380,43  | 356,65  | 107,67  | 11,66   | 4,51   |
| N <sub>2</sub>  | 21331,6 | 21275,9 | 20077,2 | 19587,1 | 19170,9 | 19077,3 | 19888,5 | 20702,7 | 20991  |
| CO              | 4,93    | 61,58   | 384,13  | 547,91  | 655,44  | 695,06  | 409,01  | 182,41  | 107,66 |

Versuch: BV2

**Versuchsparameter:**

|                |                       |            |                             |         |
|----------------|-----------------------|------------|-----------------------------|---------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne | Masse Salz | 30                          | g       |
| Masse Biomasse | 5                     | g          | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 2 l/min |
| Dosierzeit     | 20                    | min        | Temperatur Salz             | 500 °C  |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 992             | 992              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 317,47          | 305,98           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 310,89          | 308,59           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 633,11          | 645,79           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 171,01           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,23           | 27,27            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,87           | 23,98            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,25          | 184,44           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,25          | 215,08           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 245,33          | 245,69           | g    |
| Papierfilter                  | 1,47            | 1,53             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,46           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 27°C |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    |
| Volumen         | L   | 65,0                    | 75,0 | 84,8 | 95,2 | 105,0 | 115,1 | 124,9 | 135,1 | 145,4 | 155,1 |
| Druck-differenz | Pa  | 219                     | 222  | 221  | 222  | 222   | 224   | 222   | 223   | 222   | 222   |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV     | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18  | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 0       | 119,63  | 82,52   | 160,29 | 199,02  | 59,98   | 21,57   | 14,03   | 10,46   |
| Ethan           | 0       | 30,46   | 25,26   | 45,25  | 59,68   | 18,7    | 5,26    | 2,90    | 1,94    |
| Ethen           | 0       | 28,31   | 15,54   | 37,22  | 38,08   | 10,32   | 2,63    | 1,62    | 1,15    |
| Propan          | 0       | 10,33   | 9,53    | 15,85  | 22,46   | 6,05    | 1,53    | 0,80    | 0       |
| Propen          | 0       | 22,45   | 14,32   | 29,10  | 38,10   | 10,88   | 2,42    | 1,27    | 0,85    |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 1,90    | 2,95    | 3,62   | 5,59    | 0       | 0,56    | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0       | 50,37  | 0       | 86,6    | 62,21   | 32,53   | 0,52    |
| i-Buten         | 0       | 6,85    | 7,46    | 10,42  | 15,38   | 5,90    | 2,20    | 0       | 0,54    |
| cis-Buten       | 0       | 0,99    | 1,56    | 1,96   | 3,21    | 1,54    | 0,65    | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0,71    | 0,82   | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 19,28   | 263,44  | 217,29  | 341,12 | 405,35  | 251,21  | 146,42  | 111,91  | 81,02   |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 7,08    | 0       | 19,93  | 10,90   | 0       | 0       | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 21644,8 | 20872,4 | 20934,6 | 20543  | 20515,4 | 21188,1 | 21305,7 | 21297,7 | 21176,8 |
| CO              | 8,92    | 187,72  | 99,27   | 243,52 | 212,82  | 50,48   | 8,48    | 7,52    | 0       |

Versuch: PET1

**Versuchsparameter:**

|                |            |     |                             |     |       |
|----------------|------------|-----|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Virgen-PET |     | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5          | g   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20         | min | Temperatur Salz             | 425 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 981             | 981              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 317,47          | -                | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 310,89          | -                | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 633,11          | -                | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | -                | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | -                | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 27,23           | -                | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 23,87           | -                | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,25          | -                | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,25          | -                | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 245,33          | -                | g    |
| Papierfilter                  | 1,47            | -                | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,48           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 27°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 54,3                    | 60,6 | 63,2 | 63,7 | 64,6 | 65,7 | 66,9 | 68,1 | 69,1 | 70,3 |
| Druck-differenz | Pa  | 121                     | 123  | 130  | 131  | 131  | 131  | 131  | 131  | 131  | 130  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I   | II   | III    | IV    | V     | VI     |
|-----------------|-----|------|--------|-------|-------|--------|
| Zeitraum        | 2-3 | 7-8  | 12-13  | 17-18 | 22-23 | 27-28  |
|                 | I   | II   | III    | IV    | V     | VI     |
| Methan          | 2-3 | 7-8  | 11-19  | 21-29 | 31-39 | 41-49  |
| Ethan           | 0   | 2,63 | 82,52  | 3,86  | 46,62 | 89,07  |
| Ethen           | 0   | 0    | 25,26  | 0     | 0,91  | 1,27   |
| Propan          | 0   | 3,37 | 15,54  | 6,63  | 54,79 | 118,24 |
| Propen          | 0   | 0    | 9,53   | 0     | 0     | 0      |
| n-Butan         | 0   | 0    | 14,32  | 0     | 1,73  | 4,58   |
| i-Butan         | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 0      |
| 1-Buten         | 0   | 0    | 2,95   | 0     | 0     | 0      |
| i-Buten         | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 0      |
| cis-Buten       | 0   | 0    | 7,46   | 0     | 0     | 0      |
| trans-Buten     | 0   | 0    | 1,56   | 0     | 0     | 0      |
| n-Pentan        | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 0      |
| n-Hexan         | 0   | 0    | 0,71   | 0     | 0     | 0      |
| H <sub>2</sub>  | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 0      |
| CO <sub>2</sub> | 0   | 8,91 | 217,29 | 13,65 | 43,75 | 72,29  |
| N <sub>2</sub>  | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 0      |
| CO              | 0   | 0    | 0      | 0     | 0     | 37,81  |

Versuch: PET2

**Versuchsparameter:**

|                |            |     |                             |     |       |
|----------------|------------|-----|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Virgen-PET |     | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5          | g   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20         | min | Temperatur Salz             | 500 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 993             | 993              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 302,42          | 297,97           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 319,26          | 321,92           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 630,73          | 633,43           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 167,6            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,88             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 20,59           | 20,72            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 17,20           | 17,31            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,25          | 184,53           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,25          | 215,82           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 197,07          | 197,59           | g    |
| Papierfilter                  | 1,45            | 1,48             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,46           | g    |

**Gasmesswerte:**

T<sub>Gas</sub> = 27°C

| Zeitpunkt       | min | 0    | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Volumen         | L   | 14,8 | 17,2 | 18,2 | 18,7 | 19,4 | 20,3 | 21,3 | 22,3 | 23,1 | 23,8 |
| Druck-differenz | Pa  | 130  | 142  | 142  | 142  | 142  | 142  | 142  | 142  | 142  | 142  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III       | IV        | V         | VI        | VII       | VIII      |
|-----------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Zeitraum        | 2-3     | 6-14    | 15,5-19,5 | 20,5-24,5 | 25,5-29,5 | 30,5-34,5 | 35,5-39,5 | 40,5-44,5 |
| Methan          | 0       | 16,81   | 36,28     | 132,80    | 362,97    | 634,06    | 758,50    | 757,19    |
| Ethan           | 0       | 1,83    | 2,31      | 4,03      | 9,13      | 17,66     | 23,96     | 26,27     |
| Ethen           | 0       | 8,97    | 21,43     | 79,21     | 202,44    | 347,76    | 421,07    | 426,76    |
| Propan          | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| Propen          | 0       | 2,01    | 2,42      | 4,09      | 13,13     | 34,50     | 59,96     | 77,61     |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
| H <sub>2</sub>  | 9,04    | 23,06   | 32,15     | 219,80    | 722,32    | 1546,65   | 2072,41   | 2155,31   |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 3,82    | 0         | 15,68     | 461,28    | 1387,60   | 1950,58   | 1857,93   |
| N <sub>2</sub>  | 19219,3 | 19658,6 | 19628     | 19103,1   | 17617,9   | 15928,7   | 15056,9   | 15152,4   |
| CO              | 20,94   | 45,06   | 89,15     | 308,89    | 795,46    | 1323,96   | 1524,15   | 1498,86   |

Versuch: PET3

**Versuchsparameter:**

|                |            |     |                             |     |       |
|----------------|------------|-----|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Virgen-PET |     | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5          | g   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20         | min | Temperatur Salz             | 550 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 991             | 993              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 305,53          | -                | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 310,61          | 310,86           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 631,05          | 632,37           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,14           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,88             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 20,55           | 20,65            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 17,17           | 17,23            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 197,91          | 198,08           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 197,91          | 229,05           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 196,17          | 196,37           | g    |
| Papierfilter                  | 1,45            | 1,47             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,49           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 27°C |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20    | 25    | 30    | 35    | 40    | 45    |
| Volumen         | L   | 92,9                    | 97,8 | 98,8 | 99,5 | 100,5 | 101,5 | 102,5 | 103,0 | 103,2 | 103,4 |
| Druck-differenz | Pa  | 133                     | 142  | 143  | 143  | 143   | 142   | 143   | 142   | 143   | 143   |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III    | IV      | V       | VI      |
|-----------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 6-9     | 11-14  | 16-24   | 26-34   | 36-44   |
| Methan          | 0       | 5,26    | 22,21  | 246,39  | 1065,02 | 1274,35 |
| Ethan           | 0       | 0       | 0,82   | 8,61    | 45,78   | 60,16   |
| Ethen           | 0       | 1,29    | 7,70   | 92,21   | 398,73  | 484,2   |
| Propan          | 0       | 0       | 0      | 0       | 4,35    | 6,56    |
| Propen          | 0       | 0       | 0      | 5,82    | 48,75   | 70,45   |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0      | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 252,32  | 130,72  | 199,82 | 473,27  | 1580,62 | 1980,18 |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 0       | 0      | 21,50   | 1390,66 | 1890,18 |
| N <sub>2</sub>  | 19654,9 | 19562,3 | 1,99   | 19085,2 | 1,56    | 1,45    |
| CO              | 9,64    | 12,30   | 39,72  | 412,42  | 1653,58 | 1960,11 |

Versuch: PET4

**Versuchsparameter:**

|                |            |     |                             |     |       |
|----------------|------------|-----|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Virgen-PET |     | Masse Salz                  | 30  | g     |
| Masse Biomasse | 5          | g   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20         | min | Temperatur Salz             | 575 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 996             | 996              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 315,81          | 315,03           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 305,39          | 305,61           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 632,87          | 634,65           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,13           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,87             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 20,51           | 20,56            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 17,15           | 17,19            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,25          | 184,35           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,25          | 215,13           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 133,20          | 133,74           | g    |
| Papierfilter                  | 1,46            | 1,48             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,44           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 26°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 75,3                    | 80,2 | 81,4 | 81,9 | 82,6 | 83,2 | 84,2 | 84,6 | 84,8 | 85,1 |
| Druck-differenz | Pa  | 136                     | 144  | 146  | 146  | 146  | 145  | 146  | 146  | 146  | 146  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 6-9     | 11-14   | 16-24   | 26-34   |
| Methan          | 4,68    | 75,00   | 209,52  | 670,07  | 920,06  |
| Ethan           | 0,74    | 3,81    | 10,55   | 39,47   | 65,95   |
| Ethen           | 0       | 59,09   | 139,94  | 322,38  | 404,91  |
| Propan          | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Propen          | 0       | 3,40    | 11,77   | 35,23   | 51,77   |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 16,83   | 149,34  | 577,16  | 1841,02 | 2443,99 |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 3,54    | 24,26   | 519,45  | 1188,82 |
| N <sub>2</sub>  | 20025,0 | 19263,6 | 18885,2 | 16834,1 | 15547,1 |
| CO              | 0       | 171,82  | 463,22  | 1311,95 | 1675,76 |

Versuch: L

**Versuchsparameter:**

|                |                   |            |                             |         |
|----------------|-------------------|------------|-----------------------------|---------|
| Einsatzstoff   | Organosolv-Lignin | Masse Salz | 30                          | g       |
| Masse Biomasse | 5                 | g          | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1 l/min |
| Dosierzeit     | 20                | min        | Temperatur Salz             | 500 °C  |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 988             | 988              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 315,44          | 310,80           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 305,99          | 306,03           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 630,55          | 636,18           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,10           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,88             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 20,54           | 20,61            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 17,17           | 17,28            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,24          | 184,27           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,24          | 216,47           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 163,30          | 163,46           | g    |
| Papierfilter                  | 1,45            | 1,53             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 391,20           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 27°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 30,8                    | 36,0 | 38,6 | 40,9 | 42,9 | 47,7 | 53,2 | 58,6 | 63,8 | 69,1 |
| Druck-differenz | Pa  | 128                     | 128  | 139  | 138  | 136  | 128  | 128  | 129  | 130  | 128  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 7,55    | 583,77  | 761,50  | 1362,27 | 1236,28 | 247,02  | 89,23   | 48,00   | 35,59   |
| Ethan           | 0,96    | 53,40   | 70,21   | 123,31  | 147,58  | 31,43   | 9,98    | 4,90    | 3,33    |
| Ethen           | 1,23    | 61,85   | 76,29   | 116,42  | 107,83  | 21,54   | 7,77    | 3,64    | 2,13    |
| Propan          | 0       | 6,42    | 9,61    | 17,16   | 33,19   | 7,49    | 2,06    | 0,89    | 0       |
| Propen          | 0       | 15,82   | 21,96   | 33,93   | 51,63   | 11,62   | 3,74    | 1,93    | 0,93    |
| n-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 29,17   | 359,63  | 404,45  | 807,03  | 972,47  | 358,64  | 216,94  | 158,25  | 124,86  |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 2,96    | 9,18    | 43,88   | 15,54   | 0       | 0       | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 20505,5 | 19610,8 | 19172,1 | 18438,1 | 18545,3 | 20383,3 | 20363,2 | 20687,4 | 20307,2 |
| CO              | 7,87    | 233,94  | 384,13  | 495,59  | 463,32  | 106,85  | 44,42   | 31,21   | 22,01   |

Versuch: BoS

**Versuchsparameter:**

|                |                       |     |                             |     |       |
|----------------|-----------------------|-----|-----------------------------|-----|-------|
| Einsatzstoff   | Grobe Buchenholzspäne |     | Masse Salz                  | 0   | g     |
| Masse Biomasse | 5                     | g   | Volumenstrom N <sub>2</sub> | 1   | l/min |
| Dosierzeit     | 20                    | min | Temperatur Salz             | 500 | °C    |

**Messwerte:**

|                               | Vor dem Versuch | Nach dem Versuch |      |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------|
| Umgebungsdruck                | 989             | 989              | mbar |
| Gaswaschflasche 1             | 320,62          | 314,79           | g    |
| Gaswaschflasche 2             | 295,18          | 295,70           | g    |
| Gaswaschflasche 3             | 630,17          | 637,26           | g    |
| Rundkolben                    | 167,38          | 168,12           | g    |
| Schlauchverbindungsstück 1    | 8,86            | 8,90             | g    |
| Schlauchverbindungsstück 2    | 20,55           | 20,67            | g    |
| Schlauchverbindungsstück 3    | 17,17           | 17,31            | g    |
| Schale für flüssiges Produkt  | 184,24          | 184,58           | g    |
| Schale für festes Produkt     | 184,24          | 185,01           | g    |
| Becherglas für festes Produkt | 196,90          | 196,99           | g    |
| Papierfilter                  | 1,46            | 1,51             | g    |
| Glaskonus                     | 390,42          | 390,46           | g    |

**Gasmesswerte:**

|                 |     | T <sub>Gas</sub> = 27°C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|-----|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zeitpunkt       | min | 0                       | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   |
| Volumen         | L   | 39,3                    | 44,7 | 49,5 | 54,7 | 59,8 | 64,8 | 69,9 | 75,0 | 80,0 | 85,0 |
| Druck-differenz | Pa  | 130                     | 138  | 131  | 133  | 133  | 131  | 132  | 132  | 130  | 131  |

**Peakflächen nach Gasanalyse:**

| Intervall       | I       | II      | III     | IV      | V       | VI      | VII     | VIII    | IX      |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Zeitraum        | 2-3     | 7-8     | 12-13   | 17-18   | 22-23   | 27-28   | 32-33   | 37-38   | 42-43   |
| Methan          | 21,11   | 206,84  | 347,81  | 299,43  | 148,36  | 65,80   | 32,09   | 20,49   | 15,38   |
| Ethan           | 1,76    | 27,85   | 56,31   | 55,68   | 32,33   | 13,95   | 6,69    | 4,04    | 2,99    |
| Ethen           | 11,47   | 71,72   | 124,93  | 107,00  | 51,33   | 20,92   | 9,12    | 5,30    | 3,90    |
| Propan          | 0       | 6,07    | 14,40   | 15,74   | 9,77    | 3,74    | 1,55    | 0,76    | 0       |
| Propen          | 2,79    | 42,74   | 87,57   | 83,09   | 45,60   | 17,41   | 7,10    | 3,73    | 2,70    |
| n-Butan         | 0       | 0       | 3,35    | 3,91    | 2,71    | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Butan         | 0       | 0       |         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| 1-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| i-Buten         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| cis-Buten       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| trans-Buten     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Pentan        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| n-Hexan         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>  | 19,79   | 270,06  | 373,93  | 279,80  | 134,09  | 57,34   | 26,93   | 16,68   | 13,68   |
| CO <sub>2</sub> | 0       | 7,03    | 19,08   | 20,02   | 4,41    | 0       | 0       | 0       | 0       |
| N <sub>2</sub>  | 20318,2 | 19515,5 | 18949,6 | 19143,3 | 19805,1 | 20064,4 | 20320,7 | 20237,5 | 20008,1 |
| CO              | 35,25   | 402,35  | 677,12  | 559,44  | 237,86  | 89,98   | 35,47   | 20,98   | 14,98   |