Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Untersuchungen zur Entwicklung eines Prozesses zur Gewinnung von aromatischen Verbindungen in flüssigen Salzen

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer Institut Chemische Technologie (ICT)

Förderkennzeichen:

14NR154

Laufzeit:

01.01.2015 bis 31.03.2016

Datum der Veröffentlichung: 21.10.2016

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMELfür das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

I	ZIELE	3
1.	Aufgabenstellung	4
	1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
	1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens4	
2.	Stand der Technik	6
	2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	6
3	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
II	EINGEHENDE DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	9
1	Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, Nebenergebnisse sowie gesammelte wesentliche Erfahrungen	9
	1.1. Aufbau und Optimierung der Versuchsanlage	9
	1.2. Identifizierung geeigneter Salzmischungen	14
	1.3. Untersuchung des Parameterfeldes mit einem Feedstock	20
	1.4. Screening der verschiedenen Feedstocks	23
	1.5. Analytische Charakterisierung	24
	1.6. Literaturüberwachung	29
2.	ERGEBNISVERWERTUNG	30
	2.1 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	30
	2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten bzw. Aussichten für eine mögliche notwendige nächste Phase	31
	2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	32
3	Erkenntnisse von Dritten	32
4	Veröffentlichungen	32

I Ziele

Gesamtziel des Vorhabens war, einen neuartigen thermochemischen Prozess zur Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkanen und Alkenen zu untersuchen. Grundlage dafür waren Versuche des Fraunhofer ICT zur thermischen Zersetzung von Organosolv-Lignin in einer Salzschmelze. Vor diesem Hintergrund wurde ein Nitratsalzgemisch in einem Miniatur-Flüssig-Salz-Cracker bei etwa 400°C eingesetzt. In den Kondensaten konnten die oben genannten Kohlenwasserstoffe in hohen Anteilen (70 % Benzol, 15 % Toluol, 1 % Ethylbenzol, 2,5 % Xylol, 5 % Styrol) festgestellt wurde. Das vorgeschlagene Verfahren zielte darauf ab, die aromatischen Verbindungen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, bekannt als BTEX, sowie Styrol, Phenol und Benzylalkohol als „drop-in"-Lösungen für die chemische und verarbeitende Industrie zur Verfügung zu stellen. Das Verfahren soll eine höhere Rohstofftoleranz für existierende Raffinerien gewährleisten und nicht nur fossile Rohstoffe sondern auch biogene Rohstoffquellen als Einsatzmaterial erlauben. In der Gasphase sollen als weitere Produkte Wasserstoff sowie C1-C4 Alkane und C2-C4 Alkene hergestellt werden. Auf diese Weise kann eine hohe Wertschöpfung aus den eingesetzten Rohstoffen und Reststoffen erzielt werden. Im Rahmen der Studie wurde ein neuer Versuchsreaktor aufgebaut, um besonders geeignete Salzmischungen zu identifizieren und das Produktspektrum gezielt steuern zu können. Der Prozess grenzt sich deutlich von anderen Verfahren (wie z. B. der Nutzung von „IonicLiquids") ab, da keine speziell angefertigten Salze sondern herkömmliche Salze der Alkali/Erdalkali-Gruppe eingesetzt wurden.

Mit dem Vorhaben sollten die wichtigsten Fragestellungen zur Machbarkeit geklärt werden, um später mit Hilfe weiterer Daten ein industrielles Forschungskonsortium für neue Projektvorhaben aufbauen zu können.

Im Detail waren die Ziele der vorliegenden Machbarkeitsstudie:

- Aufbau eines Versuchs-Reaktors für die vorzugsweise kontinuierliche Führung des Flüssig-Salz-Cracking-Prozesses
- Untersuchung von binären und ternären Salzmischungen ausgewählt aus Nitraten, Carbonaten und Hydroxiden bei 300-445°C
- Umsetzung von ausgewählten aromatenhaltigen Rohstoffen (Organosolv-Lignin, Kraft-Lignin, Buchenholz, Polyethylenterephthalat-Abfälle) zu BTEX, Styrol, Phenol und Benzylalkohol
- Schließen des Bilanzraumes und Erstellen von Stoffstrombilanzen
- Bewertung des hergestellten Produktgemisches bezüglich einer Weiterverarbeitung als „drop-in"-Lösung in der klassischen petrochemischen Industrie.

1. Aufgabenstellung

1.1 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das vorgeschlagene Projektvorhaben adressierte den „Förderschwerpunkt Lignin“ der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, insbesondere die stoffliche Nutzung durch die chemische Konversion von Lignin. Dabei werden zwei wesentliche Aspekte abgedeckt, die in diesem Förderschwerpunkt adressiert wurden. Zum einen handelt es sich um eine Entwicklung neuer, verbesserter Methoden zur Konversion von Biomasse, zum anderen auch um die verfahrenstechnische Entwicklung eines Reaktorkonzeptes. Im Rahmen des geplanten Vorhabens sollen aus dem bis dato fast nur thermisch verwerteten Lignin hochwertige Aromaten für technische Anwendungen synthetisiert werden. Das vorgeschlagene Verfahren beschränkt sich jedoch nicht auf die rohstoffliche Nutzung von Lignin. Auf lange Sicht sollen viele weitere unterschiedliche Rohstoffquellen untersucht werden, die aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten aber bisher durch andere Konversionsverfahren nicht genutzt werden können.
Das Vorhaben soll einen Beitrag zur Ressourcenschonung liefern und fördert damit langfristig die Entwicklung nachhaltiger Wirtschaftsformen im Sinne der auf der Konferenz von Rio beschlossenen Agenda-21.

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung technischer Produkte trägt wesentlich bei zur:

- Reduzierung des Treibhauseffekts aufgrund der CO_2-Neutralität
- Schonung endlicher fossiler Ressourcen wie Kohle, Erdöl und Erdgas
- umweltverträglichen Abfall- und Kreislaufwirtschaft
- Verbesserung der Erwerbstätigkeit in der Landwirtschaft

1.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben gliederte sich in sechs Arbeitspakete (vgl.Tabelle **1**). Im Arbeitspaket 1 sollten verfahrenstechnische Fragestellungen geklärt werden und die gewonnenen Erkenntnisse in den Aufbau einer Versuchsapparatur einfließen. Arbeitspaket 2 diente der Untersuchung der prozesskritischen Parameter. Hier standen die Identifizierung einer für den Prozess geeigneten Salzmischung und die Identifizierung der optimalen Prozessbedingungen im Vordergrund. In Arbeitspaket 3 sollten verschiedene Feedstocks untersucht werden. Arbeitspaket 4 umfasste die analytische Charakterisierung der erhalten Produkte. Für eine zukünftige technische Umsetzung des zu entwickelnden Verfahrens sollte im Arbeitspaket 5 eine Verfahrensbewertung durchgeführt werden. Die Beobachtung neuerer Entwicklungen auf dem Gebiet der thermokatalytischen Zersetzung von Rest- und Abfallstoffen in geschmolzenen Salzen wurde im Arbeitspaket 6 verfolgt.

Tabelle 1: Arbeitsplan zum Projekt

Arbeitspaket												
AP1 Technische Fragestellungen												
Aufbau der Versuchsapparatur												
AP2 Untersuchung der kritischen Parameter												
Identifizierung geeigneter Salzmischungen												
Untersuchung des Parameterfelds mit einem Feedstock												
AP3 Screening der verschiedenen Feedstocks												
Bestimmung des Produktspektrums verschiedener Rohstoffe												
AP4 Analytische Charakterisierung												
AP5 Betrachtungen zur verfahrenstechnischen Weiterverwendung												
AP6 Literaturüberwachung												
Verfolgung von Fachliteratur, Patenten etc.												

2. Stand der Technik

2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die vorgeschlagene Machbarkeitsstudie geht deutlich über den Stand der Technik hinaus. In der Literatur wird kein ähnlicher Prozess beschrieben. Die gefundenen Arbeiten befassen sich beispielsweise mit ionischen Flüssigkeiten („IonicLiquids“)[1] und einigen höher schmelzenden Carbonat-Salz-Mischungen, sowie generell höheren Temperaturen zur Erzeugung von prioritär Synthesegas. In FR 2899238 (A1) werden höher schmelzende eutektische Mischungen von Alkalihydroxiden und Alkalicarbonaten beschrieben, um durch katalytische Zersetzung nicht-strukturerhaltend Teerverbindungen aus Vergasungsgasen zu entfernen. Diese Prozesse finden bei höherer Temperatur um ca. 900°C statt. *Ai et al*. [2] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Bio-Öl und Aktivkohle durch Flüssigsalzpyrolyse von Reishalmen mit Mischungen aus $ZnCl_2$ und KCl, das bei Temperaturen von mindestens 450°C stattfindet und in der Produktphase andere Produkte enthält als im beantragten Vorhaben beansprucht werden. Bei dem beschriebenen Prozess überwiegt der feste Rückstand an Aktivkohle mit 65 Gew-%. In Veröffentlichungen von *Jiang et al*.[3] wird die Herstellung eines wasserstoffreichen Gases aus Biomasse bei 350°C-550°C in geschmolzenem NaOH, ggf. mit Additiven wie Nickelchlorid, Nickelhydroxid, Palladiumchlorid u.a., beschrieben. Weitere Produkte werden hier nicht beschrieben oder spezifiziert. *Bertolini*[4] beschreibt ein Verfahren zur Pyrolyse von Polyolefinen, Polystyrol, Polyurethan und Polyvinylchlorid, bei dem nach einer Behandlung in Salzmischungen aus Na_2CO_3 und NaOH bei Temperaturen von 420°C bis 480°C Paraffine und nicht-brennbare Gase identifiziert werden. Hier werden Homopolymere als homogene Ausgangsstoffe genutzt und Mono- bis Oligomere erhalten. Im Fall von Polyurethan konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, im Fall von Polyvinylchlorid wurde das Salz durch die Reaktion verbraucht. Andere Arbeiten, die dem zugrundeliegenden Verfahren ähnlich sind, wurden nicht gefunden. Ein weiterer Vorteil des neuartigen Prozesses ist die Einsparung eines Prozessschrittes im gesamten Produktionsprozess von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Der Vergleich des hier vorgeschlagenen Fluid-Salt-Cracking-Prozesses zum BTX-Herstellungsprozess basierend auf Erdöl stellt sich demnach wie folgt dar (

Abbildung 1):

[1] K. Stärk, A. Bösmann, P. Wasserscheid;*ChemSusChem*. 2010 Jun 21;3(6):719-23. doi: 10.1002/cssc.200900242

[2] Ai et al.; Activated carbon &bio-oil"; BioResources, 2012, 8(2), 1551-1562

[3] Jiang et al.; Hydrogen ProductionfromBiomass Pyrolysis in Molten Alkali; AASRI Procedia 3, (2012), 217-223

[4] Bertolini; Value recovery from plastics waste by pyrolysis in molten salts“, Conservation & Recycling, Band 10, Heft 4, 1987, Seiten 331-343

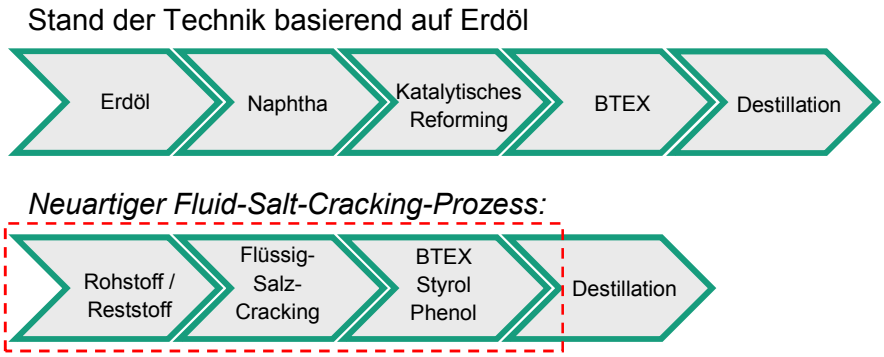

Abbildung 1: Vergleich erdölbasierter Prozess und Fluid Salt Cracking Prozess

Im Mai 2014 wurde basierend auf den bisherigen Arbeiten Schutzrecht auf den vorliegenden zu untersuchenden Prozess durch das Fraunhofer ICT beantragt. Durch diese Schutzrechtanmeldung wurde gleichzeitig eine ausführliche Patent- und Literaturrecherche durchgeführt, durch welche keine neuheitsschädlichen und anderweitigen, dem Verfahren ähnliche Vorhaben und Prozesse gefunden werden konnten. Damit steht einer späteren Ergebnisverwertung kein Fremdanspruch im Weg.

Gegenwärtige untersuchte Technologien sind vor allem Verfahren zur Pyrolyse und Vergasung zur Herstellung von Synthesegas, das beispielsweise mittels Fischer-Tropsch-Synthese weiter verarbeitet werden kann. Herausforderungen bestehen hier vor allem in der Einhaltung von Konzentrationsverhältnissen, wechselnden, inhomogenen Rohstoffen und teerhaltigen Produktgasen, die eine Weiterverarbeitung erschweren. Weitere Verfahren sind beispielsweise die hydrothermale basenkatalysierte Spaltung (BCD) von Lignin, um Gemische von substituierten, aromatischen, teilweise oxygenierten Kohlenwasserstoffen zu gewinnen. Hier setzen sich die Produkte derzeit noch aus einer Vielzahl an organischen Verbindungen zusammen, die eine spezielle Aufarbeitung erfordern. Daneben entsteht eine teerartige Phase, die aus höher kondensierten substituierten Aromaten besteht, an deren verschiedenartigen Nutzungsmöglichkeiten derzeit durch anschließende chemische Modifikation wie Hydrocracking, Oxidation oder andere Spaltungsarten und Derivatisierungen geforscht wird. Produkte sind derzeit Gemische aus verschiedenen Spezialchemikalien, die als Gemisch für Harze, Schäume und Gießanwendungen genutzt werden können.

Im Vergleich zu den derzeit angewandten und untersuchen Verfahren sollte der im Projekt untersuchte neuartige Prozess eine höhere Rohstofftoleranz bei gleichzeitiger sehr enger Produktverteilung an flüssigen und gasförmigen Basischemikalien bieten. Es können homogene, feste und flüssige Roh- und Reststoffe eingesetzt und die Produkte über bekannte Raffinerietechnologien wie z. B. Destillation aufbereitet werden. Reaktionsmedium sind kommerzielle Salze und Salzmischungen, denen nach derzeitigem Stand keine weiteren Katalysatoren zugemischt werden müssen, wie das bei einigen anderen Verfahren notwendig ist. Als Rohstoffe dienen möglichst feste oder hochfeststoffhaltige Gemische, was eine aufwändige Abtrennung von Wasser aus den Produkten eingespart. Eine partielle Kondensation kann außerdem eine Fraktionierung beeinflussen und die Vorkonditionierung für Weiterverarbeitungsschritte in Erdölraffinerien vereinfachen.

3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Bearbeitung des Projekts erfolgte am Fraunhofer ICT in der Abteilung Umweltengineering (UE). Weitere Projektpartner waren nicht eingebunden. Die Abteilung besitzt langjährige Kompetenz in der Entwicklung von Verfahren zum Aufschluss von Biomasse und der Gewinnung von Wertprodukten, wodurch die Bearbeitung des Vorhabens ohne das Einbinden weitere Projektpartner möglich war. Die Expertise der Abteilung umfasst Methoden der mechanischen, chemischen und thermischen Verfahrenstechnik sowie der chemischen und physikalischen Charakterisierung der eingesetzten Materialien und Zwischenprodukte. Die für das beantragte Vorhaben relevanten Kompetenzen und Erfahrungen liegen besonders in den Gebieten der thermischen Verfahrenstechnik, Reaktionstechnik und Trenntechnik mittels überkritischer Fluide und Vergasungsverfahren mit Gasreinigung sowie der chemischen Analytik.

II Eingehende Darstellung der Ergebnisse

1 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens, Nebenergebnisse sowie gesammelte wesentliche Erfahrungen

1.1. Aufbau und Optimierung der Versuchsanlage

Die thermische Zersetzung biogener oder synthetischer Moleküle in Salzschmelzen erfordert spezielle Einbringsysteme und Reaktoren. Grundlegende Anforderungen an den Prozess beinhalten die Abwesenheit von (Luft-)Sauerstoff im System, eine moderate Temperatur (300-600°C), Kontakt der Biomasse mit dem Salz als Wärmeträgermedium und Katalysator, sowie Austrag und Kondensation der Produktgase und –dämpfe. Für die Möglichkeit das Verfahren in seiner Gesamtheit angemessen untersuchen zu können, ist zudem eine kontinuierliche Betriebsweise (Biomassezugabe) sowie Variationsmöglichkeiten von Temperatur, Dosierrate und Verweilzeit der Produktdämpfe erstrebenswert. Aus diesen Forderungen ging die Versuchsanlage hervor, wie sie in Abbildung 2 dargestellt ist.

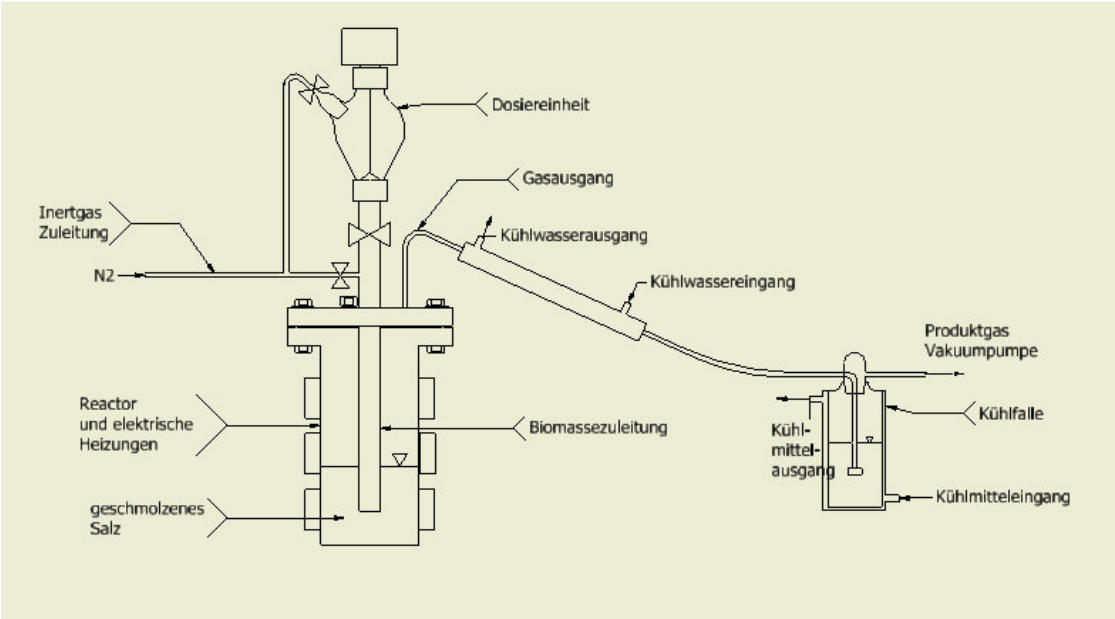

Abbildung 2: Aufbau der Versuchsanlage

Der Reaktorbehälter besteht aus Stahl des Typs 1.4404 und besitzt einen Innendurchmesser von 92 mm und eine Höhe von 195mm. Reaktor und Reaktorverschluss mit der Biomassezuleitung wurden in der Metallwerkstatt des Fraunhofer-ICT gefertigt. Die drei elektrischen Heizelemente der Firma Wema besitzen eine maximale Heizleistung von je 900W und erreichen eine Temperatur von 600°C. Die Dosiereinheit der Firma Lambda Laborgeräte dosiert die Feststoffe mittels eines Rotationskörpers, dessen Umdrehungsgeschwindigkeit einstellbar ist. In der Kondensationstrecke und in der Kühlfalle wird der Produktdampf zu Flüssigkeit kondensiert und so vom Produktgas getrennt. Mit der Vakuumpumpe der Firma KNF Lab wird ein Strom aus Inertgas erzeugt.

Inbetriebnahme und Probeversuche

Zur Inbetriebnahme der Anlage wurde der Reaktor mit 1kg einer Salzmischung aus Li_2CO_3 und Na_2CO_3 zu je 50Mol% gefüllt. Nach Erreichen einer konstanten Reaktortemperatur von 350°C und einer konstanten Kühltemperatur der Kühlfalle von 0°C wurde begonnen die Anlage mit Stickstoff zu spülen. Dazu wurde mit Hilfe der Vakuumpumpe Stickstoff durch die Anlage gesaugt. Das Spülen der Anlage erfolgte für mindestens 30min und diente dem Verdrängen des (Luft-) Sauerstoffes. Der erste Versuch musste nach kurzer Zeit abgebrochen werden, als sich nach Zudosierung der Biomasse nahezu augenblicklich eine dunkelbraune Masse aus Teer, Ruß und Salz entlang der Kondensationsstrecke bis in die Kühlfalle hinein ausbreitete und diese verstopfte.

In weiteren Versuchen konnten verschiedene prozess- und anlagenspezifische Herausforderungen, die eine saubere Versuchsdurchführung und Ergebnisauswertung verhinderten, aufgedeckt und durch sukzessive Änderungen der Anlage und des Versuchssetups behoben werden.

Anfängliche Schwierigkeiten waren:

1) Salz wird aus dem Reaktor getragen

Nicht nur bei der Inbetriebnahme, sondern auch in mehreren Folgeversuchen wurde Salz aus dem Reaktor zusammen mit Ruß und Teer in die, dem Reaktor vor- und insbesondere nachgelagerten, Anlagenteile gedrückt.

Die Ursache hierfür liegt in der Art der verwendeten Salze. Kalium- und Lithiumnitrat im Speziellen und Nitrat- und Nitritsalze im Allgemeinen sind Oxidationsmittel bzw. brandfördernde Stoffe. In Experimenten zur Pyrolyse von Buchenholzspänen in geschmolzenen Salzen wurde eine exotherme Reaktion zwischen Nitratsalzen und dem primären Zersetzungsprodukt Kohle(-nstoff) nachgewiesen und folgende Reaktionsgleichung angegeben[5].

$$2KNO_3(l) + C \rightarrow CO_2(g) + 2KNO_2(l)$$

Es ist davon auszugehen, dass diese Reaktion insbesondere bei hohen Temperaturen stattfand und so in wenigen Sekunden eine große Menge an CO_2 im Inneren des Reaktors entstand. Der resultierende erhöhte Druck drückte das Salz aus dem Reaktor.

Die Accelerating Rate Calorimetry ARC ist eine Methode mit der das Durchgehen einer Reaktion untersucht werden kann. Dabei wird die Temperatur schrittweise erhöht und für mehrere Minuten konstant gehalten. Tritt ein exothermes Ereignis auf, wird die Temperatur so lange nicht erhöht, bis keine Selbsterwärmung mehr stattfindet. So kann ein Temperatur- und Druckprofil als Funktion der Zeit erstellt werden. In der am Fraunhofer ICT durchgeführten ARC-Analyse wurden reines Kaliumnitrat und Buchenholzspänen in die Kalorimetriebombe gefüllt. Abbildung 3 zeigt das entstandene Zeit-Temperatur-Druck-Profil.

[5] H. S. Nygård und E. Olsen "Effect of Salt Composition and Temperature on the Thermal Behavior of Beech Wood in Molten Salt Pyrolysis."; (2014)

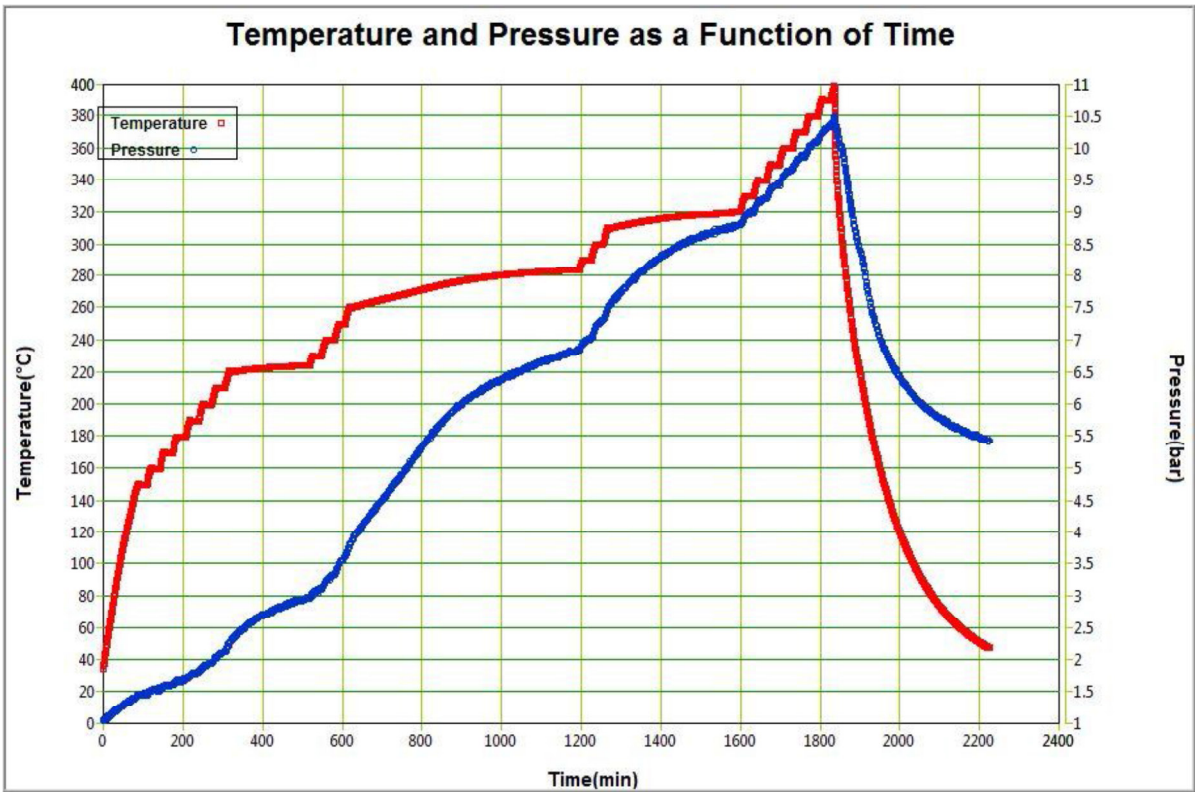

Abbildung 3: Temperatur und Druck als Funktion der Zeit

Im Diagramm sind der Verlauf der Temperatur (rot) und des Druckes (blau) dargestellt. Zu erkennen ist die stufenweise Erhöhung der Temperatur und damit einhergehende Erhöhung des Druckes. Des Weiteren sind drei exotherme Ereignisse, (300 - 500 min, 600 – 1200 min und 1300 – 1600 min) erkennbar. Beim zweiten Ereignis, das bei 260°C beginnt, findet innerhalb von 10h mit ungefähr 20 °C die größte Selbsterwärmung statt. Im gleichen Zeitraum steigt der Druck in der Kalometriebombe von 3,7 auf 6,7 bar an. Bei den anderen beiden Ereignissen findet ebenfalls ein Temperatur- und Druckanstieg, allerdings in geringerem Umfang, statt.

Aus der Analyse geht hervor, dass es bei Erwärmung von Kaliumnitrat zusammen mit Buchenholzspänen auf 400°C zu exothermen Reaktionen kommt. Während dieser exothermen Reaktionen steigt der Druck stärker an, als in den Phasen, in denen eine Temperaturerhöhung durch die Messanordnung hervorgerufen wird. Jedoch ist der Anstieg von Temperatur und Druck innerhalb von 10h nur gering, weshalb die Reaktionen eher als leicht exotherm einzuordnen sind. Mit der ARC-Analyse konnte demnach nicht nachgewiesen werden, dass es bei der Erwärmung von Buchenholzspänen mit Kaliumnitrat innerhalb von Sekunden zu einer starken Gasbildung kommt. Dennoch wurde in den weiteren Versuchen von einer Verwendung von Nitrat- und Nitritsalzen zur thermischen Zersetzung von Biomasse aus Sicherheitsgründen abgesehen.

2) Flüssiges Produkt kann nicht vollständig gesammelt werden

Den besonderen Eigenschaften des flüssigen Produktes konnte die zunächst gewählte Anordnung zum Kondensieren und Auffangen der Kondensate nicht Rechnung tragen. Noch bevor sie in die Kühlfalle gelangten kondensierte ein großer Teil der Dämpfe schon im Gasausgang, in der Kondensationsstrecke und in den Schlauchverbindungsstücken zu einer viskosen Flüssigkeit. Die

geringe Fließfähigkeit der Flüssigkeit führte dazu, dass sie nach den Experimenten nicht einfach in ein Probengefäß überführt werden konnte. Vielmehr haftete sie an den Innenoberflächen und konnte mit Isopropanol oder Aceton nicht zufriedenstellend abgewaschen werden. Besser war, einen möglichst großen Teil der Dämpfe direkt im Isopropanol der Kühlfalle zu quenchen und die Strecken in denen die Dämpfe kondensieren konnten möglichst kurz zu halten.

Zum Auffangen der Dämpfe wurde daher auf eine vereinfachte Form des Teerprotokolls zurückgegriffen[6]. Bei der Anordnung wurde auf die Kondensationsstrecke verzichtet und direkt hinter dem Gasablass eine mit 50 g Isopropanol gefüllte erste Kühlfalle angebracht. Eine zweite Kühlfalle diente zum Auffangen etwaiger noch nicht kondensierter Dämpfe. Alle Kühlfallen waren mit einem Gaswaschflascheneinsatz mit einer Fritte der Porosität 1 versehen. Durch die geringe Porosität entstanden sehr kleine Dampf-/Gasblasen, was wiederum eine Intensivierung des Wärme- und Stoffaustausches zwischen den Blasen und dem Quenchmittel Isopropanol bedingte. Um zu verhindern, dass das leicht flüchtige Isopropanol aus Kühlfalle 1 und 2 während des Versuchs in die Dampfphase übergeht und mit dem Stickstoffstrom die Versuchsanordnung verlässt, wurde eine dritte Kühlfalle installiert. Durch die dritte Gaswaschflasche, die auf -12°C gekühlt und bis zu einer Höhe von 50 mm mit Siedeperlen aus Glas gefüllt war, konnte der Stickstoff vom Isopropanol getrennt werden. Die Glasperlen fungieren als Packung, bei der das Gas-Dampf-Gemisch nicht nur von den Wänden der Kühlfalle her gekühlt wurde, sondern durch die Umströmung der gekühlten Glasperlen ein intensiverer Kontakt und somit Wärmeübergang stattfindet. Mit den beschriebenen Maßnahmen konnte eine deutliche Verbesserung der Probesammlung erzielt werden.

3) Festes Produkt kann nicht vollständig gesammelt werden

Ein Feststecken der Biomassezuleitung nach den Versuchen im abgekühlten erstarrten Salz verhinderte, dass der Reaktor im kalten Zustand geöffnet werden konnte. Bei Öffnung im heißen Zustand gelangte Luftsauerstoff ins Innere des Reaktors, was zur Verbrennung des kohleartigen festen Rückstandes unter Gas- und Rauchentwicklung führte. Daher wurde weniger Salz in den Reaktor gefüllt, sodass die Biomassezuleitung nicht mehr in die Salzschmelze eintauchte.

4) Kontakt zwischen Edukt und Salz ist ungenügend

Die Maßnahme aus 3) führte dazu, dass der Stickstoff nicht mehr die Salzschmelze passieren musste und die Gasblasen die Schmelze und deren Oberfläche dynamisierten. Viel mehr lag nun eine dünne, statische Salzschicht am Reaktorboden vor, auf der sich bei kontinuierlicher Biomassezugabe eine Schicht aus Edukt bildete. Eine fehlende Durchmischung dieser beiden Schichten führte zu mangelhaftem Kontakt zwischen Edukt und Salz. Zur Verbesserung des Kontaktes wurden alternative Möglichkeiten der Einbringung erprobt.

Eine Option bestand im (Trocken-)Vermischen des Salzes und der Buchenholzspäne und Dosierung dieser Mischung mit dem Dosiergerät in den leeren Reaktor. Beim Trockenmischen wurden 30g Salz und 5g Buchenholzspäne mechanisch vermengt. Dieses Gemisch wurde direkt

[6] 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

für den Versuch verwendet. Diese Methode stellte sich als nicht praktikabel heraus, weil es bei verschiedenen Salz-zu-Späne-Verhältnissen der Mischung immer wieder zum Verstopfen des Rohres kam. Ein Teil des herabfallenden Salzes schmolz bei Kontakt mit der heißen Innenoberfläche des Tauchrohres und buk an. Das Ergebnis war, dass eine geringe Menge geschmolzenen und wieder erstarrten Salzes und verkohlter Biomassepartikel direkt unter der Tauchrohröffnung auszumachen war. Beim Lösen der Verstopfung traten 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 war bei dieser Art der Einbringung auch an einer starken Abnahme des Volumenstroms nach wenigen Minuten erkennbar.

Als weitere Alternative wurde eine Batchbetriebsweise getestet. Hierbei wurden ebenfalls Buchenholzspäne und Salz mit der Trockenmischmethode gemischt und im kalten Reaktor platziert. Nach Montage aller Anlagenkomponenten wurde der Versuch mit dem Anschalten der Heizelemente gestartet. Der Reaktor erreichte die angestrebte Betriebstemperatur von 500°C nach gut 16 Minuten. Eine nur geringe Verfärbung des Isopropanols in der ersten Waschflasche zeigte, dass vergleichsweise wenig flüssiges Produkt in die Kühlfalle getragen wurde. 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 waren. Der endotherme Vorgang des Schmelzens des Salzes verlangsamte den Temperaturanstieg noch weiter. Dadurch wurden die Biomassepartikel nur sehr langsam erhitzt, wodurch der Anteil an festem Produkt erhöht wurde. Da in dieser Arbeit die Gewinnung von Pyrolyseöl im Vordergrund stand, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

Als letzte Möglichkeit einen besseren Kontakt zwischen Salz und Einsatzstoff zu gewährleisten, wurde die Dosierung mit Salz imprägnierter Buchenholzspäne in den leeren Reaktor untersucht. Zum Imprägnieren der Buchenholzspäne wurden 10g Salz in VE-Wasser vollständig gelöst. In die Lösung wurden anschließend 5g Buchenholzspäne gegeben und das Wasser bei 40°C verdunstet. So lagerte sich das Salz fein verteilt auf der Oberfläche und in den Poren der Partikel an. Ähnlich der Batchbetriebsweise zeichnete sich schon während des Versuchs anhand der Verfärbung des Isopropanols in der Gaswaschflasche ab, dass auch hier die Ausbeute an flüssigem Produkt nicht so hoch sein würde wie in der zuerst beschriebenen Methode. Auch hier verlangsamte der endotherme Vorgang des Salzschmelzens ein schnelles Erhitzen der Buchenholzspäne. Wegen der im Vergleich zum Batchversuch geringeren Menge an Salz (10g im Vergleich zu 30g) ist dieser Effekt zwar weniger stark ausgeprägt, dennoch ist auch mit dieser Methode die Ausbeute an flüssigem Produkt nicht so hoch wie bei der Dosierung der Späne direkt in bereits geschmolzenes Salz. Die Dosierung der Späne direkt auf eine dünne Schicht aus bereits geschmolzenem Salz wurde daher als am besten geeignet angesehen und für weitere Versuche angewendet.

5) Gasförmiges Produkt

Abgesehen von der Möglichkeit Gasproben zu nehmen und in der Folge deren chemische Zusammensetzungen zu bestimmen, lag anfänglich keine Möglichkeit vor die Masse an Produktgas zu quantifizieren. Daher wurde die Versuchsanlage um die Möglichkeit erweitert

Gastemperatur, Gasvolumen und Gasdruck direkt nach dem Abscheiden der dampfförmigen Bestandteile und vor dem Eintritt in die Vakuumpumpe zu bestimmen. Hierfür wurde ein Typ-K-Thermoelement, eine Gasuhr der Firma Itron, Inc. und ein Differenzdruckmanometer der Firma Extech® Instruments verwendet. Mit dem Manometer konnte die Druckdifferenz zwischen Umgebungsdruck und dem Druck in der Gasleitung ermittelt werden. Bei bekanntem Umgebungsdruck konnte so mit Hilfe der zusätzlich erhobenen Daten die Masse an Gas mit Hilfe der Gleichung für ideale Gase errechnet werden.

Die notwendigen Überarbeitungen führten zu der in Abbildung 4 dargestellten veränderten Versuchsanlage.

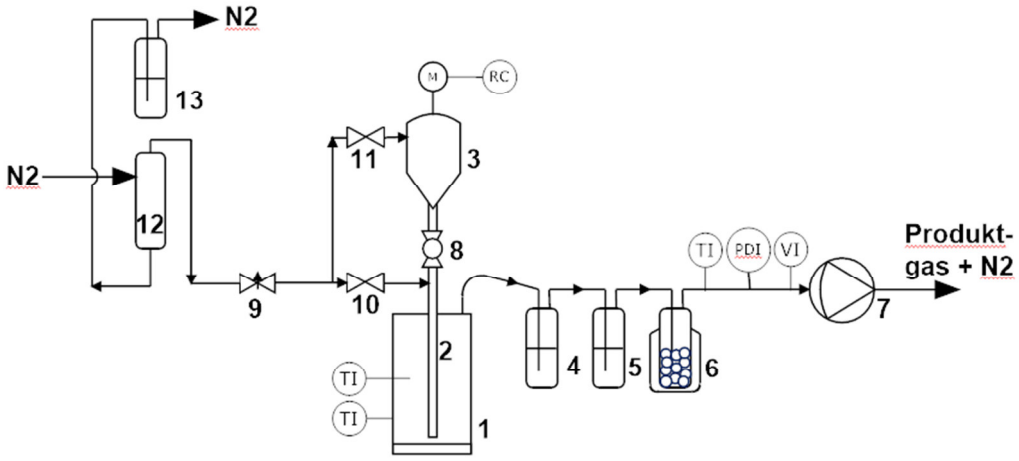

Abbildung 4: Schematische Darstellung der überarbeiteten Anlage

Die Anlagenkomponenten sind wie folgt:

1. Reaktor
2. Biomassezuleitung
3. Dosiergerät
4. Kühlfalle 1
5. Kühlfalle 2
6. Kühlfalle 3
7. Vakuumpumpe
8. Kugelhahn
9. Nadelventil
10. Ventil 1
11. Ventil 2
12. Gasmaus
13. Kühlfalle 4

1.2. Identifizierung geeigneter Salzmischungen

Beim Salzscreening wurden verschiedene Salzmischungen angefertigt und untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf einem möglichst niedrigen Schmelzpunkt der Salzmischung. Die Untersuchungen wurden in dem in Abbildung 5 beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt:

1. Heizblock mit 12 Bohrungen für Proben und 3 Bohrungen für Heizpatronen

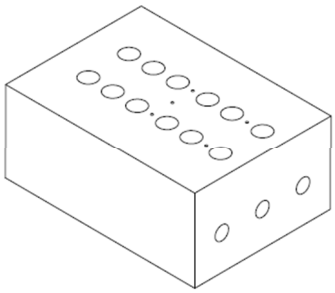

Abbildung 5: Heizblock

2. Heizpatronen (600W) der Firma T+H Automotive GmbH
3. DURAN® Reagenzgläser ohne Bördelrand Ø12mm
4. Typ-K Thermoelement
5. Temperaturregler
6. Präzisionswaage der Firma Kern und Sohn GmbH
7. Mörser

In einem ersten Schritt wurden mit Hilfe des Computerprogrammes „STATGRAPHICS Centurion“ Mischungspläne erstellt. Durch die Mischungspläne wurden die relativen Anteile der Komponenten, also der Einzelsalze bestimmt. Die variablen Anteile lagen im Bereich von 0,05Mol bis 0,85Mol für quaternäre Salzmischungen und 0,05Mol bis 0,80Mol für quintäre Salzmischungen. Eine anschließende Umrechnung der Molanteile in Massenanteile für eine Gesamtmasse von 3g pro Probe lieferte die einzuwiegende Menge an Einzelsalz. Folgende Salzmischungen wurden untersucht.

- Quarternäre Mischungen (Tabelle 2) aus Li2CO3, Na2CO3, K2CO3, und XCO3 (mit X = Ca, Ba und Cs2)

Tabelle 2: Übersicht quaternäre Salzmischungen

Mischung Bezeichnung	**Li_2CO_3**	**Na_2CO_3**	**K_2CO_3**	**XCO_3**
-	Mol%	Mol%	Mol%	Mol%
LiNaKX 1	5,0	85,0	5,0	5,0
LiNaKX 2	45,0	5,0	45,0	5,0
LiNaKX 3	45,0	45,0	5,0	5,0
LiNaKX 4	45,0	5,0	5,0	45,0
LiNaKX 5	25,0	25,0	25,0	25,0
LiNaKX 6	5,0	5,0	5,0	85,0
LiNaKX 7	5,0	5,0	45,0	45,0
LiNaKX 8	5,0	45,0	5,0	45,0
LiNaKX 9	5,0	5,0	85,0	5,0
LiNaKX 10	31,7	5,0	31,7	31,7
LiNaKX 11	5,0	31,7	31,7	31,7
LiNaKX 12	31,7	31,7	5,0	31,7
LiNaKX 13	5,0	45,0	45,0	5,0

LiNaKX 14	31,7	31,7	31,7	5,0
LiNaKX 15	85,0	5,0	5,0	5,0

- Quintäre Mischungen (Tabelle 3) aus Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Cs_2CO_3 und YCO_3 (mit Y = Ca und Ba)

Tabelle 3: Übersicht quintäre Salzmischungen

Mischung Bezeichnung	**Li2CO3**	**Na2CO3**	**K2CO3**	**Cs2CO3**	**YCO3**
-	Mol%	Mol%	Mol%	Mol%	Mol%
LiNaKCsY 1	5,0	5,0	5,0	80,0	5,0
LiNaKCsY 2	5,0	42,5	5,0	42,5	5,0
LiNaKCsY 3	42,5	5,0	42,5	5,0	5,0
LiNaKCsY 4	5,0	42,5	5,0	5,0	42,5
LiNaKCsY 5	5,0	5,0	42,5	5,0	42,5
LiNaKCsY 6	23,8	23,8	23,8	5,0	23,8
LiNaKCsY 7	5,0	30,0	5,0	30,0	30,0
LiNaKCsY 8	5,0	5,0	80,0	5,0	5,0
LiNaKCsY 9	30,0	5,0	5,0	30,0	30,0
LiNaKCsY 10	30,0	5,0	30,0	30,0	5,0
LiNaKCsY 11	30,0	5,0	30,0	5,0	30,0
LiNaKCsY 12	5,0	5,0	5,0	42,5	42,5
LiNaKCsY 13	42,5	5,0	5,0	42,5	5,0
LiNaKCsY 14	5,0	30,0	30,0	5,0	30,0
LiNaKCsY 15	5,0	30,0	30,0	30,0	5,0
LiNaKCsY 16	80,0	5,0	5,0	5,0	5,0
LiNaKCsY 17	42,5	5,0	5,0	5,0	42,5
LiNaKCsY 18	23,8	23,8	5,0	23,8	23,8
LiNaKCsY 19	5,0	80,0	5,0	5,0	5,0
LiNaKCsY 20	5,0	5,0	5,0	5,0	80,0
LiNaKCsY 21	30,0	30,0	5,0	5,0	30,0
LiNaKCsY 22	5,0	5,0	30,0	30,0	30,0
LiNaKCsY 23	23,8	23,8	23,8	23,8	5,0
LiNaKCsY 24	42,5	42,5	5,0	5,0	5,0
LiNaKCsY 25	30,0	30,0	30,0	5,0	5,0
LiNaKCsY 26	23,8	5,0	23,8	23,8	23,8
LiNaKCsY 27	5,0	5,0	42,5	42,5	5,0
LiNaKCsY 28	5,0	42,5	42,5	5,0	5,0
LiNaKCsY 29	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
LiNaKCsY 30	5,0	23,8	23,8	23,8	23,8
LiNaKCsY31	30,0	30,0	5,0	30,0	5,0

Die einzelnen Salze wurden im Mörser in feines Pulver zermahlen und intensiv durchmischt. Um zu vermeiden, dass die die Salzmischungen Luftfeuchtigkeit absorbieren, wurden sie in ein Reagenzglas überführt und im Trockenschrank bei über 110°C gelagert.

Zur Bestimmung der Schmelztemperatur der Salzmischung wurden die 12 Bohrungen an der Oberseite des auf 350°C vorgeheizten Heizblocks mit 12 Reagenzgläsern bestückt. Nach 20min erfolgte eine Sichtprüfung der Proben. Anschließend wurde die Temperatur um 10°C erhöht und nach weiteren 20min abermals eine Sichtprüfung durchgeführt. So wurde der Temperaturbereich zwischen 350 und 450°C untersucht. Die Abweichung der Temperatur in den Reagenzgläsern, von der eingestellten Solltemperatur wurde durch Kalibrierungsmessungen im Vorfeld bestimmt und konnte je nach Temperatur bis zu 30°C betragen. Mit den Untersuchungen im Heizblock sollte ein Überblick geschaffen werden, welche Salzmischungen unterhalb der Schmelztemperatur von 397°C einer eutektischen Mischung aus Li_2CO_3, Na_2CO_3 und K_2CO_3 schmelzen. Eine genaue Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgte im Anschluss mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

Beobachtungen und Ergebnisse

Beim Übergang vom festen Salz zur flüssigen Schmelze konnten immer fünf Zustände beobachtet werden:

1. Festes Salz
2. Salz verdichtet sich in Reagenzglasmitte; kein Wandkontakt mehr
3. Verdichtetes Salz beginnt an Reagenzglasboden zu schmelzen
4. Es liegt eine klare Schmelze mit trübem Bodensatz oder Schwimmschicht vor
5. Klare, flüssige Salzschmelze

Die Zustände 2.bis 4. sind in Abbildung 6 bis Abbildung 8 dargestellt.

Abbildung 6: Zustand 2; Verdichtetes Pulver in Reagenzglasmitte

Abbildung 7: Zustand 3; Verdichtetes Pulver beginnt am Boden zu schmelzen

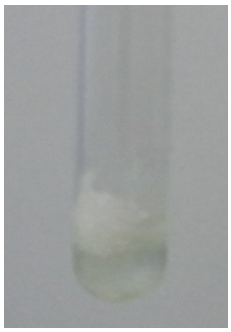

Abbildung 8: Zustand 4; Klare Schmelze mit trüber Schwimmschicht

Als Schmelztemperatur der jeweiligen Salzmischung wurde diejenige Temperatur angesehen, in der das Salz den Zustand 4 erreicht hatte. Obwohl bereits mit Zustand 2 eine deutliche Veränderung gegenüber dem Ausgangszustandes eintrat, konnte hier noch nicht von geschmolzenen Salzen gesprochen werden. Der Übergang von Zustand 2 zu Zustand 4 konnte nicht mit einer Verlängerung der Zeit erwirkt werden, die das Salz der Temperatur ausgesetzt war, sondern nur mit einer Erhöhung der Temperatur. Die 5 Salzmischungen mit den niedrigsten Schmelztemperaturen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Übersicht niedrigschmelzender Salzmischungen

Mischung Bezeichnung	Ermittelte Schmelztemperatur
-	°C
LiNaKBa 14	420
LiNaKca 14	430
LiNaKCs 14	400
LiNakCsBA 25	410
LiNaKCsCa 10	410

Die Mischung mit der niedrigsten Temperatur (LiNaKCs 14) wurde mittels DSC weiter untersucht. Abbildung 9 zeigt das DSC-Diagramm.

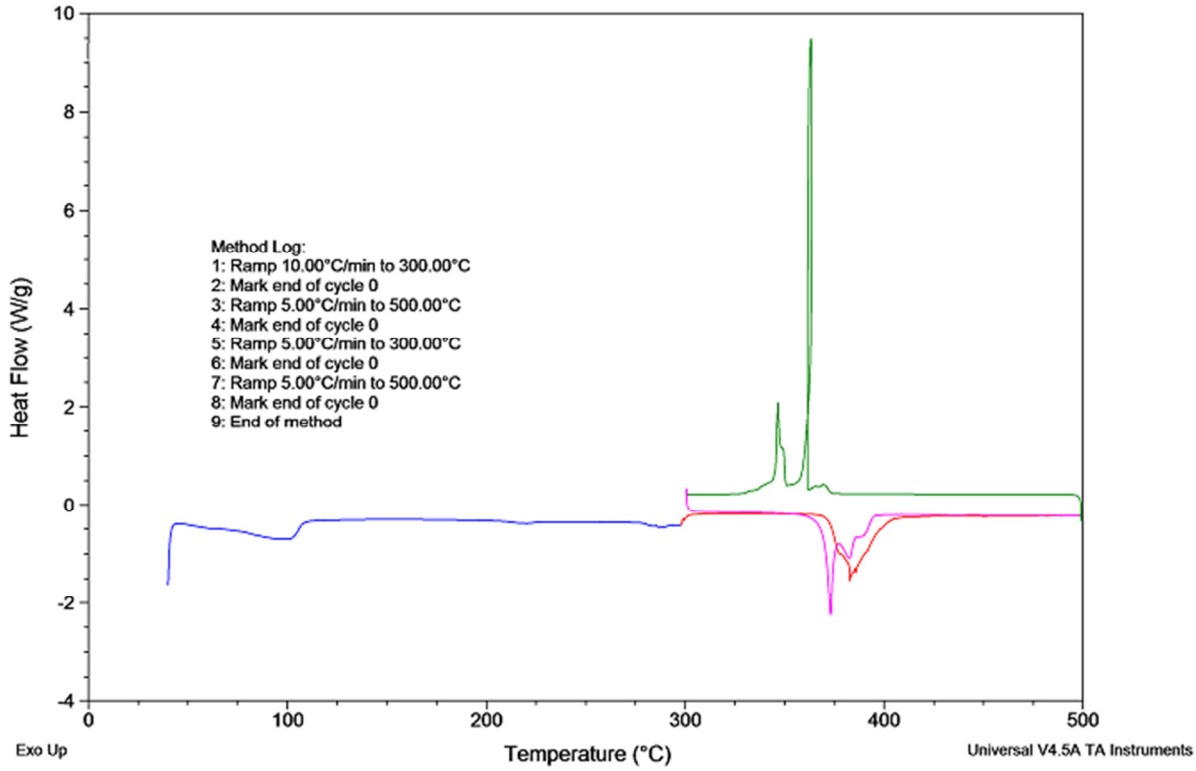

Abbildung 9: DSC-Diagramm der Salzmischung LiNaKCs 14

Die blaue Kurve stellt den Aufheizvorgang der Kalometriebombe von Raumtemperatur auf 300°C dar. Im ersten Aufheizzyklus von 300°C auf 500°C (rot) kommt es zwischen 360 und 425°C zu einem endothermen Ereigniss dessen Maximum bei ca. 383°C liegt. Im daran anschließend Abkühlzyklus (grün) sind zwei exotherme Ereignisse bei 363°C bzw. 346°C erkennbar. In einem zweiten Aufheizyklus (pink) ist ebenfalls ein endothermes Ereigniss erkennar, allerdings mit Beginn bei 350°C und dem Ende bei 400°C und einem Maximum bei 373°C.

Die endothermen Ereignisse im Diagramm sind dem endothermen Schmelzvorgang zuzuordnen, das exotherme Ereigniss der Kristallisation der geschmolzenen Salzmasse. Dass die beiden Schmelzvorgänge nicht deckungsgleich im Diagramm erscheinen, muss dahingehend interpretiert werden, dass sich nach erstmaligem Schmelzen die Struktur des Salzes veränderte. Die vorher nur mechanisch gemischten Einzelsalze vermischten sich im flüssigen Zustand intensiver. Laut Literatur[7] findet sogar ein Kationentausch zwischen den Salzen statt, sodass Salzmoleküle beispielsweise der Form $LiKCO_3$ entstehen, welche einen geringeren Schmelzpunkt aufweisen. Dass der zweite Schmelzvorgang in zwei Stufen abläuft, die den zwei Peaks entsprechen, lässt darauf schließen, dass mit einem Schmelzvorgang die Einzelsalze noch nicht vollständig in die neue Struktur überführt wurden. Gleiches ist aus den beiden exothermen Ereignissen beim Abkühlen zu schließen. Hier kristallisiert ein Teil des Salzes bereits bei 363°C. Es wird so viel Kristallisationsenergie frei, dass sich die Salzmasse nochmals um einige Grad aufheizt. Erst bei 346°C kristallisiert die Salzmasse vollständig. Aus dem Diagramm geht auch hervor, dass die Schmelztemperatur nicht gleich der Kristallisationstemperatur ist.

[7] Lixia Sang, MengCai, Yangbo Zhao, Nan Ren, Yuting Wu, Clemens Burda:“Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD”;(2015)

1.3. Untersuchung des Parameterfeldes mit einem Feedstock

Für das Parameterscreening wurde die Anlage aus Abbildung 4 nach Umbau und Optimierung verwendet. Experimente zum Parameterscreening wurden ausschließlich mit Buchenholzspänen als Edukt und einer Carbonatsalzmischung LiNaKCs 14 durchgeführt. Die einzelnen Salze wurden im Vorfeld der Versuche im Mörser auf eine einheitliche Korngröße zerkleinert und vermischt und im Trockenschrank bei mindestens 110°C gelagert.

30g der beschriebenen Salzmischung wurden so in den Reaktor gefüllt, dass der Boden vollständig bedeckt war. Die Kühlfallen 1 und 2 wurden mit 50±1g Isopropanol gefüllt und mit einem Gaswaschflascheneinsatz mit einer Fritte der Porosität 1 versehen. Kühlfalle 3 wurde genauso präpariert außer, dass anstelle des Lösungsmittels Glasperlen bis zu einer Höhe von ca. 50mm eingefüllt wurden. In das Dosiergerät wurden 5g Buchenholzspäne gefüllt. Nach dem Verschließen des Reaktors und der Montage aller Anlagenkomponenten, wurde die gewünschte Versuchstemperatur eingestellt und mit dem Spülen der Anlage mit Stickstoff begonnen. Nach Erreichen konstanter Temperaturen, wurde die Anlage noch weitere 30min mit Stickstoff gespült.

Mit Beginn der Biomassezugabe über einen Zeitraum von 20min startete der Versuch. Über 45min wurden in Abständen von 5min die Temperatur, der Druck sowie das Volumen des Produktgases notiert. Gasproben wurden ebenfalls im Abstand von 5min genommen, allerdings um 2,5min zeitversetzt. Etwaige Abweichungen vom Sollvolumenstrom wurden mit dem Nadelventil händisch nachjustiert. Nach Ablauf der 45min wurden Heizung und Kühlung abgestellt und die Anlage weiterhin mit Stickstoff gespült, bis die Temperatur unterhalb von 60°C lag.

Zum Sammeln der festen und flüssigen Produkte wurden zunächst die Kühlfallen abmontiert und zusammen mit den Schlauchverbindungsstücken gewogen. Die Differenz zum Gewicht vor dem Versuch entsprach der Masse an entstandener Flüssigkeit. Der Inhalt der Kühlfallen und die Kondensate an den Schlauchverbindungsstücken wurden in ein Becherglas überführt. Nach Verdunsten des Isopropanols (ca. 1-2 Tage), verblieb die viskose Flüssigkeit. Produktdämpfe, die am Gasablass oder im Inneren des Reaktors kondensiert waren, wurden mit Aceton abgespült und aufgefangen. Nach Verdampfen des Acetons wurde diese verbleibende Masse ebenfalls dem flüssigen Produkt zugeschlagen. Das Innere des Reaktors wurde ebenfalls in eine Schale überführt und gewogen. Nach Abzug der Salzmasse verblieb die Masse an entstandenem Feststoff. Die Masse des Produktgases wurde mit Hilfe der während des Experimentes aufgezeichneten und der aus einer gaschromatographischen Analyse hervorgegangenen Daten errechnet.

Parameter Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wird durch deren Variation im Bereich von 425 bis 575°C bei sonst gleichen Versuchsbedingungen untersucht. In allen Versuchen kann mehr als 90% der eingesetzten Masse nach dem Versuch wiedergefunden werden.

Für die weitere Auswertung wurden aus den absoluten Mengen die Ausbeuten an festem, flüssigem und gasförmigem Produkt errechnet. Diese sind in der **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** graphisch zusammengefasst.

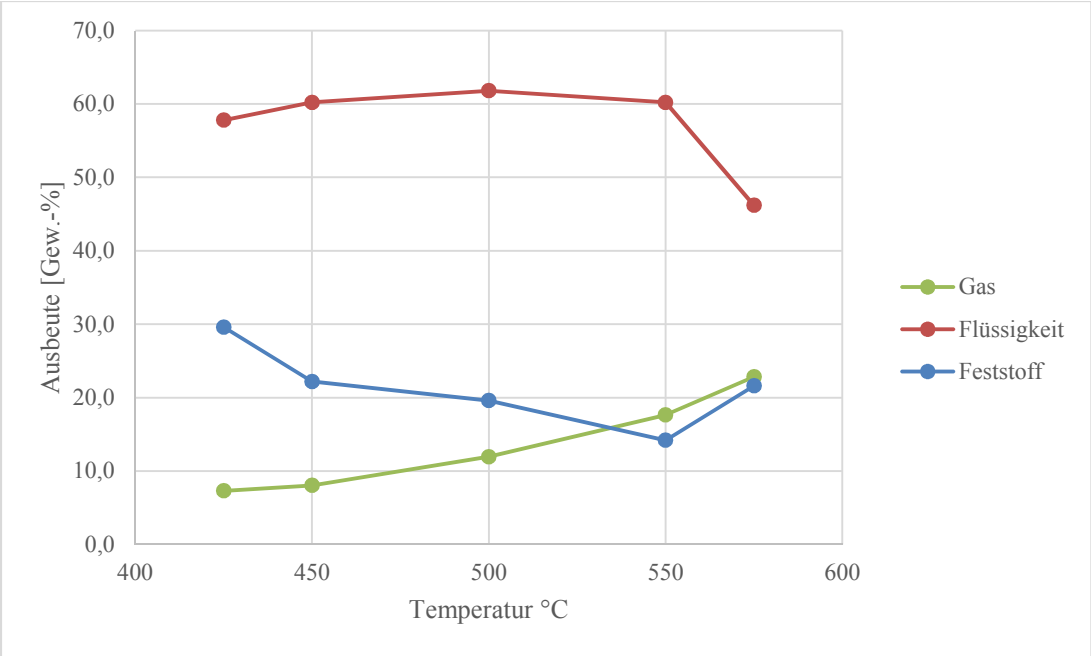

Abbildung 10: Produktausbeuten in Abhängigkeit der Temperatur

Es zeigt sich, dass die Produktausbeuten eine Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur aufweisen. Die Ausbeute an flüssigem Produkt bleibt über einen Temperaturbereich von 450 bis 550°C nahezu konstant auf einem Maximalwert von ca. 60%. Oberhalb von 550°C sinkt der Anteil an flüssigem Produkt stark ab. Es ist zu vermuten, dass durch sekundäre Reaktionen, die durch hohe Temperaturen begünstigt werden, die primären Zersetzungsprodukte weiter in thermisch stabilere Stoffe wie Permanentgase und kohleartige Rückstände umgesetzt werden. Dies spiegelt sich auch im stetigen Ansteigen der Gasausbeuten sowie im deutlichen Anstieg der Feststoffausbeuten bei einer Temperatur größer 550°C wider.

Die Ausbeute an festem Produkt ist bei der niedrigsten Temperatur mit 29,6% am höchsten. Mit steigender Temperatur nimmt sie ab und erreicht bei 550°C mit 14,2% ein Minimum, bevor sie wieder deutlich ansteigt. Die Ausbeute an Gas zeigt einen stetigen Anstieg mit der Temperatur und erreicht ihr Maximum bei einer Versuchstemperatur von 575°C.

Parameter Spülgasvolumenstrom

Zur Untersuchung des Einflusses des Intergasvolumenstromes wurden an grober Buchenholzspäne Versuche mit Volumenströmen von 0,5, 1, und 2 L/min bei einer Temperatur von 500°C durchgeführt. Die ermittelten Ausbeuten sind in Abbildung 11 dargestellt.

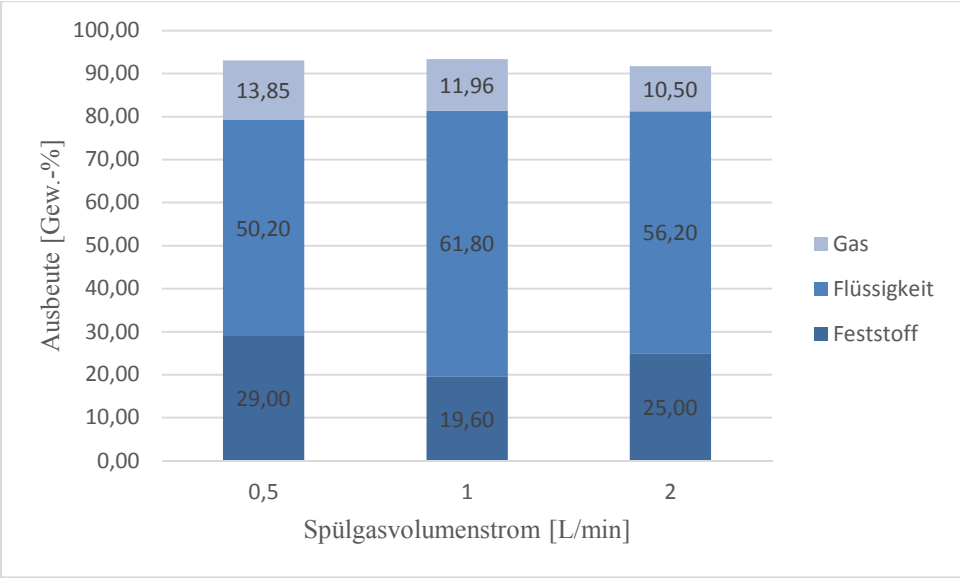

Abbildung 11: Produktausbeuten in Abhängigkeit des Spülgasvolumenstroms

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 ca. 14% bzw. 29% am höchsten, die Ausbeuten an flüssigem Produkt mit 50% 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 z.B. Permanentgase oder Feststoff entstehen.

Parameter Partikelgröße

Im Weiteren wurden Experimente zur Bestimmung des Einflusses der Partikelgröße des Buchenholzes durchgeführt. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 500°C und einem Spülgasvolumenstrom von 1L/min durchgeführt. Die Buchenholzspäne wurden in die Partikelgrößen 500 bis 1250µm und 1250 bis 2000µm klassiert. Die erzielten Ausbeuten sind in Abbildung 12 dargestellt.

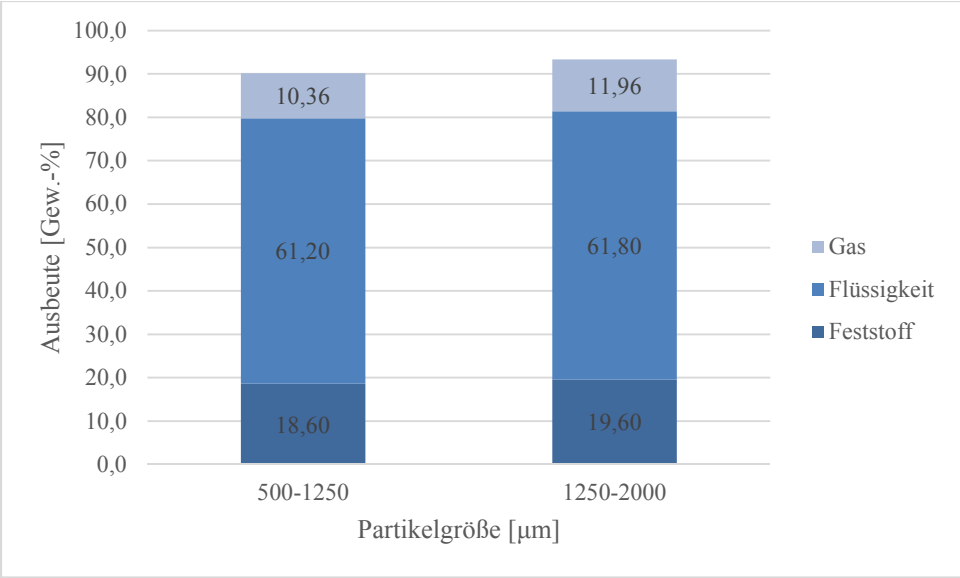

Abbildung 12: Produktausbeuten in Abhängigkeit der Partikelgröße

Es zeigt sich, dass die Produktausbeuten für Partikel mit einer Größe zwischen 500 und 2000µm keine erkennbare Abhängigkeit von der Partikelgröße aufweisen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass vergleichsweise große Partikel (>1cm) ein anderes Zersetzungsverhalten an den Tag legen werden, als kleine Partikel (<2mm) und somit auch die Produktverteilung beeinflussen.

1.4. Screening der verschiedenen Feedstocks

Die aus den Experimenten mit Buchenholzspänen gewonnenen Erkenntnisse sollten auf andere Einsatzstoffe übertragen werden, um so die Rohstofftoleranz des Verfahrens zu untersuchen. Als weiterer Rohstoff wurde Organosolv-Lignin eingesetzt, welches sich durch eine niedrige Fracht an anorganischen Bestandteilen auszeichnet, keinen Schwefel enthält und durch das Fraunhofer ICT bereits gut charakterisiert ist. Als dritte Rohstoffklasse wurde Polyethylentherephthalat (PET) untersucht. Im sogenannten Virgen-PET sind übliche Kunststoffadditive wie UV-Stabilisatoren oder Weichmacher nicht vorhanden und es besitzt somit im Gegensatz zu biogenen Rohstoffen eine sehr einheitliche Struktur. Die Experimente wurden mit den Versuchsparametern durchgeführt, mit denen für Buchenholzspäne ein Maximum an flüssigem Produkt erzielt werden konnte:

- Temperatur von 500°C
- Spülgasvolumenstrom von 1L/min und
- Partikelgröße von 1250 bis 2000µm

In Abbildung 13 sind die Produktausbeuten für Buchenholzspäne und Organosolv-Lignin dargestellt.

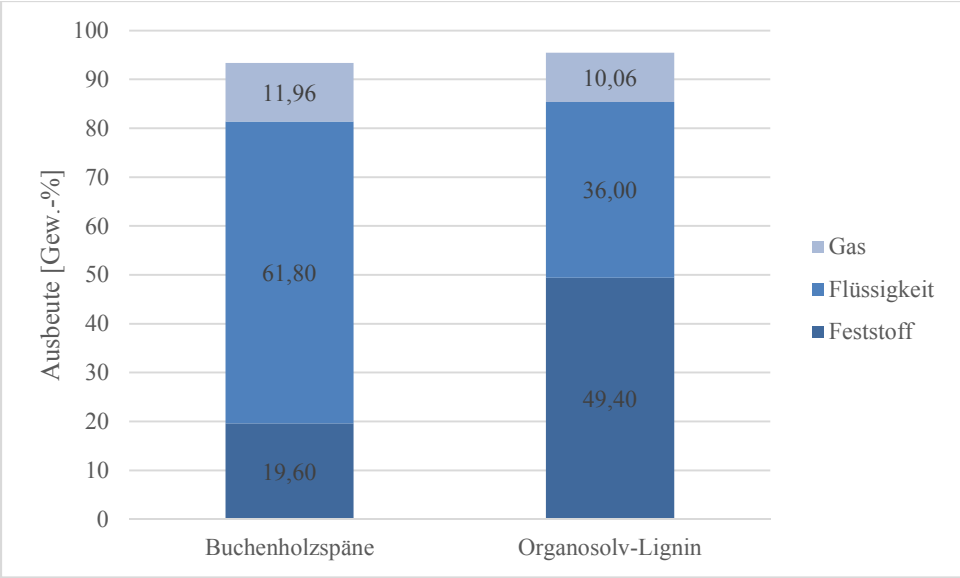

Abbildung 13: Produktausbeuten in Abhängigkeit des Feedstocks

In den Laborversuchen zeigte sich, dass sich die Produktausbeuten der beiden Feedstocks bei sonst gleichen Versuchsbedingungen stark unterscheiden. Bei der thermischen Zersetzung des Organosolv-Lignins konnten auf Kosten des flüssigen Produktes deutlich höhere Ausbeuten an kohleartigem Rückstand erzielt werden, während die Ausbeute an gasförmigem Produkt in etwa gleich blieb. So wurde das Organosolv-Lignin zu knapp 50Gew.-% in Feststoff umgesetzt, gegenüber knapp 20Gew.-% bei den Buchenholzspänen.

Bei den Experimenten mit Virgen-PET verhinderte das Schmelzen des Kunststoffs eine störungsfreie Versuchsdurchführung. Während die Biomassen solange in fester Form verbleiben bis die ersten gasförmigen oder dampfförmigen Verbindungen aus ihrer Matrix brechen, schmelzen Kunststoffe ab einer bestimmten Temperatur bevor sie sich weiter zersetzen. Die geschmolzenen PET-Partikel führten zu einer teilweisen Verstopfung der Eduktzuleitung. Der Stickstoffstrom kam zwar nicht vollständig zum Erliegen, wurde aber deutlich reduziert, was wiederum die Verweilzeit der dampfförmigen Zersetzungsprodukte im Reaktor und der gesamten Anlage verlängerte. Dadurch waren zum einen die dampfförmigen Produkte länger der Versuchstemperatur ausgesetzt und somit auch vermehrt sekundären Zersetzungsreaktion, zum anderen durchströmte das gasförmige Produkt bedeutend langsamer die Anlage, sodass ein Großteil nach Verstreichen der 45min Versuchsdauer noch nicht die Anlage verlassen hatte. Dadurch, dass keine Vergleichbarkeit der Verweilzeiten zwischen den Versuchen gegeben war und auch ein Teil des Produktgases nicht aufgefangen werden konnte, war eine verlässliche Ausbeuteberechnung nicht möglich.

1.5. Analytische Charakterisierung

Die Analyse der flüssigen Produkte erfolgte mittels GC-MS (Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies, Inc., Typs 6890). 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 flüssigen Produkt enthaltenen Stoffe erfolgte hauptsächlich qualitativ. Zur Entfernung von Partikeln und Schwebstoffen erfolgt die Injektion der Probe in den GC über einen Spritzenvorsatzfilter (0,45µm). Als Trennsäule wurde eine Zebron 225050 ZB-5MS-Guardian (L = 30000 mm, d_i = 0,25 mm, Agilent) verwendet, die laut Herstellerangaben eine besonders hohe Selektivität gegenüber Aromaten besitzt. Das Trägergas war Helium. Zur Analyse wurde 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 erfolgte keine Quantifizierung über eine 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).

- **Buchenholzspäne**

Abbildung 14 zeigt das Chromatogramm der Produktflüssigkeit bei der Zersetzung von Buchenholzspänen.

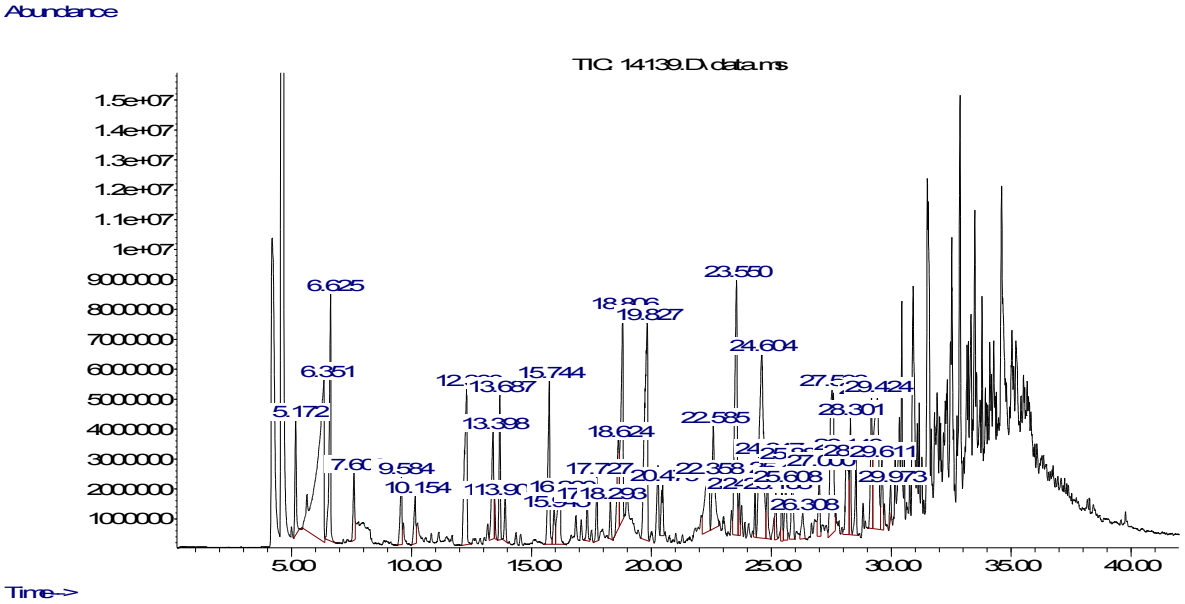

Abbildung 14: Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches mit Buchenholzspänen

Im flüssigen Produkt der thermischen Zersetzung von Buchenholzspänen war eine Vielzahl verschiedener chemischer Verbindungen enthalten. Der erste hohe Peak bei einer Retentionszeit von etwa 5min entspricht dem Lösungsmittel Isopropanol, das zum Quenchen der Produktdämpfe

eingesetzt wurde. Die mit ausreichender Sicherheit (Match) identifizierbaren Spezies sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Identifizierbare Spezies im flüssigen Produkt der Konvertierung von Buchenholzspänen

Retentionszeit [min]	Flä% bezogen auf 100% gesamt	Bezeichnung	Match
6,353	11,28%	Acetic acid	94,8
6,628	3,81%	Acetol	94,5
15,746	3,12%	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	88,3
18,806	4,75%	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	90,3
19,824	6,76%	Phenol	94,1
22,360	2,62%	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methy	84,2
22,585	2,72%	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	87,7
23,548	6,27%	Phenol, 2-methyl-	93
24,603	7,83%	Phenol, 3-methyl- oder *Benzyl Alcohol*	94.5 oder *84.6*
27,535	5,46%	Phenol, 2,4-dimethyl-	87,7
29,424	6,45%	1,2-Benzenediol	87,3

Die Flüssigkeit enthält einen hohen Anteil an niedermolekularen Bestandteilen wie Essigsäure und 1-Hydroxyaceton. Zudem sind auch höhermolekulare Verbindungen wie Cyclopentene und Cyclohexene mit unterschiedlicher Art und Anzahl von Seitenketten nachzuweisen. Neben Phenol, sind Phenolderivate mit Methyl-, Ethyl- oder Methoxyseitenketten enthalten.

- **Organosolv-Lignin**

Abbildung 15 zeigt das Chromatogramm der Produktflüssigkeit bei der Zersetzung von Organosolv-Lignin.

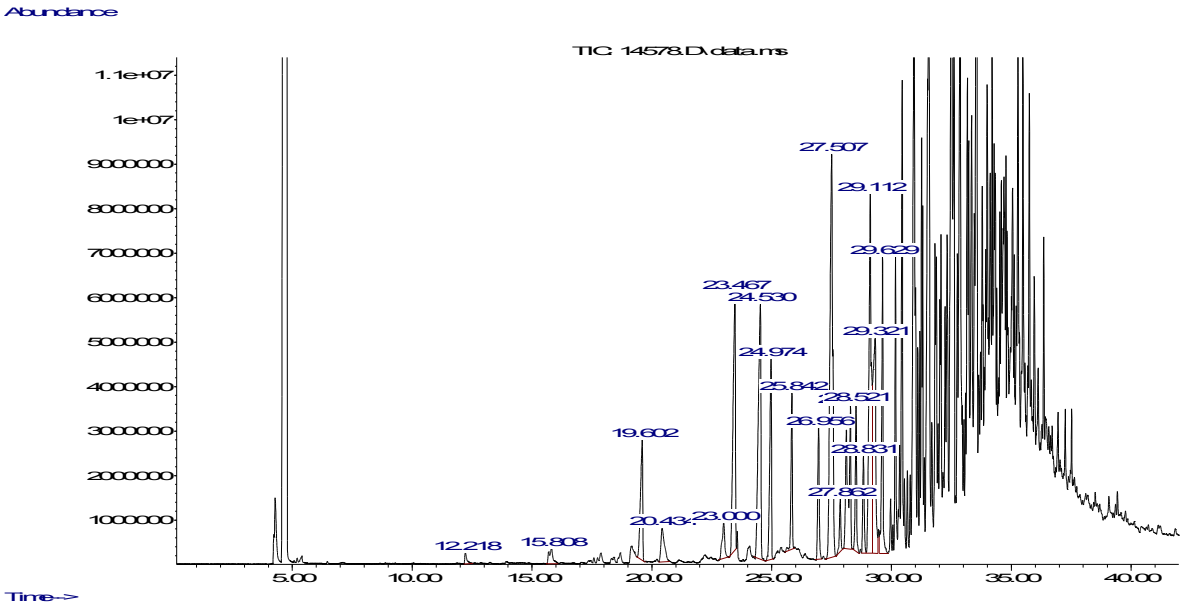

Abbildung 15: Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches mit Organosolv-Lignin

Auch hier ist der erste hohe Peak dem Quenchmittel Isopropanol zuzuordnen. Weitere Verbindungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Identifizierbare Spezies im flüssigen Produkt der Konvertierung von Organosolv-Lignin

Retentionszeit [mi	Flä% bezogen a gesamt	Bezeichnung	Match
19,605	4,29%	Phenol	93,6
23,469	9,26%	Phenol, 2-methyl-	92,8
24,53	10,25%	Phenol, 3-methyl- oder Benzyl Alc	96.2 oder 83.
24,975	5,38%	o-Guaiacol	94,5
25,84	3,29%	Phenol, 2,6-dimethyl-	90,6
27,510	17,36%	Phenol, 2,4-dimethyl-	92,6
28,284	6,75%	Phenol, 3,5-dimethyl-	92,6
29,113	13,08%	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	83,3
29,320	9,64%	1,2-Benzenediol	88,2
29,631	6,49%	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	92,1

Im Vergleich zum Flüssigprodukt der thermischen Zersetzung von Buchenholzspänen sind im Flüssigprodukt des Organosolv-Lignins kaum Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht auszumachen. Mit ausreichender Sicherheit (Match) nachweisbare Produkte sind vorrangig Phenolderivate mit unterschiedlicher Art und Anzahl der Seitenketten.

- **Virgen-PET**

Abbildung 16 zeigt das Chromatogramm der Produktflüssigkeit bei der Zersetzung von Virgen-PET.

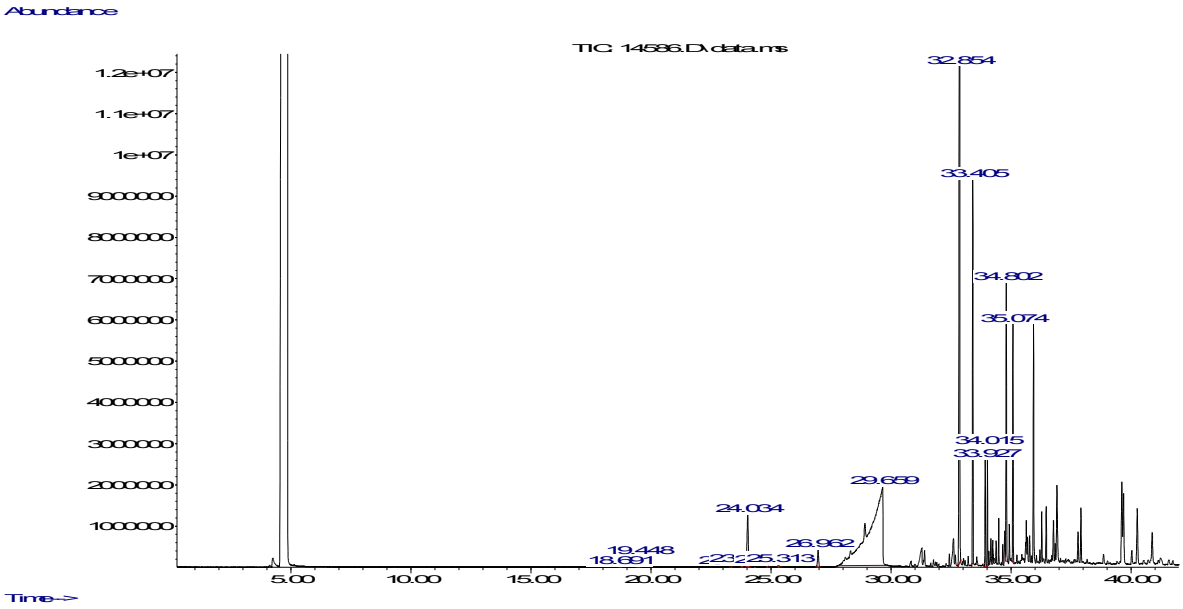

Abbildung 16: Chromatogramm der Flüssigprobe des Versuches mit Virgen-PET

Das Zersetzungsprodukt von Virgen-PET enthält eine geringere Anzahl an Produktspezies. Im Versuch entstanden 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 auf die einheitliche Struktur des Virgen-PET zurückzuführen. Identische Bindungstypen unterliegen bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen den gleichen Zersetzungsreaktionen. Bei einer besonders häufig ablaufenden Zersetzungsreaktion entsteht Benzeosäure. 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 (Tabelle 7).

Tabelle 7: Identifizierbare Spezies im flüssigen Produkt der Konvertierung von Virgen-PET

Retentionszeit [min]	**Flä% auf 100% gesamt**	**Bezeichnung**	**Match**
19,446	0,62%	Phenol	94,9
23,792	0,18%	Benzenemethanol, à-methyl-	91,9
24,036	2,88%	Acetophenone	94,5
24,84	0,12%	Benzaldehyde, 4-methyl-	92,2
25,316	0,13%	Benzoic acid, methylester	89,7
26,961	0,86%	Ethanone, 2-(formyloxy)-1-pher	90,3
29,662	44,14%	Benzenecarboxylic acid	93,9
32,856	26,13%	Biphenyl	96,5
33,404	8,52%	Diphenylmethane	94,8
33,928	2,47%	Benzene, 1,1'-ethylidenebis-	89,8
34,014	2,47%	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	93,9
34,800	6,42%	Fluorene	92,2
35,074	4,96%	Benzophenone	92,7

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der Zersetzung von Biomasse, mit dem gegebenen Versuchssetup im Projektzeitraum keine deutliche Einengung des Produktspektrums erzielt werden konnte. Sowohl das aus Buchenholzspänen als auch das aus Lignin gewonnene flüssige Produkt enthielt jeweils eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen in geringen Konzentrationen. Niedermolekulare Spezies wie Essigsäure, aber auch Cyclopentene entstanden bei der Zersetzung von Buchenholzspänen, nicht aber bei der Zersetzung von Organosolv-Lignin. Diese Stoffe entstehen aus den Holzbestandteilen Cellulose und Hemicellulose, die neben Lignin in nahezu allen Biomassen enthalten sind. Im Falle des Organosolv-Lignin ist das Produktspektrum insofern einheitlich, dass aus dem Lignin nahezu ausschließlich Phenoloderivate, d.h. aromatische Kohlenwasserstoffe, entstanden.

1.6. Literaturüberwachung

Projektbegleitend erfolgte eine Literatur- und Patentrecherche. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Gewinnung von aromatischen Verbindungen in geschmolzenen Salzen wurden von einem schwedischen Forscherteam um H. S. Nygård in mehreren Veröffentlichungen präsentiert:

- 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
- 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
- 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
- Nygård, H. S. 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

In den von H. S. Nygård et al. durchgeführten Versuchen wurden schrittweise zunächst verschiedene Salzmischungen im Hinblick auf eine möglichst rasche Erhitzung der Holzpartikel. Durch eine Dynamisierung der Salzschmelze mittels Einblasen eines Intergases war ein guter Kontakt zwischen Salz und Biomassenpartikeln gegeben. Die dampfförmigen Produkte wurden mit einem elektrostatischen Tröpfchenabscheider kondensiert und aufgefangen. Laut den Ergebnissen der Studie aus 2015[8] können mit geschmolzenen Salzen nur etwa 30% der eingesetzten Edukte in flüssiges Produkt konvertiert werden. Die Autoren führten dies auf Massetransferwiederstände zurück, durch die zum einen die primären dampfförmigen Produkte länger den hohen Temperaturen und zum anderen einem längeren Kontakt mit Na^+- und K^+-Ionen ausgesetzt sind, die weitere sekundäre Zersetzungsreaktionen außerhalb der Biomassepartikelkatalysieren. Eine Analyse des flüssigen Produktes wurde nicht durchgeführt.

[8] H. S. Nygård: “Molten salt pyrolysis of milled beech wood using an electrostatic precipitator for oil collection”; *AIMS Energy,* Volume 3, Issue 3, 284-296

Im Gegensatz dazu wurden bei den Versuchen der hier vorgestellten Arbeit, trotz eines nicht zufriedenstellenden Kontakts zwischen Salz und Einsatzstoff, ca. 60% in flüssiges Produkt umgewandelt.

2. Ergebnisverwertung

2.1 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das Projekt diente der Untersuchung und Entwicklung eines Prozesses zur biobasierten Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe, der eine ressourcenschonende und klimaneutrale Alternative zu erdölbasierten Synthesen sein sollte. Im Fokus der Untersuchungen standen insbesondere die Aufbereitung und Nutzung biogener Roh- und Reststoffe der Holz- und Zellstoffindustrie sowie der neuartige Syntheseprozess auf der Basis geschmolzener Salze. Unter Berücksichtigung der sich ändernden politischen Regulierungen, Marktentwicklungen und Anforderungen an die Nachhaltigkeit von Prozessen und Produkten sowohl bei der Herstellung als auch der Verwendung, ist die Entwicklung alternativer Synthesestrategien von großem Interesse.

Im Projekt wurde die Erzeugung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen aber auch die stoffliche Verwertung aus synthetisch erzeugten Polymeren mittels Salzschmelzen untersucht und die entstandenen Produkte charakterisiert. Eine geeignete Apparatur wurde entwickelt und der Einfluss der Prozessparameter untersucht und optimiert. Insgesamt bietet das untersuchte Verfahren eine Möglichkeit, nachwachsende Rohstoffe direkt zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu nutzen. Ein Vorteil des Verfahrens ist dabei, dass es eine vergleichsweise hohe Feedstocktoleranz aufweist.

Es zeigte sich, dass mit dem bisher entworfenen Equipment die Erwartung, ein enges Spektrum an aromatischen Kohlenwasserstoffen, darunter Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, sowie Styrol, Phenol und Benzylalkohol in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit zu erzeugen, noch nicht erfüllt wurde. Eine Vielzahl von konsekutiven, parallelen und kompetitiven Zersetzungsreaktionen bei sehr unterschiedlichen Molekülarten innerhalb nur eines Eduktes bei hohen Temperaturen führte zu einem breiten Spektrum an chemischen Verbindungen. Offen ist derzeit noch die Frage, ob eine Verbesserung des Kontaktes zwischen Salz und Feedstock eine Selektivitätssteigerung ermöglicht oder andere Salzmischungen die Ausbeute erhöhen können. Im Wesentlichen Phenolderivate entstehen beim Einsatz des Organosolv-Lignins, welches ermöglicht cellulosefrei den Polyaromatenabbau zu verfolgen.

Das Fraunhofer ICT wird die erhaltenen Ergebnisse zur Weiterentwicklung und Optimierung der Wertschöpfungstiefe bei der stofflichen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen verwenden. Die Ergebnisse werden zur Stärkung der Forschungsaktivitäten des Fraunhofer ICT auf den Gebieten Kreislaufwirtschaft, Bioökonomie und Verfahrenstechnik sowie als Grundlage für sich anschließende Projekte in diesen Bereichen benötigt.

Eine interessante weiterführende Nutzungsmöglichkeit des Verfahrens ist sein Einsatz auf dem Gebiet der Entsorgung giftiger oder kontaminierter Abfälle. Diese können in der Salzschmelze thermisch zersetzt oder oxidiert werden. Anorganische Schadstoffe wie Schwefel, Schwermetall

etc. reichern sich in der Schmelze an, wie sich auch die mineralischen Bestandteile der Biomasse in Salzschmelzen anreichern und können durch durch selektives Lösen in Wasser aus den Salzen abgetrennt werden.

2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten bzw. Aussichten für eine mögliche notwendige nächste Phase

Die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten dieses Projektes waren von der Lösung der zugrunde liegenden verfahrens- und produkttechnischen Fragen bestimmt.

Die Projektarbeiten beschäftigten sich damit die kritischen technischen und reaktionstechnischen Fragestellungen zu klären wie z.B.:

- das Erreichen einer guten Prozessstabilität,
- das Auffinden stabiler und aktiver Salzmischungen,
- das Erreichen hoher Ausbeuten und einer hohen Selektivität des Prozesses,
- die Spezifikation der Produktphasen
- ein hoher technischer Aufwand für die Umsetzbarkeit (Aufwand für die Vorbehandlung, Werkstofffragen, Produkteigenschaften)

Das technische Risiko des Vorhabens lag im Nichterreichen in der für eine technische Umsetzung darstellbaren Prozesstechnik. Hierin bestand auch das wirtschaftliche Risiko. Wie bereits erwähnt zeigte sich, dass es mit dem entworfenen Verfahren und Equipment noch nicht befriedigend möglich war ein enges Spektrum an spezifischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, sowie Styrol, Phenol und Benzylalkohol in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit zu erzeugen. In weiterführenden Forschungsarbeiten wäre zunächst das Versuchssetup im Hinblick auf eine bestmögliche Durchmischung von Salz und Einsatzstoff weiter zu optimieren. Interessant wäre zudem, weitere katalytisch aktive Salze oder Salzmischungen im Hinblick auf deren Einfluss auf das Produktspektrum sowie den Temperaturbereich, in dem eine optimale Ausbeute an flüssigem Produkt erzielt wird, zu untersuchen. Weitere zu klärende Fragestellungen sind die Alterung des Salzes und die Korrosionserscheinungen des Reaktormaterials im Langzeiteinsatz. Die Klärung dieser Fragen kann zur Evaluierung der Wirtschaftlichkeit des Fluid-Salt-Cracking Prozesses herangezogen werden.

Im wissenschaftlichen Bereich führte das Vorhaben zu einem Erkenntniszuwachs bezüglich dem Einsatz, dem Handling von Salzschmelzen in Verbindung mit Biomasse, bezüglich des notwendigen Equipments, des Einflusses der Prozessparameter und den Möglichkeiten von Salzschmelzen zur Erzeugung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse. Die wissenschaftlichen Ergebnisse sind in eine Masterarbeit eingeflossen.

Ferner wird ein Teil der Ergebnisse aus diesem Projekt in die Bearbeitung weiterer Projekte, die sich u.a. mit der stofflichen Nutzung von Polymeren bei gleichzeitiger Rückgewinnung von Selten-Erd-Metallen aus unterschiedlichen Abfallströmen beschäftigen herangezogen werden.

2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten für das untersuchte Verfahren und die anvisierten Produkte sind grundlegend positiv einzuschätzen, weil

- die herzustellenden Produkte (aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe) bereits am Markt etabliert sind und stark nachgefragt werden
- die Rohstoffe aus heimischer Produktion bzw. Anbau kommen,
- die zu verwendenden Rohstoffe nicht im Nahrungsmittelbereich eingesetzt werden bzw. als Rest- und Abfallstoffe anfallen,
- Produkte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe vom Markt immer stärker nachgefragt werden,
- der zu entwickelnde Prozess eine erhöhte Rohstoffvariabilität und Rohstofftoleranz erlaubt.

Die im Projekt generierten Ergebnissen zeigen, dass noch Fragestellungen z.B. bezüglich der Prozessoptimierung, der Suche nach weiteren geeigneten Salzen/Salzmischungen, der Reinheit und Ausbeuten der gewünschten Produkte oder der Langzeitstabilität des Prozesses im Experiment geklärt werden müssen. Daher ist es derzeit noch schwierig das neue Verfahren zur Erzeugung von aromatischen Kohlenwasserstoffen als „drop-in“ Lösung in der petrochemischen Industrie bezüglich seiner Wirtschaftlichkeit abzuschätzen. Ferner kann, aufgrund der derzeit vergleichsweise niedrigen Rohölpreise, das untersuchte Verfahren kaum mit den bestehenden erdölbasierten Verfahren konkurrieren.

3 Erkenntnisse von Dritten

Während der Projektlaufzeit sind keine relevanten Forschungsergebnisse von Seiten Dritter bekannt geworden.

4 Veröffentlichungen

Bisher sind keine Veröffentlichungen erfolgt