

**Entwicklung eines kontinuierlichen Reaktorsystems  
zur katalytischen Spaltung von Braunkohle auf Basis  
labortechnischer Untersuchungen**

Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

Der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
- Chemie, Physik und Mathematik -

der Martin Luther Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Jens Zimmermann

geb. am 08.05.1981 in Zeitz

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Thomas Hahn

Prof. Dr.-Ing. Mathias Seitz

Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23.02.2018



"Kennst du den Unterschied zwischen Schaffenden und Genießenden?  
Genießende glauben, dem Baum liege es an der Frucht;  
die Schaffenden wissen, daß es ihm am Samen lag."

Friedrich Wilhelm Nietzsche  
(1844 - 1900)





# Danksagung

Der Grundstein für die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren von 2011 bis 2014 während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften der Hochschule Merseburg gelegt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Mathias Seitz, für die Überlassung des Themas, die großen Freiheiten bei dessen Bearbeitung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Thomas Hahn, gebührt für die Möglichkeit der Promotion an der Martin Luther Universität Halle-Wittenberg und der Übernahme des Referats der Arbeit mein besonderer Dank.

Herrn Prof. Schwieger von der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, Herrn Dr. Kurzhals von der Fa. Clariant und Herrn Dr. Wellach von der Fa. Grace danke ich für die Bereitstellung der Katalysatorproben ohne die diese umfangreichen Untersuchungen nicht möglich gewesen wären.

Herrn Dr. Willy Frank danke ich für die Durchführung der unzähligen Analysen und für die vielen nützlichen Kniffs und Tricks im Laboralltag und des umfangreichen Bereichs der Analytik. Des Weiteren danke ich dir für die konstruktiven Diskussionen und deine Geduld.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Frank Ramhold bedanke ich mich für den Zugriff auf den großen Fundus an verfahrenstechnischen Apparaten, Messgeräten und die Möglichkeit Ideen vorab im Kleinen testen zu können.

Herrn Jens-Peter Remeth, Herrn Dipl.-Ing. Jörg Vahldieck und Herrn Dipl.-Ing. Thomas Kirchhofer danke ich für die vielen Spezialanfertigungen und die hohe Präzision bei der Umsetzung technischer Entwürfe und Zeichnungen. Ohne diese und die Möglichkeit zur Nutzung von Werkzeugen und Maschinen hätte sich der Aufbau und Messbetrieb der Versuchsanlage deutlich schwieriger gestaltet.

Frau Liane Aue, Frau Birgit Woletz und Frau Dr. Anett Herrmann gilt mein Dank für die Unterstützung im Laboralltag, die anregenden Diskussionen und für ihre Hilfsbereitschaft.

Frau Rebecca Kleist gilt mein Dank für die Unterstützung in allen möglichen organisatorischen Dingen rund um den Hochschulalltag und sonstigen Belangen.

Ebenfalls danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des Fachbereiches Ingenieur- und Naturwissenschaften für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre.

Zu guter Letzt danke ich Herrn Klaus Golfier für die Zusammenarbeit in den Jahren 2002 bis 2004, insbesondere für dein Vertrauen, deine Förderung und Forderung.

Merseburg, den 10.05.2017

Jens Zimmermann





**Auszüge dieser Arbeit wurden an folgenden Stellen vorab veröffentlicht<sup>1</sup>:**

Seitz, M.; Heschel, W.; Nägler, T.; Nowak, S.; Zimmermann, J.; Stam-Creutz, T.; Frank, W.; Appelt, J.; Bieling, S.; Meyer, B.:

**Influence of catalysts on the pyrolysis of lignites**

Fuel, Volume 134, S. 669 – 676, 15. Oktober 2014

Seitz, M.; Nägler, T.; Welscher, J.; Nowak, S.; Zimmermann, J.; Hahn, T.; Schwieger, W.:

**Catalytic Cracking of Lignites**

Erdöl, Erdgas, Kohle Februar 2014, Heft 2, S.80

Seitz, M.; Welscher, J.; Nowak, S.; Nägler, T.; Zimmermann, J.; Hahn, T.; Schwieger, W.:

**Catalytic Cracking of Lignites**

DGMK Tagungsbericht 2013-2 ; „New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining“; DGMK Conference October 9 – 11, 2013, Dresden Oktober 2013

Zimmermann, J.; Nowak, S.; Nägler, T.; Seitz, M.; Hahn, T.:

**Konstruktion eines kontinuierlichen Reaktorsystems zur katalytischen Spaltung von Braunkohle**

14. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz, 18. April 2013, S. 25-30

Seitz, M.; Nowak, S.; Welscher, J.; Zimmermann, J.; Nägler, T.; Stam-Creutz, T.; Frank, W.; Schwieger, W.:

**Katalysatorscreening für die „Katalytische Spaltung“ von Braunkohle**

Chemie Ingenieur Technik 4 (2013), S.529-534

Riedel, L.; Knothe, J.; Hahn, T.; Nägler, T.; Zimmermann, J.; Nowak, S.; Seitz, M.:

**Deactivation and regeneration behavior of zeolite catalysts at catalytic cracking of lignites.**

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 13. - 15. März 2013

---

<sup>1</sup>Diese Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit

Seitz, M.; Frank, W.; Nägler, T.; Nowak, S.; Zimmermann, J.; Engelhardt, A.:  
**Kohlenstoffträger zu Basischemikalien - Alternative Feedstocks für die chemische Industrie.**

Forschungsbericht Hochschule Merseburg (FH) 2013, S. 62–64.

Seitz, M.; Heschel, W.; Nägler, T.; Nowak, S.; Zimmermann, J.; Appelt, J.; Meyer, B.:  
**Influence of catalysts on the pyrolysis of lignites**

Vortrag auf der 5th International Freiberg Conference on IGCC XtL Technologies 21-24 May 2012

Nägler, T.; Nowak, S.; Zimmermann, J.; Seitz, M.:

**Untersuchungen zum Mechanismus der Katalytischen Braunkohlenspaltung.**

13. Nachwuchswissenschaftlerkonferenz, 19. April 2012, S. 155–160.

Seitz, M.; Frank, W.; Zimmermann, J.; Nägler, T.; Stam-Creutz, T.; Nowak, S.:  
**Katalysatorscreening für die "Katalytische Spaltung" von Braunkohle.**

Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012 der Fachgruppe Reaktionstechnik und des Arbeitsausschusses Technische Reaktionen, S. 83–84.

Seitz, M.; Frank, W.; Nägler, T.; Nowak, S.; Zimmermann, J.:

**Braunkohle zu schade zum Verbrennen.**

Forschungsbericht Hochschule Merseburg (FH) 2012, S. 25.

Nowak, S.; Nägler, T.; Zimmermann, J.; Stam-Creutz, T.; Seitz, M.:

**Grundstoffe für die chemische Industrie - Die katalytische Spaltung von Braunkohle.**

Forschungsbericht Hochschule Merseburg (FH) 2011, S. 146–152.







---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Allgemeine Grundlagen . . . . .	3
1.2.1	Die mitteldeutschen Braunkohlen . . . . .	3
1.2.2	Die Katalytische Spaltung von Braunkohle . . . . .	6
1.3	Zeolithe als Katalysatoren . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Voruntersuchung und Parameterbestimmung</b>	<b>15</b>
2.1	Aufbau, technische Daten und Funktionsweise der Drehrohrapparatur . . . . .	15
2.2	Parameterbestimmung für die kontinuierliche Versuchsanlage . . . . .	16
2.3	Technische Optimierungen der Drehrohrapparatur . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Planung der kontinuierlichen Versuchsanlage</b>	<b>25</b>
3.1	Erarbeitung des Anlagenkonzeptes . . . . .	25
3.2	Auslegung der Anlagenkomponenten . . . . .	27
3.2.1	Der Reaktor . . . . .	27
3.2.2	Zerkleinerung und Trocknung der Braunkohle . . . . .	29
3.2.3	Dosierelemente für Braunkohle und Katalysator . . . . .	32
3.2.4	Feststoffabtrennung und Spaltgasaufbereitung . . . . .	34
3.2.5	Mess-, Steuer- und Regelungstechnik . . . . .	38
3.2.6	Analysentechnik . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Aufbau der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Braunkohlenspaltung</b>	<b>43</b>
4.1	Erstellung der Aufstellungspläne und Aufbau der Versuchsanlage . . . . .	43
4.2	Erstinbetriebnahme und Charakterisierung der Anlage . . . . .	48

---

<b>5</b>	<b>Wissenschaftlicher Teil</b>	<b>53</b>
5.1	Ermittlung relevanter Prozessparameter . . . . .	53
5.1.1	Einfluss von Reaktionstemperatur und Katalysatoranteil . . . . .	54
5.1.2	Einfluss der Kohlenfeuchte . . . . .	59
5.1.3	Einfluss der Gasverweilzeit . . . . .	61
5.1.4	Einfluss von Schneckensteigung und Feststoffverweilzeit . . . . .	63
5.1.5	Charakterisierung der organischen Flüssigphase . . . . .	65
5.2	Analysen zu den chemischen Eigenschaften der Kohlen, Teere und Rückstände	65
5.3	Katalysatorscreening . . . . .	71
5.4	Trägersgestützte Katalysatoren . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>97</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>101</b>
	<b>Anhang</b>	<b>103</b>

### 1.1 Motivation

In Deutschland wurden im Jahr 2012 617 Mrd. kWh elektrischer Strom erzeugt, hierzu wurden anteilig 19,1 % Steinkohle, 16 % Kernenergie, 11,3 % Erdgas und 21,9 % Erneuerbare Energieträger eingesetzt. Den größten Beitrag mit 25,7 % hält Braunkohle [Sta]. Die bloße energetische Verwertung erscheint, gerade bei den hochwertigen bitumenreichen Braunkohlen Mitteldeutschlands, als unangemessen, da sich diese zur Herstellung und somit zur Substitution erdölbasierter Grundchemikalien eignen. Das Innovationsforum „Innovative Braunkohle Integration in Mitteldeutschland“ (kurz: „ibi“), einem Bündnis verschiedener Partner aus Wirtschaft, Wissenschaft, Politik und Verwaltung, beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Wertschöpfungskette zur stofflichen Verwertung der Braunkohlen. Das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Projekt gliedert sich (vgl. Abbildung 1.1) in 6 Teilprojekte, diese sind:

- Integriertes Lagerstättenmanagement,
- Hochselektive Braunkohlengewinnung und -bereitstellung,
- Aufbereitung von Braunkohle durch Agglomeration und Trocknung,
- Extraktionsverfahren zur Gewinnung neuartiger Montanwachse,
- Niedertemperaturkonversion und
- Braunkohlenvergasung und Folgeprodukte [ibi].

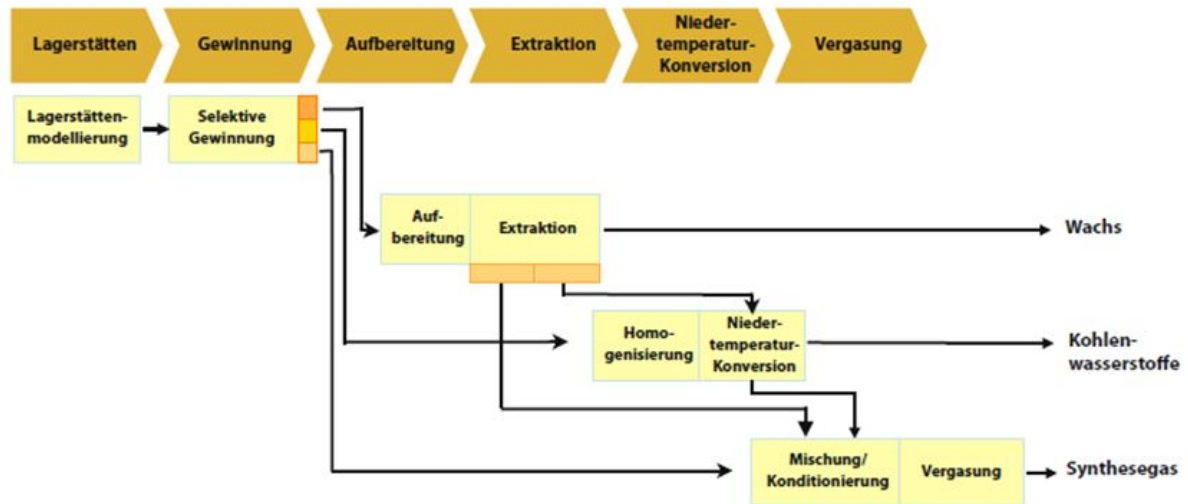


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der ibi-Wertschöpfungskette [ibi].

Das Teilprojekt der Niedertemperaturkonversion untergliedert sich weiterhin in die Reaktiv-Extraktion und die Katalytische Spaltung von Braunkohle. Die Katalytische Spaltung, in dessen Rahmen auch diese Arbeit entstand, beabsichtigt die direkte Gewinnung von hochwertigen Kohlenwasserstoffen, zu denen Olefine und Aromaten zählen [SNW09]. Realisierbar ist dies durch Ausnutzung der natürlichen Vorsyntheseleistungen die im Entstehungsprozess der Braunkohlen stattfanden und in ihr konserviert sind. Eine verfahrenstechnisch aufwendige Aufbausynthese wird somit vermieden. Das Konzept der katalytischen Spaltung von Braunkohle ähnelt dem in Erdölraffinerien angewandten Fluid-Catalytic-Cracking (FCC), das zur Verwertung von schwer siedenden Destillationsrückständen eingesetzt wird, und der auf Steinkohlen (LR-Verfahren) und Biomasse (bioliq-Verfahren) angewendeten Schnellpyrolyse [SNW09].

#### ZIELSTELLUNG

Das Ziel dieser Arbeit ist es, auf Basis von Voruntersuchungen, eine kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage zur katalytischen Spaltung von Braunkohlen zu entwickeln, um damit gezielt Aussagen über die Wirkmechanismen, die mögliche Produktgenerierung und die dafür geeigneten Katalysatoren zu ermöglichen. Sie soll damit einen Beitrag zur Ermittlung von relevanten Reaktionsparametern, zur Optimierung der Produktausbeute und Produktzusammensetzung leisten. Ferner sollen die gewonnenen Daten als Scale-up Grundlage herangezogen werden. Die kontinuierliche Anlage soll im Labormaßstab errichtet werden und einen Durchsatz von 500 g/h getrockneter Braunkohle erlauben. Der Entwicklungsprozess umfasst dabei:

- Voruntersuchungen zur Bestimmung reaktionsrelevanter Parameter,
- Erarbeitung eines geeigneten Versuchsaufbaus für die kontinuierliche Laboranlage

(Anlagenschema),

- Auswahl und Auslegung der Anlagenkomponenten,
- die technische Realisierung der Versuchsanlage,
- reaktionstechnische Untersuchung der katalytischen Braunkohlenspaltung zur spezifischeren Definition von Betriebsparametern.

## 1.2 Allgemeine Grundlagen

Die in Mitteldeutschland lagernden Braunkohlen weisen einen hohen Anteil an flüchtigen Substanzen auf, so dass im Folgenden die Entstehung dieser Kohlen kurz beleuchtet wird. Des Weiteren werden die Anfänge der stofflichen Nutzung und die historischen Anfänge der Katalytischen Spaltung geschildert. Letztlich wird näher auf geeignete Verfahren zur Verarbeitung dieser Braunkohlen eingegangen, zu denen das FCC-Verfahren und das LR-Verfahren, aus dem u. a. das bioliq®-Verfahren hervorging, zählen.

### 1.2.1 Die mitteldeutschen Braunkohlen

Die im mitteldeutschen Raum vorkommenden Braunkohlen entstanden im Tertiär [Pet56, Lis56], d. h. sie sind ca. 60 bis 20 Millionen Jahre alt [MIB98]. Zur damaligen Zeit herrschte ein subtropisches Klima und Mitteleuropa war mit ausgedehnten Sumpfgebieten bedeckt. Die Abbildung 1.2 zeigt das Bild der Erde vor 20 Millionen Jahren.

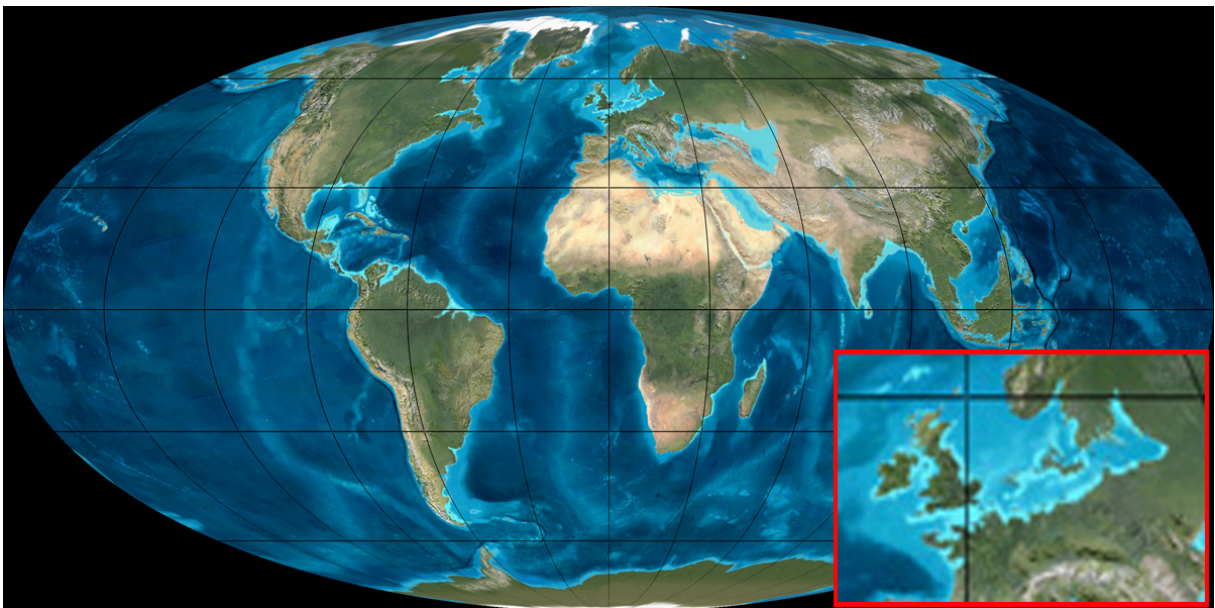


Abb. 1.2: Die Erde vor 20 Millionen Jahren [Geob].

Die vorherrschende Flora bestand aus Moosen, Sumpfympressen, Palmen, Lorbeersträuchern und Kiefern [Pet56, Ken07], sie bildete die Grundlage der heutigen Braunkohlenvorkommen [Lis56, Vol00]. Absterbende Pflanzenteile, Pollen- und Harzkörper versanken in den urzeitlichen Sümpfen und wurden durch biochemische und geochemische Vorgänge umgewandelt. Die bakteriellen Zersetzungsprozesse lassen sich hierbei in Aerob und Anaerob unterscheiden. In beiden Fällen erfolgte eine nahezu vollständige Umsetzung der im Holz enthaltenen Zellulose, sie ist somit nicht die Grundlage der Kohlen [Pet56]. Dem hingegen ist das, ebenfalls im Holz enthaltene und aufgrund seiner chemischen Struktur stabilere, Lignin die Grundlage der Kohlenmatrix und lässt sich heute noch nachweisen [Pet56, Vol00]. Als Resultat aerober Zersetzung entstehen „helle Braunkohlen“, in diesen reicherten sich sauerstoffstabile Wachs-, Pollen- und Harzkörper an, während die pflanzliche Grundstruktur weiteren Abbaureaktionen unterlag [Pet56]. Schlussfolgernd müssen die „dunklen Braunkohlen“ durch anaerobe Fermentation entstanden sein und sind weniger stark zersetzt. Die Stufen der Kohlenbildung – auch Inkohlung genannt – verlaufen über die Zersetzung des Holzes zu Huminstoffen, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit bis hin zum Graphit [Sed35]. Mit fortschreitender Inkohlung erfolgt eine Wasserabspaltung, daraus resultierend reduzieren sich die Sauerstoff- und Wasserstoffanteile in der Kohle [Ken07], mit dem dadurch verbundenen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes erhöht sich auch deren Aromatizität [Pet56, Vol00]. Abbildung 1.3 veranschaulicht die Veränderungen der HC- und OC-Verhältnisse mit fortschreitender Inkohlung. Daneben sind Werte für die bitumenreiche mitteldeutsche Braunkohle, Erdöl und Ölschiefer angegeben.

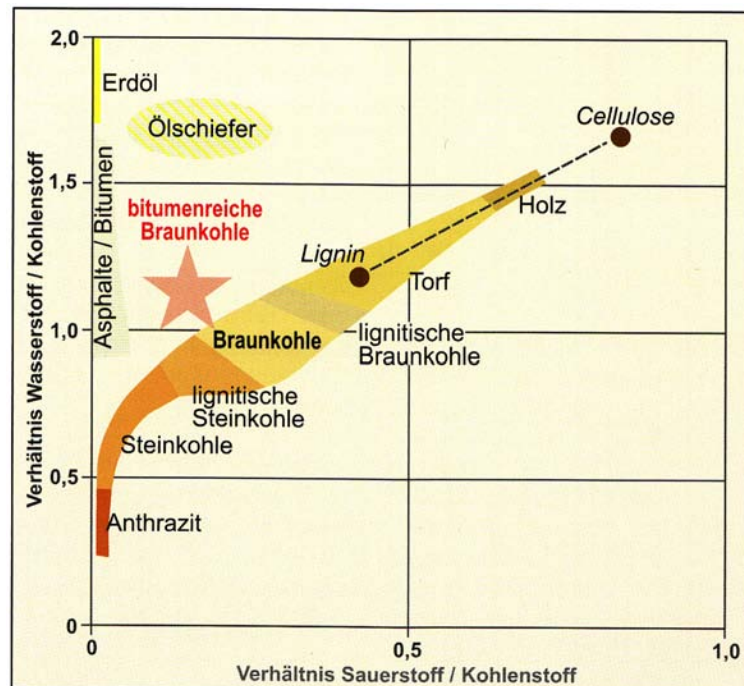


Abb. 1.3: Inkohlungsdiagramm [HBSS12].

Aufgrund der vielfältigen und komplexen Inkohlungsvorgänge ist Kohle keine klar definierbare chemische Verbindung, sondern ein Gemenge aus unterschiedlichsten Verbindungen [Pet56, Ken07]. Diesem Sachverhalt ist es wohl geschuldet, dass bis heute kein Modell zur Strukturbeschreibung der Kohlen verfügbar ist [Vol00].

Die Inhaltsstoffe der Braunkohle, vornehmlich das Bitumen, führte zur Entwicklung eines neuen Industriezweiges: der Braunkohlenschwelerei, deren Anfänge sich auf die Mitte des 19. Jahrhunderts zurück datieren lassen [Gun64, LT53]. Besondere Stellung nahm das Zeitz-Weißenfelser-Revier ein, da hier das besonders hochwertige Pyropissit, eine Schwelkohle mit nahezu 70 % Bitumengehalt, in großen Mengen vorkam [Jur36]. Die Aufgabe der Schwelereien bestand darin Schwelöle und -teere zugewinnen, sie waren für die damalige Zeit wichtige Rohstoffe für die Chemische Industrie [Pet56]. Durch Zuhilfenahme weiterer Raffinationsschritte ließen sich aus ihnen Paraffine, Treib- und Schmierstoffe gewinnen. Die Schwelgase wurden zur Deckung des Energiebedarfs der Schwelereien eingesetzt, einzig in Dessau wurde Schwelgas nach einer Druckgaswäsche, zur Entfernung von Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff, als Stadtgas eingesetzt [LT53]. Die nach der Schwelung erhaltenen Kokse fanden, nach weiteren verfahrenstechnischen Schritten unter anderem zur Eliminierung der pyrophoren Eigenschaften, als Brennstäube in Kraftwerken Verwendung.

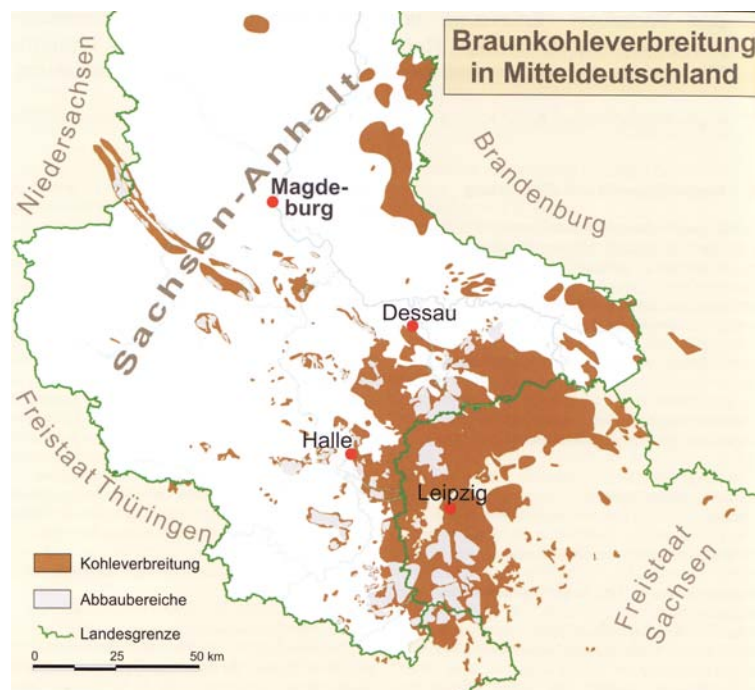


Abb. 1.4: Mitteldeutsche Braunkohlelagerstätten [PBS<sup>+</sup>12].

Die stoffliche Nutzung von Braunkohlen durch Schwelung wird heute nicht mehr angewandt, sie wurde durch die zunehmende Verfügbarkeit von Erdöl und Erdgas verdrängt.



Lediglich die Extraktion von Braunkohlen zur Gewinnung von Montanwachsen wird noch praktiziert. Die heutigen Lagerstätten im mitteldeutschen Raum sind der Abbildung 1.4 entnehmbar. Sie legt dar, dass auch in Zukunft ausreichende Lagervorkommen für eine stoffliche Braunkohlenverwertung verfügbar sind.

### 1.2.2 Die Katalytische Spaltung von Braunkohle

Der Grundgedanke zur Katalytischen Spaltung von Braunkohle lässt sich bis in die frühen 1920'er Jahre zurückverfolgen. Der Französische Ingenieur E. J. HOUDRY und der Apotheker E. A. PRUDHOMME entwickelten zur damaligen Zeit ein katalytisches Verfahren zur Gewinnung von Kraftstoffen aus Braunkohle. Im ersten Schritt erfolgte die thermisch Behandlung (Pyrolyse) der Kohle mit dem Ziel der Freisetzung von Teeren und Ölen. Im darauf folgenden Schritt wurden diese katalytisch in leichtere Fraktionen gespalten. Bei den dabei verwendeten Katalysatoren handelte es sich um natürlich vorkommende Zeolithe. Die Forschungsarbeiten führten dazu, dass im Jahre 1929 eine, von der französischen Regierung geförderte, Demonstrationsanlage mit einer Durchsatzleistung von 2,5 t Braunkohle pro Stunde entstand, deren Betrieb allerdings aus ökonomischen Gründen noch im selben Jahr eingestellt wurde. Die Vacuum Oil Company griff 1930 HOUDRYs Idee, mit dem Ziel der Benzingewinnung aus Rückständen der Rohöldestillation, auf und legte somit den Grundstein zur Entwicklung des Fluid-Catalytic-Cracking Prozesses (FCC) [Hoo96].

In den 1950er Jahren wurde ein anderes Verfahren, mit dem Ziel der Entgasung feinkörniger Brennstoffe, entwickelt. Das Lurgi-Ruhrgas-Verfahren (LR-Verfahren). Es entstand durch Zusammenarbeit der Ruhrgas AG in Essen und der Lurgi Gesellschaft für Wärmetechnik in Frankfurt. Den Untersuchungen in halbtechnischen Versuchsanlagen folgte 1955 der Bau einer Demonstrationsanlage auf der Zeche Fürst Leopold-Baldur in Hervest-Dorsten, diese setzte Steinkohle zur Stadtgaserzeugung ein. Der Durchsatz dieser Pilotanlage betrug 10 t/h [Pet63]. Die Funktionsweise des Verfahrens wurde nicht nur mit verschiedenen Kohlearten, sondern auch mit Ölschiefer und Ölsand, getestet. Im Jahre 1963 gingen in Jugoslawien zwei Anlagen zur Verarbeitung von je 850 t/h Braunkohle in betrieb. In Japan existierte eine Produktionsanlage, die Olefine durch thermisches Cracken aus Erdölen gewann [OST80]. Damit weist das zur Verarbeitung von Feststoffen entwickelte LR-Verfahren (thermisches Cracken) deutliche Ähnlichkeiten zum FCC-Verfahren (katalytisches Cracken), das auf erdölbasierende Destillationsrückstände ausgelegt ist, auf. Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich näher mit dem heutigen Stand des FCC-Verfahrens und den eingesetzten Katalysatoren aus der Familie der Zeolithe. Des Weiteren wird der LR-Prozess näher beschrieben.





bis 9 an [CCZ10].

Der durch die Vermischung schlagartig erhitzte Destillationsrückstand verdampft und treibt die Reaktionsmischung im Riser nach oben. Nahezu zeitgleich werden durch die einsetzenden Crackreaktionen, welche bereits nach wenigen Sekunden beendet sind, leicht siedende Komponenten gebildet und führen zugleich zum Verkoken des Katalysators. Am oberen Ende des Reaktors erfolgt die Separation in gasförmige und feste Substanzen (2). Die Gase werden in nachfolgenden Schritten abgekühlt und unterliegen weiteren Aufbereitungsstufen. Die Feststoffe, d. h. der verkokte Katalysator, gelangt mit einer Temperatur von ca. 500 °C in den Stripper (3). Dieser hat die Aufgabe, Sekundärreaktionen zu unterbinden und enthaltene Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf auszutreiben, sodass diese nicht in den nachfolgenden Regenerationsschritt gelangen [Sad00]. Die Regeneration (4) hat zwei wesentliche Hauptaufgaben, sie liefert die nötige Prozesswärme zum Betreiben des Verfahrens und stellt die Aktivität des Katalysators wieder her.

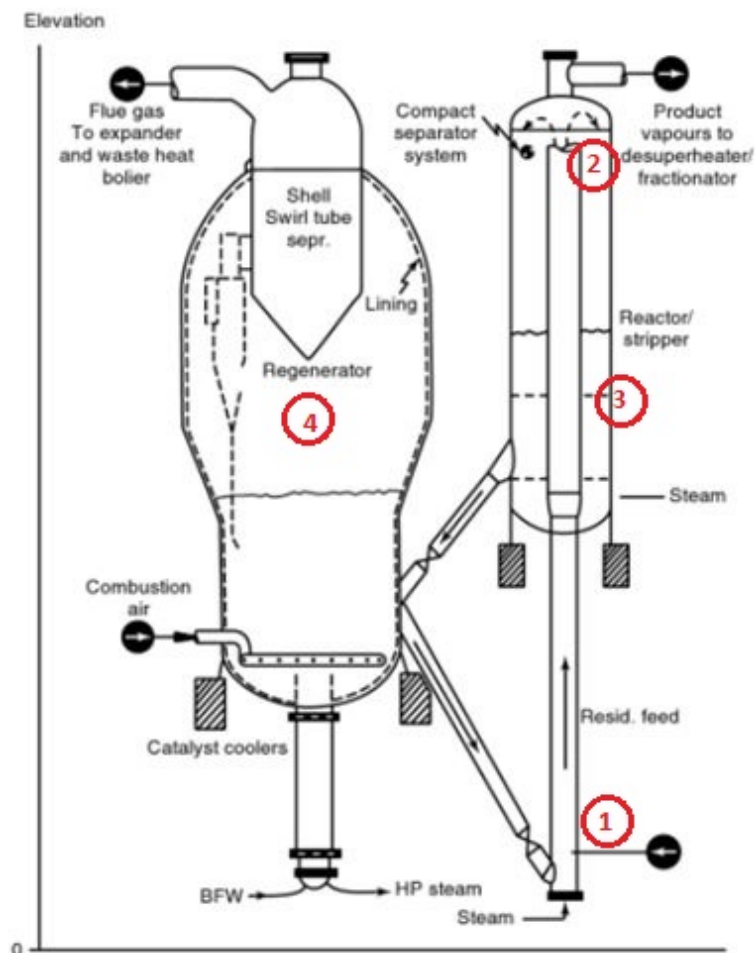


Abb. 1.6: Schematischer Aufbau einer modernen FCC-Einheit [CCZ10].

Durch die im Riser stattfindenden Crackreaktionen reichert sich Koks im Katalysa-

tor an, welcher zu einer Verminderung der katalytischen Aktivität führt. Der Koksanteil beträgt 0,4 bis 2,5 Ma.% [SAD00]. Im Regenerator wird dieser Koks mit Hilfe von Luftsauerstoff abgebrannt. Die Regenerationsbedingungen betragen hierfür, je nach thermischer Stabilität des Katalysators, 640 °C bis 730 °C bei einer Verweilzeit von mehreren Minuten [Sad00, CCZ10]. Die bei der Regeneration entstehenden Rauchgase werden, nach Entfernung der Katalysatorstäube, zur Dampferzeugung eingesetzt. Der heiße und reaktivierte Katalysator gelangt am Ende der Regeneration zurück zum Riser (1) und wird erneut zum Cracken von Destillationsrückständen eingesetzt.

### Das Lurgi-Ruhrgas-Verfahren

Das Lurgi-Ruhrgas-Verfahren (LR-Verfahren) wurde in den 40'er, 50'er Jahren des 20. Jahrhunderts zur Gewinnung von Brenngasen aus Kohle entwickelt. Im Laufe der Zeit fand es auch für die Verarbeitung von Ölsanden, Ölschiefer, Vakuumrückständen und Biomasse Verwendung [Sch08]. Das Verfahren ist in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt, das Herzstück der Anlage bildet der Mischwerksreaktor. Dieser besteht aus zwei gleichsinnig drehenden Förderschnecken deren Geometrie ein gegenseitiges Kämmen erlaubt.

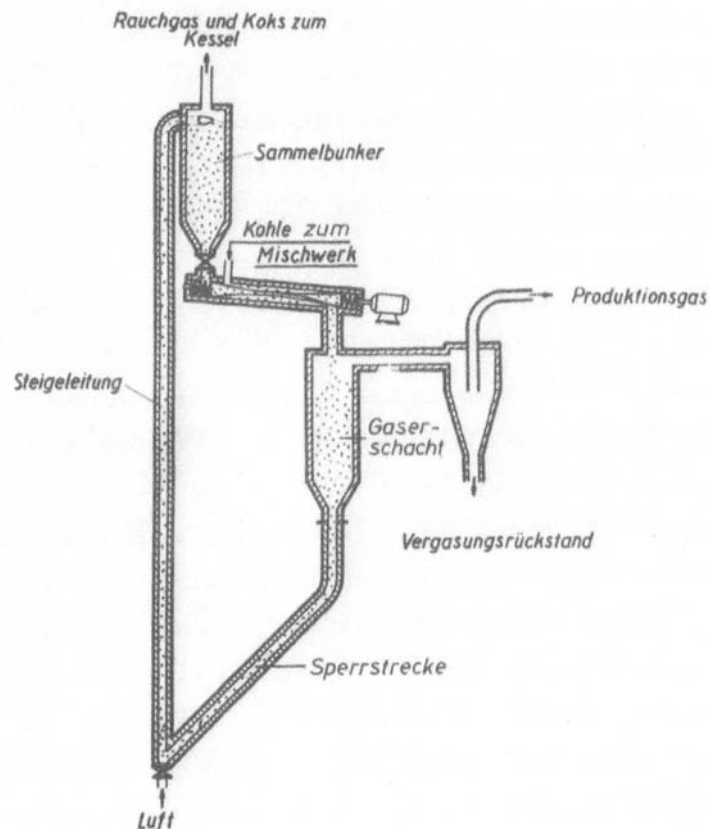


Abb. 1.7: Schematische Darstellung des Lurgi-Ruhrgas-Verfahrens [Pet63].

Hierdurch wird eine stete Selbstreinigung erzielt die den Einsatz von backenden Ein-

satzstoffen ermöglicht. Im Mischwerksreaktor wird heißer Wärmeträger, dieser kann bspw. Koks, Sand oder auch Metallschrot sein, mit dem zu entgasenden Produkt intensiv vermischt. Die Reaktionstemperaturen sind mit 500 – 600 °C angegeben. Die entweichenden Produktgase werden, zur Unterdrückung von Sekundärreaktionen, unmittelbar nach verlassen des Reaktors abgekühlt. Die erhaltenen Produkte sind Teere, Öle, Wasser und Gase. Der während der Entgasung entstehende Koks verlässt den Reaktor zusammen mit dem Wärmeträger und gelangt in den Gaserschacht. In diesem findet eine Nachentgasung statt. Vom Gaserschacht gelangt das Wärmeträger-Koks-Gemisch in die Steigleitung, in der der Koks durch Zufuhr von Luft abgebrannt wird, die hierdurch freigesetzte Energie dient der Wiedererwärmung des Wärmeträgers. Zeitgleich transportiert der eingesetzte Luftstrom das Gemisch in den Sammelbunker, sodass er für einen erneuten Einsatz zur Verfügung steht [Sch08].

### 1.3 Zeolithe als Katalysatoren

Bei den zuvor beschriebenen HOUDRY- oder FCC-Verfahren werden Zeolithe als Crackkatalysatoren eingesetzt. Katalysatoren aus dieser Stoffgruppe sollen ebenfalls bei der Katalytischen Spaltung von Braunkohle zum Einsatz kommen.

Zeolithe sind mineralische Verbindungen die aus Aluminium- und Siliziumoxid bestehen. Sie können natürlichen Ursprungs sein, aber auch synthetisch hergestellt und modifiziert werden. Zeolithe finden als saure Katalysatoren (Feststoffsäuren) in der heterogenen Katalyse Verwendung, des Weiteren werden sie als Molekularsiebe zur Trocknung von Gasen oder zur Trennung von organischen Gasgemischen eingesetzt. Im Jahr 2007 listete die Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) 176 unterschiedliche Zeolithtypen auf [BMO07]. Jeder Strukturtyp ist durch einen Code, bestehend aus drei Buchstaben, unverwechselbar gekennzeichnet. Im Folgenden wird diese international anerkannte Nomenklatur angewandt, eventuell vorkommende Trivialnamen werden in Klammern geführt. Die Grundstruktur der Zeolithe, die in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt ist, besteht aus vier Sauerstoffatomen die eine dreiseitige Pyramide (Tetraeder) bilden. Im Zentrum des Tetraeders befindet sich ein Si- oder Al-Atom. Der so gebildete  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist elektrisch neutral, der  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraeder - auch als saures Zentrum bezeichnet - ist negativ geladen. Dieser Ladungsunterschied wird durch Kationen, z. B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumionen, ausgeglichen. Durch Kombination der Tetraeder untereinander, wobei die Sauerstoffatome als Bindungsglieder fungieren, entstehen auf molekularer Ebene Poren- und Kanalsysteme [CCZ10, Kul10, Sad00].

Die Eigenschaften der Zeolithe werden maßgeblich durch ihr Poren- und Kanalsystem und ihren Al-Gehalt bestimmt. Beschrieben wird der Al-Anteil durch das sogenannte Mo-

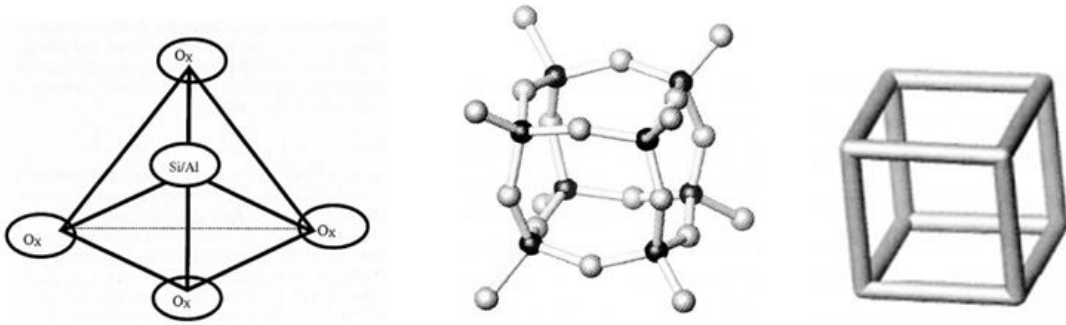


Abb. 1.8: Schematische Darstellung eines  $\text{SiO}_4^-$  bzw.  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraeders (links), mit-  
tig die Kombination der Tetraeder zur einem Würfel -mit Darstellung der  
Sauerstoff- und Si/Al-Atome- und der Ausführung in der Gitterschreibweise  
(rechts) [Sad00, Kul10].

dul, welches das molare Verhältnis von Si zu Al beschreibt. Es hat einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Das Modul beeinflusst über Stärke und Abstand der sauren Zentren, sprich der  $\text{AlO}_4^-$ -Tetraeder, die Produktselektivität. So begünstigen hohe Aciditäten den Ablauf von Crackreaktionen. Die Anzahl von benachbarten sauren Zentren beeinflusst die Fähigkeit zur Wasserstoffübertragung, diese steigt mit zunehmender Nähe an, und fördert die Aromaten- und Koksbildung [Sad00, Kul10, CW96].

Das Porensystem wird anhand seines Porendurchmessers und seiner Dimensionalität beschrieben. Der Durchmesser des Kanalsystems hat Einfluss auf die Selektivität des Zeolithen und wird üblicherweise in Ångström ( $\text{\AA}$ ) angegeben, dies entspricht 0,1 nm. Die Dimensionalität spiegelt die möglichen Diffusionsrichtungen eines Moleküls im Porensystem wieder und wird in ein-, zwei- und drei-dimensional unterschieden. Eine andere Variante zur Klassifizierung der Porenweite erfolgt anhand der Tetraeder aus dem ein Kanal aufgebaut ist, so ist eine Einteilung in 8-Ring (engporig), 10-Ring (mittelporig) und 12-Ring Zeolithe (weitporig) ebenfalls gebräuchlich. Durch Wahl geeigneter Porenweiten können formselektive Isomerisierungen durchgeführt oder gezielt Moleküle am Eindringen in das Porensystem gehindert werden. Die Abbildung 1.9 zeigt industriell angewandte Verfahren die Zeolithe einsetzen.

Die für das, in Kapitel 1.2.2 beschriebene, FCC-Verfahren relevanten Zeolithtypen sind vom Typus FAU (Faujasit oder Zeolithe Y) und MFI (ZSM-5). Ihre räumlichen Strukturen sind in Abbildung 1.10 veranschaulicht. Faujasit ist Hauptbestandteil des FCC-Katalysators und dient der Rohbenzingerinnung aus Destillationsrückständen. Zum Einsatz kommt er in einer, in Hinblick auf thermische und hydrothermale Belastungen verbesserten, stabilisierten Form. Diese Stabilisierung wird u. a. durch eine Behandlung mit Wasserdampf, das sogenannte Steaming, erreicht. Eine zusätzliche Möglichkeit bietet der Austausch der Kationen gegen Ionen aus der Gruppe der Seltenerdmetalle. Nachteilig ist

Prozeß	Edukt	Zeolith	Produkte
Katalytisches Cracken	Erdöl	Faujasite	Benzin, Heizöl
Hydrocracken	Erdöl + H <sub>2</sub>	Faujasite	Kerosin, Flugbenzin
Dewaxing	Mitteldestillat	ZSM-5, Mordenite	Schmierstoffe
Benzol-Alkylierung	Benzol, Ethen	ZSM-5	Styrol
Toluol-Disproportionierung	Toluol	ZSM-5	Xylol, Benzol
Xylol-Isomerisierung	Isomergemisch	ZSM-5	p-Xylol
MTG	Methanol	ZSM-5	Benzin
MTO	Methanol	ZSM-5	Olefine
Zwischenprodukte	Diverse	Saure und bifunktionelle Zeolithe	Chemie-Rohstoffe
SCR-Verfahren	Kraftwerksabgase	Mordenite	NO <sub>x</sub> -freies Abgas

Abb. 1.9: Industrielle Prozesse bei denen Zeolithe zum Einsatz kommen [Hag96].

hierbei die verbesserte Fähigkeit zur Wasserstoffübertragung, da dies zu einer Verminderung der Oktanzahl führt [Sad00, CCZ10].

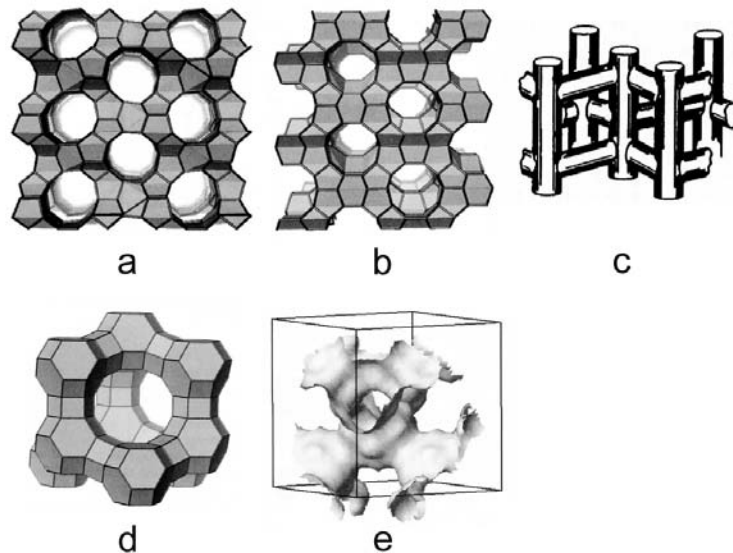


Abb. 1.10: Darstellung des linearen (a), des Zick-Zack- (b) und des gesamten Kapillarsystems eines MFI. Die Struktur eines Faujasit ist in (d) und dessen Poren- und Kanalsystem in (e) veranschaulicht. [Sad00, Kul10].

Der Zeolith des MFI-Typs wird im FCC-Verfahren zur Erhöhung der Oktanzahl, bedingt durch die Bildung verzweigter Kohlenwasserstoffe, und zur Gewinnung von C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Olefine eingesetzt. Dies geschieht allerdings zu lasten der Rohbenzinausbeute. Er eignet sich zum Cracken paraffinischer Feedstocks, ist jedoch durch seine Porendurchmesser von 5,1 – 5,6 Å zum Spalten cyclischer Verbindungen ungeeignet [Sad00].

Des Weiteren sind im FCC-Katalysator Additive enthalten, die bspw. die Katalysatorregeneration begünstigen oder eine Zerstörung durch Katalysatorgifte vermeiden sollen. Ein Zusatzstoff ist beispielsweise der CO-Promoter, dieser soll den gleichmäßigen Abbrand

des, sowohl im Porensystem als auch auf der äußeren Oberfläche des Katalysators befindlichen, Kokes gewährleisten. Er besteht aus Metallen der Platingruppe und begünstigt die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Eine weitaus größere Aufmerksamkeit muss den Katalysatorgiften zugesprochen werden. Diese können nicht nur die Aktivität des Katalysators dauerhaft beeinträchtigen, sondern im Extremfall zur physischen Zerstörung desselben führen.

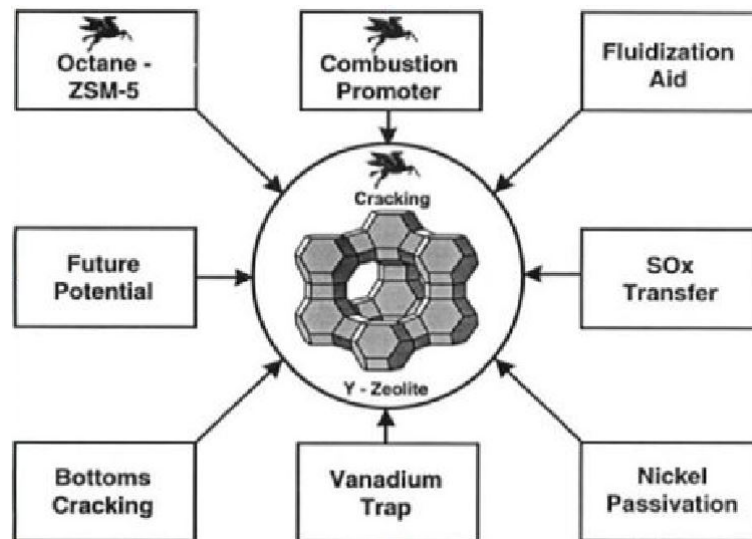


Abb. 1.11: Veranschaulichung der Bestandteile eines FCC-Katalysators [Mag93].

Ein Aktivitätsverlust tritt durch die Anwesenheit der Elemente Nickel (Ni), Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Vanadium (V) und Natrium (Na) ein, welche überwiegend mit dem Feedstock in den Reaktor eingetragen werden. Die Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität ist im Allgemeinen auf eine verstärkte Koksbildung, die zu einer temporären Blockade des Kapillarsystems führt, oder wie im Falle des Natriums auf die Neutralisation der sauren Zentren zurückzuführen. Neben der vermehrten Bildung von Koks kann eine Erhöhung der Gasproduktion, insbesondere der Anstieg des Methan- und Wasserstoffgehaltes, verzeichnet werden. Zu einer physischen Zerstörung der Zeolithe führt Vanadium, es diffundiert in die Kristallstruktur des Zeolithen und zerstört dessen Kristallgitter. Diese Wirkung wird durch die Anwesenheit von Natrium noch verstärkt. Die Abbildung 1.11 liefert eine Übersicht über die im FCC-Katalysator enthaltenen Zusatzstoffe [Sad00].





---

### Voruntersuchung und Parameterbestimmung

---

Dieses Kapitel befasst sich mit den, für die Auslegung einer kontinuierlichen Versuchsanlage benötigten Prozessparametern. Die hierfür notwendigen Vorversuche wurden an einem diskontinuierlichen Drehrohr (batch Betrieb) durchgeführt. Zu den so gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der Reaktionsbedingungen konnten zusätzlich Erfahrungen im Betriebsverhalten gesammelt werden, die in die sukzessive Optimierung der Drehrohrapparatur einfließen. D. h. für die Auslegung der kontinuierlichen Versuchsanlage konnten neben den Reaktionsbedingungen bereits erste Aussagen hinsichtlich der verfahrenstechnischen Eignung von Apparaten, Werkstoffen und Messgeräten getroffen werden. Die folgenden Unterkapitel befassen sich mit dem technischen Aufbau des diskontinuierlichen Drehrohrs, den Vorversuchen zur Parameterbestimmung einschließlich der Ergebnisdiskussion und den durchgeführten technischen Optimierungen.

#### **2.1 Aufbau, technische Daten und Funktionsweise der Drehrohrapparatur**

Für die Voruntersuchungen zur katalytischen Braunkohlenspaltung steht ein diskontinuierlich arbeitendes Drehrohr der Fa. XERION Advanced Heating zur Verfügung. Die Modellreihe XRotate 800 ermöglicht Reaktionstemperaturen von bis zu 800 °C, eine stufenlose Drehzahlregulierung von 0-10 U/min und besitzt ein Reaktionsvolumen von 2,7 Litern. Für die Versuche kann der Reaktor mit Stickstoff inertisiert und bei Bedarf kontinuierlich mit bis zu 2 L/min (i.N.) durchströmt werden. Die aus der Versuchsanlage ausströmenden Reaktionsprodukte können wahlweise mit einer pneumatischen Wanne aufgefangen

oder in zwei Kühlfallen bei  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  niedergeschlagen werden. Die Analyse der Spaltprodukte erfolgt mit Hilfe von gaschromatographischen Methoden. Die Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der diskontinuierlichen Drehrohrapparatur.

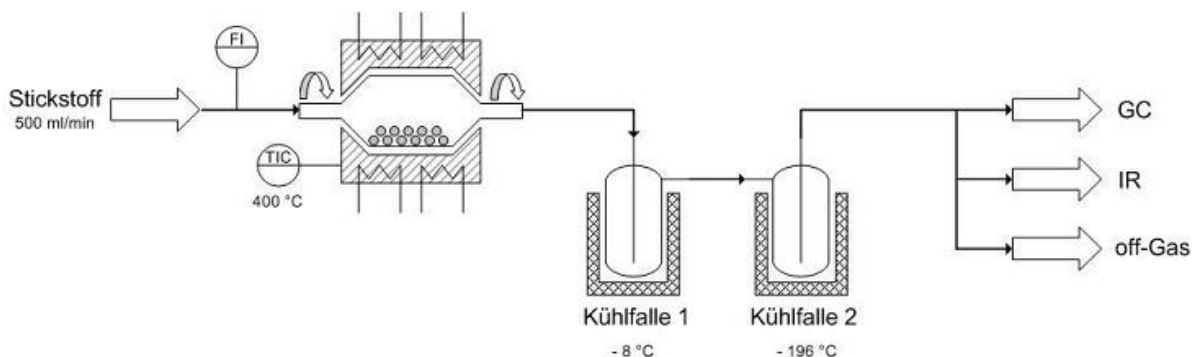


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau der diskontinuierlichen Drehrohrapparatur.

## 2.2 Parameterbestimmung für die kontinuierliche Versuchsanlage

An der im Kapitel 2.1 beschriebenen diskontinuierlichen Versuchsanlage wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Diese hatten als Ziel die Bestimmung:

- der Reaktionsdauer,
- der Reaktionsprodukte, d. h. Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe,

beides in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Für die Bestimmung des Verweilzeitfensters wurde das Drehrohr mit einer pneumatischen Wanne zum Auffangen der Reaktionsgase ausgestattet. Zudem kam ein provisorisches Eintragsrohr zum Einsatz, welches aus einem längs aufgeschnittenen  $\frac{1}{2}$  Zoll Rohr bestand. Dieses erlaubte die Reaktion erst nach dem Verschließen des Reaktors, mit einschalten der Drehung zu starten. Die vorherige Prozedur zum einbringen des Reaktionsgemisches bestand im Einblasen der Katalysator-Kohle-Mischung in den heißen Reaktor mit anschließenden Verschließen des selbigen. Dieses Vorgehen erschien zur Bestimmung der Reaktionsdauer als zu ungenau, da der Reaktor zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts  $t_0$  offen ist. Die Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Reaktionszeiten gestaltete sich wie folgt:

- aufheizen und inertisieren des Reaktors,
- einbringen der Katalysator-Kohle-Mischung mit Hilfe des Eintragsrohres,

- Starten der Reaktion durch Einschalten der Drehung, wodurch die Kohle-Katalysator-Mischung in das vorgeheizte Drehrohr fällt ( $t_0$ ),
- Erfassung des Reaktionsgasvolumens mittels pneumatischer Wanne und Stoppuhr.

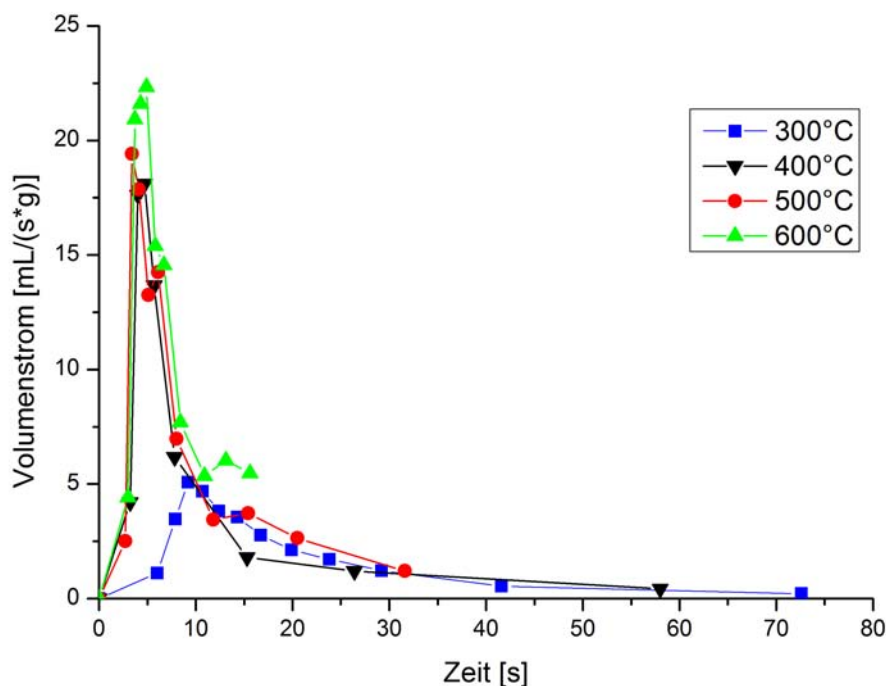


Abb. 2.2: Entgasungsraten für unterschiedliche Reaktionstemperaturen. Einsatz fand ein MFI 240 (ZSM-5) mit einem Katalysator-Kohleverhältnis (CTC) von 1:20.

Die ermittelten Gasproduktionsraten, als Funktion der Reaktionszeit, sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Es zeigt sich, dass zu Beginn der Reaktion innerhalb von fünf Sekunden die maximale Gasproduktionsrate erreicht wird. Diese fällt anschließend steil ab, so dass nach weiteren fünf Sekunden nur noch 25 % der Maximalrate zu messen sind. Danach erfolgt ein langsames Nachentgasen. Bei allen Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass die Freisetzung der flüchtigen Produkten innerhalb von 30 Sekunden stattfindet. Die Feststoffverweilzeit der kontinuierlichen Anlage kann somit auf Werte kleiner 30 Sekunden festgelegt werden.

Die Abbildungen 2.3 und 2.4 veranschaulichen die Ergebnisse zu den erlangten Produktmengen und zum Produktspektrum. Die Experimente zeigten, dass mit Einsatz des Katalysators, über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 600 °C, geringere Koks-massen resultieren. Dies deutet auf eine vermehrte Bildung von flüchtigen Bestandteilen hin, gestützt wird diese Annahme durch die erhaltenen Gasmengen. Die Versuche

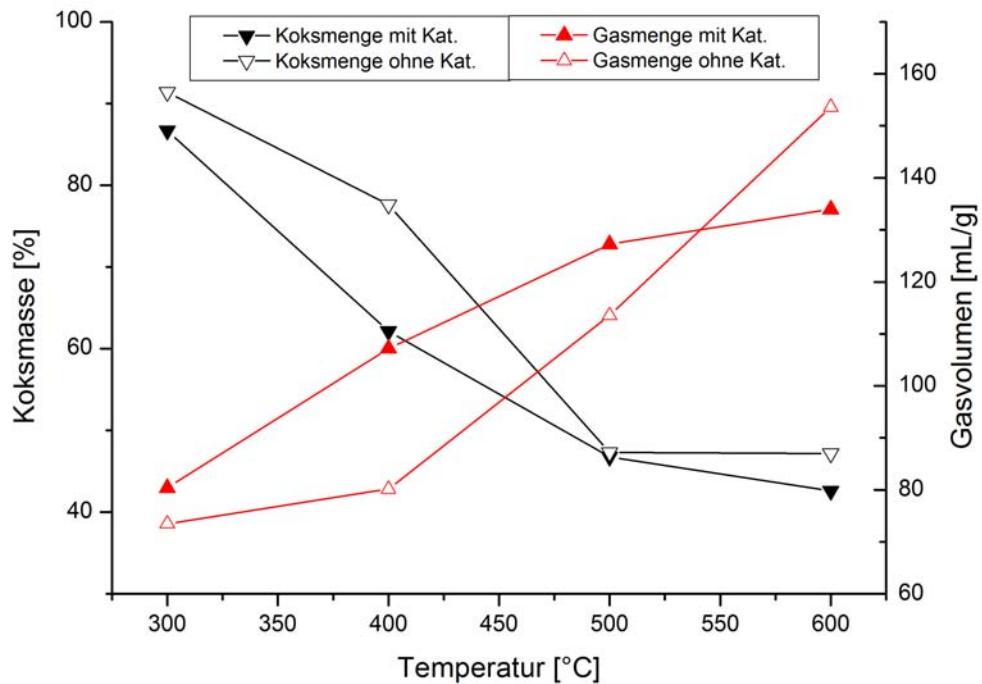


Abb. 2.3: Koksmassen und spez. Gasvolumina die bei den Experimenten mit und ohne Verwendung von Katalysator (MFI 240, CTC 1:20) bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erhalten wurden.

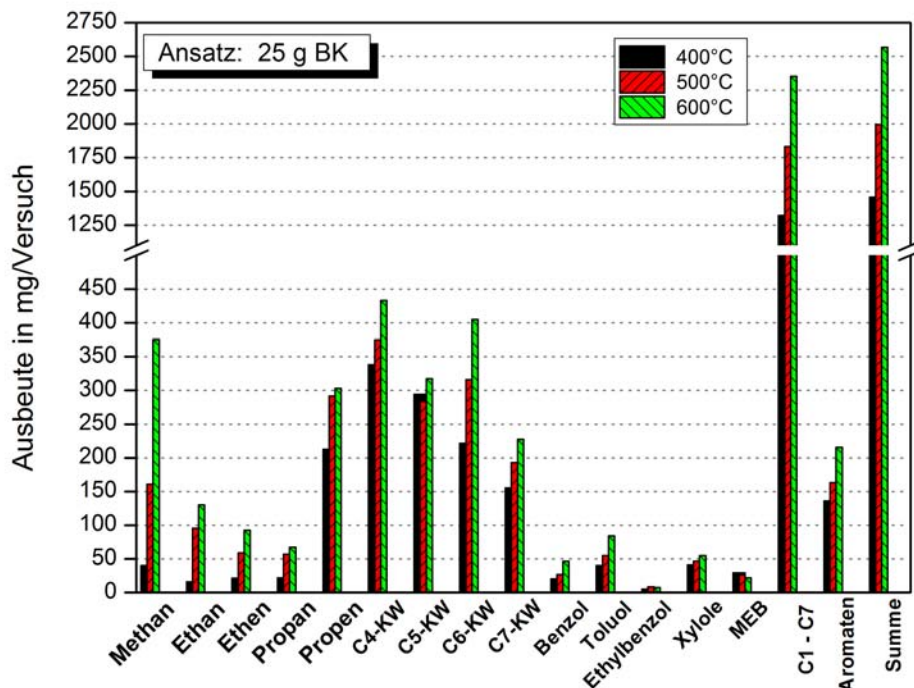


Abb. 2.4: Produktverteilung für unterschiedliche Reaktionstemperaturen bei einem Katalysator-Kohle-Verhältnis von 1:20, Verwendung fand ein MFI 240.

bei denen Katalysator eingesetzt wurde, weisen bis zu einer Reaktionstemperatur von ca. 540 °C höhere Gasvolumina auf. Erst oberhalb von 540 °C erzeugen die unkatalysierten Experimente, infolge der zunehmend dominierenden thermischen Crackvorgänge, höhere Gasmengen. Die Ausbeuten an Schwelgas ähneln dabei denen von LISSNER für Schwelbraunkohle und Lignitkohle angegebenen Werten von 120 und 150,5 Litern pro kg Trockenkohle [LT53]. Die Betrachtung der abgebildeten Produktspektren veranschaulicht einen proportionalen Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur und Gesamtausbeute, bei einzelnen Spaltprodukten wird eine nahezu lineare Kopplung ersichtlich. Ausnahmen bilden lediglich Methan, dessen Verlauf exponentiell ansteigt, und die Ausbeuten an Propen, der Gruppe der C5-Kohlenwasserstoffe und des Methylethylbenzols (MEB). Diese stagnieren bei Reaktionstemperaturen oberhalb der 500 °C.

Zusammenfassend lassen sich folgende Reaktionsparameter festhalten:

- eine Feststoffverweilzeit (F-VWZ) von 30 Sekunden ist für eine nahezu vollständige Entgasung ausreichend,
- Reaktionstemperaturen um 500 °C sind im Hinblick auf eine Maximierung der Propenausbeute vielversprechend,
- die zu erwartenden spezifischen Gasvolumina belaufen sich auf ca. 130 Liter Spaltgas pro kg eingesetzter Braunkohle,
- die anfallende Koksmasse entspricht ca. 45 % der eingesetzten Braunkohlenmasse.

## 2.3 Technische Optimierungen der Drehrohrapparatur

Die in Kapitel 2.2 „Parameterbestimmung für die kontinuierliche Versuchsanlage“ durchgeführten Versuche offenbarten technische Unzulänglichkeiten der Drehrohrapparatur. Zur Absicherung der Aussagekraft der Messergebnisse wurden Umbaumaßnahmen durchgeführt, die zum Einen die Minimierung von Messfehlern und zum Anderen die Sicherstellung der Betriebszuverlässigkeit verfolgten. Zudem lieferten die Optimierungsmaßnahmen einen Beitrag zur Einschätzung der technologischen Eignung verfahrenstechnischer Vorgehensweisen und Einsetzbarkeit von Analysengeräten. Die Veränderungen der diskontinuierlichen Anlage betrafen:

- das Einbringen der Kohlen-Katalysatormischung in den Reaktor,
- die Rohrleitungen und deren Beheizung,
- den Schutz von Peripheriegeräten vor Staub- und Teerpartikeln und

- die Erfassung der Reaktionsgase.

Die im vorangegangenen Kapitel ermittelten Reaktionszeiten von wenigen Sekunden erforderten eine Überarbeitung der Vorgehensweise zur Einbringung des Reaktantengemisches. Mit der ursprünglichen Prozedur, die auf dem Einblasen des Kohlen-Katalysator-Gemisches in den heißen Reaktor mit anschließendem Verschließen des selbigen beruhte, musste mit einem Verlust an Produktgasen gerechnet werden. Die Weiterentwicklung des im Kapitel 2.2 als Provisorium verwendeten Eintragsrohres schien daher als wegweisend. Dieses ermöglicht das Einbringen des Reaktandengemisches in den Reaktor ohne eine sofortige Reaktion herbeizuführen. Der Reaktionsstart erfolgt durch Entleerung des Eintragsrohres in den Reaktor, welches erst durch Einschalten der Drehung geschieht. Eine technische Zeichnung des Rohres befindet sich im Anhang (S. xlii).

Eine weitere Schwachstelle des ursprünglichen Versuchsaufbaus stellten die verwendeten silikonhaltigen Schlauchverbindungen dar. Diese wurden entfernt und durch Edelstahlrohre ersetzt, welche durch selbstregulierende Heizbänder auf einer Temperatur von ca. 150 °C gehalten werden. Eine vorzeitige Kondensation der Schwelprodukte in den Leitungen wird somit verhindert und erfolgt erst in den dafür vorgesehenen Kühlfällen. Ebenso sind damit Sorptionsvorgänge an das Leitungsmaterial weitgehend unterbunden. Im Zuge einer optimierten Leitungsbeheizung wurden auch die Drehdurchführungen ausgetauscht. Die Gründe hierfür waren zu geringe Leitungsquerschnitte und der abgewinkelte Anschlussstutzen, der durch Anlagerung von Staub und Teertröpfchen regelmäßig verstopfte. Des Weiteren war die maximale Betriebstemperatur auf 120 °C beschränkt, wodurch ihre Tauglichkeit in Hinblick auf eine ausreichenden Beheizung in Frage gestellt wurde. Als weitere Kondensationspunkte konnten die Anschlüsse des Drehrohrs identifiziert werden. Sie waren weder beheizt noch hinreichend isoliert. Abhilfe wurde durch die Installation von sogenannten Düsenheizbändern, wie sie in der Kunststoffindustrie zur Beheizung von Spritzdüsen ihren Einsatz finden, geschaffen. Diese werden elektrisch betrieben und direkt auf das zu beheizende Bauteil montiert, was in diesem Falle ein rotierendes Rohr darstellte. Die hierdurch aufkommende Frage der Stromversorgung und Temperatursignalübertragung von statischen auf rotierende Bauteile konnte durch den Einsatz von Schleifringübertragern, wie sie bspw. in Elektromotoren oder Generatoren vorkommen, beantwortet werden. Es wurde ein offener Schleifringübertrager der Fa. RIE-TECH GmbH verwendet, techn. Zeichnung siehe Anhang (S. xliii). Offen bedeutet in diesem Falle, dass der rotierende Reaktor weiterhin entnehmbar ist. Dies ist für die Versuchsvor- und -nachbreitungen unabdingbar. Bedeutet aber zugleich, dass die Kontakte für die Stromversorgung frei zugänglich sind und somit ein Sicherheitsrisiko darstellen. Nach VDE 0100 sind für Gleichspannungen bis  $\leq 60$  V und Wechselspannungen bis  $\leq 25$  V keine Schutzmaßnahmen gegen direktes Berühren zu treffen, diese Spannungsbereiche tragen auch die

Bezeichnung SELV-Schutzkleinspannung (Safety Extra-Low Voltage) [Kie99]. Auf dieser Grundlage wurde eine Betriebsspannung von 24 V~ gewählt, sodass Risiken durch elektrische Stromschläge ausgeschlossen werden können. Die detaillierte Beschreibung des Aufbaus der Beheizung mit Reglern, Temperaturfühlern, Schutzrelais und Sicherheitseinrichtungen würde an dieser Stelle zu weit führen. Die verwendeten Bauelemente und ihre Eigenschaften sind den Schaltplänen im Anhang (S. xlv) entnehmbar.

Ein weiteres wichtiges Thema ist der Schutz der Peripheriegeräte vor Staub und Teer- nebel. Die bei der Reaktion freiwerdenden Gase führen sowohl feste als auch flüssige Partikel mit, diese können zu Schäden in den Analysengeräten führen und sind somit von diesen zurückzuhalten. Für diese Aufgabe wurde der Einsatz eines Sintermetallfilters vorgesehen. Dieser ist, um die Kontamination mit Staubpartikeln und Teertröpfchen auf ein Minimum zu reduzieren, direkt nach dem Reaktorausgang in einem beheizten Gehäuse untergebracht. Der Sintermetallfilter vereint die Funktion eines Tröpfchenabscheiders, auch Demister genannt, mit denen eines Partikelfilters. Die im Spaltgas enthaltenen Staubpartikel werden auf der angeströmten Seite abgeschieden. Mitgeführte Flüssigkeitsnebel hingegen dringen in den Filter ein, die einzelnen Tröpfchen werden beim durchqueren des Filtermediums miteinander vereinigt, und fließen auf der Rückseite des Sintermetallfilters als dünner Flüssigkeitsfilm ab. Die Funktionsweise ist in Abbildung 2.5 veranschaulicht dargestellt. Der eingesetzte Sintermetallfilter ist von der Fa. GKN Sintermetals. Die Po-

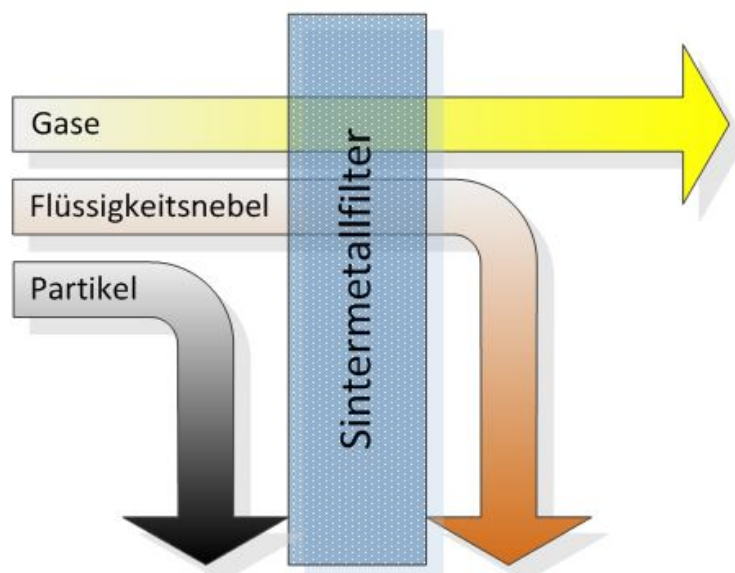


Abb. 2.5: Funktionsprinzip des Sintermetallfilters (Teerfilter).

renweite von  $10\ \mu\text{m}$  wurde in Anlehnung, an die von ZOGG [Zog87] aufgeführten Größenbereichen für Kohlestaub, ausgewählt. Der eingesetzte Werkstoff ist 1.4539, da anfängliche Teststücke aus 1.4404 nach kurzer Zeit zu Korrosion neigten. Das Material 1.4539 ist ein hochkorrosionsbeständiger austenitischer Stahl mit hohem Lochfraßwiderstand [DEW07],

sodass eine Reinigung durch Ausbrennen im Muffelofen bei 550 °C ohne nennenswerte Patinabildung erfolgen kann. Die Vorteile dieses Filtertyps sind Wiederverwendbarkeit, leichte Reinigung, kompakte Bauweise, hohe Standzeiten und hohe mechanische und thermische Stabilität.

Zur Erfassung der anfallenden Spaltgasmenge kann auf eine Vielzahl von Messverfahren zurückgegriffen werden, bspw. Schwebekörperdurchflussmesser, Messblenden oder thermische Durchflussmesser. Der Nachteil dieser Verfahren ist die Notwendigkeit weitere physikalische Größen, wie z. B. Druck, Temperatur, Viskosität, Gaszusammensetzung oder Wärmeleitfähigkeit des Gemisches, zu kennen. Des Weiteren weisen diese Messverfahren Schwächen gegenüber Partikeln, Dämpfen oder Kondensaten, die im Gasstrom enthalten sein können, auf. Aus diesen Gründen wurde ein Coriolis-Massendurchflussmesser zur Erfassung der anfallenden Spaltgasmenge gewählt. Das Messprinzip beruht auf der Coriolis-Kraft und kommt ohne weitere physikalische Größen aus, sodass selbst ohne Kenntnis der Gaszusammensetzung die Aufstellung einer Massenbilanz möglich ist. Der zum Ein-



Abb. 2.6: Drehrohrapparatur nach Umsetzung der Optimierungsmaßnahmen.

satz kommende Coriolis-Massendurchflussmesser stammt von der Fa. Bronkhorst-Mättig, mini-Coriflow Modell 13. Neben den bisher genannten Neuerungen wurden Manometer, Sicherheitsventile, eine thermische Nachverbrennung zur Totaloxydation der Abgase und



eine Vorrichtung zur Gewährleistung einer konstanten Versorgung des IR-Spektrometers und des Gaschromatographen mit Reaktionsgas installiert. Weiterhin kommt ein Pufferbehälter zum Einsatz, der die Aufgabe hat den Druckstoß, der durch die abrupt freiwerdenden Spaltgase und den begrenzten Durchfluss des Coriolis-Massendurchflussmessers entsteht, abzumildern. Das Puffervolumen wurde, nach vergeblichen Bemühungen einer rechnerischen Ermittlung, durch praktische Versuche bestimmt. Zum Einsatz kam hier ein Rohr dessen Volumen durch einen beweglichen Kolben variiert werden konnte. Das Bild 2.6 zeigt die diskontinuierliche Versuchsanlage nach den Umbaumaßnahmen. Ein detailliertes Schema mit allen Bauelementen und Verschaltungen ist dem Anhang (S. xlvi) zu entnehmen.

Auf Grundlage des verbesserten Betriebsverhaltens nach Umbau der Drehrohrapparatur wurden für die Gestaltung der kontinuierlichen Versuchsanlage folgende Technologien übernommen:

- Partikelabscheidung mittels Sintermetallfilter,
- selbstregulierende Heizbänder zur Verhinderung der Kondensatbildung in Produkt- und Messleitungen,
- Coriolis-Massendurchflussmesser zur zuverlässigen Erfassung der Spaltgase.



---

### Planung der kontinuierlichen Versuchsanlage

---

Dieses Kapitel befasst sich mit den Anforderungen und der Auslegung der kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage. Hierzu werden im Unterkapitel 3.1 theoretische Überlegungen bezüglich der notwendigen Verfahrensschritte diskutiert. Ziel ist die Erstellung eines praktikablen Anlagenkonzeptes das kurze Anfahrzeiten und rasche Versuchsabfolgen gewährleistet. In den stationären Betriebsphasen soll eine schnelle Messabfolge die Gewähr statistisch verlässlicher Messergebnisse bieten. Im Unterkapitel 3.2 wird dieses Anlagenkonzept aufgegriffen, eine Apparateauswahl getroffen und deren Parameter weiter spezifiziert, sodass detaillierte Anforderungen zu jeder Verfahrenseinheit hervorgehen.

#### 3.1 Erarbeitung des Anlagenkonzeptes

Für die Erstellung des Verfahrensschemas der kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage zur katalytischen Spaltung von Braunkohle, auch kurz AnKatKA (**An**lage zur **kataly**tischen **Kohle**aufspaltung) genannt, werden Eckdaten bezüglich der Produkt- und Eduktströme, Reaktionsbedingungen und infrastrukturelle Gegebenheiten benötigt. Erste Rahmenbedingungen, wie Reaktionszeitraum, Fenster der Reaktionstemperatur sowie Eduktverteilungen, wurden bereits durch Versuchsreihen an der diskontinuierlichen Drehrohrapparatur (Kapitel 2.2) ermittelt. Ebenso konnten erste Betriebserfahrungen hinsichtlich Störquellen gesammelt werden, die eine zuverlässige Erfassung reaktionstechnischer Daten beeinträchtigen können. Dies waren im Wesentlichen Teer- und Braunkohlenstaubablagerungen die Rohrleitungen verstopften und die Bildung von Kondensat in den Messleitungen.

Das Herzstück der Anlage sollte, in Anlehnung an die Patentanmeldung zum „Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen“ [SSSA1], eine Art Schneckenförderer bilden. In ihm soll die eingesetzte Braunkohle mit Hilfe des Katalysators umgesetzt werden. Als katalytisch aktive Substanz fanden Zeolithe, welche auf ein Trägermaterial aufgebracht sind, Verwendung. Dies bedeutete, dass für den Kohlen- als auch für den Katalysatorstrom kontinuierlich fördernde Dosierorgane vorzusehen sind. Eine gemeinsame Dosierung von Kohle und Katalysator wurde aus Gründen der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften beider Schüttgüter und der daraus resultierenden Störanfälligkeit, bspw. die Entmischung von Braunkohle und Zeolith und die sich als Resultat ergebenden Messfehler, nicht angestrebt. Zudem ermöglichen getrennte Dosiereinrichtungen die Variation des Kohlen-Katalysator-Verhältnisses während einer Versuchsreihe und erhöhen somit die Anlagenflexibilität. Der auf Trägermaterial aufbrachte Zeolith wurde von der Fa. Clariant bereitgestellt und musste vor Verwendung kalziniert werden. Ebenso bedürfen die von der MIBRAG zur Verfügung gestellten Braunkohlen aus dem Tagebau Schleenhain weiterer Aufarbeitungsschritte. Im Wesentlichen waren dies Trocknung und Zerkleinerung. Nachdem die Hauptverfahrensschritte der Eduktseite kurz umrissen wurden, folgen nun die der Produktseite. Als feste Produkte fal-

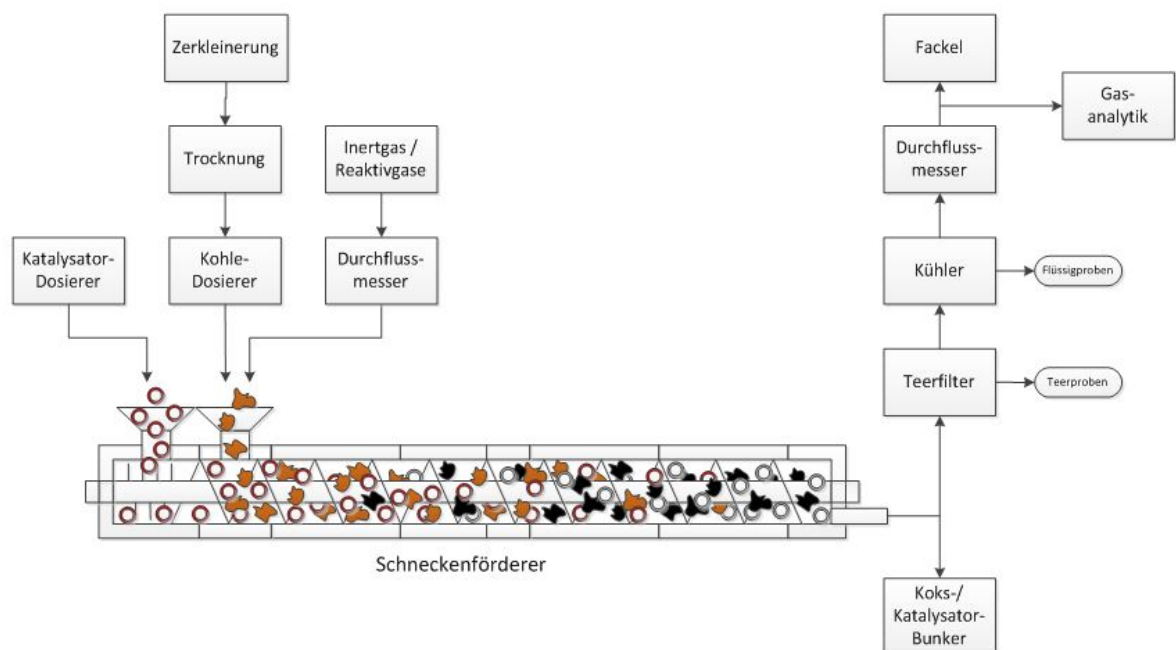


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der kontinuierlichen Versuchsanlage.

len Koks sowie Trägerkugeln mit deaktiviertem Katalysator an. Des Weiteren heiße Reaktionsgase, die vor der Analyse einer Kühlung unterworfen werden müssen. Während des Abkühlvorganges ist mit dem Anfall von Flüssigkeiten zu rechnen, welche vom Gasstrom

zu separieren sind. Sie sind gesondert zu analysieren. Die im Spaltgas enthaltenen Staub- und Teerpartikel können im Kühler zu verstärktem Fouling führen. Gerade die Kombination von Feststoffen und feuchten Oberflächen lässt Anbackungen und Ablagerungen erwarten. Ebenso können die enthaltenen Teernebel durch ihren Paraffingehalt von ca. 60-70 % [LT53] zur Verstopfung des Kühlers führen. Zur Vermeidung dieser Problematik wurde der Kondensation eine Partikelabscheidung vorgeschaltet. Die nach der Kühlung erhaltenen Gase müssen aus Gründen der Bilanzierbarkeit noch erfasst und analysiert werden. Nach diesen Schritten sind sie, aufgrund ihrer Inhaltsstoffe, einer Abgasbehandlung zuzuführen. Neben diesen Hauptapparaten sind Peripheriegeräte zur Inertisierung und Variation der Gasverweilzeit, zur Einspeisung von Reaktivgas oder bspw. zur Heizung oder Kühlung von Anlagenteilen vorzusehen. Diese detailliertere Betrachtung erfolgt im nachfolgenden Unterkapitel 3.2 „Auslegung der Anlagenkomponenten“. Die Abbildung 3.1 zeigt die Anordnung der zuvor beschriebenen Hauptverfahrensschritte auf.

## 3.2 Auslegung der Anlagenkomponenten

Dieses Kapitel behandelt detailliert die Auswahl und Auslegung der Apparate und Maschinen, die für einen zuverlässigen und validen Betrieb der kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage benötigt werden. Die technische Eignung der Geräte wurde anhand theoretischer Grundlagen, der Betrachtung möglicher Vor- und Nachteile und in begrenztem Umfang durch Vorversuche ermittelt. Als Erstes erfolgte die Spezifizierung des Reaktors, da dieser das Herzstück der Anlage bildet und die Dimension der vor- und nachgeschalteten Prozessstufen maßgeblich bestimmt. Ausgangspunkt für die Bemessung ist ein Durchsatz von 500 g Braunkohle pro Stunde. Dies entspricht dem labortechnischen Maßstab [Ign94] und verspricht ausreichende Eduktströme für umfassende Analysen.

### 3.2.1 Der Reaktor

Die Literatur beschreibt die ersten Entwicklungsstufen die das Verfahren von HOUDRY zur katalytischen Umsetzung von Braunkohlenteeren durchlief. Wurden zu Beginn noch Festbettreaktoren eingesetzt, welche für einen kontinuierlichen Betriebsprozess eher unpraktisch sind, so kamen im Zuge der fortschreitenden technischen Evolution Wander- bzw. Bewegtbettreaktoren zum Einsatz [Hoo96]. Der Einsatz von Mischwerksreaktoren, wie sie beispielsweise im LR-Verfahren Verwendung finden, wäre ebenfalls denkbar gewesen. Mit dieser Reaktorart könnte die Pyrolyse zur Freisetzung der Braunkohlenteere und die katalytische Spaltung dieser in einem Schritt durchgeführt werden. In Anlehnung an das LR-Verfahren soll auch hier ein Mischwerksreaktor zum Einsatz kommen. Aufgrund der Anlagengröße und des zeitlichen Rahmens des Forschungsprojektes erscheint

die Verwendung eines Doppelschneckenextruders, wie er in der kunststoffverarbeitenden Industrie genutzt wird, als zweckmäßig. Dieser ist allerdings zwingend auf die Besonderheiten des Verfahrens anzupassen. Die Verwendung eines Doppelschneckenextruders wird in diesem Maßstab bevorzugt, da dieser durch seine Fähigkeit zur Selbstreinigung, einem Verkleben der Förderschnecken entgegenwirkt. PETERS berichtete in diesem Zusammenhang über die Problematik backender Kohlen [Pet63]. Die angesprochene Notwendigkeit der Modifikation betrifft sowohl die Werkstoffwahl als auch konstruktive Aspekte. Die Materialauswahl tendiert, aufgrund der ermittelten Reaktionstemperaturen von über 500 °C, zu hochwarmfesten Legierungen. Edelmehle (Chrom-Stähle) neigen in diesem Temperaturbereich zur 475 °C-Versprödung oder zum Kornzerfall [Reu01], beide Fälle führen zum Verlust der Materialeigenschaften. Des Weiteren sind der abrasive Charakter des Zeolithen und die korrosiven Eigenschaften des Spaltgases zu berücksichtigen. Aus der Literatur sind Gasinhaltsstoffe wie Kohlenmonoxid und Schwefelwasserstoff bekannt [LT53, Sch08].

Anforderungen an den Extruder	Begründung
modularer Schnecken Aufbau	Variation der Fördereigenschaften
Schneckenprofil nach „Erdmenge“	erzwungener Gas-Feststoff-Kontakt
Katalysatorträger zerstörungsfrei fördern	Rückgewinnung des Katalysators
mehrere Dosieröffnungen	Variation von Verweilzeiten und Füllgraden
Reaktionstemperaturen von bis zu 600 °C ermöglichen	Optimum um 500 °C vermutet, so Variationsspielraum
abrasions- und korrosionsbeständiger Werkstoff	abrasiver Katalysator und korrosive Reaktionsgase
Mehr-Zonen-Temperaturregelung	genaueres Temperaturprofil, Heizrampen möglich
Gasdichtheit	Bilanziergenauigkeit, Arbeitsschutz
zusätzliche Temperaturmessstellen	Erfassung von Temperaturprofilen
Drehzahlregelung	Variation der Feststoffverweilzeit

Tabelle 3.1: Anforderungen an der Mischwerksreaktor.

Weitere Modifikationen betreffen die Gasdichtheit des Extruders, zum Einen ist diese zur genaueren Bilanzierung der Versuche, zum Anderen aus arbeitsschutzrechtlichen Gründen unabdingbar. Bei herkömmlichen Extrusionsapparaten würde die viskose Kunststoffschmelze als Dichtmedium fungieren, dieser Fall ist hier nicht gegeben. Konstruktive

Änderungen betreffen die Dosieröffnungen, Wellenabdichtungen und die Förderschnecken. Erstere sind so zu gestalten, dass ein problemloses Zudosieren des Braunkohlen- und Katalysatorstromes gewährleistet werden kann. Die Extruderschnecken sollten modular aufgebaut sein und somit den Wechsel von Mischelementen erlauben. Hierdurch lässt sich die Förderschnecke hinsichtlich ihrer Geometrie und ihren Fördereigenschaften über einen weiten Bereich variieren. Die Tabelle 3.1 zeigt die zuvor diskutierten Anforderungen an den Mischwerksreaktor auf. Die vollständige Apparatespezifikation ist dem Anhang (S. xxxiv) zu entnehmen.

Die Fa. Brabender konnte einen entsprechenden Doppelschneckenextruder zur Verfügung stellen. Es handelt sich um ein modifiziertes Modell eines DSE 20/40 mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm und einer Schneckenlänge von 80 cm.

### 3.2.2 Zerkleinerung und Trocknung der Braunkohle

Für den Betrieb der kontinuierlichen Versuchsanlage ist eine Vorkonditionierung der einzusetzenden Braunkohle vorzusehen. Diese soll reproduzierbare Schüttguteigenschaften, wie Feuchtegehalt und Kornverteilungen, sicherstellen. Für die Zerkleinerung der Kohle steht die Labor-Schneidmühle „pulverisette 15“ der Fa. FRITSCH zur Verfügung, diese erfuhr in Hinblick auf die Projektanforderungen technische Modifizierungen. Die Maschine wurde hinsichtlich Arbeitsschutz und Durchsatzsteigerung wie folgt verändert:

- Etablierung einer Staubabsaugung zur Reduktion der Kohlenstaubexposition,
- Austausch des Beschickungssystems zur Erhöhung der Durchsatzmengen,
- Ersatz des 3,5 L Mahlgutbehälters gegen ein 30 L Fass zur Reduzierung der Entleerintervalle.

Die Verfahrensauswahl zur Trocknung von Braunkohle verfolgt das Ziel den Feuchtegehalt der Kohle von Werten von ca. 50 auf 8 bis 15 Ma.-% abzusenken, dabei sind die Gefahren durch eine Selbstentzündung zu berücksichtigen. Die Entzündung der Braunkohle hängt im Wesentlichen von der Trocknungstemperatur ab. Wider erwarten spielt die Absenkung des Sauerstoffgehaltes durch Inertisierungsmaßnahmen eine untergeordnete Rolle, so beobachtete KRAUSE bei Sauerstoffanteilen von 1,3 Vol.% Oxidationseffekte [KLS04].

Zur Erreichung der Restfeuchte kommen Hordentrockner, Tellertrockner und Wirbelschichttrockner in Frage. Die Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über deren Vor- und Nachteile. Für ein gezieltes Scale-up wurden Versuchsreihen zur Bestimmung der Trocknungsleistung mit einem handelsüblichen Trockenschrank und mit einem Tellertrockner der Fa.

Trocknerart	Vor-/ Nachteile
Hordentrockner (Trockenschrank)	+ Einfache Bauart, keine bewegten Teile - Wärmeübertragung durch Konvektion - geringe Trockenleistungen
Tellertrockner	+ Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmeleitung + gute Trockenleistung - bewegte Teile
Wirbelschicht- trockner	+ Wärmeübertragung durch Konvektion und Wärmeleitung + hohe Trockenleistung - Staubentwicklung durch Fluidisierung - erhöhte Brandgefahr durch Fluidisierung

Tabelle 3.2: Übersicht der für die Braunkohlentrocknung verwendbaren Trockenapparate mit deren Vor- und Nachteilen.

Krauss-Maffei Modell TT 0,15 durchgeführt. Auf den Einsatz eines Wirbelschichttrockners wurde aufgrund der damit verbundenen Brand- / Staubexplosionsgefahr abgesehen.

Die Versuche wurden idealisiert, d. h. Zu- und Ablufttemperaturen und Feuchten wurden nicht erfasst. Die Trockentemperatur betrug bei allen Versuchen 50 °C. Die Restfeuchte wurde über die Trockenwaage Sartorius MA 30 bestimmt. Die ermittelten spezifischen Trocknungsleistungen in kg Wasser pro Stunde Trockenzeit und Trockenfläche sind in Abbildung 3.2 aufgetragen. Für den Trockenschrank konnten nach anfänglicher Aufheizphase Werte von ca. 0,15 kg/(h×m<sup>2</sup>) in einen Restfeuchtebereich von ≥ 50 bis ca. 10 Ma.-% ermittelt werden. Beim Tellertrockner konnte beobachtet werden, dass bei Feuchteanteilen von ≥ 40 Ma.-% Probleme mit der Schüttgutdurchmischung auftreten. Der Grund hierfür kann im Agglomerationsverhalten der feuchten Kohle gefunden werden. Im Bereich von 40 bis 10 Ma.-% Restfeuchte erreicht der Tellertrockner eine Trockenleistungen von 0,45 bis 0,5 kg/(h×m<sup>2</sup>), unterhalb von 10 Ma.-% bricht, ebenfalls wie bei den Trockenschrankversuchen, die Verdunstungsrate ein. Zudem gelang es, einen Zusammenhang zwischen Schütthöhe und Trockenleistung herzustellen, die Abbildung 3.3 zeigt diesen auf. Der Verlauf der Verdunstungsrate zeigt einen exponentiellen Abfall mit steigender Schüttgut-höhe (Flächenbelastung) auf, so kann bei einer Belastung von 3 kg/(m<sup>2</sup>) eine Trockenrate von 0,16 kg/(h×m<sup>2</sup>) erfasst werden. Diese vermindert sich mit Erhöhung der Flächenbelastung auf 6 und 9,5 kg/(m<sup>2</sup>) auf Verdunstungsraten von 0,135 und 0,129 kg/(h×m<sup>2</sup>).

Mit den ermittelten Trocknungsdaten ergibt sich bei einem Braunkohlendurchsatz von 500 g (wasserfrei)/h, einer täglichen Laufzeit der Versuchsanlage von 10 Stunden und 5 Versuchstagen pro Woche ein Bedarf von 25 kg einsatzfertiger Kohle. Unter Einbeziehung des Feuchtegehaltes der Rohbraunkohle von ca. 50 Ma.-% Wasser, entspricht dies einer Beschi-



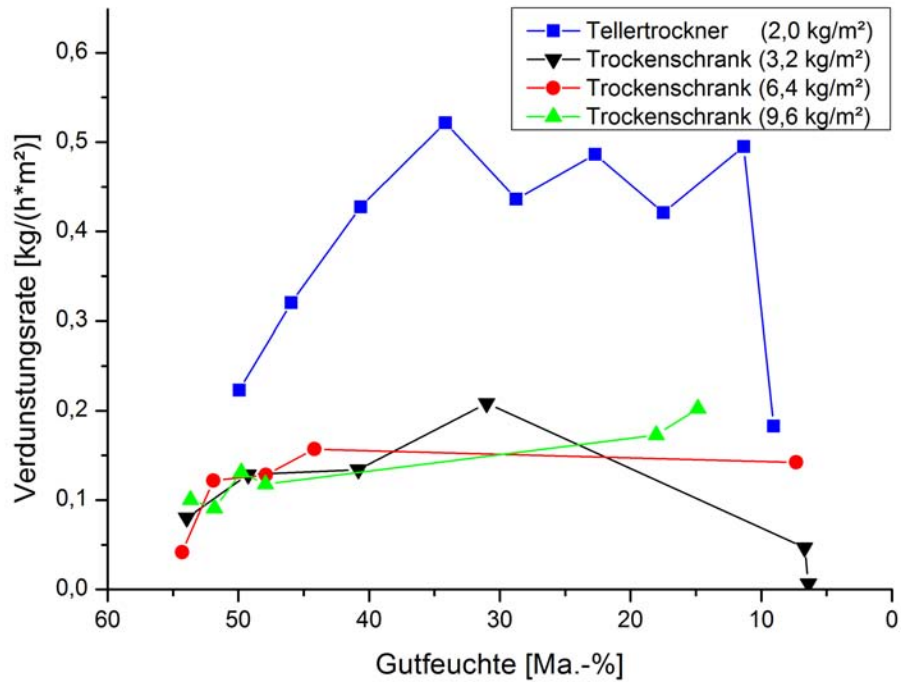


Abb. 3.2: Trockenleistung des Trockenschrankes und des Tellertrockners bei unterschiedlichen Flächenbelastungen. Die Messpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verbunden.

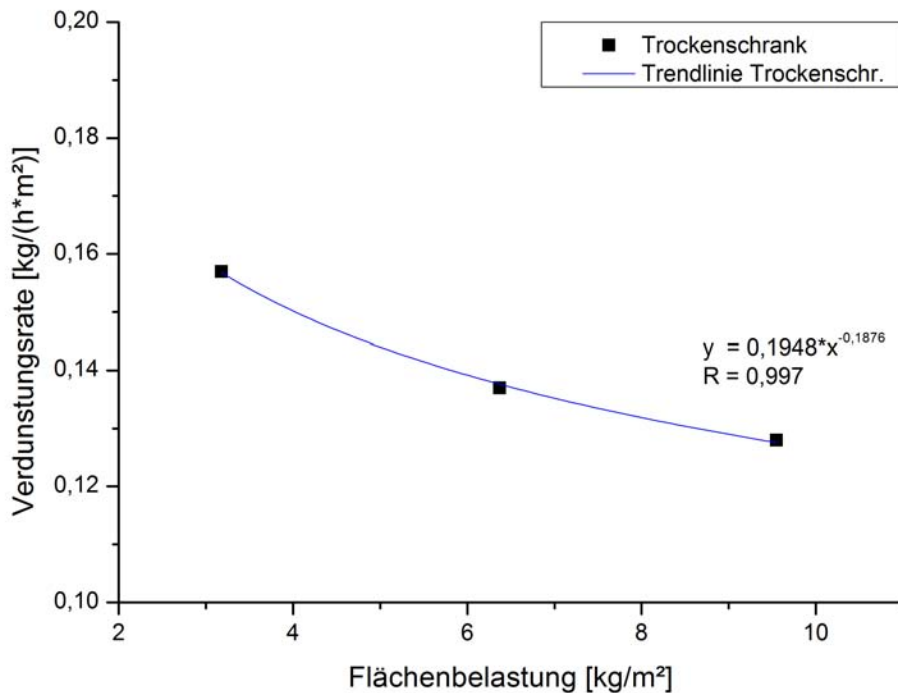


Abb. 3.3: Abhängigkeit der Trockenleistung von der Flächenbelastung.

ckung von wöchentlich 50 kg. Die Tabelle 3.3 zeigt unterschiedlich große Trockenschränke mit den zugehörigen Parametern: Trockenfläche, Flächenbelastung, resultierende Schütthöhe, berechnete Trockenleistung und zu erwartende Trockendauer für eine Wochencharge auf. Teller Trockner konnten für diese Maßstabsgröße nicht ausgemacht werden.

Trockenschränk	Trockenfläche	Flächenbelastung	Schütthöhe	ber. Trockenleistung	ber. Trockenzeit
	[m <sup>2</sup> ]	[kg/m <sup>2</sup> ]	[mm]	[kg/(h×m <sup>2</sup> )]	[d]
Typ 1	0,5	100,0	222,2	0,082	25,4
Typ 2	1,0	50,0	111,1	0,094	11,1
Typ 3	2,5	20,0	44,4	0,111	3,8
Typ 4	4,2	11,9	26,5	0,122	2,0
Typ 5	7,7	6,5	14,4	0,137	1,0

Tabelle 3.3: Übersicht über die zur Verfügung stehenden Trockenschränke und die resultierenden Kennzahlen wie Schütthöhe, Trockenleistung und Trockenzeit.

Die Wahl entfiel auf den Trockenschränk „Typ 5“ einen Memmert UFE 800. Bei diesem Modell wird weder die zulässige Schütthöhe von 15 mm, die durch die Trockenbleche vorgegeben ist, noch die Trockendauer überschritten.

### 3.2.3 Dosierelemente für Braunkohle und Katalysator

Für die Versuchsanlage werden zwei Feststoffdosierungen benötigt, einer für die vorkonditionierte Braunkohle und einer für den auf Trägermaterial aufgetragenen Katalysator. Die Vielzahl der Dosierapparate lässt sich in die beiden Gruppen der volumetrisch und gravimetrisch arbeitenden Systeme einordnen. Bei Ersterem wird ein konstantes Volumen pro Zeiteinheit dosiert, dagegen liefert das zweite Verfahren einen gleichbleibenden Massenstrom. Für die Dosierung der hier angesprochenen Kohlen- und Katalysatorströme wurde sich gegen ein volumetrisches System entschieden. Der Grund hierfür ist in der Gefahr der Entmischung des Schüttgutes zu suchen, d. h. die Schüttdichte kann innerhalb des Haufwerkes variieren und somit zu verfälschten Messergebnissen führen. Mit Verwendung eines gravimetrischen Dosiersystems können diese Schwankungen ausgeglichen werden. Eine weitere Quelle für Messfehler kann eine schubweise Förderung, wie sie durch Förder-schnecken erzeugt werden können, sein. Zur Vermeidung dieser Fehlerquellen wurde sich für ein gravimetrisches System der Fa. KTG-Engelhard entschieden. Dieses besteht aus Vibrationsrinnen und kann durch Variation der Vibrationsintensität gezielt auf die Fließ-eigenschaften des Schüttgutes abgestimmt werden, sodass ein pulsationsarmer Förderstrom erhalten wird. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau des Wägesystems. Zudem

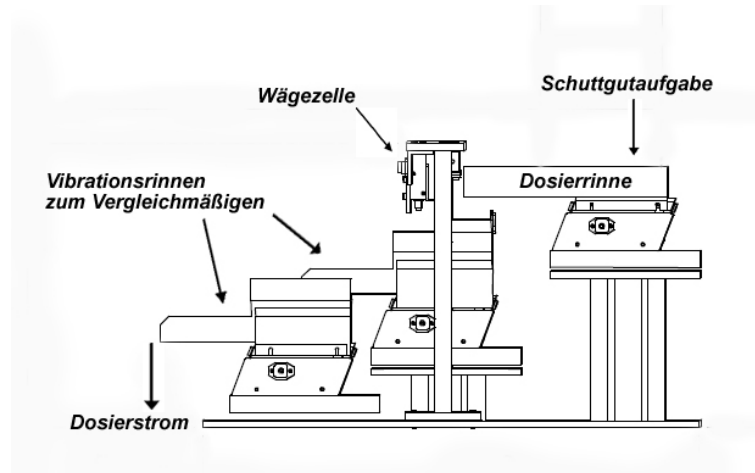


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau des Wägesystems am Beispiel des Braunkohledosierers [KTG].

ist dieses System auch in druckgeladenen Atmosphären verwendbar, da weder Motoren noch Getriebe zum Einsatz kommen. Hierdurch können druckwechselbedingte Schäden an Getriebegehäusen oder Wellenabdichtungen, hervorgerufen durch Variation von Prozessparameter, von vornherein ausgeschlossen werden. Die Notwendigkeit der Dosierelemente eine Druckbeaufschlagung oder gar einen Druckwechsel zu tolerieren, geht aus Überlegungen zur Einbringung der Feststoffströme in den heißen Reaktor hervor. Die Dosierung der Kohle nimmt hier eine besondere Stellung ein, da diese beim Erhitzen, im Gegensatz zum Katalysator, Feuchtigkeit und Spaltgase freigibt. Zur Vermeidung von Gasverlusten und den damit unweigerlich auftretenden Bilanzierungsfehlern ist ein geschlossenes Dosiersystem erforderlich. Die Verwendung von Zellradschleusen wurde, da diese zu einem pulsierenden Förderstrom führen, verworfen. Zudem erzeugen Zellräder konstruktionsbedingt Leckageströme, welche – wie im Vorfeld bereits erwähnt – zu vermeiden sind.

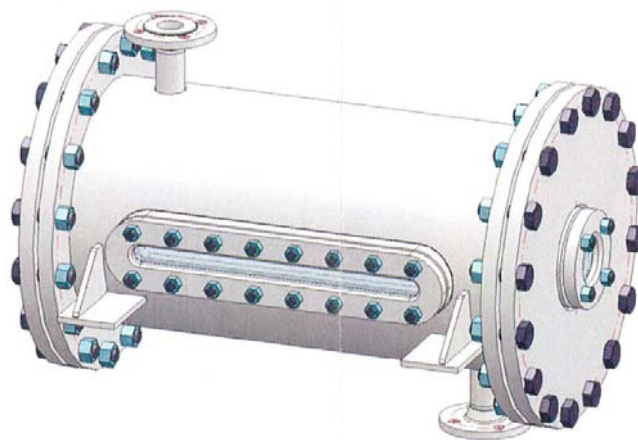


Abb. 3.5: Zeichnung des Kohle-Dosierbunkers.

Zur Einhausung der Dosierwaagen wurde auf Standardkomponenten des Rohrleitungsbaus zurückgegriffen. Die Abbildung 3.5 zeigt die Kapselung für die Kohlendosierung. Die Dosierbunker sind auf einen zulässigen Betriebsüberdruck von 5 bar ausgelegt. Dieser Wert wurde großzügig anhand der einzelnen Verfahrensschritte festgelegt und setzt sich aus dem maximalen Differenzdruck des Coriolis-Massendurchflussmessers mit 1 bar, dem der Filterpatronen mit 0,25 bar und des Durchströmungswiderstandes der Kohleschüttung im Extruder zusammen. Letzterer wurde mit Hilfe der Druckverlustberechnung nach ERGUN (s. Anhang S. liv) bestimmt und kann je nach Betriebsbedingung 2,75 bar betragen.

### 3.2.4 Feststoffabtrennung und Spaltgasaufbereitung

Die nach erfolgter Reaktion den Extruder verlassenden Spaltprodukte, im Wesentlichen sind diese der Braunkohlenkoks, die Katalysatorkugeln und die Spaltgase bedürfen weiterer Behandlungsschritte. Die Separation der Feststoffe von den Gasen erfolgt im ersten Schritt mittels Schwerkraft, hierzu befindet sich am Extruderausgang ein T-Stück mit vertikalem Abzweig zum Feststoffsammelbunker, s. Abbildung 3.6. Der Bunker kann Bauartbedingt erst nach Beendigung der Versuch entleert werden. Zur Verbesserung der

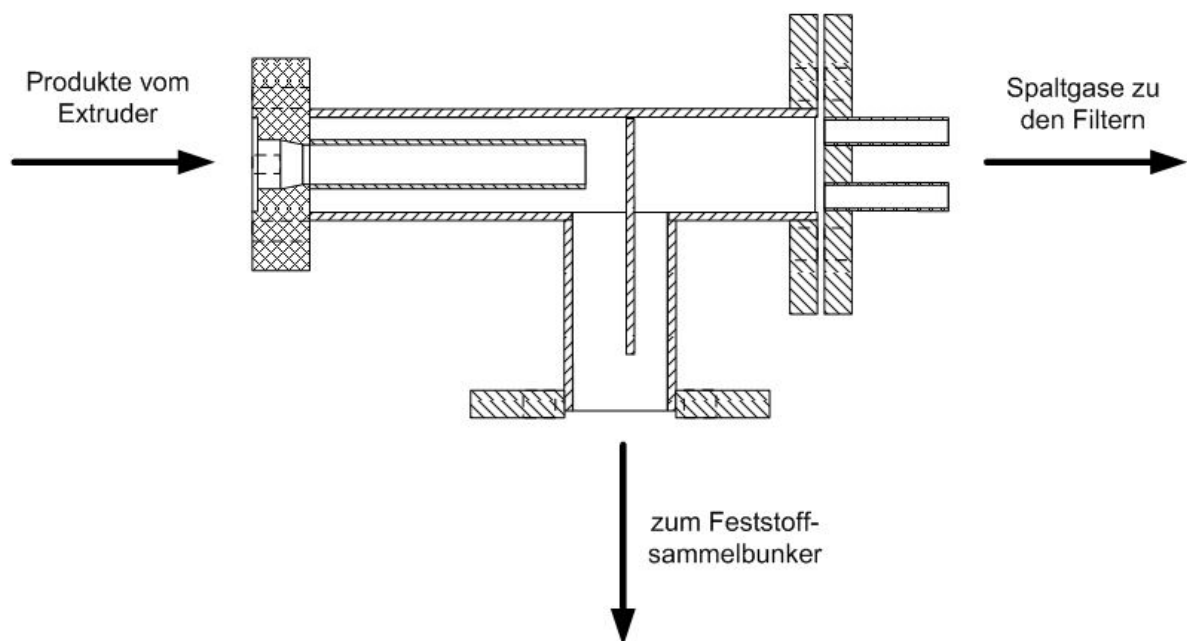


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau der Trenneinheit

Trennwirkung ist in dieses Passstück ein Prallblech eingearbeitet, sodass der Abscheidegrad von Feststoffen, aufgrund der erzwungenen Stromführung in den senkrechten Verbindungsstutzen mit 180°-Umkehrung der Strömungsrichtung, weiter verbessert wird. Diese

Verfahrensvariante basiert auf Überlegungen zum Massenträgheitsgesetz.

Das so vorgereinigte aber noch nicht staubfreie Gas gelangt anschließend in die Spaltgasnachbehandlung. Wie im Kapitel 3.1 „Erarbeitung des Anlagenkonzeptes“ vorweggenommen, können bei einer direkten Einleitung der Spaltgase in den Kühler Probleme mit Fouling auftreten. Hervorgerufen werden diese durch Staubpartikel die an Kondensationspunkten haften bleiben oder durch den in den Gasen enthaltenen Teernebel der u. a. höhersiedende Paraffine enthält. Zu Vermeidung dieser Gefahren wird der Gaskühlung/-kondensation eine Heißgasfiltration vorgeschaltet. Basierend auf den positiven Erfahrungen mit dem an der diskontinuierlichen Drehrohrapparatur verbauten Sintermetallfilter und der von DINJUS et al. berichteten Verwendung von keramischen Filterkerzen [DD10] wurden Filterpatronen aus Sintermetall verwendet. Basierend auf Vorversuchen am diskontinuierlichen Reaktor, bei dem eine Filterscheibe des Typs SIKA-R10 mit 56 mm Durchmesser der Fa. GKN Sintermetalls zum Einsatz kam, wurden die in Tabelle 3.4 aufgeführten Parameter zur Auslegung der Filterpatronen ermittelt. Die maximale Baulänge

Betriebsparameter	
Volumenstrom:	150 - 1000 Nl/h
Staubfracht:	~20 g/h
Teerfracht:	~125 g/h
Differenzdruck:	max. 250 mbar
Betriebstemperatur:	200 °C während Betrieb, 550 °C während Regeneration
Betriebsdruck:	max. 6 bar abs.
Betriebsdauer:	~5 h
Filtermaterial:	1.4539 für Sinterwerkstoff, 1.4571 für Flansche

Tabelle 3.4: Eckdaten für die Auslegung der Sintermetallfilter.

ist auf 30 cm limitiert, da ein Ausbrennen im vorhandenen Labormuffelofen bei 550 °C gewährleistet sein soll. Des Weiteren sollen zwecks Redundanz zwei Filterpatronen zum Einsatz kommen, so dass im Falle von Betriebsstörungen auf die zweite Patrone ausgewichen werden kann. Die Fa. GKN Sintermetalls schlug für diese Anwendung eine Filterpatrone vom Typ SIKA-RCu10 IS mit einem Durchmesser von 25,4 mm vor. Die Funktionsweise des Sintermetallfilters wurde bereits in Kapitel 2.3 „Technische Optimierung der Drehrohrapparatur“ beschrieben, die Funktionen des Filtergehäuses werden anhand der Abbildung 3.7 im Folgenden dargelegt. Als Bauteile wurden Standardmaterialien aus dem Rohrleitungs- und Behälterbau verwendet. Das Filtergehäuse besteht aus dem Werkstoff 1.4571, dieser hat sich bisweilen an Bauteilen der Drehrohrapparatur als beständig

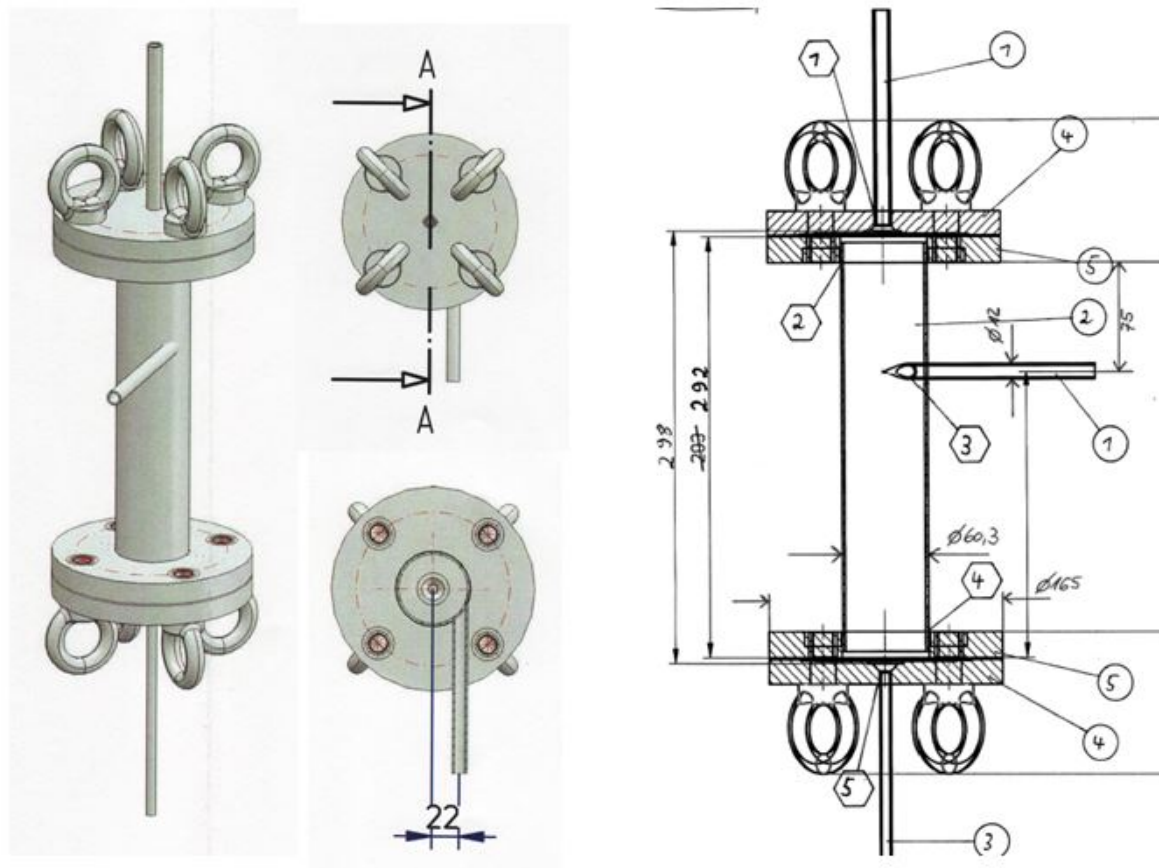


Abb. 3.7: Aufbau des Filtergehäuses.

erwiesen. Verschluss wird der Filter sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite mit einem Blindflansch und vier Ringschrauben. Zur Abdichtung des Filterinnenraums zur Atmosphäre wurden aufgrund der Beständigkeit gegenüber Chemikalien und erhöhten Temperaturen Graphit-Spießblech-Flachdichtungen ausgewählt. Die Dichtung der im Filtergehäuse mittig platzierten Filterpatrone wird über Kupferdichtungen realisiert, zu diesem Zweck sind in die Blindflansche Vertiefungen und in die Patronen Nuten eingelassen. In diesen kommen die Kupferdichtungen zum Liegen.

Die Stoffstromführung während des Betriebes ist so gestaltet, dass die staubpartikel- und teernebelhaltigen Spaltgase über eine Zuführleitung in das Filtergehäuse gelangen. Diese Leitung ist tangential angebracht, sodass der eintretende Gasstrom wie in einem Zyklon in Rotation versetzt wird. Die Drehbewegung bewirkt ein künstliches Schwerfeld das zur Abscheidung erster Partikel an der Gehäusewandung führt, die Entfernung der verbleibenden Staubteilchen erfolgt mit Hilfe der Filterpatrone. Diese zweistufige Vorgehensweise der Gasentstaubung soll die Betriebszeiten der Filter erhöhen. Während die Staubpartikel am Sintermetallfilter zurückgehalten werden, dringen die im Spaltgas verbleibenden Teertröpfchen in das Filtermaterial ein und fließen auf der Rückseite der

Verfahren	Vor-/Nachteile
Plattenwärmeübertrager	+ kompakte Bauform - schwer zu reinigen
Doppelrohrwärmeübertrager	+ einfache Bauform + leichte Reinigung - hoher Platzbedarf
Quenchung	+ schnelle Gasabkühlung + unempfindlich gegenüber Partikeln - Pumpe für Quenchflüssigkeit benötigt - keine Zerstäuberdüsen für diesen Maßstab lieferbar

Tabelle 3.5: Wärmeübertrager mit deren Vor- und Nachteilen

Filterpatrone als Flüssigkeitsfilm herab. Zur Vermeidung größerer Flüssigkeitsansammlungen wurde die Möglichkeit zum Ablassen des Teeres über einen Kugelhahn vorgesehen. Das nun aus den Filtern erhaltene, von Staub- und Teerpartikeln befreite, Spaltgas gelangt anschließend in die Gaskühlung/-kondensation. Als Wärmeübertrager wurde ein Doppelrohrwärmeübertrager gewählt. Dieser ist simpel in der Herstellung und einfach zu reinigen, besitzt aber den Nachteil des hohen Platzbedarfes. Tabelle 3.5 zeigt eine Übersicht möglicher Wärmeübertrager mit deren Vor- und Nachteilen. Der kondensathaltige Gasstrom wird nach Verlassen des Kühlers in zwei austauschbare und wechselseitig betreibbare Probensammel flaschen geleitet, in diesen erfolgt die Abscheidung und Sammlung der flüssigen Bestandteile. Abbildung 3.8 zeigt den Aufbau der Sammelstation. Im Hinblick auf den maximalen Anlagendruck, der an dieser Stelle maßgeblich vom Differenzdruck des nachgeschalteten Massendurchflussmesser abhängt, können Werte von ca. einem bar erreicht werden. Aufgrund dessen kommen aus Sicherheitsgründen DURAN pressure plus Laborflaschen als Sam-



Abb. 3.8: Probenentnahmestation für Flüssigproben nach der Kondensation.

melflaschen zum Einsatz, diese sind durch ihre angepasste Geometrie für Drücke von bis zu +1,5 bar zugelassen [Dur12].

### 3.2.5 Mess-, Steuer- und Regelungstechnik

Nachdem im Vorfeld die einzelnen Apparate und Verfahrensschritte spezifiziert wurden, wird in diesem Kapitel der Fokus auf die Mess-, Steuer- und Regelungstechnik gerichtet. Zur Gewährleistung einer auch bei Betriebsstörungen lückenlosen Datenerfassung erfolgte, unter Zuhilfenahme der Software LabView, die Programmierung eines Prozessleitsystems. Bevor auf dessen Funktion näher eingegangen wird, sollen die zum Einsatz kommenden Messsensoren und Regeleinrichtungen ausführlicher beschrieben werden. Dies sind:

- Durchflussregler und Durchflussmesser zur Erfassung von Edukt-/Produktströmen,
- Drucksensoren zur Überwachung der Prozessdrücke sowie
- Temperatursensoren zur Kontrolle der Medientemperaturen.

In der Versuchsanlage kommen vier Durchflussregler zum Einsatz. Für die Inertisierung der Anlage mit Stickstoff ist jeweils am Katalysator-Dosierer, am Kohle-Dosierer und am Sammelbunker für das Koks-Katalysator-Gemisch ein Gerät installiert. Zudem ist ein Regler für die Einspeisung von Reaktivgas vorgesehen. Es handelt sich bei allen vier Geräten um thermische Durchflussmesser der Fa. Bronkhorst vom Typus EL-Flow select. Das thermische Messverfahren bietet bei dieser Anwendung, bei der Gase mit hoher Reinheit eingesetzt werden, eine gute Messgenauigkeit und ist somit anderen Verfahren bspw. Schwebekörpern, Messblenden oder Turbinenrädern vorzuziehen. Das Messprinzip beruht darauf, dass dem Fluidstrom eine definierte Wärmemenge zugeführt wird. Aus der resultierenden Temperaturdifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangstrom und der spezifischen Wärmekapazität des Gases ist der Massenstrom des Fluids bestimmbar. Die Abbildung 3.9 zeigt den Aufbau des thermischen Durchflussmessprinzips. Für die Erfassung des Spaltgases findet ein anderes Messverfahren, das nach dem Coriolis-Prinzip arbeitet, Verwendung. Wie bereits im Kapitel 2.3 „Technische Optimierungen der Drehrohrapparatur“ angesprochen, benötigen Coriolis-Massendurchflussmesser keine weiteren physikalischen Messgrößen zur Bestimmung des Massenstroms. Sie sind somit für Produktströme mit schwankender Zusammensetzung einsetzbar und infolgedessen den thermischen Messverfahren überlegen. Abbildung 3.10 zeigt schematisch den Aufbau des Messprinzips. Der Messaufbau besteht aus zwei Schwingungssensoren und einer Messkapillare die in Sinusschwingung versetzt wird. Sofern kein Massendurchfluss stattfindet, verzeichnen die Sensoren an den Schenkeln der Kapillare ein synchron verlaufendes Schwingungssignal. Wird die Messkapillare hingegen durchflossen, so tritt aufgrund der Coriolis-Kraft eine Verschiebung der Schwingungen



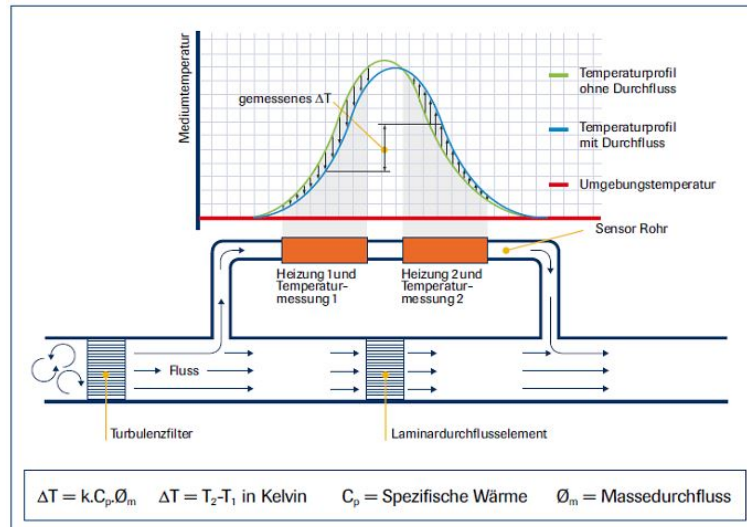


Abb. 3.9: Darstellung des thermischen Messprinzips zur Durchflussbestimmung [Bro11b].

auf. Diese Diskrepanz ist proportional zum Massedurchfluss. Der in der Versuchsanlage zum Einsatz kommende Massedurchflussmesser stammt von der Fa. Bronkhorst-Mättig, es handelt sich um den mini-Coriflow Modell 14-AGD-44-0-S. Die Ansteuerung der thermischen Durchflussmesser als auch des Coriolis-Massedurchflussmessers erfolgt über die Serienmäßigen RS232-Schnittstellen. Durch Verwendung eines Serial to USB-Converters (Universal Serial Bus) gelingt es, die Geräte mittels USB-Anschluss anzusteuern.

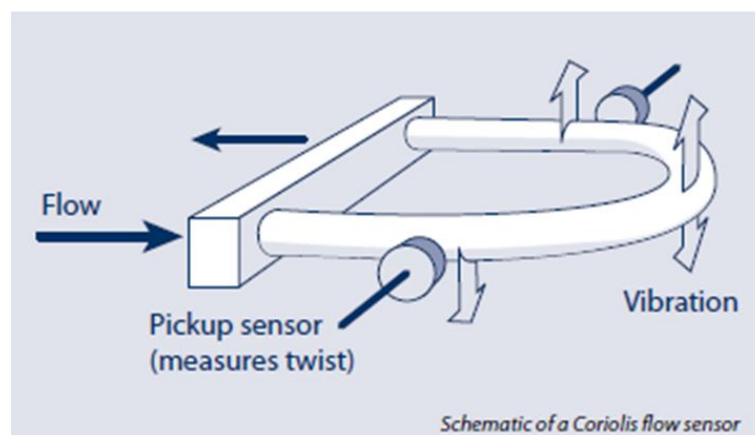


Abb. 3.10: Schematischer Aufbau eines Massedurchflussesensors nach dem Coriolis-Prinzip [Bro11a].

Für die Erfassung der Anlagendrücke wurde sich für den Einsatz digitaler Manometer entschieden. Die geringen Mehrkosten, im Vergleich zu analogen Systemen, werden durch die kompakte Bauform und problemlos integrierbare Messsignale kompensiert. Verbaut wurde das Modell PSD-30 der Fa. WIKA. Es verfügt über einen Messbereich von 0-6 bar ü und einen 4-20 mA-Signalausgang, dieser wird für die Datenerfassung mittels Prozessleit-

system herangezogen. An der Versuchsanlage sind drei der genannten digitalen Manometer verbaut. Sie befinden sich am Katalysator-Dosierbunker, zwischen Extruderaus- und Teerfiltereingang und am Teerfilterausgang. Mit dieser Anordnung gelingt es neben den Drücken an den einzelnen Messstellen auch die Differenzdrücke über die Extruderschnecke und den Differenzdruck des Filters zu ermitteln. Die Erfassung der Extruderaustrittstemperatur und der produktseitigen Ein- und Ausgangstemperatur des Kühlers erfolgt mit Thermoelementen des Typs K. Diese sind Standardbauteile aus Industrie und Technik. Die Erfassung und Umwandlung der von den Druck- und Thermosensoren gelieferten Messsignale erfolgt durch einen USB TC-08 8 Channel Thermocouple Data Logger der Fa. PICO Technologie. Er erlaubt den Anschluss von bis zu 8 Thermoelementen und ist durch die Verwendung eines Adapters (Single-Channel Terminal Board) auch für die Messsignale 0-5 V, 0-500 mV, 0-50 mV und 4-20 mA verwendbar, d. h. es können sowohl Spannungs- als auch Stromsignale mit nur einem Gerät verarbeitet werden. Die mitgelieferte Software beinhaltet eine vorgefertigte Ansteuerung für LabView die, mit Ausnahme kleinerer Abänderungen, direkt in die Programmierung des Prozessleitsystems integriert werden konnte. Der Anschluss des Data Loggers an den Computer erfolgte mittels USB. Das eigens für die Versuchsanlage konzipierte Prozessleitsystem verfügt über drei Bedienebenen, das Regler-Feld, die Darstellung der Trends für Durchflüsse, Temperaturen und Drücke und die Eingabemaske für die Versuchsbilanzierung. Des Weiteren erlaubt es die permanente Aufzeichnung von Messwerten im Sekundentakt, sodass eine händische Datenerfassung nahezu vollständig entfällt.

### 3.2.6 Analysetechnik

Die Spaltprodukte, die bei der katalytischen Spaltung von Braunkohle entstehen, werden mittels gaschromatographischer Methoden analysiert. Ausnahme bilden lediglich die anfallenden Braunkohlenteere. Diese fungieren als Schwersieder und sind nicht oder nur teilweise zugänglich für eine Identifikation mittels Gaschromatographie (GC). Für die Analyse der gasförmigen und flüssigen Produkte werden zwei GC's herangezogen. Die Identifikation der, in der Gasphase enthaltenen Substanzen, wird mit einem Extended-Natural Gas Analyzer (ext-NGA) der Fa. Shimadzu durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Standard-Gerät, das bspw. in der Erdgasaufbereitung oder in petrochemischen Anlagen eingesetzt wird und für die Belange der katalytischen Braunkohlenspaltung geringfügig modifiziert wurde. Der ext-NGA besteht aus zwei kombinierten Chromatographen dem GC-2014ATT, der die Komponenten Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Helium mit Hilfe von gepackten Säulen trennt. Die Messung der genannten Gase erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD). Das zweite Gerät, der GC-2014AFsc, dient der Erfassung der organischen Kom-

ponenten mittels Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Es verfügt über eine Kapillarsäule der Marke Restek Rtx-1, diese erlaubt die Trennung von C<sub>1</sub>- bis C<sub>14</sub>-Komponenten in Alkane, Alkene und Aromaten. Zudem wird die Identifikation von Isomeren ermöglicht. Die Analyse der Flüssigproben erfolgt mit einem Shimadzu GC 2010 Plus AF. Dieser Gaschromatograph ist mit zwei automatischen Injektoren der Serie AOC-20i und einem Probenkarussell AOC-20s ausgestattet. Die verwendete Kapillartrennsäule zur Bestimmung der wässrigen Bestandteile ist eine OPTIMA-1701, die für die organischen Komponenten eine OPTIMA WAXplus. Beide Säulen sind von der Fa. MACHEREY-NAGEL. Sie sind in einem Gaschromatographen verbaut und können durch die beiden automatischen Injektoren sowohl getrennt als auch parallel betrieben werden. Die zeitgleiche Nutzung wurde durch die gezielte Anpassung der zuvor unterschiedlichen Analysenprogramme zur Identifikation der wässrigen und organischen Probenbestandteile realisiert. Aus der Angleichung der Programme resultiert eine Zeitersparnis von 50%. Die in den GC's zum Einsatz kommenden Detektoren sind FID's, optional besteht die Möglichkeit Flammenphotometrische-Detektoren (FPD) zur Identifikation von Schwefelverbindungen nachzurüsten.

Die Kalibrierung des ext-NGA wurde mit Prüfgasen durchgeführt, diese enthielten neben den Permanentgasen CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auch Methan, Propen und i-Buten. Der GC zur Analyse der Flüssigproben wurde auf Dowanol (1-Methoxy-2-Propanol) kalibriert. Durch Zuhilfenahme der von GUIOCHON und POOL beschriebenen RMR-Faktoren (Molar Relative Response) [GG88, Poo03] lässt sich aus den erstellten Kalibriergeraden die Konzentrationen weiterer Kohlenwasserstoffe, vorausgesetzt deren Struktur ist bekannt, errechnen.

Für den Betrieb der Gaschromatographen werden zusätzliche Gase wie Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Druckluft benötigt. Die Tabelle 3.6 zeigt die gerätespezifischen stündlichen und wöchentlichen Verbrauchsmengen auf. Die ermittelten Gasverbräuche dienen der Auslegung der Gasversorgungsanlage. Die Versorgung mit Wasserstoff, Helium und Stickstoff (Reinheit 5.0) konnte mit Druckgasflaschen vom Typ 50 (T50) realisiert werden, diese haben ein Volumen von 50 Litern und einen Fülldruck von 200 bar. Der Inhalt, bezogen auf den Normzustand, beläuft sich somit auf ca. 10 m<sup>3</sup>. Die Bereitstellung der benötigten Druckluftmengen erfolgt mit einem Kompressor des Typs BT-AC 200/24 OF der Fa. Einhell. Dieser verfügt über eine maximale Förderleistung von 4,2 m<sup>3</sup>/h bei 4 bar. Zur Vermeidung von Komplikationen durch eventuell in der Druckluft enthaltene Ölnebel ist dem Verdichter ein Ölabscheider und ein Nullluftgenerator nachgeschaltet. Diese gewährleisten die restlose Entfernung von organischen Bestandteilen, sodass eine Beeinträchtigung der GC's und eine Verfälschung der Messergebnisse ausgeschlossen werden kann. Der Zero-Air Generator wurde von der Fa. CMC Instruments GmbH bezogen.

Gerät	benötigte Gase	Gasverbrauch	
		[l/h]	[m <sup>3</sup> pro Woche]
ext-NGA	H <sub>2</sub>	2,40	0,40
	He	2,59	0,43
	N <sub>2</sub>	0,18	0,03
	Luft	24,0	4,03
Autosample GC	H <sub>2</sub>	4,80	0,81
	He	0,71	0,12
	N <sub>2</sub>	0,36	0,06
	Luft	48,0	8,06

Tabelle 3.6: Gerätespezifische Gasverbräuche.

Es handelt sich dabei um das Modell ZA 2000 mit einem Nennvolumenstrom von 120l/h. Die Gasversorgung der Versuchsanlage wird im Falle des Reaktivgases ebenfalls über eine T50-Druckgasflasche realisiert. Die Versorgung mit technischem Stickstoff (Reinheit 2.5) als Träger-, Spül- und Inertgas wird aufgrund des maximalen stündlichen Verbrauches von 800 Litern über ein Flaschenbündel bestehend aus 12 Flaschen vom Typ T50 sichergestellt.

---

# Aufbau der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Braunkohlenspaltung

---

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Hauptverfahrensschritte und deren Funktionen definiert wurden, soll in diesem Kapitel der Aufbau und die Erstinbetriebnahme der Versuchsanlage zur katalytischen Spaltung von Braunkohle abgehandelt werden. Erste Schritte betreffen die Festlegung eines geeigneten Anlagenstandortes, dabei sind zum einen infrastrukturelle und zum anderen praktikable Lösungen für den späteren Versuchsbetrieb zu erarbeiten. Nach Ermittlung des Standortes erfolgt die Ausarbeitung von Aufstellungsplänen. Diese erlauben erste Einblicke in die räumliche Anordnung der einzelnen Komponenten und ermöglichen noch während der Planungsphase die Abstimmung der einzelnen Apparate untereinander und auf die gegebenen Räumlichkeiten. Des Weiteren soll mit ihnen der schnelle und störungsfreie Aufbau der Anlage sichergestellt werden. Der Errichtung der Versuchsanlage folgt die Erstinbetriebnahme, sie dient der Funktionskontrolle und bietet weiter die Möglichkeit Feinabstimmungen vorzunehmen sowie Störungen zu beheben.

### **4.1 Erstellung der Aufstellungspläne und Aufbau der Versuchsanlage**

Die Anfertigung von Aufstellungsplänen verfolgt das Ziel, einen schnellen und störungsfreien Anlagenaufbau zu gewährleisten, auch wenn die Erstellung der Pläne eine zusätzliche Arbeitsbelastung darstellt. Sie tragen maßgeblich dazu bei, Planungsfehler schon im

Vorfeld zu erkennen und zu vermeiden.

Für die Errichtung der Versuchsanlage stand ein Versuchscontainer zur Verfügung. Dieser wurde in Anbetracht der Nähe zur Abgasnachbehandlungsanlage auf der Nordseite der Technik-Halle 2 aufgestellt. Daraus resultierend befasst sich der erste Aufstellungsplan mit der Positionierung des Versuchscontainers und der zugehörigen Gasversorgung. Bei der Planung des Gasflaschenlagers floss die Arbeitsstättenverordnung (AStV) und die TRG 280, ein Regelwerk für den Umgang mit Druckgasen, mit ein. Letztere Richtlinie schreibt unter anderem die Art und Weise der Aufstellung von Druckgasbehältern, maximale Flaschenzahlen, Ausschilderung möglicher Gefahren die von den Druckbehältern ausgehen, einen Schutzbereich um die Flaschen sowie Personenschutzmaßnahmen vor [TRG95]. Die AStV regelt u. a. die Breite von (Flucht-)Wegen, Abstände zu Türen und Durchgängen sowie zu Maschinen [Bunst]. Weitere Regelwerke, darunter die Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 400 und die TRGS 551 wurden für die Planung und Gestaltung des Containerinneren herangezogen. So dient die Erstellung einer Gefährdungsbeurteilung der Identifikation von physikalisch-chemischen Gefährdungen, sodass geeignete Schutzmaßnahmen festgelegt werden können. Die TRGS 551 regelt im speziellen Schutzmaßnahmen im Umgang mit "Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material", zu denen „Braunkohlenteer und Braunkohlenteerpech aus der Pyrolyse von Braunkohle“ genannt werden [Tec99]. Diese Substanzen können cancerogen wirkende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK o. PAH) beinhalten und sind Melde- und Überwachungspflichtig [Tec99, The05]. Aus diesen Kenntnissen resultierend wurden zahlreiche Schutzmaßnahmen umgesetzt, die ausführliche Gefährdungsbeurteilung befindet sich im Anhang (S. xxxvii). Die wichtigsten Maßnahmen sind im Folgenden genannt:

- Räumliche Trennung von Versuchs- und Leitstand,
- Installation einer Raumluftüberwachung im Versuchsstand mit Prüfung von H<sub>2</sub>S-, CO-, O<sub>2</sub>-Gehalt und explosionsfähigen Atmosphären,
- permanente Zwangsdurchlüftung und reduzierter Luftdruck im Versuchsstand zur Vermeidung von Expositionen (Kammerverfahren),
- Durchführung der arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchung zum Umgang mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (G 40) bei allen Beschäftigten.

Der aus den Regelwerken resultierende Aufstellungsplan für den Container und das, zur Versorgung der Versuchsanlage mit Hilfsmedien, benötigte Flaschenlager und dessen Umsetzung vor Ort ist in den Abbildungen 4.1 und 4.2 aufgezeigt. Die Zeichnungen wurden unter Verwendung des Programms Microsoft Visio angefertigt. Die Pläne für die Aufstellung der einzelnen Apparate im Versuchscontainer sind in den Abbildung 4.3 und

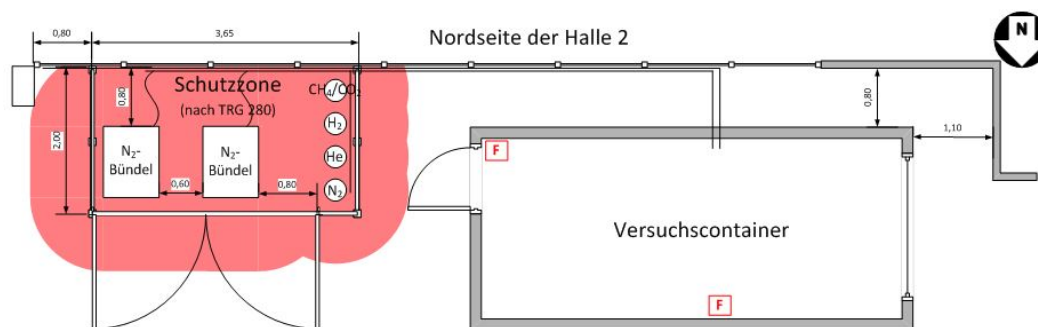


Abb. 4.1: Aufstellungsplan für Container und Gasflaschenlager (Draufsicht).



Abb. 4.2: Versuchscontainer und Gasflaschenlager nach Ausführung der Aufstellungspläne.

4.4 als Vorder- und Draufsicht ausgeführt. Die hier abgebildete Version versteht sich als Resultat umfangreicher Anpassungs- und Optimierungsmaßnahmen. Die tiefgreifendste Modifikation betraf die Aufstellung des Extruders. Zur Reduktion der Gesamthöhe des Versuchsaufbaus und Verbesserung der Apparatzugänglichkeit erfolgte die Trennung von Verfahrenseinheit und Steuerungsbox. So ist der Doppelschneckenextruder auf einer speziell entwickelten Unterkonstruktion installiert, die das Absenken und hervorfahren der Prozesseinheit ermöglicht. Es gelang die einzelnen Apparate so anzuordnen, dass eine kompakte Versuchsanlage entstand, deren:

- teer- und staubpartikelführenden Rohrleitungen ohne Winkel und Bögen verlegt werden konnten,
- beheizte Rohrleitungen eine minimale Länge aufweisen,
- Bedienbarkeit und Zugänglichkeit problemlos gewährleistet ist,
- räumliche Trennung in Versuchs- und Bedienstand dem Schutz von Analysengeräten, Prozessleitsystem und Bedienpersonal dient.

## KAPITEL 4. AUFBAU DER VERSUCHSANLAGE ZUR KONTINUIERLICHEN BRAUNKOHLenspALTUNG

Die Fertigung von Apparaten und letztlich die Errichtung der Versuchsanlage verlief unproblematisch. Es traten dank der Vorplanung lediglich kleinere Abweichungen im Millimeterbereich auf. Die komplett aufgebaute und einsatzbereite Demonstrationsanlage zur katalytischen Spaltung von Braunkohle ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

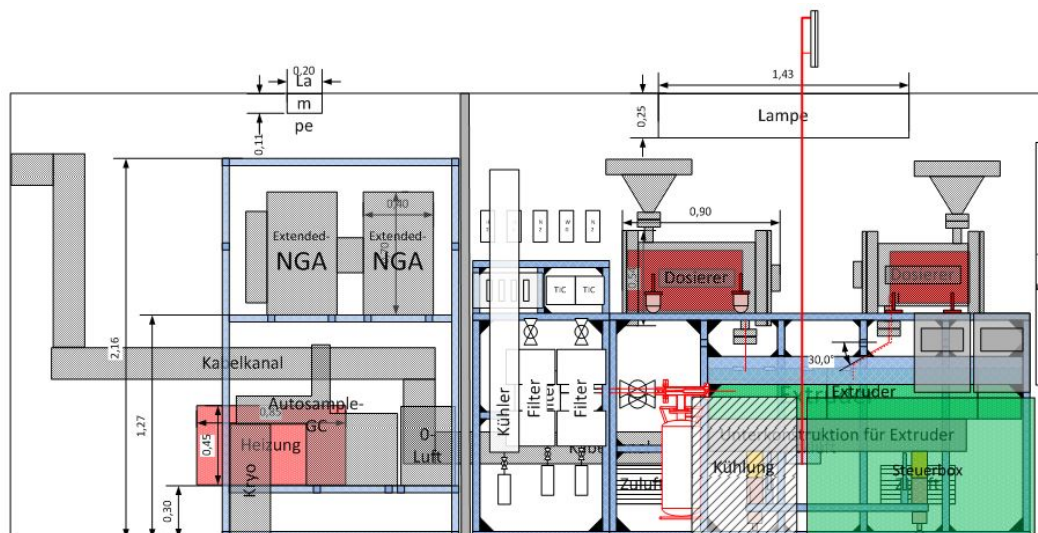


Abb. 4.3: Frontansicht der Versuchsanlage. Die schematische Darstellung zeigt u. a. die Dosierbehälter, den Extruder, die Heißgas-Filtration sowie die Gaschromatographen (extended-NGA und Autosample-GC). Hilfsgeräte wie Nullluftgenerator und der Kryostat zur Kühlwasserbereitung sind ebenfalls veranschaulicht.

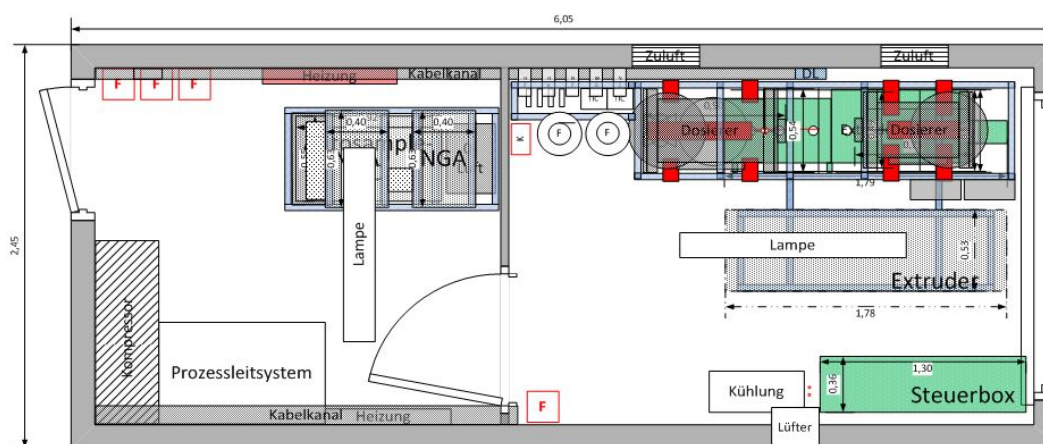


Abb. 4.4: Der Aufstellungsplan zeigt die Draufsicht der Versuchsanlage. Rechter Hand der Versuchsstand der durch eine Mittelwand vom Bedienstandstand (linker Hand) räumlich getrennt ist.



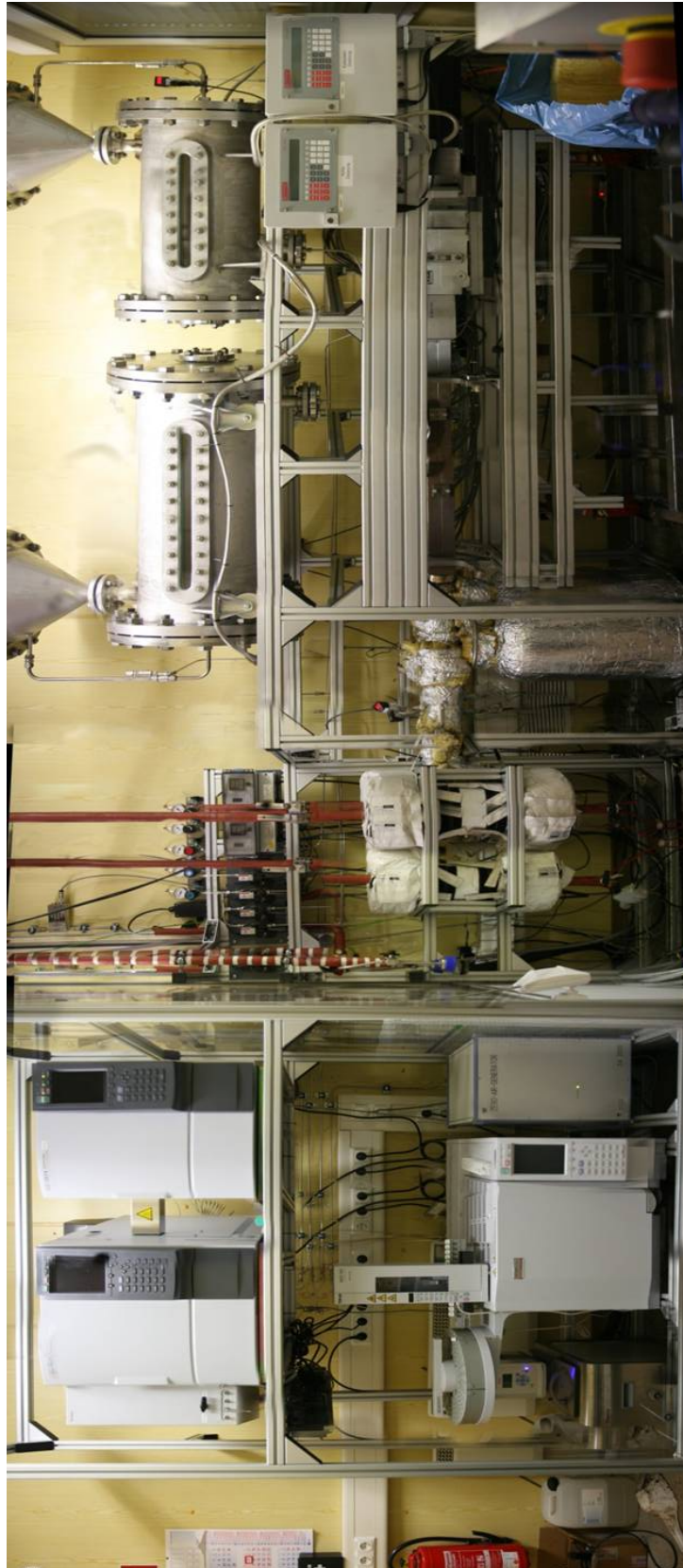


Abb. 4.5: Versuchsanlage nach Fertigstellung.

## 4.2 Erstinbetriebnahme und Charakterisierung der Anlage

Zur Gewährleistung und Beschreibung einer kontinuierlichen und reproduzierbaren Fahrweise der Versuchsanlage erfolgte die Charakterisierung der einzelnen Verfahrensschritte mit ihrer Erstinbetriebnahme. Hierfür wurden die Feststoffdosierer hinsichtlich Dosiergenauigkeit und Massenstromkonstanz, der Reaktor auf sein Gas- und Feststoffverweilzeitverhalten untersucht. Auf Basis dieser Vorgehensweise konnten Fehler und Störungen im Vorfeld aufgedeckt und die Apparate aufeinander abgestimmt werden.

Die gravimetrischen Dosierwaagen wurden auf Massenflüsse von 0,5 kg Braunkohle pro Stunde und 2,5 kg/h trägergestützten Katalysator angepasst. Die Massenströme beider Dosierer sind im zeitlichen Verlauf in Abbildung 4.6 aufgezeigt. Nach Inbetriebnahme der Dosierungen liefern beide Waagen nach ca. 5 Minuten Massenflüsse mit einer maximalen Schwankungsbreite von 0,5 % und eine Dosierabweichung von kleiner 2 %. Die Messwerte zeigen die Konstanz der Dosierströme auf, sodass signifikante Beeinflussungen durch Dosierfehler während des Messbetriebes ausgeschlossen werden können. Als störanfällig

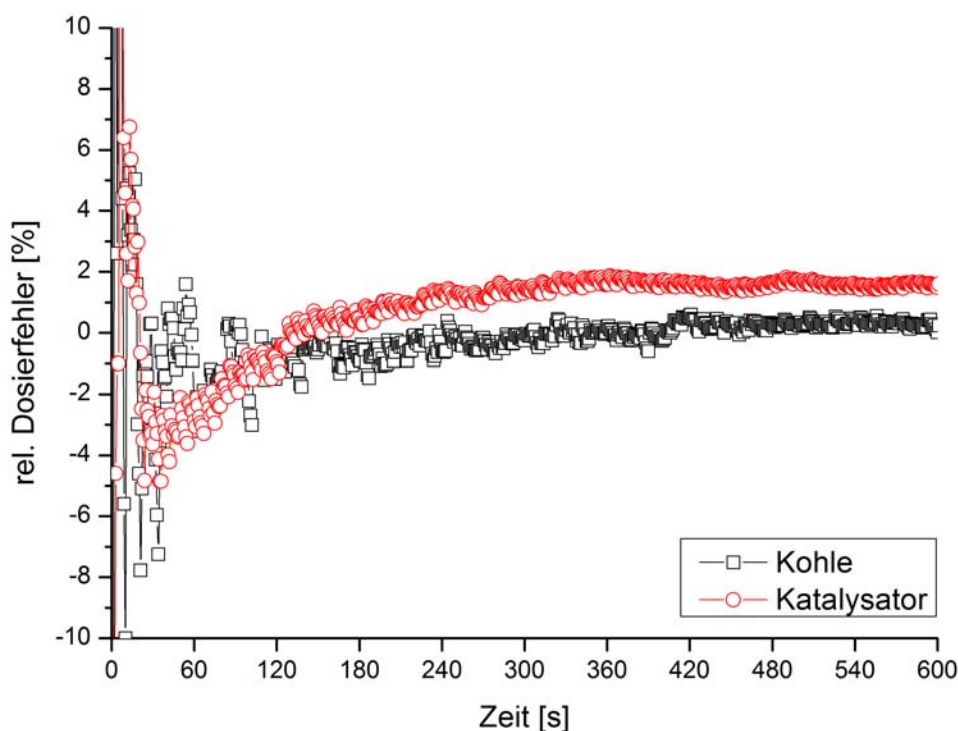


Abb. 4.6: Darstellung der relativen Dosierfehler für die Kohlen- und Katalysatordosierwaage über der Zeit.

erwies sich die Dosierleitung mit deren Hilfe die Braunkohle im freien Fall in den Extruder gelangen soll. Bei Vorversuchen im Labor konnten störungsfrei Massenströme von bis zu 2,5 kg/h erzielt werden, dem entgegen traten nun bereits bei 0,5 kg/h Probleme auf. Zur Vermeidung dieser Störungen erwies sich die Absiebung der Kohle auf Korngrößen  $\leq 1$  mm als zweckmäßig. Des Weiteren wurde die Geometrie der Rohrenden angepasst, diese sind nun in einem Winkel von  $45^\circ$  angeschrägt. Die asymmetrischen Rohrein- und -ausläufe wirken der Ausbildung eines stabilen Schüttgutgewölbes entgegen und verringern so die Gefahr der Verstopfung. Der Doppelschneckenextruder wurde mit Kohle und Kohle-Trägermaterial-Mischungen hinsichtlich seines Gas- und Feststoffverweilzeitverhaltens und seines Drehzahlbereiches getestet. Mit der Bestimmung der maximalen und minimalen Schneckendrehzahl sollen Betriebspunkte aufgedeckt werden die zu einer Beschädigung des Doppelschneckenextruders führen können. Die Mindestdrehzahl ( $n_{krit}$ ) der Förderschnecken, bei dieser wird ein Füllgrad des Extruders von  $\geq 100\%$  erreicht, wird durch die Steigung der eingesetzten Förderelemente und des zugeführten Massenstromes ( $\dot{m}$ ) bestimmt. Die Testreihen, bei denen der Dosierstrom an Trägermaterial im Bereich von 0,5 bis 5,0 kg/h variiert wurde, lieferten folgender linearer Zusammenhang:

$$n_{krit}[U/min] = 5,66 \times \dot{m}[kg/h] \quad (4.1)$$

gültig ist dieser bei Verwendung von Schneckenelementen mit 20 mm Steigung, wobei der Massenfluss in kg/h einzusetzen ist und die kritische Drehzahl in U/min erhalten wird. Hinsichtlich der maximal realisierbaren Umdrehungszahl konnte in allen Tests die gerätespezifische Höchstdrehzahl von 600 U/min ohne das Auftreten von Störungen oder gar Beschädigungen erreicht werden.

Die Feststoffverweilzeiten wurden sowohl für Kohle, Trägermaterial als auch für Trägermaterial-Kohle-Mischungen mit Hilfe einer Verdrängungsmarkierung ermittelt. Hierfür wurden die Feststoffe mit definiertem Massenstrom dosiert und nach Erreichen stationärer Bedingungen erhöht. Mit Hilfe einer Waage erfolgte am Auslauf des Extruders die Erfassung der Massenzunahme. Aus den eruierten Daten konnte die Verweilzeitsummenkurve bestimmt werden. Abbildung 4.7 zeigt die ermittelten Verweilzeitsummenkurven für ein Katalysator-Kohle-Gemisch mit einem Massenverhältnis von 2,5 zu 0,5 kg/h bei unterschiedlichen Drehzahlen. Bei Schneckendrehzahlen von 30 und 60 U/min konnte ein typischer S-förmiger Verlauf der Verweilzeitsummenkurve festgestellt werden, lediglich die normierte Zeit ( $\Theta$ ) weicht von der üblichen Definition um einen Betrag von ca. 0,65 ab. Ursache für diese konstante Abweichung kann in einer Totzeit bei den Dosierwaagen angenommen werden, diese führt zu einer verzögerten Freisetzung der Verdrängungsmarkierung. Bei einer Drehzahl von 20 U/min tritt eine Störung des Massenflusses auf. Der anfänglich konstante Verlauf fällt bei  $\Theta \approx 1$  steil in den negativen Bereich ab, steigt an-

schließend wieder an und erreicht, wie die anderen Verläufe, bei  $\Theta \approx 2,1$  den vorgegebenen Massendurchfluss. Die Gründe für diesen kurzzeitigen Einbruch des Dosierstromes können in einem Kompaktieren des Schuttgutes angenommen werden. Die Abbildung zeigt über

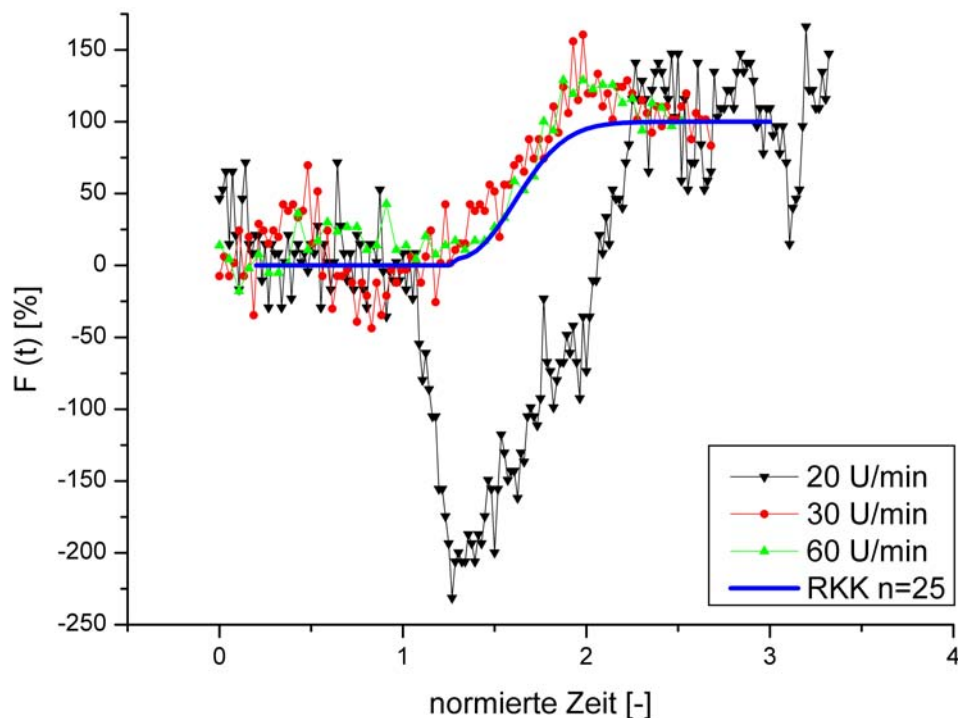


Abb. 4.7: Feststoffverweilzeitssummenkurven im Extruders bei verschiedenen Umdrehungszahlen im Vergleich zu einer 25-stufigen Rührkesselkaskade (RKK).

dies einen Vergleich mit einer 25-stufigen Rührkesselkaskade (RKK) auf. Der Funktionsverlauf ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$F(\Theta) = 1 - e^{(-n \cdot \Theta)} \left[ 1 + \sum_{m=1}^{m=n-1} \frac{1}{m!} \cdot (n \cdot \Theta)^m \right] \quad (4.2)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Rührkessel und  $\Theta$  die dimensionslose Verweilzeit darstellt [Sch07].

Abbildung 4.8 zeigt ein Paritätsdiagramm der real ermittelten und der theoretischen Feststoffverweilzeit ( $\tau_{theo}$ ), letztere ergibt sich aus der Schneckensteigung ( $s_{Schnecke}$ ), der Drehzahl ( $n_{Extruder}$ ) und der Extruderlänge ( $l_{Extruder}$ ).

$$\tau_{theo} = \frac{s_{Schnecke} \cdot n_{Extruder}}{l_{Extruder}} \quad (4.3)$$

Die Messdaten zeigen einen nahezu idealen Verlauf für Schüttgüter mit hoher Sphärizität, die Abweichung zu den berechneten Werten belaufen sich auf  $< 10\%$ . Dem hingegen zeigt sich bei der Verwendung einer realen Kohle-Katalysatorträger-Mischung eine deutliche Differenz zwischen theoretischer und wahrer Verweilzeit. Gründe hierfür können ebenfalls in einer Beeinträchtigung der Förderleistung und der damit verbundenen Aufstauung und Kompaktierung des Fördergutes gefunden werden. Für die Durchführung der katalytischen Versuche bedeutet dies, dass sich die theoretisch ermittelte und reale Feststoffverweilzeit in Abhängigkeit von Schneckendrehzahl und Schüttgutbeschaffenheit erheblich unterscheiden kann. Darüber hinaus kann die angesprochene Kompaktierung die Gasfreisetzung während der Reaktion und die Durchströmbarkeit des Reaktors nachteilig beeinflussen.

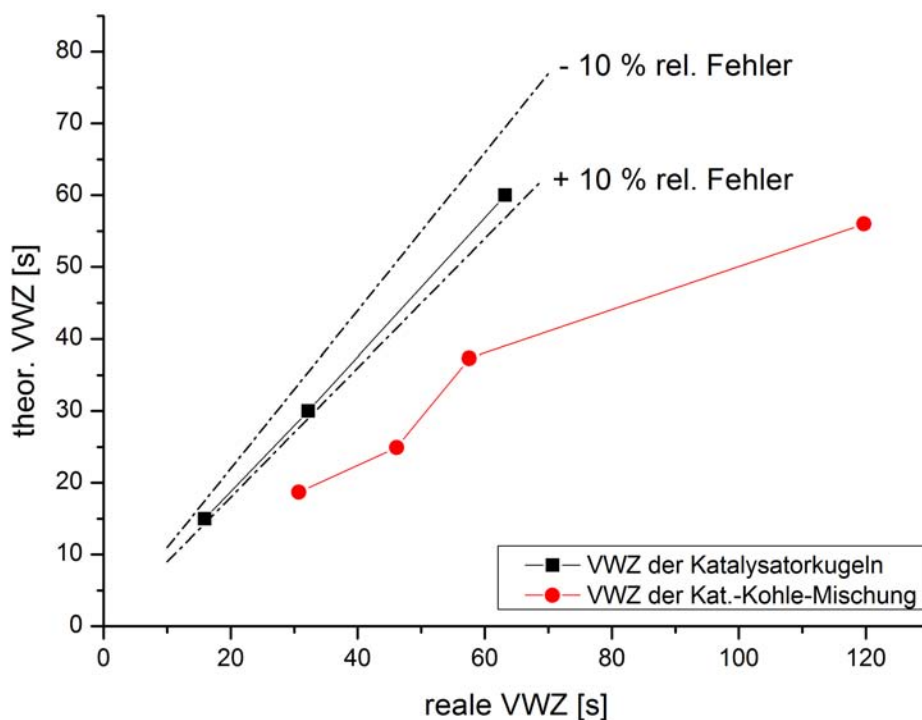


Abb. 4.8: Paritätsdiagramm der Feststoffverweilzeit für Katalysatorkugeln (2,5 kg/h) und eine Katalysatorkugel-Kohle-Mischung mit einem Massenverhältnis von 5:1 (3 kg/h).

Die Ermittlung der Gasverweilzeit erfolgte ebenfalls wie die Feststoffverweilzeit mit Hilfe einer Verdrängungsmarkierung. Es kamen für diesen Versuch die Gase Methan und Stickstoff zum Einsatz. Für den Versuchsaufbau wurde der Extruderauslass bis auf eine wenige Millimeter große Öffnung verschlossen. Ein zusätzlich installierter Drucksensor

diente der Erfassung des sich bildenden Überdruckes. Zur Durchführung des Versuches wurden die beiden Gasströme mit Hilfe des Sensors so aufeinander abzustimmen, dass beim Wechsel der Gasart keine Druckveränderungen auftritt. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Erfassung der Druckdifferenz die der Wechsel der Gasart beim Ausströmen an der Öffnung am Extruderaustritt erzeugt. Begründen lässt sich der auftretende Druckdifferenz mit den abweichenden Viskositäten der Gase und den daraus resultierenden unterschiedlichen Strömungswiderständen. Abbildung 4.9 zeigt das Paritätsdiagramm der realen und theoretischen Gasverweilzeit. Es zeigt, dass mit Verringerung der theoretischen Verweilzeit von 27 über 14 auf 7 Sekunden die Abweichung zur realen Gasverweilzeit von 12 auf 16 und letztlich 18 % Ansteigt. Ursachen für diese Abweichungen können in zunehmenden Leakageströmen gesehen werden, da geringe Verweilzeiten hohe Gasströme und demzufolge höhere Gasdrücke bedingen. Für die Untersuchungen zur katalytischen Spaltung von Braunkohle bedeutet dies, dass die Versuchsanlage vor den Messreihen auf Dichtheit zu prüfen ist.

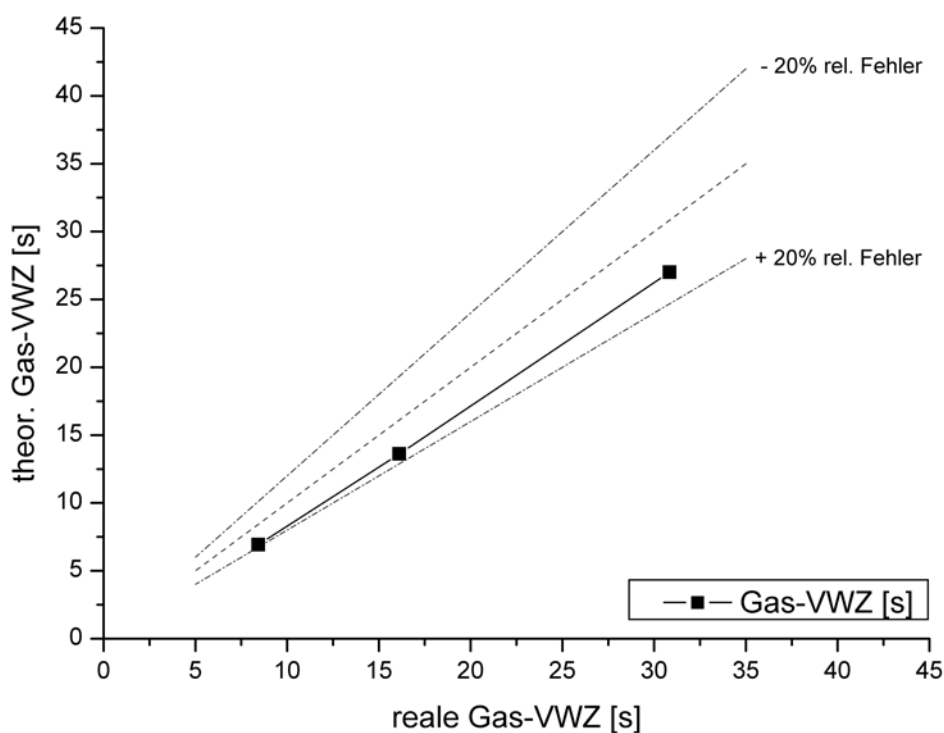


Abb. 4.9: Paritätsdiagramm der Gasverweilzeit.

### 5.1 Ermittlung relevanter Prozessparameter

Zur Identifikation der für die katalytische Spaltung relevanten Einflussfaktoren wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen gezielt die Reaktionstemperatur, das Katalysator-Kohle-Verhältnis, die Kohlenfeuchte, die Verweilzeiten für Gas- und Feststoff sowie eine Variation der Schneckenometrie erfolgte. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Messergebnisse wurde versucht, jeweils nur einen Parameter zu verändern. Aufgrund der Verflechtung einzelner Parameter untereinander ist dies nicht immer realisierbar. Beispiele hierfür sind:

- die Erhöhung der Feststoffverweilzeit durch Drehzahlreduktion, diese Maßnahme führt zeitgleich zum Anstieg des Reaktorfüllgrades,
- die Änderung der Reaktionstemperatur beeinflusst die Gasverweilzeit im Reaktor,
- die Variation der Gasverweilzeit durch Anpassung des Inertgasstromes führt zu Veränderungen im Wärmehaushalt und des Gas-Kohle-Verhältnisses.

Es gilt somit zu beachten, dass durch die Verquickung einzelner Parameter untereinander Verfälschungen in den Messergebnissen resultieren können. Durch diesen Sachverhalt ist eine Aussage hinsichtlich der wahren Einflussgröße erschwert. Diese Versuche wurden mit einer hellen Braunkohle und pulverförmigem Katalysator durchgeführt. Dieser wurde der Kohle untergemischt. Der Katalysator ist vom Typ MFI (ZSM-5) und besitzt ein Modul von 240.



### 5.1.1 Einfluss von Reaktionstemperatur und Katalysatoranteil

Der Einfluss der Reaktionstemperatur und des Katalysator-Kohleverhältnisses (CTC, Catalyst to Coal) wurden in 50 K-Schritten in einem Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C und für CTC-Verhältnisse, bezogen auf wasser- und aschefreie Kohle (waf), von 0,025 (1:40), 0,075 (1:13,3) und 0,225 (1:4,4) durchgeführt. Aufgrund der Vielzahl an entstehenden Reaktionsprodukten und zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird hier nicht das volle Spektrum der Produkte dargestellt. Eine vollständige Auflistung aller identifizierten Substanzen befindet sich im Anhang auf Seite xxiii. Die Abbildung 5.1 bietet

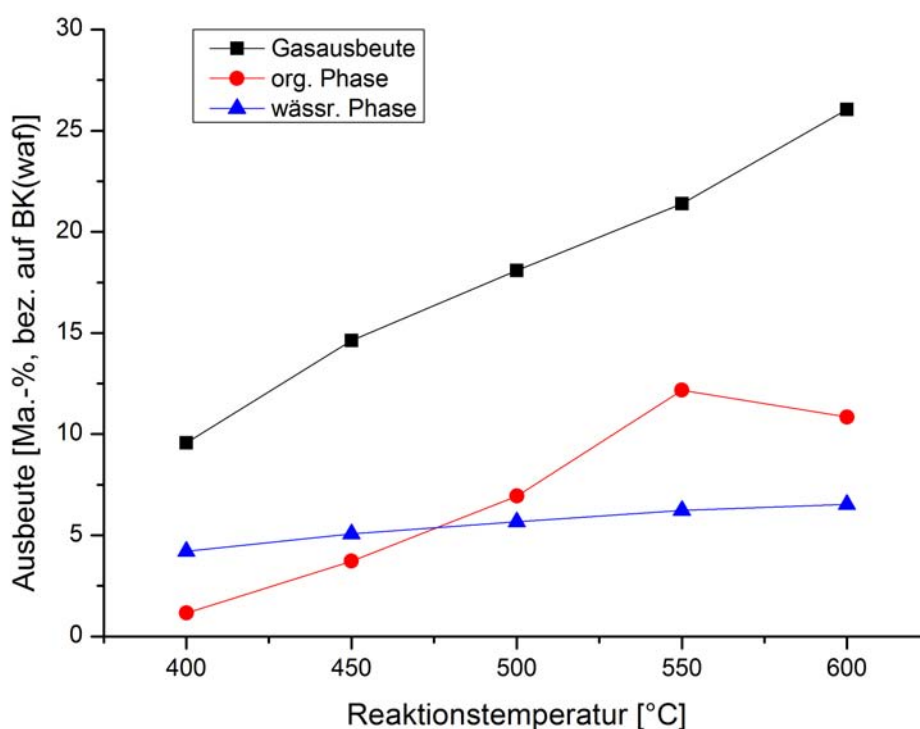


Abb. 5.1: Ausbeuten an Produktgruppen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ein Katalysator-Kohle-Verhältnis (CTC) von 0,075.

einen ersten Einblick auf die anfallenden Ausbeuten an Gasen, Schwelwasser und flüssiger Organika. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Gasausbeuten einen nahezu linearen Zusammenhang zur Reaktionstemperatur aufweisen. Die Ausbeute an Spaltgas bei einer Temperatur von 400 °C beläuft sich auf 9,6 Ma.-% und steigt stetig auf 18,1 Ma.-% und 26,0 Ma.-% für 500 °C und 600 °C an. Einen ebenfalls über die Reaktionstemperatur zunehmenden Verlauf weisen die gewonnenen Mengen der wässrigen Phase auf. Sie wird bei einer Temperatur von 400 °C zu 4,2 Ma.-%, bei 500 °C mit 5,7 Ma.-% und bei 600 °C mit einem Anteil von 6,5 Ma.-% erhalten. Die Produktausbeute an flüssigen organischen



Substanzen hingegen weist bis zu einer Reaktionstemperatur von 550°C einen überproportionalen Verlauf auf. Die Ausbeute wächst von 1,2 Ma.-% bei 400 °C in 50 K-Schritten auf 3,2, 6,9 und 12,2 Ma.-% an und bricht für den Versuchspunkt bei 600°C auf einen Wert von 10,8 Ma.-% ein. Die nähere Betrachtung der in den Spaltprodukten enthaltenen Spezies an Substanzen ist in der Abbildung 5.2 verwirklicht. Die erhaltenen Spaltgase bestehen im Wesentlichen aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Propen ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) und Butenen ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ). In Spuren, d. h. im ppm-Bereich, ist Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) vertreten, dessen Ausbeute sich begonnen bei 400 °C auf 10 ppm und sich in den darauf folgenden 50 K-Schritten auf 27, 77, 238 und letztlich für eine Reaktionstemperatur von 600 °C auf einen Wert von 664 ppm beziffern lässt. Die Freisetzung

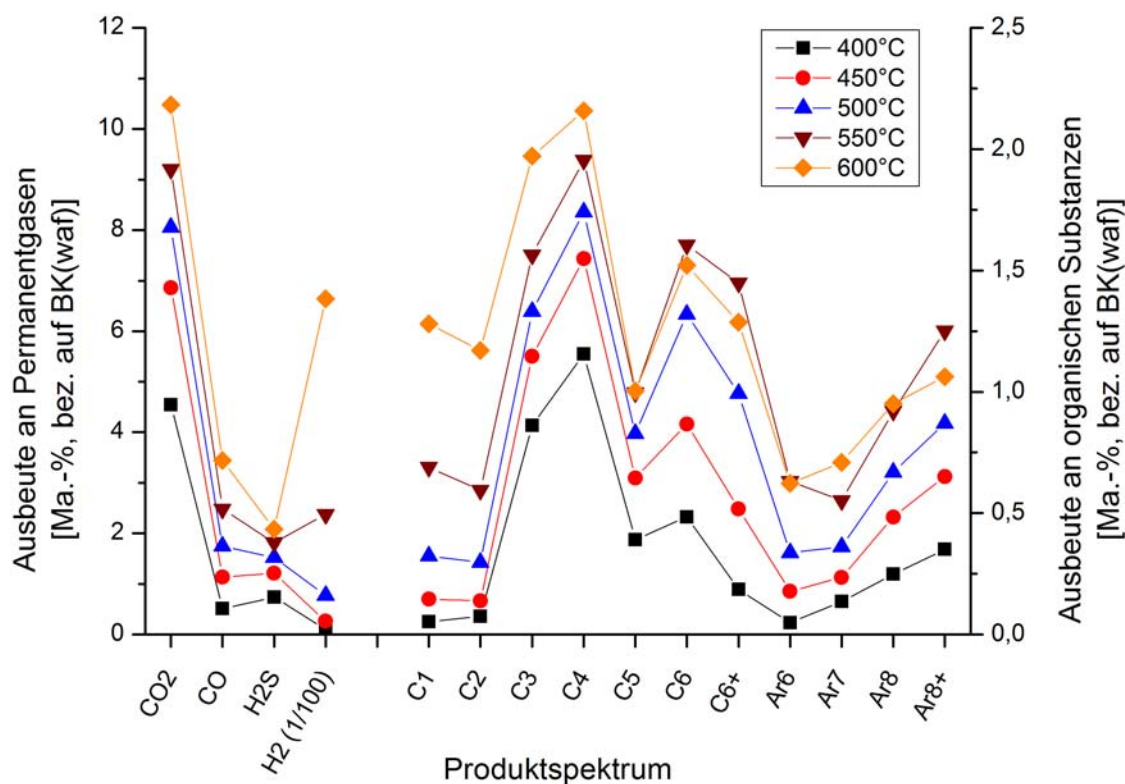


Abb. 5.2: Ausbeute an Permanentgasen und an identifizierten organischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ein Katalysator-Kohle-Verhältnis (CTC) von 0,075. Die Verbindung der zu einer Versuchsreihe gehörigen Messwerte dient lediglich der Übersichtlichkeit.

an  $\text{CO}_2$  verläuft ab 450 °C quasi linear mit einer Zunahme von 1,2 Ma.-% pro 50 K Temperaturerhöhung. Bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C wird es mit einer Ausbeute von 10,5 Ma.-% erhalten. Zur detaillierteren Betrachtung der organischen Bestandteile zeigt Abbildung 5.3 die für die chemische Industrie wichtigen Basischemikalien Propen, Toluol und Xylol auf. Des Weiteren sind Methan, das neben Wasserstoff und Ethan von

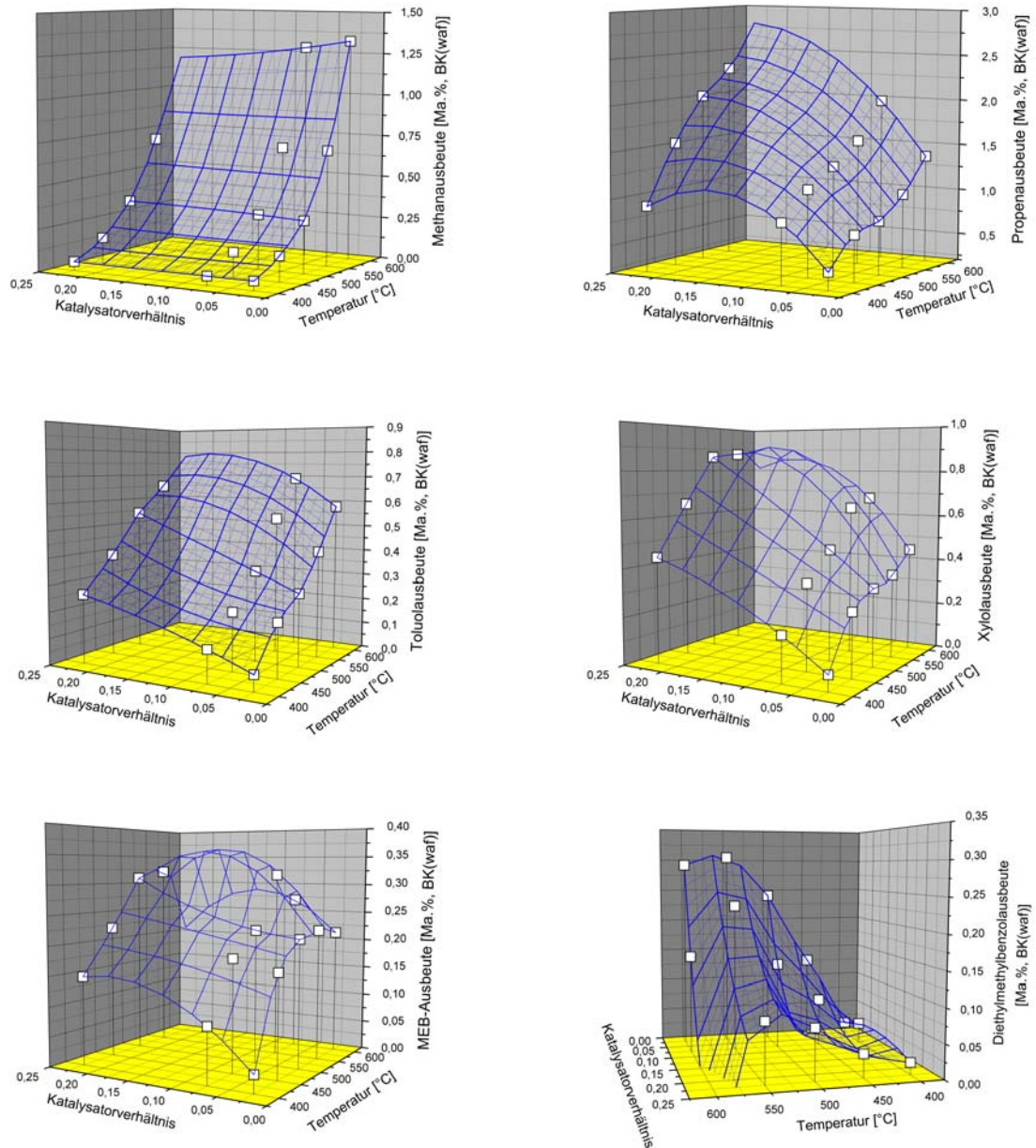


Abb. 5.3: Auftragung der Produktausbeuten von Propen, Toluol, Xylol, Methan, Methylstyrol (MEB) und Diethylmethylstyrol (v. l. n. r.) in Abhängigkeit von Temperatur und des Katalysator-Kohleverhältnisses inklusive des, mittels Gridding-Verfahren nach Shepard, errechneten Datengitters.

CHEN et al. als Indikator für Aromatenbildung und Verkokungsreaktionen identifiziert wurde [CDS94], Methylethylbenzol (MEB) und Diethylmethylbenzol zur Identifizierung von Alkylierungsreaktionen aufgeführt. Die Darstellung erfolgte mit Hilfe der Software Origin in 3D-Diagrammen, zudem wurde mit der Gridding-Methode nach Shepard ein Daten-Netz erstellt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sowohl die Erhöhung der Reaktionstemperatur als auch des Katalysatoranteils zu höheren Propenausbeuten führen. Die 400 °C-Versuchspunkte weisen eine Stagnation der Propenfreisetzung bei Ausbeuten um 0,9 Ma.-%, trotz steigendem CTC-Verhältnisses, auf. Ebenfalls ist in den Kurvenverläufen der Versuchsreihen mit CTC-Werten von 0,025 (1:40) und 0,075 (1:13) ein Sattelpunkt um 500 °C mit 0,8 Ma.-% und 1,3 Ma.-% erkennbar. Dieser ist durch Zugabe weiterer Katalysatormengen abschwächbar. Die Messdaten für Toluol und Xylol weisen analoge Sattelpunkte bei jeweils 0,3 Ma.-% auf, wenn auch nur bei CTC-Verhältnissen von 0,025. Des Weiteren steigt die Xylolfreisetzung bei einem Katalysatorverhältnis von 0,225 im Bereich von 400 °C – 500 °C linear auf 0,86 Ma.-% an und geht oberhalb dieses Temperaturbereiches in eine Horizontale über. Dieses Verhalten lässt sich bei den Toluol-Messwerten nicht beobachten, hier vollzieht sich ein Anstieg der Ausbeuten mit zunehmenden Temperaturen und CTC-Werten. Die niedrigste Ausbeute beläuft sich auf 0,06 Ma.-% während der höchste Messwert 0,69 Ma.-% beträgt. Die Methanausbeuten zeigen eindeutig eine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf, dem hingegen ist der Einfluss des CTC-Verhältnisses erst über Temperaturen von 550 °C ersichtlich. So werden ab 400 °C Reaktionstemperatur in 50 K-Schritten Ausbeuten von 0,05, 0,15, 0,32 und 0,69 Ma.-% registriert, die sich trotz steigender CTC-Werte nicht differenzieren. Demgegenüber vermindern sich die Methanausbeuten der 600 °C-Versuche von 1,33 Ma.-% auf 1,28 Ma.-% mit steigenden CTC-Verhältnissen von 0,025 auf 0,075. Die Ausbeuten an Ethan weisen ähnliche Verläufe auf. Die über die CTC-Werte konstant verlaufenden Ausbeuten an Methan und Ethan legen in Anlehnung an CHEN et al. [CDS94] den Schluss nahe, dass keine katalytisch bedingte Aromatenbildung oder Verkokung stattfindet. Gestützt wird diese These durch DONELLY et al., diese stellten beim Einsatz von MFI-Katalysatoren im FCC-Verfahren ebenfalls keine Bildung von Aromaten fest [DMS<sup>+</sup>87]. Die mit zunehmenden Katalysatoranteil sinkenden Methanausbeuten der 600 °C-Datenpunkte deuten auf eine Nutzung des Methans und Ethans als Wasserstoffdonatoren hin. Im Diagramm der MEB-Ausbeuten ist eine Zunahme der Alkylierungsreaktionen erkennbar. Diese steigen sowohl mit dem Katalysatoranteil als auch mit Reaktionstemperaturen bis zu 550 °C an. Jenseits dieser Temperatur stagnieren die Ausbeuten (CTC 0,025) oder sinken ab (CTC 0,075). Auffällig ist zudem die sprunghaft gestiegene MEB-Ausbeute am Messpunkt bei 550 °C mit einem Katalysatorverhältnis von 0,075. Die ermittelten Ausbeuten an Diethylmethylbenzol (Diethyltoluol) weisen ebenfalls bei 550 °C Maxima auf. Die ge-

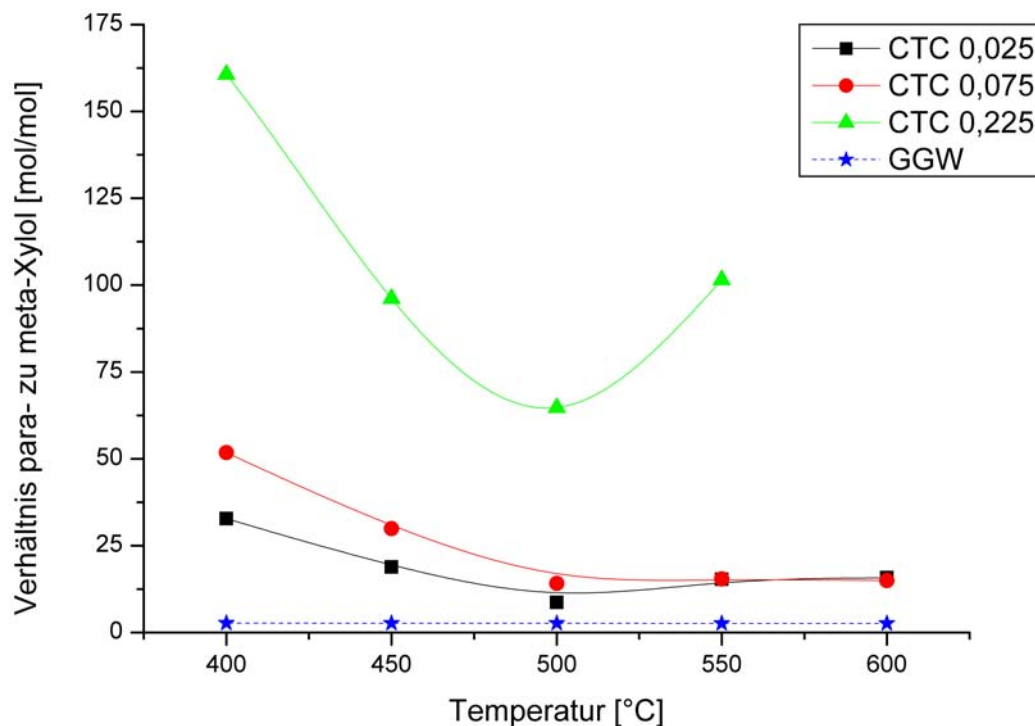


Abb. 5.4: Darstellung der para-/meta-Xylole-Verhältnisse für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und CTC-Verhältnisse. Ergänzt werden diese durch die nach HAGEN berechneten thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisse (GGW) [Hag96].

winnbaren Mengen sinken jedoch mit Erhöhung des CTC-Anteils ab, was auf katalytisch bedingte Dealkylierungsreaktionen schließen lässt. Die Abbildung 5.4, in der eine genauere Betrachtung der Xylolausbeuten der Gasphase hinsichtlich der darin enthaltenen Isomeren an para- und meta-Xylole erfolgt, verdeutlicht, dass mit steigenden CTC-Werten die para-Xylole-Anteile zunehmen. Dieser Umstand lässt sich auf die formselektiven Eigenschaften des eingesetzten Katalysators vom Typ MFI (ZSM-5) zurückführen [Hag96]. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur brechen die p-/m-Xylole-Verhältnisse ein und bilden bei 500 °C Minima aus. Die zuvor beschriebenen Ausbildungen von Sattelpunkten, Maxima und Minima, die alle im Temperaturbereich um 500 °C auftreten, deuten auf eine zunehmende Belegung der aktiven Zentren hin, sodass diese für Isomerisationsreaktionen nur bedingt zur Verfügung stehen. CORMA et al. ordnete den am Zeolithen ablaufenden Reaktionen unterschiedlich starke Säurezentren zu. Die für den Ablauf von Reaktionen benötigte Acidität nimmt demzufolge von Crack- über Alkylierungs- bis hin zu Isomerisierungsreaktionen ab [CW86].

Im hiesigen Falle bedeutet dies, dass die Emissionsrate der aus der Braunkohle austre-

tenden flüchtigen Bestandteile die ablaufenden Reaktionen beeinflusst. Erfolgt die Freisetzung der Substanzen schnell oder sind nur geringe Katalysatormengen vorhanden, so werden die aktiven Zentren annähernd vollständig belegt. Infolge dieser Verdrängung sinken die Produktausbeuten der Isomerisierungsreaktionen ab. Bei weiterer Belegung der aktiven Zentren brechen die Ausbeuten der Alkylierungs- und danach die der kurzkettigen Crackprodukte ein. Crackreaktionen finden in jedem Falle weiterhin statt, es kommt lediglich zu einer Verschiebung des Spektrums hin zu schwereren Produkten. Steht dem entgegen viel katalytisch aktives Material zur Verfügung oder treten nur geringe Mengen an flüchtigen Kohlenbestandteilen aus, so ist die Belegung der Zentren gering und es finden neben den Spalt- auch die Alkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen statt.

### 5.1.2 Einfluss der Kohlenfeuchte

Der Einfluss der Kohlenfeuchte auf das Produktspektrum soll in diesem Abschnitt untersucht werden. Hierfür wurde die Substitution des Inertgases durch Wasserdampf in Erwägung gezogen. Der Dampf wird im Reaktor durch die Verdampfung von Wasser erzeugt. Die Dosierung wird mit Hilfe einer HPLC-Pumpe über die Reaktivgaseinspeisung realisiert. Der Einspeisepunkt befindet sich 40 mm vor dem Dosierstopfen über den die Kohleaufgabe erfolgt. Die Effekte der Schneckensteigung und der Feststoffverweilzeit auf das Produktspektrum werden im Kapitel 5.1.4 untersucht. Die Auswirkungen Inertgas durch Wasserdampf zu substituieren und die daraus resultierenden Produktspektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Versuchsreihe wurde mit einem CTC von 0,05, einer Feststoffverweilzeit von 40,9 s und einer rechnerischen Gas-VWZ von ca. 1,44 s durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Einspeisung von Wasserdampf zu keiner signifikanten Verschiebung der Propenausbeute (1,05 Ma.-%) führt. Ebenfalls sind keine Tendenzen in der Methan- (0,3 Ma.-%) oder Wasserstofffreisetzung (0,07 Ma.-%) erkennbar. Die Ausbeuten der Aromaten Toluol, Xylol und Methylethylbenzol (MEB) weisen dem hingegen eine sukzessive Zunahme auf. Die Toluolausbeute verzeichnet einen Anstieg von 0,29 Ma.-% auf 0,35 Ma.-%, analog steigen Toluol und MEB von 0,29 Ma.-% und 0,22 Ma.-% auf Werte von 0,36 Ma.-% und 0,27 Ma.-% an. Der Einbruch aller Ausbeuten bei einem Dampfanteil von 38 Vol.-% konnte nicht ergründet werden. Die Kontrollversuche in Abbildung 5.6 deuten dem entgegen auf einen bedeutsamen Einfluss der Kohlenfeuchte auf das Produktspektrum hin. Für diese Messungen wurde Braunkohle verwendet, die sich lediglich in ihrer Restfeuchte unterscheidet. Diese betrug 18,12 Ma.-% und 6,40 Ma.-% Wasser. Es zeigte sich, dass die erhöhte Kohlenfeuchte zu einem gewichtigen Einbruch der Produktausbeuten führt. Genannt sei hier die Verminderung der Ausbeute an C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen von 1,2 Ma.-% und 1,6 Ma.-% auf 0,67 Ma.-% und 0,96 Ma.-%. Aliphatische Verbindungen mit einer Kettenlänge > 6 Kohlenstoffatomen (C<sub>6</sub>+) nehmen dem

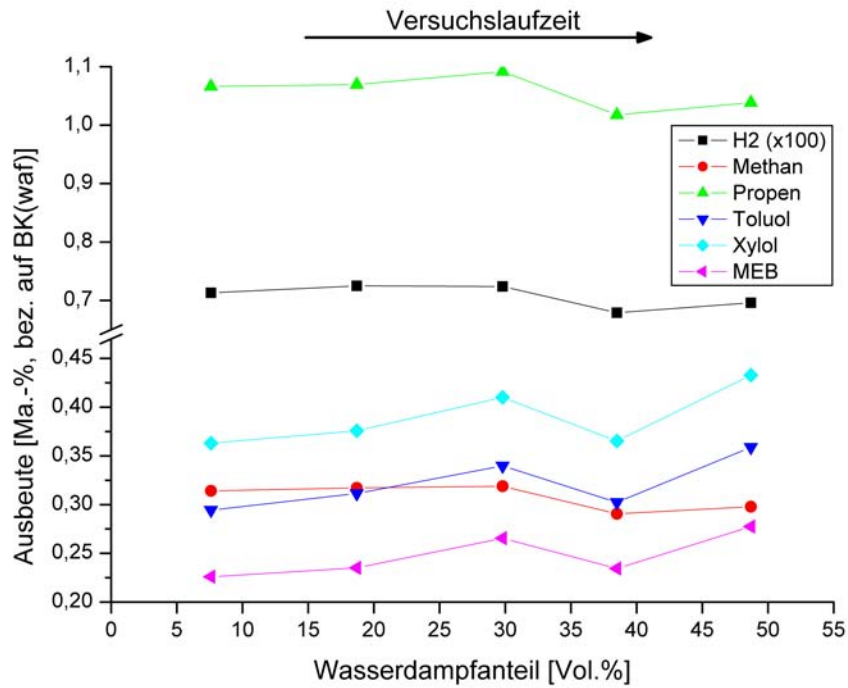


Abb. 5.5: Einfluss des Wasserdampfanteils auf das Produktspektrum bei isochronen Bedingungen, einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05.

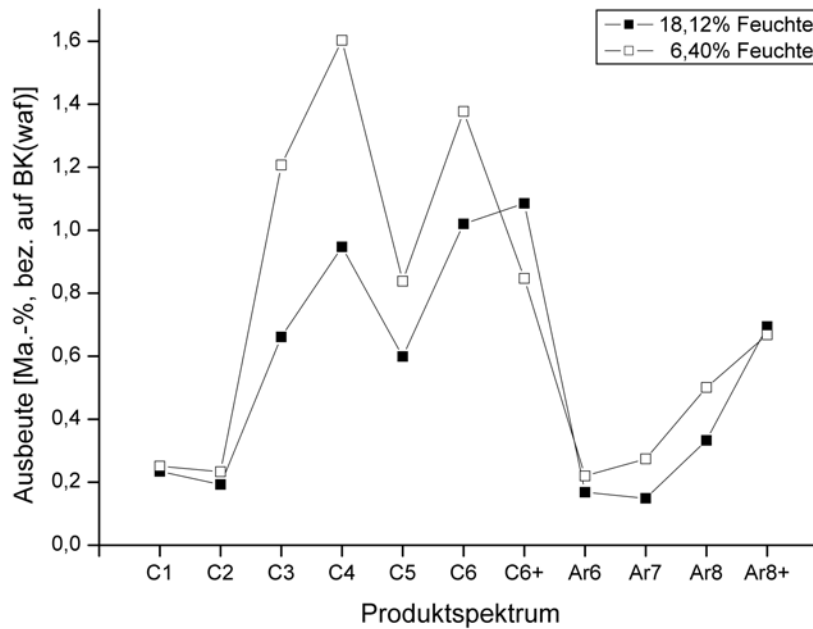


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Produktspektren von der Kohlenfeuchte bei konstanter Feststoffverweilzeit, einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05.

hingegen mit steigenden Feuchteanteilen von 0,83 Ma.-% auf 1,06 Ma.-% zu. Die Ausbeuten an Aromaten zeigen einen weniger ausgeprägten Trend. Während die aromatischen Verbindungen mit über 8 Kohlenstoffatomen (Ar8+) sich de facto nicht unterscheiden, tritt bei den C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Aromaten (Ar6 bis Ar8) ein geringfügiger Unterschied von in Summe 0,34 Ma.-% auf.

In Anbetracht des Einflusses der Kohlenfeuchte auf das Produktspektrum wird in Kapitel 5.1.4 die Wirkung der Feststoffverweilzeit auf die Produktausbeuten näher untersucht. Die Versuchsreihen sollen Aufschluss darüber geben, ob die beobachteten Ausbeuteeinbußen durch Erhöhung der Verweilzeiten kompensierbar sind.

### 5.1.3 Einfluss der Gasverweilzeit

Die Gas-Verweilzeit und deren Einfluss auf das Produktspektrum wurden in zwei Messreihen untersucht. Die erste erfolgte mit einem Gas-Kohle-Verhältnis von 0,8 Litern Stickstoff (i. N.) pro Gramm Braunkohle (waf) in einem Zeitfenster von 2,33 bis 1,16 Sekunden. Zur Erweiterung des Betriebsfensters hinsichtlich geringerer Gas-Verweilzeiten wurde das Verhältnis auf 2,5 NL/g BK(waf) erhöht und der Dosierstutzen des Extruders bei 20 D benutzt. Die sich hieraus ergebende Änderung der Feststoff-VWZ konnte durch Drehzahlanpassung weitestgehend ausgeglichen werden, so sank diese von 40,9 auf 40,0 s ab. Ein weiterer Schritt zur Erweiterung des Zeitfensters betraf die teilweise Substitution von Stickstoff durch Wasserdampf. Dieses Vorgehen erlaubt hohe Gasströme zwischen Dampfeinspeisepunkt und Kondensator ohne den Gasstrom über den Coriolis-Massendurchflussmesser zu erhöhen. Der Einfluss von Wasserdampf im Inertgas wurde im vorangegangenen Kapitel 5.1.2 gezielt betrachtet und als marginal eingestuft. Das aus den Anpassungsmaßnahmen resultierende Zeitfenster liegt im Bereich von 0,55 bis 1,19 s. Die Versuche wurden mit einem CTC von 0,05 und einer Schnecke mit 40 mm Steigung durchgeführt. Die Ergebnisse beider Messreihen sind in Abbildung 5.7 veranschaulicht. So führen hohe Gas-Kohle-Verhältnisse tendenziell zu zeitigeren und höheren Ausbeuten an gasförmigen Produkten als niedrige Verhältnisse. Die Propenausbeute nimmt bei einem Gas-Kohle-Verhältnis von 2,5 NL/g BK(waf) und einer Gasverweilzeit von 0,55 s einen Betrag von 0,8 Ma.-%, bei 0,8 s einen Wert von 1,22 Ma.-% an, bei einer Verweilzeit von 1,19 s werden 1,38 Ma.-% erzielt. Bei der Versuchsreihe mit einem Gas-Kohle-Verhältnis von 0,8 NL/g BK(waf) beläuft sich die Ausbeute an Propen bei 1,16 s auf 1,1 Ma.-%, gefolgt von 1,28 Ma.-% bei 1,43 s, 1,36 Ma.-% bei 1,92 s und 1,3 Ma.-% bei einer Gasverweilzeit von 2,32 s. Die nach 1,4 s Verweilzeit stagnierenden Produktionsraten der Propenausbeute deuten auf das Erreichen eines Maximums hin. Die Versuchsdaten zeigen speziell bei einer Gasverweilzeit von ca. 1,2 Sekunden, bei dieser Zeit überschneiden sich die beiden Versuchsreihen, den Einfluss des höheren Inertgasanteils. So legt der sich mit Erhöhung des Inertgas-



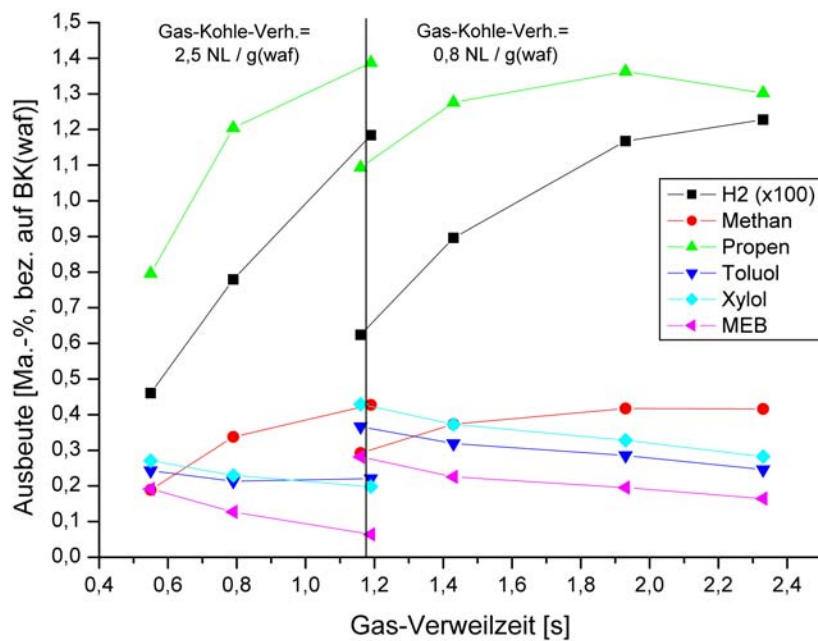


Abb. 5.7: Produktspektrum bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Inertgas-Kohle-Verhältnissen.

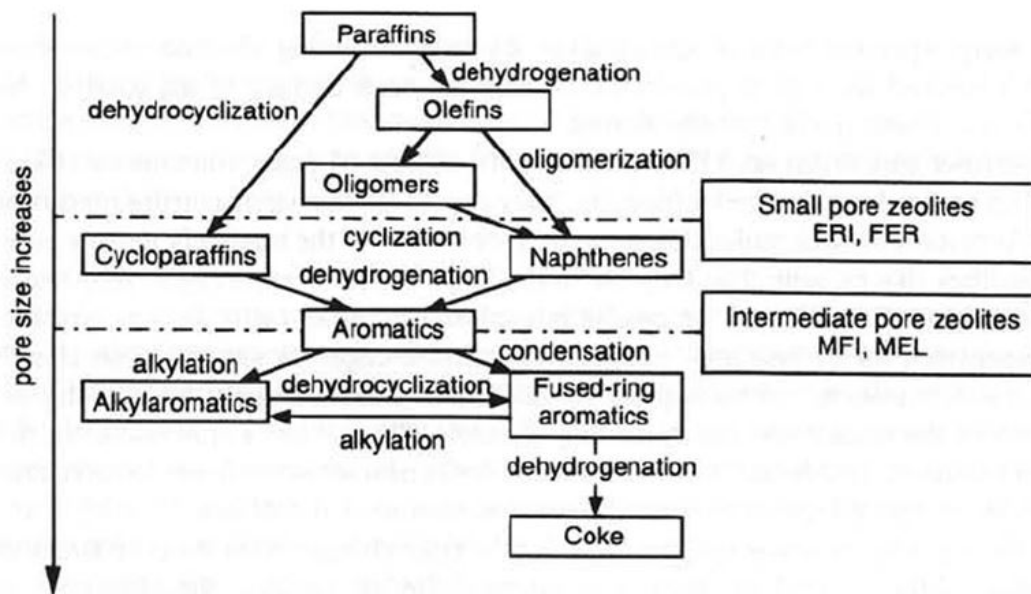


Abb. 5.8: Reaktionsnetzwerk mit Einbeziehung der Porengröße des Zeolithen [Der85].



partialdruckes vollziehende Anstieg der gasförmigen Produktausbeuten den Schluss nahe, dass die Desorption der Spaltprodukte vom Zeolithen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Spaltreaktion darstellt.

Die in den Versuchsreihen ermittelten Reaktionszeiten decken sich mit denen von WEN, der Teere von bitumenreichen Kohlen in einem Festbettreaktor an Zeolithen umsetzte. Er berichtet eine Mindestverweilzeit von einer Sekunde [WC84]. Des Weiteren sind mit abnehmenden Gasverweilzeiten steigende Mengen an Aromaten zu verzeichnen. Diese gehen, ebenfalls wie bei den Versuchen zur Kohlenfeuchte (Kapitel 5.1.2), mit fortschreitender Versuchslaufzeit einher. Ein Grund für die allmähliche Anreicherung an aromatischen Verbindungen kann in einer Nachentgasung des Braunkohlenkokes vermutet werden, dieser wird nicht direkt ausgeschleust. Er wird stattdessen über die gesamte Versuchslaufzeit im Feststoffbunker gesammelt, sodass nicht fehlerfrei zwischen den Spaltprodukten aus dem Reaktor und den Ausgasungen aus dem Bunker unterschieden werden kann. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes wird augenfällig, dass die Konzentration an Aromaten nur geringfügigen Änderungen unterworfen ist. Zudem treten die aromatischen Verbindungen nicht als Ergebnis eines mehrstufigen Reaktionsweges in Erscheinung, wie es in der Abbildung 5.8 von DEROUANE veranschaulicht ist [Der85].

#### 5.1.4 Einfluss von Schneckensteigung und Feststoffverweilzeit

Der Einfluss der Schneckensteigung und Feststoffverweilzeit im Kontext zur Kohlenfeuchte ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Hierfür kamen Schnecken mit 10 mm und 40 mm Steigung zum Einsatz. Für die Messreihen wurde Braunkohle mit einer Restfeuchte von 18,12 Ma.-% und 5,71 Ma.-%, mit Feststoffverweilzeiten von 30, 40 und 60 Sekunden, eingesetzt. Zur Identifikation des Einflusses der Schneckensteigung ist ferner ein Messpunkt, bei dem 10 mm Steigungselemente und Kohle mit einer Feuchte von 6,40 Ma.-% Verwendung fand, aufgetragen. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass mit Einsatz feuchter Kohle Einbußen in der Produktausbeute zu verzeichnen sind, die nicht durch eine Verlängerung der Feststoffverweilzeiten ausgeglichen werden können. Dem entgegen ist bei Gebrauch trockener Braunkohle ein Anstieg der Ausbeuten mit zunehmender Verweilzeit erkennbar. Dieser Zuwachs verläuft mit fortschreitender Feststoffverweilzeit zunehmend asymptotisch. Im Vergleich zur Kohlenfeuchte stellen die Auswirkungen der unterschiedlichen Schneckensteigungen einen weniger relevanten Prozessparameter dar. Die Betrachtung der Spektren zeigt, dass eine geringere Schneckensteigung niedrigere Ausbeuten an Methan, C<sub>2</sub>-Produkten und an C<sub>6</sub>-, C<sub>7</sub>-Aromaten hervorbringt, während bei den C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Verbindungen Zuwächse zu verzeichnen sind. Diese Zunahme kann in der intensiveren Vermischung von Kohle und Katalysatorpulver angenommen werden.

Unter Berücksichtigung der im Kapitel 2.2 „Parameterbestimmung für die kontinuier-

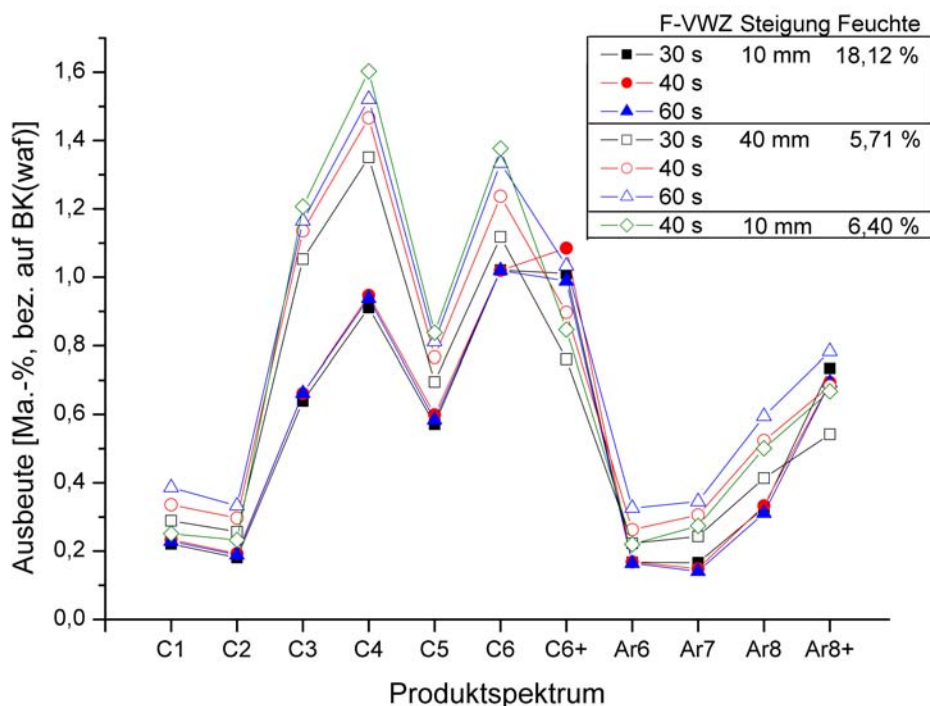


Abb. 5.9: Abhängigkeit der Produktspektren von der Feststoffverweilzeit, der Kohlenfeuchte und Schneckensteigung bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05.

liche Versuchsanlage“ ermittelten Reaktionszeiten von 25 Sekunden und der hier gefundenen Zeiten von  $\geq 60$  s ist ein Zusammenhang zwischen Aufheizrate und Ausbeute erkennbar. In diesem Kontext berichtet PETERS, dass bei Braunkohlen die Aufheizgeschwindigkeit keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbeuten an höhermolekularen Bestandteilen bedingt, dagegen aber bei Steinkohlen [Pet63]. Die Ursache für diesen nicht nachvollziehbaren Sachverhalt konnte PETERS nicht ergründen [Pet63]. In Anbetracht des bioliq<sup>®</sup>-Verfahrens, das ebenfalls hohe Aufheizraten zur Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse anwendet [DD10], erscheint dies auch unplausibel. Bei Betrachtung des Van-Krevelen-Diagramms, das indirekt den Inkohlungsprozess widerspiegelt, nehmen die Braunkohlen eine Position zwischen Biomasse und Steinkohlen ein, sodass sich ein Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit ableiten lassen sollte. Eine Erklärung für die dennoch auftretende Ausbeutesteigerung mit zunehmender Aufheizrate kann vom Bitumenanteil der Kohlen ausgehen. Gestützt wird diese Annahme durch die von PETERS bei einer aus West-Virginia (USA) stammenden hochbituminösen Kohle, die sich durch einen, im Vergleich zu seinen restlichen Versuchsergebnissen mit normalen Steinkohlen, überproportionalen Anfall an flüchtigen Inhaltsstoffen auszeichnet [Pet63].

Schlussfolgernd führen hohe Aufheizgeschwindigkeiten zur vermehrten Bildung von flüchtigen Kohlenbestandteilen. Verantwortlich hierfür ist offenbar nicht ein herauscracken der Substanzen aus der Braunkohlenmatrix, sondern aus den in der Kohle ebenfalls enthaltenen bitumenhaltigen Anteilen.

### **5.1.5 Charakterisierung der organischen Flüssigphase**

Die bei der katalytischen Umsetzung der Braunkohle anfallende organische Flüssigphase wurde einer destillativen Trennung unterworfen. Mangels Probenmaterial wurde aus den Versuchen des Temperatur- und Katalysator-Verhältnis-Scans (Kapitel 5.1.1) eine Mischprobe erstellt. Die Destillation erlaubt eine Fraktionierung der Inhaltsstoffe in Leicht-, Mittel- und Schwertsieder sowie möglicher Destillationsrückstände. Sie ist somit als Ergänzung zu den gaschromatografischen Untersuchungen zu sehen. Aus den erhaltenen Daten wurde ein Siedediagramm erstellt, siehe Abbildung 5.10. Der steile Verlauf der Graphen bis zu einer Kopftemperatur von 125 °C verdeutlicht den geringen Anteil an Leichtsiedern (< 10 Ma.-%). Der sich anschließende stetig ansteigende Kurvenverlauf, der keinerlei Siedelücken aufweist, deutet auf ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen hin. Des Weiteren kann der Grafik entnommen werden, dass über 40 Ma.-% der Probe einen Siedepunkt von über 250 °C aufweisen. Kernspinresonanzspektroskopische Analysen (NMR) ergaben einen Anteil von 92,4 % an aliphatisch und 7,2 % an aromatisch gebundenen Kohlenstoff (s. Anhang S. xxviii), sodass ein erneutes Cracken mit der Freisetzung weiterer kurzkettiger Kohlenwasserstoffe verbunden sein sollte.

## **5.2 Analysen zu den chemischen Eigenschaften der Kohlen, Teere und Rückstände**

Zur Aufklärung der Reaktionspfade und möglicher Optimierungsmöglichkeiten widmet sich dieses Kapitel der Zusammensetzung der Kohlen, der erhaltenen Teere und der Destillationsrückstände. Die im vorangegangenen Abschnitt erlangten Ergebnisse deuten auf keine katalytisch generierten Aromaten hin, da die von CHEN et al. berichteten Indikatoren für Aromatenbildung und Verkokungsreaktionen, die sich in den Wasserstoff-, Methan- und Ethanausbeuten widerspiegeln, ausstehen [CDS94]. Des Weiteren gehen die aromatischen Verbindungen im Reaktionsnetzwerk von DEROUANE aus einem mehrstufigen Reaktionspfad hervor [Der85], dessen Verlauf in den durchgeführten Versuchsreihen nicht bestätigt werden konnte. Zur Klärung des Ursprungs der Aromaten wurden Messungen mit einer Pyrolyse-GC-MS durchgeführt. Als Probenmaterial kamen neben der im Kapitel 5.1 verwendeten Braunkohle „SF 1 TOP“, eine xylitische, eine dunkle und eine gelbe Kohle

„SF 23 U“ zum Einsatz. Des Weiteren wurde die „SF 1 TOP“ einer Soxhlet-Extraktion mit Toluol unterzogen, sodass neben den genannten Kohlen auch Kohlenextrakt und Extraktionsrückstand zur Verfügung steht. Die zugehörigen Elementaranalysen sind Tabelle 5.1 entnehmbar.

Probe	H/C-Verhältnis	O/C-Verhältnis
xyolithische Kohle	1,08	0,33
dunkle Kohle	1,08	0,43
SF 1 TOP	1,26	0,38
gelbe Kohle SF 23 U	1,43	0,27
Kohlenextrakt SF 1 TOP	1,75	0,08
Extr.-Rückstand SF 1 TOP	1,08	0,35

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Elementaranalyse der xyolithischen Kohle, der SF 1 TOP, der SF 23 U, des Kohlenextraktes SF 1 TOP und des entsprechenden Extraktionsrückstandes.

Alle Messreihen wurden zur Erfassung der primär gebildeten Produkte ohne Katalysatorzusatz durchgeführt. Die Pyrolyse erfolgte bei 500 °C mit 10 sekündiger Verweildauer. Hinsichtlich der Identifikation der enthaltenen Komponenten wurden die Rohdaten zusätzlich nach stoffspezifischen Massenzahlen ausgewertet, sodass in Aliphaten, Olefine, Aromaten und Phenole/Kresole unterschieden werden kann. Die Abbildung 5.11 zeigt das Spektrum der „SF 1 TOP“, weitere Spektren befinden sich im Anhang (S. xxvi). Es

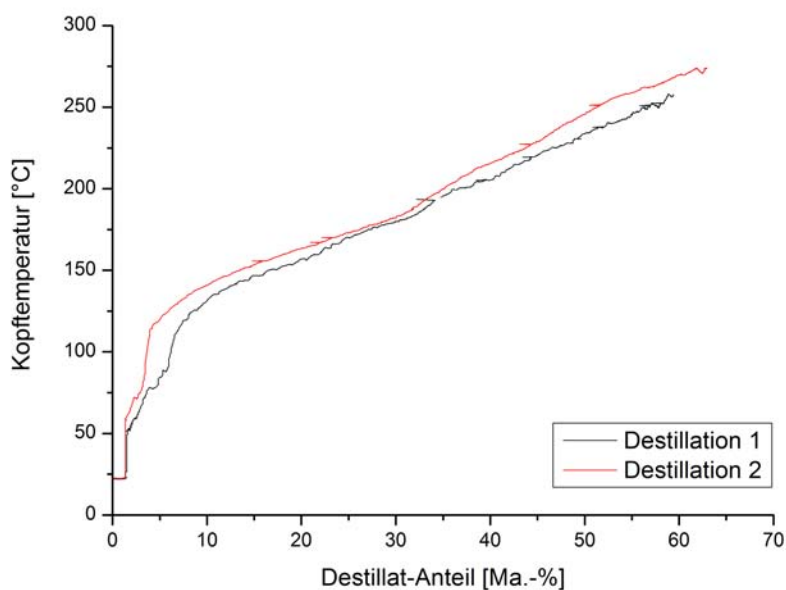


Abb. 5.10: Destillationskurven der Mischprobe, diese wurde aus den Versuchen zum Katalysatoranteil und der Reaktionstemperatur hergestellt.

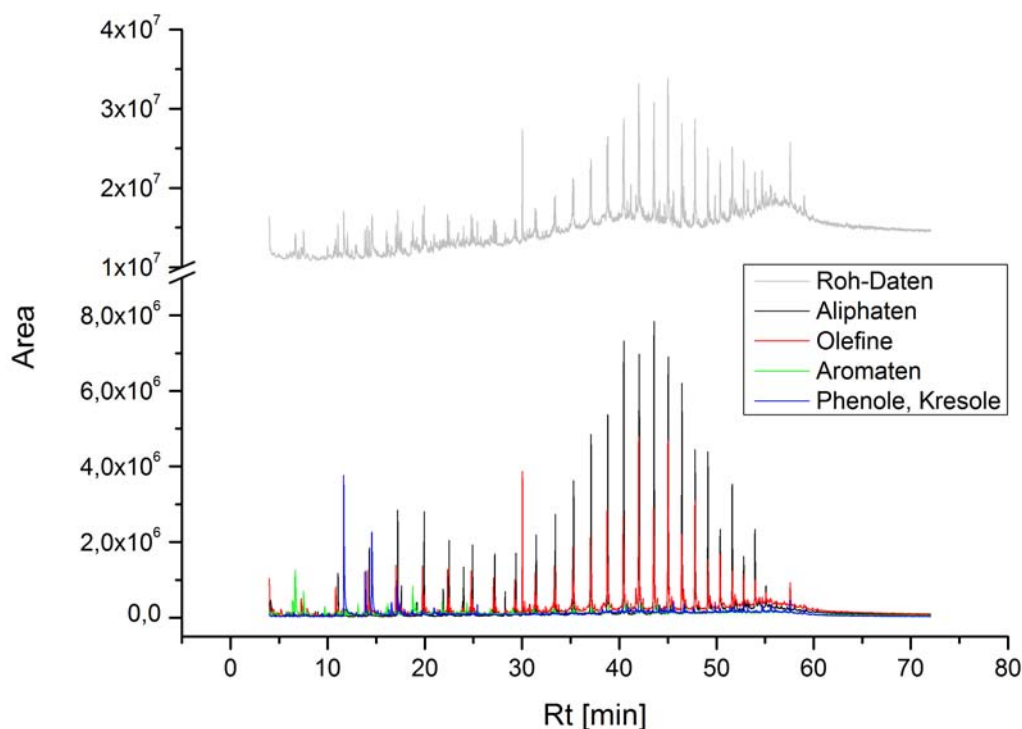


Abb. 5.11: Pyrolyse-GC-MS Spektrum der „SF 1 TOP“.

zeigt sich, dass neben langkettigen Aliphaten und Olefinen auch Aromaten, Phenole und Kresole emittiert werden. Die erhaltenen Produktspektren des Kohlenextraktes und der extrahierten Kohle (Extraktionsrückstand) geben Aufschluss über deren Rolle am Gesamtspektrum. Während das Extrakt der Braunkohlen vornehmlich aliphatische und olefinische Verbindungen freisetzt, so emittiert die extrahierte Kohlenmatrix neben langkettigen Aliphaten und Olefinen auch Aromaten, Phenole und Kresole. Überdies wird deutlich, dass die Extraktion nicht im Stande ist, alle aliphatischen und olefinischen Bestandteile herauszulösen. Die Untersuchung der xylithischen Braunkohle lässt die Abstammung vom Lignin erkennen, so konnten diverse Abkömmlinge des Propylphenols nachgewiesen werden. Die Analysen der dunklen Kohle, der „SF 1 TOP“ und der „SF 23 U“ belegen eindeutig den Trend, dass mit steigendem H/C-Verhältniss die Freisetzung von Aliphaten und Olefinen zunimmt während die Werte an aromatischen Verbindungen zurückgehen.

Eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) des aus der „SF 1 TOP“ gewonnenen Extraktes, des bei der katalytischen Spaltung erhaltenen Teeres und einer kommerziellen Roh-Montanwachsprobe ist in Abbildung 5.12 aufgetragen. Die Bestandteile des Roh-Montanwachses weisen den breitesten Molmassenbereich auf. So wurden bereits erste Moleküle bei einer Masse von 200 g/mol detektiert, der Hauptpeak liegt mit einer Signalstär-

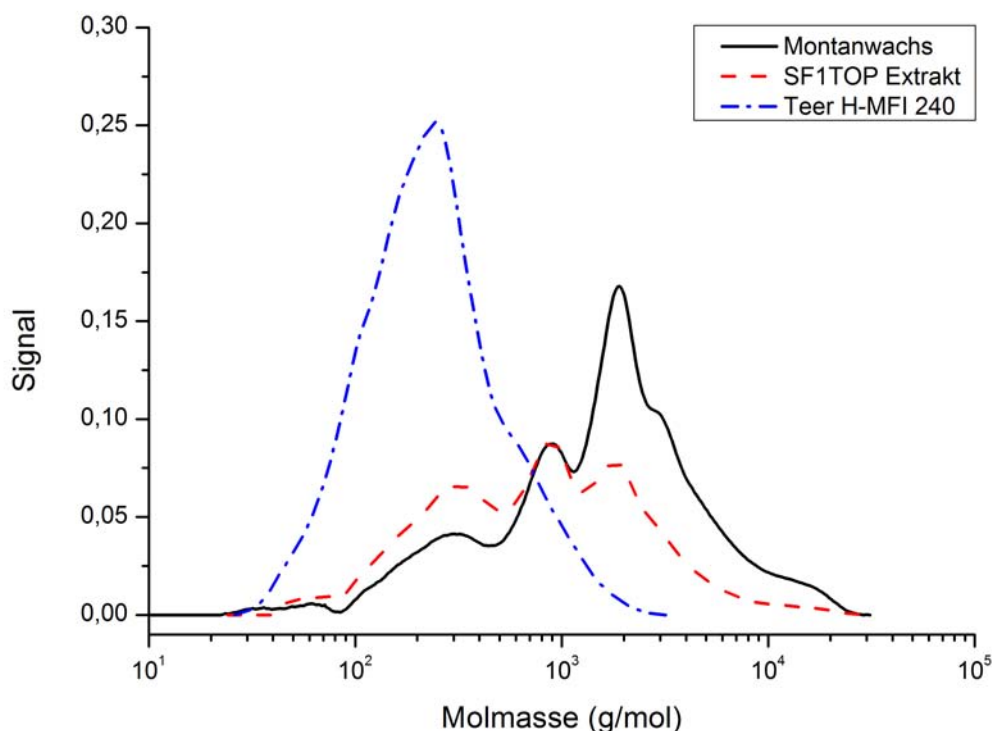


Abb. 5.12: GPC-Analysen des Montanwachses, des „SF 1 TOP“-Extraktes und des erhaltenen Teeres im Vergleich.

ke von 0,17 bei 2000 g/mol. Diesem sind zwei kleinere Peaks vorgelagert, die Maxima um 300 g/mol und 900 g/mol bei einer Messsignalstärke von 0,04 und 0,085 aufweisen. Dem Hauptpeak folgt ein Sattelpunkt bei 3000 g/mol mit einer Stärke von 0,105. Der Messsignalverlauf flacht im weiteren Verlauf ab und erreicht zwischen 20000 und 30000 g/mol die Basislinie. Die Messkurve des aus der „SF 1 TOP“ erhaltenen Extraktes weist tendenziell einen ähnlichen Verlauf zum Roh-Montanwachs auf, die Zusammensetzung der Probe ist zu niedrigen Massen hin stärker und zu höheren Molmassen schwächer ausgeprägt. Der Kurvenverlauf weist 3 Peaks auf, diese liegen bei 300, 900 und 2000 g/mol mit Signalstärken von 0,065, 0,08 und 0,075. Die Analyse des bei der katalytischen Spaltung aus den Teerfiltern entnommenen Teeres unterscheidet sich hinsichtlich Molmassenspektrum deutlich von denen des Roh-Montanwachses und des Kohlenextraktes. So steigt ab einer Molmasse von 30-40 g/mol der Graph steil an und erreicht bei ca. 200 g/mol und einer Intensität von 0,25 sein Maximum, anschließend flacht dieser abrupt ab und verlangsamt sich ab 600 g/mol (0,075) und erreicht zwischen 2000 und 3000 g/mol die Basislinie. Das Molmassenspektrum des Teeres ist somit deutlich zu kleineren Molekülmassen hin verschoben.

Zur weiteren Identifikation der höher-molekularen Bestandteile wurde sich einer von WOUQUIER [Wau95] beschriebenen Extraktionsabfolge der Petrochemie bedient. Diese erlaubt die Klassifizierung in Öle, Harze und Asphaltene und wird auf Rückstände der Erdöldestillation angewendet. Hierzu wurden Proben des Roh-Montanwachses, des Kohlenextraktes, des Teeres und des Destillationsrückstandes mit n-Heptan versetzt. Die unlöslichen Bestandteile der Mischung bestehen im Wesentlichen aus Sedimenten und Asphaltene, sie sind durch eine weitere Extraktion mit Benzol trennbar. Die in n-Heptan löslichen Komponenten sind Harze und Öle, die durch einen weiteren Extraktionsschritt mit iso-Propanol differenzierbar sind. Die Tabelle 5.2 zeigt die Analysenergebnisse der Proben auf. So weist das Roh-Montanwachs mit 62,8 Ma.-% und das Kohlenextrakt mit 60,4 Ma.-% die höchsten Anteile an Asphaltene auf, dem hingegen sinkt deren Gehalt im Teer auf 26,9 Ma.-% und im Destillationsrückstand auf 7,1 Ma.-% ab. Ebenfalls fallende Tendenz weisen die Massenanteile an Harz auf, diese verringern sich von 15,3 und 11,2 Ma.-% auf 3,0 Ma.-% im Teer und sind im Destillationsrückstand nicht mehr nachweisbar. Dem entgegen steigt der Ölgehalt der Roh-Montanwachs- und Kohlenextraktproben von anfänglich 22,0 und 25,4 Ma.-% auf 70,1 Ma.-% im Teer auf letztlich 92,9 Ma.-% im Destillationsrückstand an.

Probe	Asphaltene	Harze	Öle
Roh-Montanwachs	62,8 Ma.-%	15,3 Ma.-%	22,0 Ma.-%
Kohlenextrakt	60,4 Ma.-%	11,2 Ma.-%	25,4 Ma.-%
Kohlenextrakt (bez. auf BK(waf))	6,5 Ma.-%	1,2 Ma.-%	2,8 Ma.-%
Teer (500 °C, MFI)	26,9 Ma.-%	3,0 Ma.-%	70,1 Ma.-%
Destillationsrückstand	7,1 Ma.-%	0,0 Ma.-%	92,9 Ma.-%

Tabelle 5.2: Unterteilung des Roh-Montanwachses, des Kohlenextraktes, des aus der katalytischen Spaltung erhaltenen Teeres und des Destillationsrückstandes in Asphaltene, Harze und Öle.

Angesichts der, im Vergleich zu den Harzen und Ölen, hohen Asphaltanteilen in Kohle, Teer und Kohlenextrakt bleibt deren Rolle am erhaltenen Produktspektrum zu klären.

Die Herkunft der Asphaltene ist auf Kondensations- und Polymerisationsreaktionen des organischen Ausgangsmaterials, des Kerogens, während des Inkohlungsprozesses zurückzuführen [Geo]. Das Kerogen ist in die Typen I bis IV untergliedert, die Einordnung ins Inkohlungsdiagramm (Van-Krevelen-Diagramm) ist in Abbildung 5.13 realisiert. Das Typ I-Kerogen ist marinen (Algen) und lakustrinen (Bakterien) Ursprungs, sein chemischer Aufbau ist durch einen hohen Anteil an aliphatischen und einen niedrigen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet [Geo]. Das Typ II-Kerogen enthält

vergleichsweise mehr zyklische und aromatische Verbindungen, diese entstanden aus Algen und Plankton [Geoa]. Beide Typen besitzen ein hohes Potential zur Erdgas- und Erdölbildung [Geoa]. Die Typ III- und Typ IV-Kerogene sind aus Landpflanzen hervorgegangen und weisen polykondensierte aromatische Verbindungen mit geringen Anteilen an aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf, sie weisen ein geringes bis kein Erdgas- und Erdölbildungspotential auf [Geoa]. Kerogene des Typs III und IV sind somit als Vorläufer der Kohlen anzusehen.

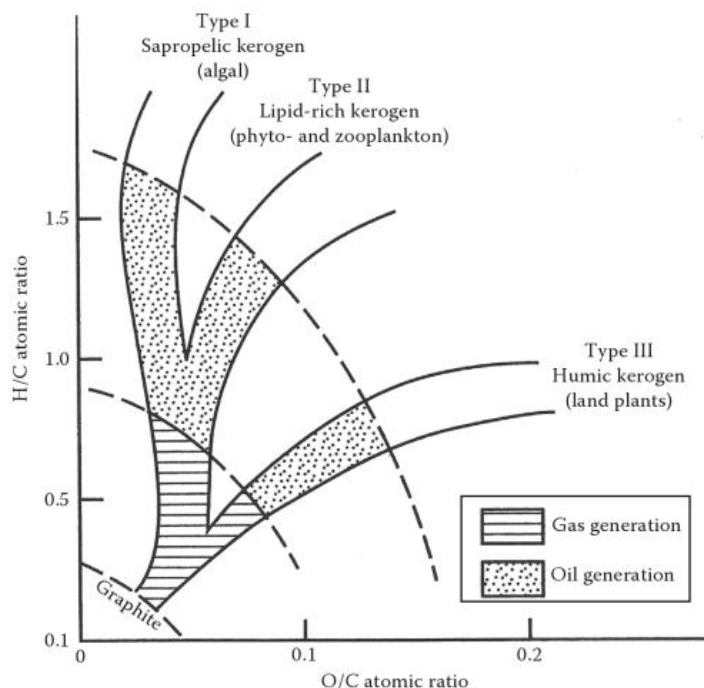


Abb. 5.13: Die Kerogentypen I bis III im Van-Krevelen-Diagramm [Spe14].

In Anbetracht dieser Kerogen-Klassifizierung sind die Besonderheiten der mitteldeutschen Braunkohle wohl auf das Vorkommen eines Typ I bis II-Kerogens zurückzuführen. Gestützt wird diese These durch die im Vorfeld erlangten Pyrolyse-GC-MS Ergebnisse, bei denen das Kohlenextrakt hohe Anteile an langkettigen aliphatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen emittiert, während aromatische Verbindungen weitgehend ausbleiben. Dem entgegen treten aus der extrahierten Kohle verstärkt zyklische Verbindungen aus. Zusätzlich wird diese These durch die Eigenschaften der Asphaltene gestützt. Hierzu ist eine Differenzierung bezüglich ihrer Herkunft notwendig, sodass zwischen Asphaltene aus Kohle und aus Erdöl unterschieden werden kann. Petrolstämmige Asphaltene weisen nach MULLINS gegenüber den kohlestämmigen Asphaltene ( $M \approx 500 \text{ g/mol}$ ) eine um 10 mal [MS98] und nach SPEIGHT um 8 bis 10 mal [Spe13] höhere Molmasse auf. Der aromatische Kern, an dem sich aliphatische Seitenketten befinden, unterscheidet sich ebenfalls, so besteht dieser bei kohlestämmigen aus 2 bis 3 und die der petrochemischen



Asphaltene aus 3 bis 6 kondensierten aromatischen Ringen [MS98]. Des Weiteren verfügen die Asphaltene petrochemischen Ursprungs über längere aliphatische Seitenketten als kohlenbasierte Asphaltene, was sich in deren geringeren Aromatizitäten ausdrückt [MS98]. Die Länge der aliphatischen Ketten gibt HURT mit durchschnittlich 4-Kohlenstoffatomen für in Kohle vorkommende und im Mittel 22 C-Atomen für erdölbasierende Asphaltene an [HBCK13]. Diese strukturellen Merkmale der Asphaltene bestärken somit die These, dass im Entstehungsprozess der mitteldeutschen Braunkohlen nicht allein Material der Kerogentypen III und IV (höhere Landpflanzen), sondern auch des Typs I bis II (Algen, Bakterien, Plankton) beteiligt waren.

Schlussfolgernd bedeutet dies, dass sich von der Gelbfärbung der Braunkohlen, die durch einen hohen Harzanteil hervorgerufen wird [Pet56], nicht zwingend auf die Güte, d. h. auf ein hohes H/C-Verhältnis, der Kohlen schließen lässt. Die Asphaltene weisen im Gegensatz zu den Harzen einen schwarzen bis dunkelbraunen Farbton auf [Ver00], sodass asphaltenreiche aber harzarme Kohlen keine Gelbfärbung aufweisen sollten. Sie sind aufgrund dessen aber nicht minder für die katalytische Spaltung geeignet. Zur zuverlässigen Beurteilung der Kohlegüte scheint eine Elementaranalyse weiterhin als am verlässlichsten.

### 5.3 Katalysatorscreening

Zur Identifikation weiterer für die katalytische Spaltung von Braunkohle verwendbarer Zeolith-Katalysatoren wurde ein weiterführendes Katalysatorscreening durchgeführt. Zudem fand eine Modulreihe eines in seiner Fähigkeit zur Aromatenbildung optimierten Zeolithen des Typs MFI (ZSM-5) Verwendung. Als Letztes wurden Versuche mit kommerziellen FCC-Katalysatoren durchgeführt.

DAS KATALYSATORSCREENING erfolgte mit Focus auf die im vorangegangenen Kapitel 5.2 erlangten Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften der Kohlenbestandteile. Vordergründig war der Einsatz möglichst symmetrischer Porensysteme mit einheitlichen Kanaldurchmessern, die Abwesenheit von Käfigen in den Kanälen, um Verblockungen durch Koksbildung zu vermeiden, und der Einsatz mehrerer Zeolithe um einen weiten Bereich hinsichtlich des Porendurchmessers lückenlos abzudecken. Die Tabelle 5.3 zeigt die ausgewählten Katalysatoren auf. Der Zeolith Erionite (ERI) weist eine Porenstruktur von  $3,6 \times 5,1 \text{ \AA}$  auf. LUIS berichtet vom Einsatz eines Pt/H-ERI im Selectoforming Prozess in den 1960'er Jahren, mit dem Ziel der Octanzahlerhöhung durch Cracken der linearen Paraffine [LGV10]. Die Porenstruktur erlaubt n-Alkanen, Cyclohexen und Cyclopentan-Derivaten die Diffusion in die Kanalstruktur, während verzweigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sterisch am Eindringen in die Poren gehindert werden [RMN96]. Ferrierite

Zeolithtyp	Porengeometrie	Porensystem	Typus
Erionite (ERI)	3,6 x 5,1 Å	3-Dimensional	8-Ring (engporig)
Ferrierite (FER)	3,5 x 4,8 Å und 4,2 x 5,4 Å	2-Dimensional	8-Ring (engporig)
MTT (ZSM-23)	4,5 x 5,2 Å	1-Dimensional	10-Ring (mittelporig)
MFI (ZSM-5)	5,1 x 5,5 Å und 5,3 x 5,6 Å	3-Dimensional	10-Ring (mittelporig)
MTW (ZSM-12)	5,6 x 6,0 Å	1-Dimensional	12-Ring (weitporig)
Faujasite (FAU)	7,4 x 7,4 Å	3-Dimensional	12-Ring (weitporig)

Tabelle 5.3: Übersicht der eingesetzten Katalysatoren mit Angabe deren Eigenschaften [BMO07].

(FER) mit seiner 2-dimensionalen Porenstruktur mit 3,5 x 4,8 Å und 4,2 x 5,4 Å sorbiert nach LERCHER vornehmlich kürzere lineare Kohlenwasserstoffe, so gelangt n-Butan gut, n-Pentan gehindert und n-Hexan nicht in das Kanalsystem [LE97]. Der Zeolith MTT verfügt über ein 1-dimensionales Porensystem mit einem Durchmesser von 4,5 x 5,2 Å. Die Katalysatoren MFI und FAU sind aus dem Fluid-Catalytic-Cracking bekannt und wurden bereits im Kapitel 1.3 beschreiben. Beide weisen eine 3-dimensionale Kanalstruktur auf und besitzen einen mittleren Porendurchmesser von 5,4 Å und 7,4 Å. Der Zeolith MTW verfügt ebenfalls wie der MTT über eine 1-dimensionale Porenstruktur mit einem Durchmesser von 5,6 x 6,0 Å.

Die Zeolithe vom Typ Erionite (ERI), Ferrierite (FER) und MTT sind entgegen der Typen MFI, MTW und FAU aufgrund ihrer Porendurchmesser nicht in der Lage, aromatische Verbindungen aufzunehmen oder zu bilden. Demzufolge können diese weder Aromatenbildungs- noch Verkokungsreaktionen forcieren. Die Abbildung 5.14 veranschaulicht die Ausbeute an Spaltgas, organischer und wässriger Flüssigphase und Teer in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser. Die Versuche wurden unter vergleichbaren Bedingungen mit der Kohle SF 1 TOP bei 500 °C und einem Katalysator-Kohle-Verhältnis von 1:20 (CTC 0,05) durchgeführt. Die Ergebnisse der Zeolithe ERI, FER und FAU zeigen ähnliche Ausbeuten in allen vier Produktklassen auf, so liegt die Gasausbeute um 16 Ma.-%, die der organischen Flüssigphase um durchschnittlich 7 Ma.-% und die Ausbeute an Teeren bei ca. 4 Ma.-%. Dem hingegen ergeben sich für die Katalysatoren des Typs MTT, MFI und MTW signifikante Unterschiede. So kann bei den Zeolithen MTT und MTW eine Ausbeutezunahme der organischen Flüssigphase verzeichnet werden, diese steigt auf 12 Ma.-% (MTT) und 10 Ma.-% (MTW) an, während der Katalysator MFI Gasausbeuten von 21 Ma.-% erzielt. Des Weiteren ist bei allen drei Katalysatortypen die Absenkung der Teerausbeuten auffällig. Abbildung 5.15 stellt die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen, die mit den verschiedenen Zeolithen erzeugt wurden, dar. Die signifikantesten Unterschiede

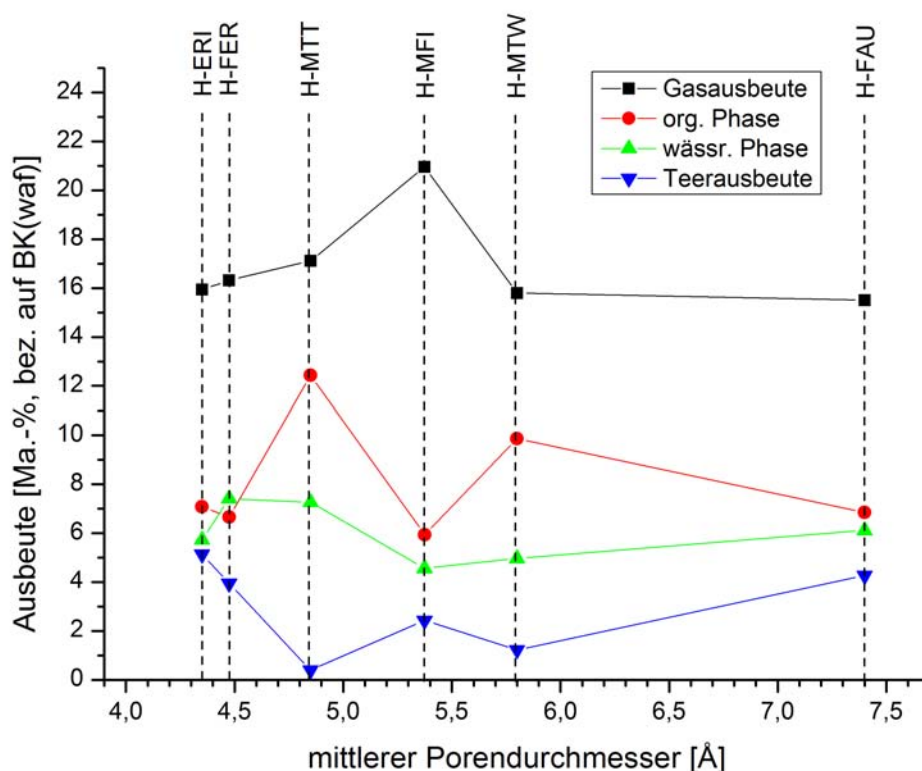


Abb. 5.14: Ausbeute an Produktgruppen in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser des eingesetzten Zeolithen.

erzielen die Katalysatoren MTT, MFI und MTW. So generiert der MFI  $C_3$ - und  $C_4$ -Ausbeuten von 1,2 Ma.-% und 1,6 Ma.-%, während sich die durchschnittlichen Werte der anderen Katalysatoren um 0,4 Ma.-% ( $C_3$ ) und 0,6 Ma.-% ( $C_4$ ) bewegen. Daneben setzt der MFI ebenfalls überdurchschnittliche  $C_5$ -,  $C_6$ - und  $C_6+$ -Ausbeuten mit 0,8, 1,3 und 1,1 Ma.-% frei. Die Zeolithe MTT und MTW fallen durch ihre erhöhten  $C_6$ - und  $C_6+$ -Aliphaten und die höheren Anteile an aromatischen Kohlenwasserstoffen auf. Des Weiteren zeigten die organischen Flüssigphasen erstmals pastöse Eigenschaften. Genauere Untersuchungen offenbarten das Vorkommen von langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, deren Erfassung durch die übliche Analysenprozedur nicht gelingt. Mit Hilfe gezielter GC-MS-Analysen gelang der lückenlose Nachweis einer homologen Reihe an aliphatischen Verbindungen bis zu einer Gesamtkohlenstoffzahl von  $C_{32}$ , die Spektren hierzu befinden sich im Anhang (S. xxvi). Kettenlängen darüber hinaus sind denkbar, aber aufgrund der hohen Siedetemperaturen mit dem verwendeten Chromatographen nicht nachweisbar. Der Zeolith MTT weist des Weiteren die höchste Ausbeute an aromatischen Verbindungen auf, so konnten beispielsweise 0,6 Ma.-% an  $C_6$ - und  $> 1,2$  Ma.-% an  $C_8+$ -Aromaten gewonnen werden. Weder engporigere noch weitporigere Zeolithe zeigen dieses Verhalten

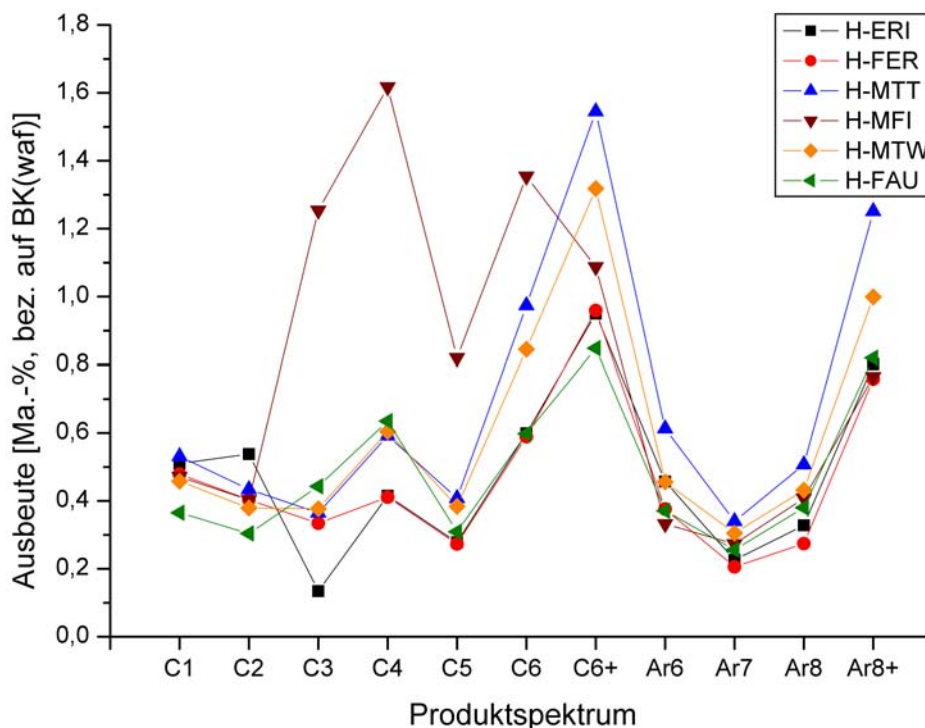


Abb. 5.15: Produktspektrum und Ausbeute der organischen Verbindungen für verschiedene Zeolithtypen.

in solch einer Ausprägung. Unter Beachtung der Porenstruktur des MTT und der damit verbundenen sterischen Hinderung zur Aromatenbildung, verstärkt sich die These, dass die aromatischen Verbindungen vornehmlich aus der Kohle stammen und nicht vom Zeolithen gebildet werden. Mit den hier erlangten Versuchsergebnissen lässt sich diese These überdies weiter verfeinern. Nicht die Kohlenmatrix liefert allein durch thermische Zersetzungsvorgänge Aromaten, mit einer sorgfältig ausgewählten Porenstruktur lassen sich zudem aus den höhermolekularen Substanzen aromatische Verbindungen durch Dealkylierungsreaktionen freisetzen.

Die gesteigerte Aktivität der Zeolithe MTT, MFI und MTW, die im Porendurchmesserbereich von 4,5 bis 6,0 Å liegen, kann nach BATES et al. durch erhöhte Sorptionskräfte für Aliphaten begründet werden. BATES untersuchte die Adsorptionswärmen von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von ihrer Kohlenstoffzahl und des Porendurchmessers des Zeolithen [BWSS96]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 verdeutlicht, so steigen die Sorptionswärmen für aliphatische Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen mit zunehmender Kettenlänge an und durchlaufen im Intervall um 5 Å ihre Maxima. Der Unterschied in den Crackprodukten hingegen kann in der Dimensionalität des Porensystems vermutet

werden. Während MTT und MTW ein 1-dimensionales Kanalsystem vorweisen, d.h. geradlinige Poren ohne Querverbindungen, und ein paraffinreiches Flüssigprodukt erzeugen, so generiert der MFI vornehmlich kurz-kettige Olefine. Die Struktur des MFI ist durch lange Kanäle mit einem Durchmesser von 5,3 bis 5,6 Å gekennzeichnet und ähnelt somit denen des MTT und MTW. Der Unterschied liegt in den Zick-Zack-Kanälen, die die geradlinigen Poren miteinander verbinden. Die Porenhierarchie ist des Weiteren so aufgebaut, dass die geraden Kanäle einen weiteren Querschnitt als die Zick-Zack-Poren mit 5,1 bis 5,5 Å aufweisen. In Anlehnung an BATES würde dies bedeuten, dass die in der großporigen Kanalstruktur freigesetzten Spaltprodukte den Zeolithen nicht sofort verlassen, sondern aufgrund der höheren Sorptionswärmen erst noch in die engeren Zick-Zack-Kanäle koordinieren und dort weitere Crackreaktionen durchlaufen. Die verstärkte Gasbildung des MFI könnte somit auf dessen 3-dimensionale Kanalstruktur zurückzuführen sein.

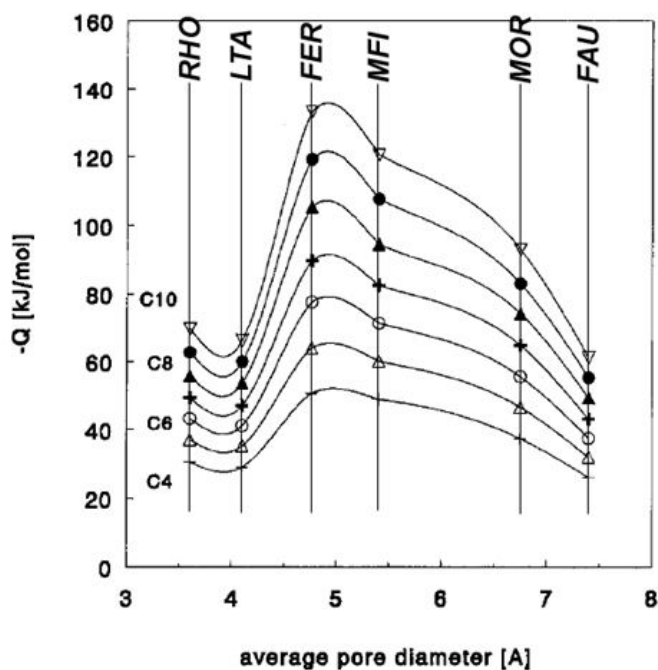


Abb. 5.16: Adsorptionswärmen von n-Alkanen als Funktion des Porendurchmessers [BWSS96].

DIE AROMATENBILDUNG der Zeolithe kann nach INUI durch Ionenaustausch mit Zink (Zn) oder Gallium (Ga) gesteigert werden [Inu89]. Angesichts dieser Kenntnisse wurde eine Versuchsreihe mit Zn-dotierten MFI-Zeolithen, deren Moduli 30, 60 und 90 betragen, durchgeführt. Der Massenanteil an Zink beläuft sich bei alle Katalysatoren auf ca. 2%. Die Abbildung 5.17 vergleicht die bei Reaktionstemperaturen von 500 und 600 °C erhalte-

nen Spaltprodukte des Standardkatalysators H-MFI 240 mit denen des H/Zn-MFI 90. Die Produktspektren weisen für eine Reaktionstemperatur von 500 °C nur geringfügige Abweichungen in den Ausbeuten auf, so reduzieren sich die Anteile der C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Aliphaten bei Verwendung des H/Zn-MFI um ca. 0,1 Ma.-% und 0,4 Ma.-%. Zudem konnte kein signifikanter Anstieg der aromatischen Bestandteile beobachtet werden. Der Einsatz des H/Zn-MFI bei Temperaturen von 600 °C führt dem hingegen zu einer Erhöhung der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Verbindungen, während die Beträge an Aliphaten mit einer Kettenlänge größer C<sub>5</sub> eine Reduktion erfahren. Des Weiteren sind bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C Ausbeutezugewinne an den für die Chemische Industrie relevanten C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>-Verbindungen, die um jeweils 0,7 und 0,3 Ma.-% gestiegen, und den aromatischen Fraktionen der Ar<sub>7</sub>- und Ar<sub>8</sub>-Gruppe, die um 0,3 und 0,1 Ma.-% angewachsen sind, zu verzeichnen. Die Ergebnisse

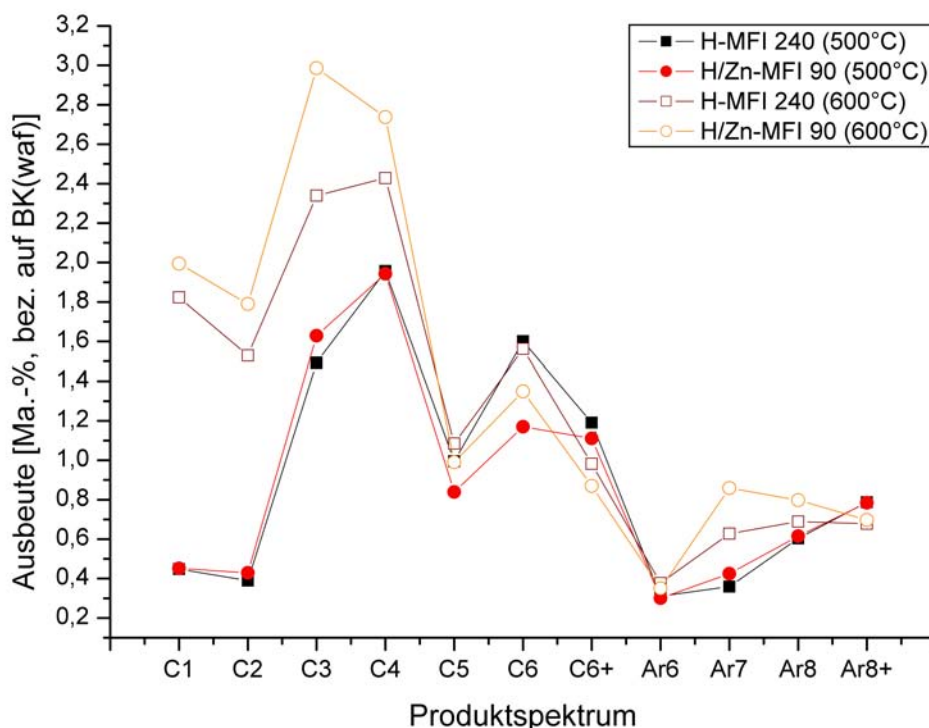


Abb. 5.17: Auftragung der Ausbeuten an organischen Verbindungen für den Zeolithe H-MFI (Modul 240) und den Zink-dotierten H-MFI (Modul 90) bei Reaktionstemperaturen von 500 und 600 °C und einem CTC von 0,05.

der Versuchsreihe zur Ermittlung des Beitrages des Moduls auf die Fähigkeit zur Aromatenbildung der Zn-dotierten Zeolithe ist der Abbildung 5.18 entnehmbar. Sie wurden bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C durchgeführt. Die Daten zeigen, dass die Reduktion des Moduls von 90 auf 30 die Formation von Methan und C<sub>2</sub>-Komponenten begünstigt,

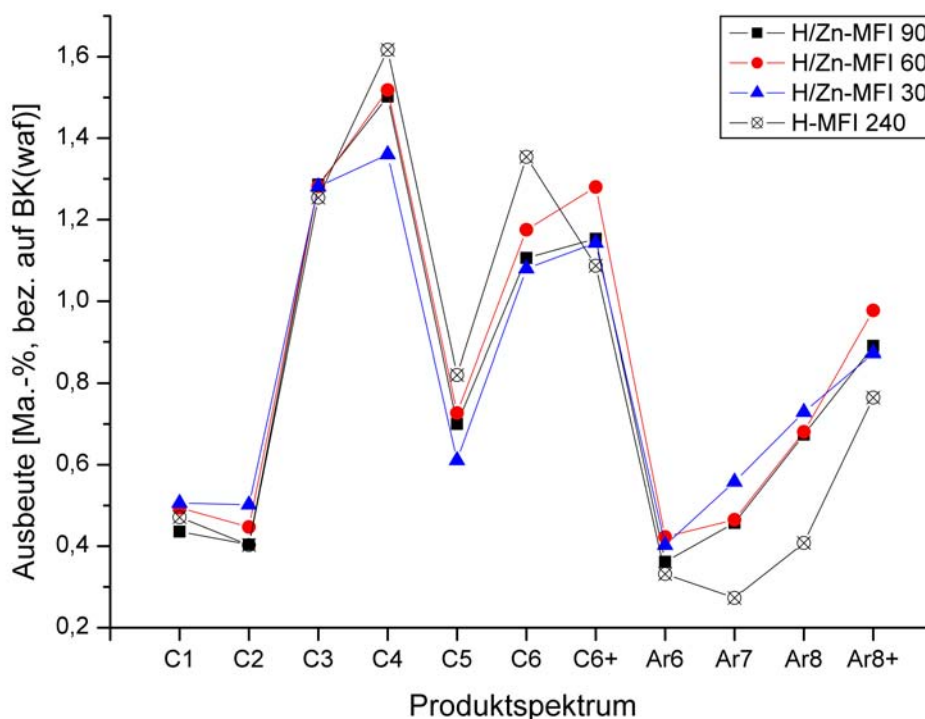


Abb. 5.18: Auftragung der Spektren des H-MFI-Katalysators mit einem Modul von 240 mit denen der Zn-dotierten H-MFI-Katalysatoren mit den Moduli 90, 60 und 30 bei Reaktionstemperaturen von 500 °C.

so stiegen deren Anteile von 0,43 auf 0,5 Ma.-% und von 0,4 auf ebenfalls 0,5 Ma.-% an. Die Fähigkeit zur Bildung aromatischer Verbindungen wird hin zu niedrigeren Modulen verbessert. Dies verdeutlichen die Ausbeuten der aromatischen Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen ( $Ar_7$ ), die von 0,45 auf 0,55 Ma.-%, und der  $Ar_8$ -Komponenten, die von 0,68 auf 0,72 Ma.-% ansteigen. Der Anteil der  $C_3$ -Fraktion bleibt mit fast 1,3 Ma.-% nahezu konstant, unabhängig davon, welches Modul der verwendete Katalysator aufweist. Dem entgegen ist ein deutlicher Rückgang bei den Aliphatausbeuten ab einer Kettenlänge von  $C_4$  mit Verringerung des Moduls von 90 auf 30 erkennbar, so verringert sich der Anteil der  $C_4$ -Fraktion von 1,5 auf ca. 1,3 Ma.-%. Die Ausbeuten der  $C_5$ - bis  $C_6+$ -Komponenten weisen hingegen bei einem Modul von 60 ein Maximum auf.

Schlussfolgernd bietet der Einsatz von Zn-dotierten MFI-Zeolithen die Möglichkeit zur Steigerung der Aromatenausbeute, diese bedingen aber Ausbeuteeinbußen bei den aliphatischen Verbindungen. INUI berichtet über weitere Optimierungsmöglichkeiten der Zn-dotierten Zeolithe, demzufolge verringert ein Massenanteil von 0,5 % Platin (Pt) die Verkokungsneigung und verbessert den Koksabbrand während des Regenerationsschrit-



tes [Inu89]. ONO et al. berichten ebenfalls über verbesserte Regenerationseigenschaften durch die Beigabe von 1 Ma.-% Palladium (Pd). Die Zugabe des Edelmetalls erhöht die Temperaturstabilität, verringert Zn-Verluste durch Diffusionsvorgänge und reduziert die Deaktivierung [ONKS89].

FCC-KATALYSATOREN sind aufgrund ihrer jahrzehntelangen Verwendung im FCC-Verfahren die in ihrer Entwicklung wohl am weitesten fortgeschrittenen Zeolith-Katalysatoren im Bereich der katalytischen Spaltung, sodass eine Versuchsreihe mit 3 unterschiedlichen kommerziellen Katalysatortypen durchgeführt wurde. Zum Einsatz kam ein Equilibrium-Kat (kurz e-cat), dieser beinhaltet einen Zeolithen vom Typ FAU. Der e-cat hat bereits mehrere Regenerationszyklen durchlaufen und weist im Gegensatz zu einem neuwertigen Zeolithen eine verminderte Aktivität, wie sie in einem späteren kontinuierlichen Prozess zu erwarten wäre, auf. Des Weiteren wurde ein „P-ZSM-5“ verwendet, dieser enthält einen MFI-Zusatz. Als dritter FCC-Katalysator fand ein „Catalyst M“, ein sogenannter Bottom-Cracker, Verwendung, der für schwere Rohöle eingesetzt wird.

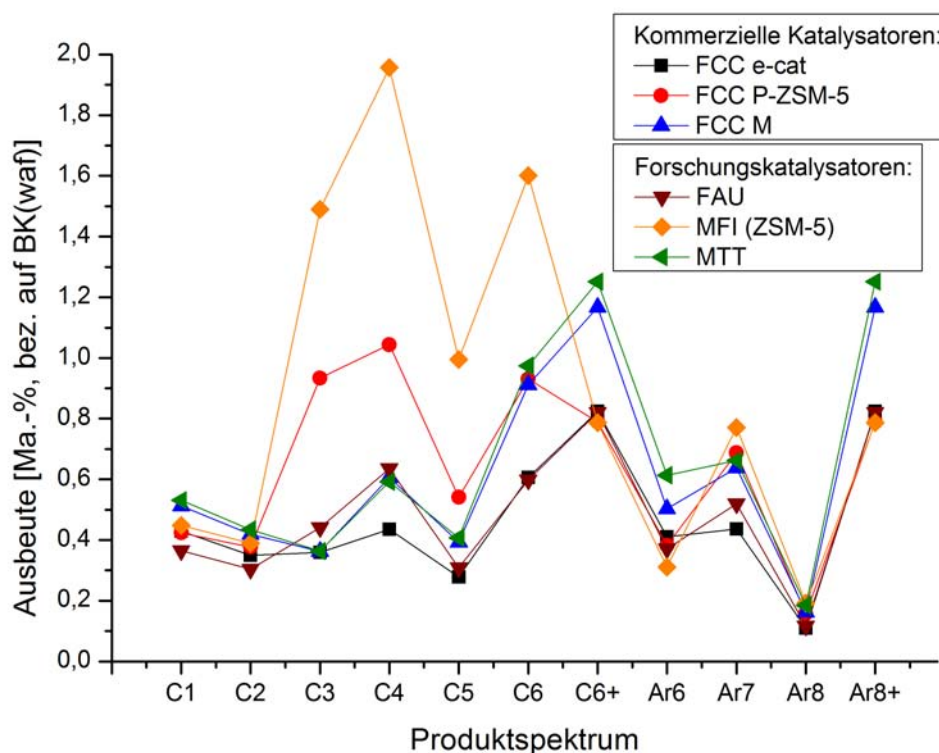


Abb. 5.19: Vergleich der Produktspektren kommerzieller FCC-Katalysatoren mit den Ergebnissen der Forschungskatalysatoren für Reaktionstemperaturen von 500 °C.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Während die Spektren der MFI und FAU enthaltenden Katalysatoren sich tendenziell gleichen und



lediglich in ihren Ausbeuten unterscheiden, so generiert der „Catalyst M“ ein dem MTT bemerkenswert analoges Produktspektrum.

## 5.4 Trägergestützte Katalysatoren

Die Wiederverwendung des eingesetzten Zeolithkatalysators soll über die Herstellung von trägergestützten Katalysatorkugeln gewährleistet werden. Das Trägermaterial, bestehend aus Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm, wurde durch die Fa. Clariant mit Hilfe eines Aufkristallisationsverfahrens mit einer katalytisch aktiven MFI-Schicht versehen, diese weist ein Modul von 120 auf. Das Aufbringen des Katalysators auf eine Kugeloberfläche bietet unter Beachtung der Prämisse der Katalysatorrückgewinnbarkeit eine größtmögliche Kontaktfläche zwischen Zeolithen und Braunkohle. Es birgt jedoch die Gefahr, dass infolge von Abrasion langfristig Schäden an Katalysator und Reaktor auftreten können. Bereits bei den Versuchsvorbereitungen zeigte sich erster Katalysatorabrieb

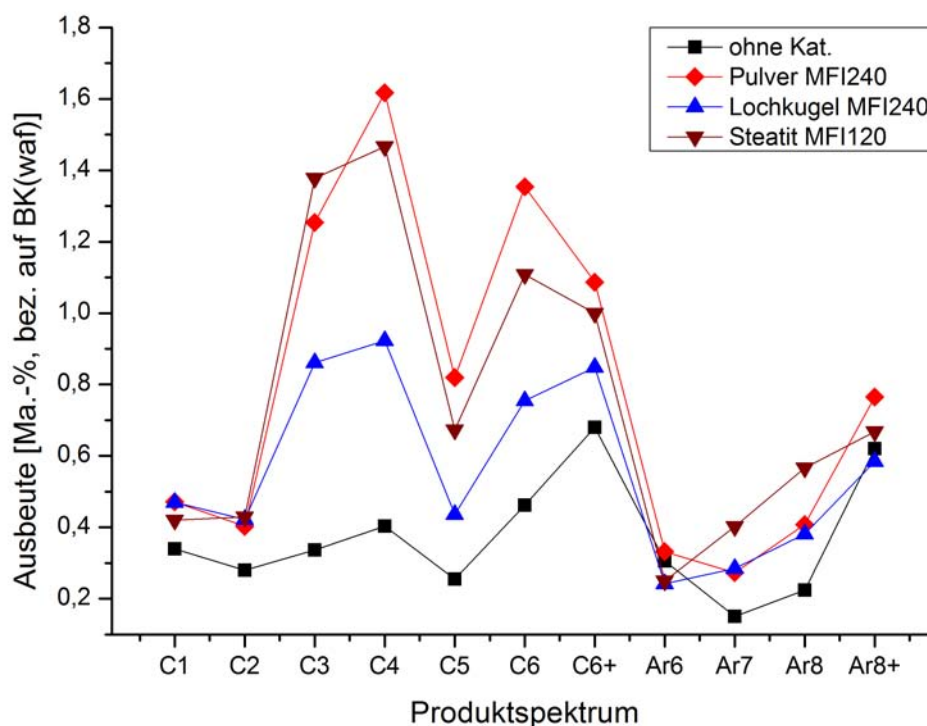


Abb. 5.20: Darstellung der Produktspekren die ohne Katalysator, mit dem Pulverkatalysator MFI 240, mit den Lochkugeln MFI 240 und den Steatitkugeln MFI 120 bei 500 °C Reaktionstemperatur erhalten wurden.

und somit ein Verlust von katalytisch aktiver Masse. Resultierend hieraus wurde eine zusätzliche Versuchsreihe mit einem Katalysatorträger angestrengt, der es ermöglichen soll, den Zeolithen im Inneren des Trägers unterzubringen, sodass dieser vor abrasiven Einflüssen weitestgehend geschützt ist. Das Trägermaterial dieses als Alternative entwickelten Katalysators bilden Lochkugeln aus Glas (Glasperlen), diese haben einen Durchmesser von 2 mm mit einem etwa 1 mm großen durchgängigen Loch. In dieses wurde der in den Testreihen zuvor verwendete Standard Katalysator MFI 240 eingebracht und mit TEOS (Tetraethylorthosilicat), das als Bindemittel fungieren soll, fixiert.

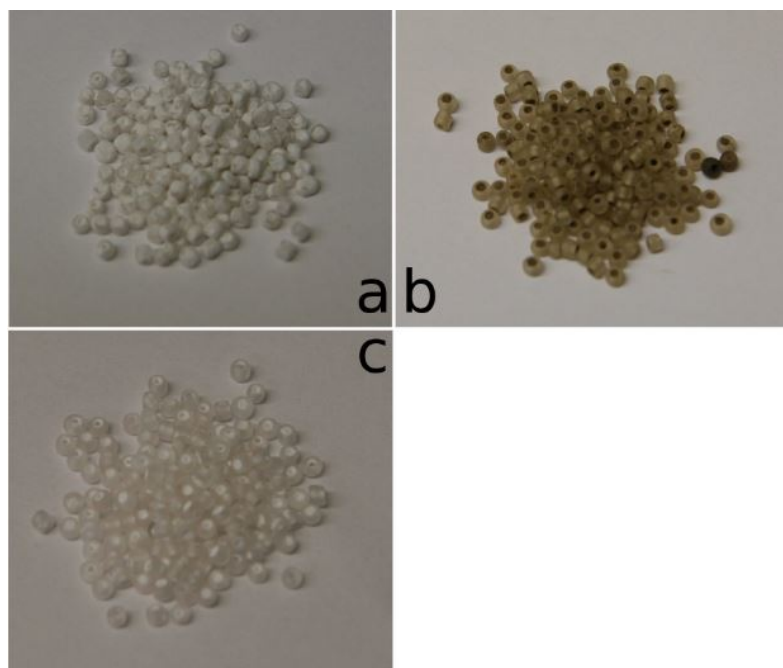


Abb. 5.21: Abbildung der Lochkugeln nach (a) frisch aufgebrachtem Katalysator (b) nach dem Versuch und (c) nach erfolgter Regeneration.

Die Abbildung 5.20 veranschaulicht die mit den trägergestützten Katalysatoren erlangten Produktspektren. Des Weiteren sind für Vergleichszwecke die Messergebnisse eines Versuches ohne Katalysator und die des pulverförmigen Standard-Katalysators MFI 240 aufgetragen. Beide trägergestützte Katalysatoren erzeugen tendenziell ein dem MFI 240-Pulverkatalysator ähnliches Produktspektrum, dieses unterscheidet sich aber in den Ausbeuten einzelner Fraktionen. Die katalytische Aktivität der Zeolithe ist nachdem weiterhin gegeben. Die MFI 120-Steatitkugeln erreichten die höchste Ausbeute an  $C_3$ -Komponenten, diese liegt mit 1,38 Ma.-% leicht über den Ergebnissen des MFI 240-Pulverkatalysators mit 1,27 Ma.-%. Bei den Lochkugeln werden hingegen 0,86 Ma.-% freigesetzt, dies entspricht einer Ausbeuteeinbuße von 37,5%. An  $C_4$ -Verbindungen erzielt der pulverförmige MFI 240 mit 1,70 Ma.-% die höchste Ausbeute, gefolgt von den Steatitkugeln mit 1,47 Ma.-%. Die Lochkugeln mit dem eingebrachten MFI 240 generieren 0,92 Ma.-% und liegen damit um

37,0% unter den Ergebnissen der MFI 120-Steatitkugeln. Die um einen nahezu identischen Betrag geringer ausfallenden Ausbeuten an C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Komponenten der Lochkugeln führen zu der Annahme, dass diese durch die erschwerte Zugänglichkeit des Zeolithen hervorgerufen wird. Das Einbringen des Katalysators in die Kugel verlängert zum Einen die Diffusionswege der Crackprodukte und -edukte. Zum Anderen ist der Zeolith nicht über die gesamte Kugeloberfläche, sondern nur durch die zwei Lochquerschnitte erreichbar. Bei den C<sub>6</sub>-Aromaten (Ar6) treten keine signifikanten Unterschiede auf, dem hingegen führt der Einsatz der Steatitkugeln (MFI 120) zur verstärkten Freisetzung von aromatischen C<sub>7</sub>- und C<sub>8</sub>-Substanzen. So erzeugt der auf Steatit geträgerte Katalysator 0,40 Ma.-% an C<sub>7</sub>- und 0,57 Ma.-% an C<sub>8</sub>-Aromaten, er liegt damit 22,9% und 48,9% über den Ergebnissen des pulverförmigen MFI 240. Die MFI 240-Lochkugeln zeigen dem entgegen keine nennenswerten Unterschiede.

Abbildung 5.21 zeigt den auf Glasperlen basierenden trägergestützten Katalysator in den der Standard-Katalysator MFI 240 eingebracht wurde. Die Fotografien illustrieren den Kugelkatalysator direkt nach seine Herstellung (Bild a), an der Oberfläche sind noch Anhaftungen von Katalysatorresten erkennbar. Das folgende Bild (b) zeigt die Katalysatorkugeln nach durchgeführter katalytischer Spaltung bei 500 °C, durch die bräunlichen Verfärbungen sind Kugelmaterial und Katalysatorfüllung gut differenzierbar. Die bei 550 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre regenerierten Kugeln sind in Abbildung 5.21c abgebildet, sie zeigen keinerlei Verfärbungen mehr auf. Sie scheinen somit für eine mehrmalige Rezyklierung geeignet zu sein. Der Katalysatoranteil der Lochkugeln wurde mittels NH<sub>3</sub>-TPD zu 2 Ma.-% bestimmt. Dieser niedrige Gehalt an Katalysator ist durch eine nicht vollständige Füllung der Löcher zu erklären, diese Fehlstellen sind auch in der Abbildung 5.21 erkennbar. Durch gezielte Aussonderung der fehlerhaften Katalysatorkugeln konnte ein Katalysatoranteil von 4 Ma.-% erzielt werden.

Regenerations- temperatur	Massenverhältniss $m_{Träger}/m_{BK(waf)}$	CTC <sub>10 Ma.-%</sub>	CTC <sub>4 Ma.-%</sub>
640 °C	8,0	0,970	0,375
670 °C	6,6	0,799	0,309
700 °C	5,6	0,679	0,262
730 °C	4,9	0,591	0,228

Tabelle 5.4: Berechnung der theoretische Umlaufmasse an Katalysatorträger in Abhängigkeit von der Katalysatorregenerationstemperatur, des daraus resultierenden CTC-Verhältnisses bei 10 und 4 Ma.-% Katalysatoranteil für eine Reaktionstemperatur von 500 °C.

Tabelle 5.4 zeigt ein mögliches Szenario eines Katalysatorkugelkreislaufes auf. Zugrunde gelegt wurde eine Reaktionstemperatur von 500 °C und, in Anlehnung an das FCC-

Verfahren, eine Katalysatorregenerationstemperaturen von 640-730 °C [Sad00, CCZ10]. Die detaillierte Berechnung der Wärmebilanz und des theoretischen Katalysatoranteils der Lochkugeln ist dem Anhang auf Seite lii entnehmbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass für Regenerationstemperaturen von 730 °C bei einem maximalen theoretischen Katalysatoranteil von 10 Ma.-% ein Kohle-Katalysatorverhältnis von 0,591 und bei einem Anteil von 4 Ma.-% 0,228 erzielbar ist. Bei Regeneratortemperaturen von 640 °C sind CTC-Werte von 0,970 für 10 Ma.-% und 0,375 für 4 Ma.-% erreichbar. Die Katalysator-Kohle-Verhältnisse (CTC) der Szenarien liegen damit in jedem Fall über denen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und lassen dementsprechende Produktausbeuten erahnen.

---

### Zusammenfassung und Ausblick

---

Das Verfahren der katalytische Spaltung von Braunkohle erlaubt es die gegenwärtig ungenutzten flüchtigen Bestandteile der mitteldeutschen Braunkohlen einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Es gelang, die bisherige diskontinuierliche Verfahrensweise in einen kontinuierlich arbeitenden Labscale-Prozess zu überführen. Hiermit ist der Grundstein für ein großtechnisches Verfahren „Katalytische Spaltung“, das die direkte Gewinnung von olefinischen, paraffinischen und aromatischen Verbindungen aus einheimischen Braunkohlen ermöglicht, gelegt.

Für eine erfolgreiche Nutzung der katalytischen Spaltung, die einen einstufigen Prozess darstellt, können Reaktionstemperaturen von 500 bis 600 °C als optimal angesehen werden. Dabei nehmen oberhalb von 550 °C die Ausbeuten an mehrfach-alkylierten Aromaten ab. Die Feststoffverweilzeit kann im Allgemeinen mit  $\leq 60$  Sekunden und die Gasverweilzeit mit  $\leq 2$  Sekunden angegeben werden. Des Weiteren gelang es die Einflussgrößen Aufheizrate, Kohlegüte und Zeolithcharakteristika enger zu definieren.

DIE AUFHEIZRATE beeinflusst maßgeblich die Ausbeute an potentiellen flüchtigen Bestandteilen. Zur Ausschöpfung des vollen Potentials der in der Braunkohle enthaltenen Substanzen sind hohe Aufheizraten, wie sie beispielsweise bei der Flash-Pyrolyse angewendet werden, notwendig. Diese können durch die Verwendung eines festen Wärmeträgers, analog zum FCC- oder bioliq<sup>®</sup>-Verfahren, realisiert werden. Idealerweise fungiert der Wärmeträger zeitgleich als Katalysatorträger, sodass die Abtrennung des Trägermaterials und des Katalysators von der Kohle in einem Prozessschritt realisiert werden kann. Ein weiterer Faktor das Herauslösen der flüchtigen Substanzen zu steigern, ist die Vortrocknung der eingesetzten Kohle. Eine vorgeschaltete Trocknung birgt nicht nur energetische Vor-

teile, da das enthaltende Wasser nicht bis auf Reaktionstemperaturen von 500 bis 600 °C erhitzt werden muss, sondern führt durch den fehlenden Wasseranteil im Kohlenpartikel automatisch zu höheren Aufheizraten. Die Vortrocknung kann beispielsweise durch Einsatz der, bei der Abkühlung der Spaltprodukte erhaltenen, Niedertemperaturwärme realisiert werden.

Um tiefergreifende Aussagen zum Einfluss der Aufheizrate auf die Kinetik der Freisetzung der flüchtigen Kohlenbestandteile und das Produktspektrum der Crackprodukte tätigen zukönnen, muss die Versuchsanlage um einen Wärmeträgerkreislauf erweitert und entsprechende Versuchsreihen durchgeführt werden. Hierdurch würden auch weiterführende Untersuchungen zur Generierung valider Daten, die die Zyklenzahl des Katalysators bis zur Regenerierung, die Zyklfestigkeit des Katalysators und die Abhängigkeit des Produktspektrums von der Zyklenzahl betreffen, ermöglicht werden. Des Weiteren sind Untersuchung hinsichtlich des Desaktivierungsverhaltens durch z. B. Aschebestandteile oder Schwermetalle denkbar.

DIE KOHLENGÜTE hat ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Produktausbeute. Als Ursprung der für die katalytische Spaltung von Braunkohle als Feedstock dienenden flüchtigen Bestandteile konnte zum Einen die Kohlenstruktur und zum Anderen die, ebenfalls in der Kohle enthaltenen, Wachse, Harze und Asphaltene ermittelt werden. Letztere sind in der Braunkohle mit über 6 Ma.-% am stärksten vertreten und werden in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator in Paraffine, mit Kettenlängen von C<sub>6</sub> bis C<sub>32</sub>, in kurzkettige Olefine, vornehmlich Propen und Buten, und in geringen Maße zu aromatischen Verbindungen umgesetzt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Kohlenstoffanzahl der paraffinischen Substanzen auf die Anwesenheit petrolstämmiger Asphaltene schließen lässt. Die Kohlenmatrix emittiert vornehmlich aromatische Verbindungen wie Phenol, Toluol und Xylol die durch thermische Crackvorgänge freigesetzt werden.

DER KATALYSATOR, d. h. der eingesetzte Zeolith ist, neben den zuvor genannten Einflussgrößen Aufheizrate und Kohlegüte, ein weiterer wichtiger Prozessparameter. So führten die Versuche zu dem Ergebniss, dass eine Porenweite von 4,5 und 6,0 Å die höchste Ausbeute an Spaltprodukten hervorbringt. Die Dimensionalität des Poren- und Kanalsystems der Zeolithen scheint dabei einen Einfluss auf die Gas- und Flüssiganteile auszuüben. So bildete der 3-Dimensionale MFI, unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen, vermehrt gasförmige und die Katalysatoren MTT und MTW, diese sind 1-Dimensional, verstärkt flüssige Spaltprodukte. Die Versuchsdaten, in denen der MFI zum Einsatz kam, lassen keine katalytisch bedingte Aromatenbildung erkennen. Vielmehr stammt der Hauptanteil der Aromaten aus der Kohle, ein Teil der aromatischen Verbindungen wird beim Cracken aus den flüchtigen Bestandteilen der Braunkohle freigesetzt.

Die katalytische Bildung von Aromaten ist bei Verwendung von H/Zn-dotierten MFI

erkennbar, sodass durch gezieltes Einbringen die Aromatengenerierung gefördert werden kann. Das Aromatenbildungspotential anderer Zn-haltiger Zeolithtypen wurde nicht untersucht und bleibt somit offen.

DEN GESCHWINDIGKEITSBESTIMMENDEN SCHRITT der Crackreaktion bildet die Desorption der Spaltprodukte von den aktiven Zentren des Katalysators. Hieraus kann abgeleitet werden, dass eine Abkehr von Gleichstromprinzip, bei dem Feststoff und Gase in die identische Richtung strömen, hin zu einer Gegenstromfahrweise zu einer Begünstigung der Reaktionsabläufe führen.

DIE VERFAHRENSVARIANTEN, die sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Zeolithen ergeben, führen zu den folgenden zwei Möglichkeiten:

- Produktion vornehmlich flüssiger Spaltprodukte oder die
- Produktion von überwiegend gasförmigen (olefinischen) Crackprodukten.

Die Erste erlaubt die Produktion eines paraffin- und aromatenhaltigen Produktgemisches in unmittelbarer Nähe zu einer Braunkohlenförderstätte oder eines Braunkohlenkraftwerkes. Die Variante der kraftwerksnahen Errichtung verursacht die geringsten Investitionskosten, da die anfallenden Spaltgase und der Koks in den Kraftwerksprozesse reintegriert werden können. Die Aufbereitung und Weiterverarbeitung des Paraffin-/ Aromatengemisches kann zentral an einem Chemiestandort, der über petrochemische Anlagen verfügt, erfolgen. Diese Prozessvariante könnte im mitteldeutschen Raum am Braunkohlenkraftwerk Amsdorf (45 MW) oder am Kraftwerk Schkopau (900 MW), mit einer Weiterverarbeitung der Spaltprodukte am Chemiestandort Leuna, angesiedelt werden. Die zweite Verfahrensvariante verlangt durch die Erzeugung olefinischer Gase die Errichtung einer Tiefkaltrektifikation oder zumindest die Ansiedelung an einem Chemiestandort der über diese Prozesseinheit verfügt. Für die Realisierung dieser Prozessvariante würde sich eine Errichtung in unmittelbarer Nähe zum Braunkohlenkraftwerk Lippendorf (1840 MW) anbieten. Die gute Anbindung an den Tagebau Vereinigtes Schleenhain und den Chemiestandort Böhlen-Lippendorf, der über olefin-verarbeitende Anlieger verfügt, versprechen eine nahezu optimale Wertschöpfungskette.





---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Definition	Einheit
$\epsilon$	Porosität	
$\eta$	dyn. Viskosität	[Pa · s]
$\nu$	Geschwindigkeit	[m/s]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	Verweilzeit	[s]
$\tau_{theo}$	theoretische Verweilzeit	[s]
$\Theta$	dimensionslose Zeit: Theta	[-]
$^{\circ}\text{C}$	Gradeinheit auf der Celsiusskala	
Å	Ångstrom	0,1 nm
AStV	Arbeitsstättenverordnung	
Ar	Abkürzung für Aromat	
BK	Abkürzung für Braunkohle	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	chemische Verbindung: Propen	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	chemische Verbindung: Buten	
$C_{Indices}$	Anzahl der Kohlenstoffatome	
CO	chemische Verbindung: Kohlenmonoxid	
CO <sub>2</sub>	chemische Verbindung: Kohlendioxid	
CTC	Catalyst to Coal	[-]
	Verhältnis von Katalysator zu Kohle	[-]

Abkürzung	Definition	Einheit
D	Durchmesser	[m]
$d_p$	Partikeldurchmesser	[m]
ERI	Zeolith vom Typ: Erionite	
F( $\Theta$ )	Verweilzeitsumme	[-]
FAU	Zeolith vom Typ: Faujasit	
FCC	Fluid Catalytic Cracking	
FER	Zeolith vom Typ: Ferrierite	
FID	Flammen-Ionisations-Detektor	
FPD	Flammenphotometrischer-Detektor	
Ga	chemisches Element: Gallium	
GC	Gaschromatographie	
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer	
GGW	Gleichgewicht	
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	
H/C	Wasserstoff-Kohlenstoffverhältnis	
HPLC	high performance liquid chromatography Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	
H <sub>2</sub>	chemisches Element: Wasserstoff	
H <sub>2</sub> S	chemische Verbindung: Schwefelwasserstoff	
i. N.	Abkürzung für „im Normzustand“ (1013,25 mbar, 0 °C)	
K	Gradeinheit auf der Kelvinskala	
M	Molare Masse	[g/mol]
$\dot{m}$	Massenstrom	[kg/h]
Ma.-%	Massenanteil von Hundert	
MEB	chemische Verbindung: Methylethylbenzol	
MFI	Zeolithtyp	
MRR	Molar Relative Response	
MTT	Zeolithtyp	
MTW	Zeolithtyp	
$n_{Extruder}$	Extruderdrehzahl	[U/min]
$n_{krit}$	Minstdrehzahl	[U/min]
NGA	Natural Gas Analyzer	

Abkürzung	Definition	Einheit
NH <sub>3</sub> – TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption mittels Ammoniak	
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance / Kernspinresonanzspektroskopie	
O/C	Sauerstoff-Kohlenstoffverhältnis	
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	
Pd	chemisches Element: Palladium	
ppm	part per million / Teile pro Million	1x10 <sup>-6</sup>
Pt	chemisches Element: Platin	
RKK	Rührkesselkaskade	
<sup>S</sup> Schnecke	Schneckensteigung	
SF	Abk. für Schleenhain Flöz	
t	Zeit	[s]
TEOS	Tetraethylorthosilicat	
TPD	Temperatur-Programmierte-Desorption	
TRG	Technische Regeln für technische Gase	
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe	
VWZ	Verweilzeit	[s]
waf	wasser- und aschefrei	
WLD	Wärmeleitfähigkeits-Detektor	
Zn	chemisches Element: Zink	
ZSM-5	Zeolithe Socony Mobil 5, siehe MFI	
ZSM-12	Zeolithe Socony Mobil 12, siehe MTW	
ZSM-23	Zeolithe Socony Mobil 23, siehe MTT	



---

## Literaturverzeichnis

---

- [BMO07] BEAERLOCHER, Ch. ; MCCUSKER, L. B. ; OLSON, D. H.: *Atlas of Zeolite Framework Types*. Bd. 6th Revised Edition. Elsevier Amsterdam, 2007
- [Bro11a] BRONKHORST CORI-TECH: *Verkaufsprospekt für Compact Coriolis Mass Flow Meters & Controllers for Liquids and Gases*. mini CORI-FLOW Reihe (E.MCF.0208.A), 2011
- [Bro11b] BRONKHORST HIGH-TECH: *Verkaufsprospekt für Digitale thermische Massendurchflussmesser und -regler für Gase*. EL-FLOW Reihe (D.ELL 2011.C), 2011
- [Bunst] BUNDESMINISTERIUM FÜR ARBEIT UND SOZIALES: *Arbeitsstättenverordnung - AStV, Arbeitsstättenverordnung vom 12. August 2004 (BGBl. I S. 2179), die zuletzt durch Artikel 4 der Verordnung vom 19. Juli 2010 (BGBl. I S. 960) geändert worden ist"*
- [BWSS96] BATES, S. P. ; WELL, W. J. M. ; SANTEN, R. A. ; SMIT, B.: Energetics of n-Alkanes in Zeolites: A Configurational-Bias Monte Carlo Investigation into Pore Size Dependence. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 6733–6759
- [CCZ10] CEJKA, J. ; CORMA, A. ; ZONES, S.: *Zeolithes and Catalysis - Synthesis, Reactions and Applications*. Bd. Band 1. VILEY-VCH, Weinheim, 2010
- [CDS94] CHEN, N. Y. ; DEGAN, Th. F. J. ; SMITH, C. M.: *Molecular Transport and Reaction in Zeolites - Design and Application of Shape Selective Catalysts*. VCH-Verlag Weinheim, 1994

- [CW86] CORMA, A. ; WOJCIECHOWSKI, B. W.: *Catalytic Cracking - Catalysts, Chemistry and Kinetics*. Bd. Chemical Industries Volume 25. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986
- [CW96] CUMMING ; WOJCIECHOWSKI: Hydrogen Transfer, Coke Formation, and Catalyst Decay and their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking. In: *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 38:1 (1996), S. 101–157
- [DD10] DAHMEN, N. ; DINJUS, E.: Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 No. 8 (2010), S. 1147–1152
- [Der85] DEROUANE, E. G.: In: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 20 (1985), 221 S.
- [DEW07] DEW - DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GMBH: *Werkstoffdatenblatt*. Witten, 2007
- [DMS<sup>+</sup>87] DONELLY, S. P. ; MIZRAHI, S. ; SPARRELL, P. T. ; HUSS, A. J. ; SCHIPPER, P. H. ; HERBST, J. A.: *Advances in FCC*, 1987
- [Dur12] DURAN ; DURAN GROUP (Hrsg.): *Sicherheitsanweisung - DURAN pressure plus Laborflasche*. Duran Group, 2012
- [Geo] GEODZ: *Das Lexikon der Erde*. [www.geodz.com](http://www.geodz.com). – Eingesehen am 05.10.2014
- [Geob] GEOSYSTEMS, Colorado P.: *Paleogeographic Maps*. <http://cpgeosystems.com>. – Eingesehen am 17.05.2013
- [GG88] GUIOCHON, G. ; GUILLEMIN, C. L.: quantitative gas chromatography - for laboratory analyses and on-line process control. In: *Journal of Chromatography Library* 42 (1988)
- [Goe11] GOEDECKE, R. (Hrsg.): *Fluid-Verfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik*. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011
- [Gun64] GUNDERMANN, E.: *Chemie und Technologie des Braunkohlenteers*. Akademie-Verlag, Berlin, 1964
- [Hag96] HAGEN, J.: *Technische Katalyse - Eine Einführung*. VCH-Verlag, Weinheim, 1996
- [HBCK13] HURT, M. R. ; BORTON, D. J. ; CHOI, H. J. ; KENTTÄMAA, H. I.: Comparison of the Structures of Molecules in Coal and Petroleum Asphaltenes by Using Mass Spectrometry. In: *Energy Fuels* 27 (7) (2013), S. 3653–3658

- [HBSS12] HILTERMANN, A. ; BRATZKE, G. ; SCHROETER, A. ; STEDINGK, K.: *Mitteilungen zu Geologie und Bergwesen von Sachsen-Anhalt*. Bd. Band 17: *Das Projekt Innovative Braunkohlen Integration in Mitteldeutschland*". 2012
- [Hoo96] HOOK, M: *The Houdry Process - For The Catalytic Conversion Of Crude Petroleum To High-Octane Gasoline*. American Chemical Society, Washington, D. C., 1996
- [ibi] *Innovative Braunkohlen Integration in Mitteldeutschland - From Mining to Refining*. <http://ibi-wachstumskern.de>
- [Ign94] IGNATOWITZ, E.: *Chemietechnik*. Bd. 5. Auflage. Europa-Lernmittel, Haan-Gruiten, 1994
- [Inu89] INUI, T. ; INUI, T. (Hrsg.): *Studies in Surface Science and Catalysis - Successful Design Of Catalysts*. Bd. 44: *Application of Shape-Selective Catalysts to C<sub>n</sub> Chemistry*. Elsevier Science Publisher B. V., 1989. – 189–201 S.
- [Jur36] JURASKY, K. A.: *Deutscher Boden*. Bd. Band II: *Deutschlands Braunkohlen und ihre Entstehung*. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1936
- [Ken07] KENT, J. A.: *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Bd. 11. Auflage. Springer Science+Business Media, 2007
- [Kie99] KIEFER, G.: *VDE 0100 und die Praxis - Wegweiser für Anfänger und Profis*. Bd. 9. Auflage. VDE-Verlag, Berlin, 1999
- [KLS04] KRAUSE, U. ; LOHRER, Ch. ; SCHMIDT, M.: Brandgefahren bei der Schüttgutlagerung – Einfluss von Inertgasen und Feuchte. 10. Kolloquium zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheit. In: *10. Kolloquium zu Fragen der chemischen und physikalischen Sicherheit*. Herausgegeben von Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (2004)
- [KTG] KTG ENGELHARDT GMBH: *Technische Zeichnung KDW 30216*
- [Kul10] KULPRATHIPANJA, S.: *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. WILEY-VCH, Weinheim, 2010
- [LE97] LERCHER, J. A. ; EDER, F.: On the Role of the Pore Size and Tortuosity for Sorption of Alkanes in Molekular Sieves. In: *J. Phys. Chem* 101 (1997), S. 1273–1278

- [LGV10] LUIS, S. V. (Hrsg.) ; GARCIA-VERDUGO, E. (Hrsg.): *Chemical Reactions and Processes under Flow Conditions*. RSC The Royal Society of Chemistry, 2010 (RSC Green Chemistry No.5)
- [Lis56] LISSNER, A.: *Wissenschaftlicher Teil*. Bd. I: *Die Chemie der Braunkohle*. VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1956
- [LT53] LISSNER, A. ; THAU, A.: *Chemisch-Technische Veredelung*. Bd. II: *Die Chemie der Braunkohle*. VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1953
- [Mag93] MAGEE, Mitchell: *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*. Bd. 76. Elsevier Amsterdam, 1993
- [MIB98] MIBRAG - MITTELDEUTSCHE BRAUNKOHLERGESELLSCHAFT MBH: *Der Mitteldeutsche Braunkohlenbergbau - Geschichte, Gegenwart und Zukunft*. 1998
- [MS98] MULLINS, O. C. ; SHEU, E. Y.: *Structures and Dynamics of Asphaltenes*. Plenum Press, New York, 1998
- [OB03] ONKEN, U. ; BEHR, A.: *Chemische Prozeßkunde: Lehrbuch der Technischen Chemie*. Bd. 3. Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [ONKS89] ONO, Y. ; NAKATANI, H. ; KITAGAWA, H. ; SUZUKI, E. ; INUI, T. (Hrsg.): *Studies in Surface Science and Catalysis - Successful Design Of Catalysts*. Bd. 44: *The Role of Metal Cations in the Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons*. Elsevier Science Publisher B. V., 1989. – 279–290 S.
- [OST80] *An Assessment of Oil Shale Technologies*. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1980
- [PBS+12] PRÄGER, R. ; BÖHM, Th. ; STEDINGK, K. ; SCHAUBS, A. ; SCHMIDT, J. ; HERTWIG, Th.: Erfassung und Neubewertung der Braunkohlenpotentiale als zukünftige Rohstoffbasis der chemischen Industrie Mitteldeutschlands. In: *Mitteilungen zu Geologie und Bergwesen von Sachsen-Anhalt* Band 17 (2012)
- [Pet56] PETRASCHECK, W. E.: *Verständliche Wissenschaft*. Bd. 59. Band: *Kohle – Naturgeschichte eines Rohstoffes*. Springer-Verlag Berlin Göttingen Heidelberg, 1956
- [Pet63] PETERS, W.: *Schnellentgasung von Steinkohlen*, Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, RTWH Aachen, Diss., 1963
- [Poo03] POOLE, C. F.: *The Essence of Chromatography*. Elsevier Science B. V., 2003



- [Reu01] REUTER, M.: Nichtrostende Stähle: Arten, Eigenschaften, Wärmebehandlung, Schädigung. In: *Vorlesungsskript Werkstoffkunde FH Hamburg Teil 12* (2001)
- [RMN96] RESCHETIŁOWSKI, W. ; MEUSINGER, J. ; NEUBAUER, T.: Formselektives Reformieren an zeolithhaltigen Reformierkatalysatoren. In: *Chemie Ingenieur Technik* 68 (1996), S. 228–238
- [RSS07] RECKNAGEL ; SPRENGER ; SCHRAMEK: *Taschenbuch für Heizung + Klima Technik*. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2007
- [Sad00] SADEGHBEIGI, R.: *Fluid Catalytic Cracking Handbook - Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. Bd. 2nd Edition. Gulf Publishing Company, Texas, 2000
- [Sch07] SCHWISTER, K.: *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*. 3. Fachbuchverlag Leipzig, 2007
- [Sch08] SCHMALFELD, J.: *Die Veredelung und Umwandlung von Kohle: Technologien und Projekte 1970 bis 2000 in Deutschland*. Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V., 2008
- [Sed35] SEDLETZKY, J.: Der Aufbau der Huminsäure und ihre Beziehung zum Lignin und zu Kohlen. In: *Kolloid-Zeitschrift* Band 73, Heft 1 (1935), S. 90
- [SNW09] SEITZ, M. ; NOWAK, S. ; WUTZLER, A.: Konzept der katalytischen Braunkohlenpyrolyse. In: *Innovative Braunkohlen Integration in Mitteldeutschland ibi - Neue Strategien zur stofflichen Verwertung* (2009). ISBN –Nr.: 978–3–00–027984–3
- [Spe13] SPEIGHT, J. G.: *The Chemistry and Technology of Coal*. Third Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013
- [Spe14] SPEIGHT, James G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Fifth Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014
- [SSSA1] SEITZ, M. ; SCHWIEGER, W. ; SCHWAB, A. V.: *Verfahren zur katalytischen Umsetzung von feststoffartigen Kohlenwasserstoffen*. Patentnummer DE 10 2009 049 767 A1
- [Sta] STATISTISCHES BUNDESAMT: *Bruttostromerzeugung in Deutschland für 2010 bis 2012*. <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/Wirtschaftsbereiche/Energie/Erzeugung/Tabellen/Bruttostromerzeugung.html>

- [Tec99] TECHNISCHE REGELN FÜR GEFÄHRSTOFFE TRGS 551 (Hrsg.): *Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material*. Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 551. Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 551, Juli 1999
- [The05] THEML, H.: *Krebs und Krebsvermeidung - Risiken, Entstehung, Prävention*. C. H. Beck-Verlag München, 2005
- [TRG95] *Betreiben von Druckgasbehältern. : Betreiben von Druckgasbehältern*. Technische Regeln Druckgase TRG280, Oktober 1995
- [Ver00] [www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/asphaltene/993](http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/asphaltene/993)
- [Vol00] VOLKMANN, N.: *Zum Einfluß rohstofflicher Merkmale auf das Verhalten einheimischer Weichbraunkohlen in der katalytischen Hochdruck-Hydrierung*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2000 (Freiberger Forschungshefte, C 484 Geowissenschaften)
- [Wau95] WAUQUIER, J.-P.: *Petroleum Refining - 1 Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*. Éditions Technip - Paris, 1995
- [WC84] WEN, W.-Y. ; CALN, E.: Catalytic Pyrolysis of a Coal Tar in a Fixed-Bed Reactor. In: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984), S. 627–637
- [Zog87] ZOGG, M.: *Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik*. Bd. 2. Neubearb. und erw. Auflage. Teubner-Verlag Stuttgart, 1987

---

## Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Schematische Darstellung der ibi-Wertschöpfungskette [ibi]. . . . .	2
1.2	Die Erde vor 20 Millionen Jahren [Geob]. . . . .	3
1.3	Inkohlungsdiagramm [HBSS12]. . . . .	4
1.4	Mitteldeutsche Braunkohlelagerstätten [PBS <sup>+</sup> 12]. . . . .	5
1.5	Schematische Darstellung einer Raffinerie zur Produktion von Kraftstoffen (HT = Hydrotreatment, M = Mixer) [OB03]. . . . .	7
1.6	Schematischer Aufbau einer modernen FCC-Einheit [CCZ10]. . . . .	8
1.7	Schematische Darstellung des Lurgi-Ruhrgas-Verfahrens [Pet63]. . . . .	9
1.8	Schematische Darstellung eines SiO <sub>4</sub> - bzw. AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Tetraeders (links), mit- tig die Kombination der Tetraeder zur einem Würfel - mit Darstellung der Sauerstoff- und Si/Al-Atome- und der Ausführung in der Gitterschreibwei- se (rechts) [Sad00, Kul10]. . . . .	11
1.9	Industrielle Prozesse bei denen Zeolithe zum Einsatz kommen [Hag96]. . .	12
1.10	Darstellung des linearen (a), des Zick-Zack- (b) und des gesamten Kapillar- systems eines MFI. Die Struktur eines Faujasit ist in (d) und dessen Poren- und Kanalsystem in (e) veranschaulicht. [Sad00, Kul10]. . . . .	12
1.11	Veranschaulichung der Bestandteile eines FCC-Katalysators [Mag93]. . . .	13
2.1	Schematischer Aufbau der diskontinuierlichen Drehrohrapparatur. . . . .	16
2.2	Entgasungsraten für unterschiedliche Reaktionstemperaturen. Einsatz fand ein MFI 240 (ZSM-5) mit einem Katalysator-Kohleverhältnis (CTC) von 1:20.	17
2.3	Koksmassen und spez. Gasvolumina die bei den Experimenten mit und oh- ne Verwendung von Katalysator (MFI 240, CTC 1:20) bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erhalten wurden. . . . .	18

---

2.4	Produktverteilung für unterschiedliche Reaktionstemperaturen bei einem Katalysator-Kohle-Verhältnis von 1:20, Verwendung fand ein MFI 240. . . . .	18
2.5	Funktionsprinzip des Sintermetallfilters (Teerfilter). . . . .	21
2.6	Drehrohrapparatur nach Umsetzung der Optimierungsmaßnahmen. . . . .	22
3.1	Schematischer Aufbau der kontinuierlichen Versuchsanlage. . . . .	26
3.2	Trockenleistung des Trockenschrankes und des Tellertrockners bei unterschiedlichen Flächenbelastungen. Die Messpunkte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit verbunden. . . . .	31
3.3	Abhängigkeit der Trockenleistung von der Flächenbelastung. . . . .	31
3.4	Schematischer Aufbau des Wägesystems am Beispiel des Braunkohledosierers [KTG]. . . . .	33
3.5	Zeichnung des Kohle-Dosierbunkers. . . . .	33
3.6	Schematischer Aufbau der Trenneinheit . . . . .	34
3.7	Aufbau des Filtergehäuses. . . . .	36
3.8	Probenentnahmestation für Flüssigproben nach der Kondensation. . . . .	37
3.9	Darstellung des thermischen Messprinzips zur Durchflussbestimmung [Bro11b].	39
3.10	Schematischer Aufbau eines Massendurchflusssensors nach dem Coriolis-Prinzip [Bro11a]. . . . .	39
4.1	Aufstellungsplan für Container und Gasflaschenlager (Draufsicht). . . . .	45
4.2	Versuchscontainer und Gasflaschenlager nach Ausführung der Aufstellungspläne. . . . .	45
4.3	Frontansicht der Versuchsanlage. Die schematische Darstellung zeigt u. a. die Dosierbehälter, den Extruder, die Heißgas-Filtration sowie die Gaschromatographen (extended-NGA und Autosample-GC). Hilfsgeräte wie Nullluftgenerator und der Kryostat zur Kühlwasserbereitung sind ebenfalls veranschaulicht. . . . .	46
4.4	Der Aufstellungsplan zeigt die Draufsicht der Versuchsanlage. Rechter Hand der Versuchsstand der durch eine Mittelwand vom Bedienstand (linker Hand) räumlich getrennt ist. . . . .	46
4.5	Versuchsanlage nach Fertigstellung. . . . .	47
4.6	Darstellung der relativen Dosierfehler für die Kohlen- und Katalysatordosierwaage über der Zeit. . . . .	48
4.7	Feststoffverweilzeitsummenkurven im Extruders bei verschiedenen Umdrehungszahlen im Vergleich zu einer 25-stufigen Rührkesselkaskade (RKK). . . . .	50

---

4.8	Paritätsdiagramm der Feststoffverweilzeit für Katalysatorkugeln (2,5 kg/h) und eine Katalysatorkugel-Kohle-Mischung mit einem Massenverhältnis von 5:1 (3 kg/h). . . . .	51
4.9	Paritätsdiagramm der Gasverweilzeit. . . . .	52
5.1	Ausbeuten an Produktgruppen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ein Katalysator-Kohle-Verhältnis (CTC) von 0,075. . . . .	54
5.2	Ausbeute an Permanentgasen und an identifizierten organischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für ein Katalysator-Kohle-Verhältnis (CTC) von 0,075. Die Verbindung der zu einer Versuchsreihe gehörigen Messwerte dient lediglich der Übersichtlichkeit. . . . .	55
5.3	Auftragung der Produktausbeuten von Propen, Toluol, Xylol, Methan, Methylethylbenzol (MEB) und Diethylmethylbenzol (v. l. n. r.) in Abhängigkeit von Temperatur und des Katalysator-Kohleverhältnisses inklusive des, mittels Gridding-Verfahren nach Shepard, errechneten Datengitters. . . . .	56
5.4	Darstellung der para-/meta-Xylol-Verhältnisse für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und CTC-Verhältnisse. Ergänzt werden diese durch die nach HAGEN berechneten thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisse (GGW) [Hag96]. . . . .	58
5.5	Einfluss des Wasserdampfanteils auf das Produktspektrum bei isochronen Bedingungen, einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05. . . . .	60
5.6	Abhängigkeit der Produktspektren von der Kohlenfeuchte bei konstanter Feststoffverweilzeit, einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05. . . . .	60
5.7	Produktspektrum bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Inertgas-Kohle-Verhältnissen. . . . .	62
5.8	Reaktionsnetzwerk mit Einbeziehung der Porengröße des Zeolithen [Der85].	62
5.9	Abhängigkeit der Produktspektren von der Feststoffverweilzeit, der Kohlenfeuchte und Schneckensteigung bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem CTC von 0,05. . . . .	64
5.10	Destillationskurven der Mischprobe, diese wurde aus den Versuchen zum Katalysatoranteil und der Reaktionstemperatur hergestellt. . . . .	66
5.11	Pyrolyse-GC-MS Spektrum der „SF 1 TOP“. . . . .	67
5.12	GPC-Analysen des Montanwachses, des „SF 1 TOP“-Extraktes und des erhaltenen Teeres im Vergleich. . . . .	68
5.13	Die Kerogentypen I bis III im Van-Krevelen-Diagramm [Spe14]. . . . .	70

---

5.14	Ausbeute an Produktgruppen in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmessers des eingesetzten Zeolithen. . . . .	73
5.15	Produktspektrum und Ausbeute der organischen Verbindungen für verschiedene Zeolithtypen. . . . .	74
5.16	Adsorptionswärmern von n-Alkanen als Funktion des Porendurchmessers [BWSS96]. . . . .	75
5.17	Auftragung der Ausbeuten an organischen Verbindungen für den Zeolithe H-MFI (Modul 240) und den Zink-dotieren H-MFI (Modul 90) bei Reaktionstemperaturen von 500 und 600 °C und einem CTC von 0,05. . . . .	76
5.18	Auftragung der Spektren des H-MFI-Katalysators mit einem Modul von 240 mit denen der Zn-dotierten H-MFI-Katalysatoren mit den Moduli 90, 60 und 30 bei Reaktionstemperaturen von 500 °C. . . . .	77
5.19	Vergleich der Produktspektren kommerzieller FCC-Katalysatoren mit den Ergebnissen der Forschungskatalysatoren für Reaktionstemperaturen von 500 °C. . . . .	78
5.20	Darstellung der Produktspektren die ohne Katalysator, mit dem Pulverkatalysator MFI 240, mit den Lochkugeln MFI 240 und den Steatitkugeln MFI 120 bei 500 °C Reaktionstemperatur erhalten wurden. [0.5] . . . . .	79
5.21	Abbildung der Lochkugeln nach (a) frisch aufgebrachtem Katalysator (b) nach dem Versuch und (c) nach erfolgter Regeneration. . . . .	80

---

## Tabellenverzeichnis

---

3.1	Anforderungen an der Mischwerksreaktor. . . . .	28
3.2	Übersicht der für die Braunkohlentrocknung verwendbaren Trockenapparate mit deren Vor- und Nachteilen. . . . .	30
3.3	Übersicht über die zur Verfügung stehenden Trockenschränke und die resultierenden Kennzahlen wie Schütthöhe, Trockenleistung und Trockenzeit. . . . .	32
3.4	Eckdaten für die Auslegung der Sintermetallfilter. . . . .	35
3.5	Wärmeübertrager mit deren Vor- und Nachteilen . . . . .	37
3.6	Gerätespezifische Gasverbräuche. . . . .	42
5.1	Ergebnisse der Elementaranalyse der xylithischen Kohle, der SF 1 TOP, der SF 23 U, des Kohlenextraktes SF 1 TOP und des entsprechenden Extraktionsrückstandes. . . . .	66
5.2	Unterteilung des Roh-Montanwachses, des Kohlenextraktes, des aus der katalytischen Spaltung erhaltenen Teeres und des Destillationsrückstandes in Asphaltene, Harze und Öle. . . . .	69
5.3	Übersicht der eingesetzten Katalysatoren mit Angabe deren Eigenschaften [BMO07]. . . . .	72
5.4	Berechnung der theoretische Umlaufmasse an Katalysatorträger in Abhängigkeit von der Katalysatorregenerationstemperatur, des daraus resultierenden CTC-Verhältnisses bei 10 und 4 Ma.-% Katalysatoranteil für eine Reaktionstemperatur von 500 °C. . . . .	81





---

## Anhang

---

Messprotokolle . . . . .	i
identifizierte Substanzen . . . . .	xx
Pyrolyse-GC-MS-Spektren . . . . .	xxiv
GC-MS-Spektren der Flüssigphase . . . . .	xxvi
NMR-Spektren der Flüssigphasen . . . . .	xxviii
Apparatespezifikation . . . . .	xxxiv
Gefährdungsbeurteilung . . . . .	xxxvii
Eintragsrohr . . . . .	xlii
Schleifringübertrager . . . . .	xliii
Schaltpläne . . . . .	xliv
Verrohrungsplan . . . . .	xlvi
Filtergehäuse für Drehrohr . . . . .	xlvii
Deckeleinsatz für Probenahmestation . . . . .	xlviii
Extruderanschluss . . . . .	xlix
Wellendichtung für Kratzschnecke . . . . .	l
Adapter für Kratzschnecke . . . . .	li
Berechnungen zum Kugelkatalysator . . . . .	lii
Druckverlustberechnung nach ERGUN . . . . .	liv

## Messprotokolle

Versuchsname	Geometrie und F-VWZ			Datum	03.07.2013
Kohle	TOP				
Katalysator	MFI 240 Pulver		Kat.-Kohle-Verhältnis:	1:	20
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	259	259	259	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	0,90	0,93	0,95	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	41,1	60,0	30	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	591,5	622,5	489,5	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	21,8	22,9	18,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	15,00%	15,10%	14,32%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,92%	4,49%	4,89%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,23%	2,44%	3,95%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	4,98%	7,75%	5,20%	0,0	0,0
Flüchtige [Kohle waf]	30,12%	29,78%	28,36%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	7,94%	8,05%	7,59%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,45%	1,50%	1,39%	#DIV/0!	#DIV/0!
H <sub>2</sub> S	1,38%	1,39%	1,33%	#DIV/0!	#DIV/0!
H <sub>2</sub>	0,01%	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>1</sub>	0,23%	0,23%	0,22%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>2</sub>	0,09%	0,08%	0,08%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>2</sub> =	0,11%	0,10%	0,10%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>3</sub> =	0,66%	0,66%	0,64%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>4</sub>	0,04%	0,04%	0,04%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>4</sub> =	0,90%	0,90%	0,87%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>5</sub>	0,01%	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>5</sub> =	0,59%	0,57%	0,56%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>6</sub>	0,07%	0,07%	0,08%	#DIV/0!	#DIV/0!
C <sub>6</sub> =	0,95%	0,95%	0,94%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	1,08%	0,99%	1,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,02%	0,02%	0,02%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,14%	0,14%	0,15%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,15%	0,14%	0,17%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,18%	0,17%	0,18%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,027%	0,028%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,15%	0,14%	0,15%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,69%	0,69%	0,74%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	6,11%	5,94%	5,97%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	0,865	0,862	0,859	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname	2013-07-24_Wasserdampf			Datum	24.07.2013
Kohle	TOP				
Katalysator	MFI 240 Pulver	Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20			
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne Dampf	120g/h Dampf	60g/h Dampf	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	188	338	263	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	1,25	0,68	0,89	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	41,1	41,1	41,1	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	653,1	657,5	334,5	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	27,8	27,9	14,2	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	17,55%	13,37%	15,52%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,26%	5,39%	8,51%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,77%	4,53%	5,12%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	3,96%	2,15%	0,70%	0,0	0,0
Flüchtige [Kohle waf]	28,58%	25,43%	29,85%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	8,25%	6,36%	7,13%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,72%	1,24%	1,49%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,43%	1,09%	1,29%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,01%	0,00%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,25%	0,15%	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,09%	0,05%	0,07%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,14%	0,09%	0,12%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	1,21%	0,86%	1,07%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,05%	0,03%	0,04%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	1,55%	1,20%	1,51%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,02%	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,82%	0,69%	0,86%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,10%	0,11%	0,18%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	1,28%	1,09%	1,37%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,85%	0,88%	1,20%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,03%	0,02%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,19%	0,16%	0,26%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,27%	0,25%	0,36%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,34%	0,30%	0,43%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,018%	0,043%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,16%	0,16%	0,22%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,67%	0,69%	0,93%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	8,03%	6,80%	8,89%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	0,629	0,481	0,517	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname 2013-07-31\_Kohlenfeuchte Datum 31.07.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	254	254	0	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	0	0	0
Gas-VWZ [s]	0,90	0,89	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	41,1	41,1	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	491,0	315,9	0,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	18,2	11,7	0,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	14,18%	12,60%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	7,71%	7,16%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,42%	-28,90%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,27%	0,00%	#DIV/0!	0,0	0,0
Flüchtige [Kohle waf]	26,58%	-9,14%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	7,41%	6,50%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,46%	1,27%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,28%	1,13%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,01%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,21%	0,18%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,08%	0,06%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,11%	0,09%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,78%	0,70%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,03%	0,02%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,62%	0,56%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,72%	0,68%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,17%	0,15%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	1,22%	1,14%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	1,31%	1,24%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,02%	0,02%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,22%	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,25%	0,23%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,29%	0,27%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,03%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,21%	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,91%	0,88%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	7,17%	6,66%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	4,724	4,580	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname	2013-08-06_Temp-Scan 1 zu 13			Datum	06.08.2013
Kohle	TOP				
Katalysator	MFI 240 Pulver	Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 13			
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	292	292	292	292	292
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	600
Gas-VWZ [s]	1,43	1,37	1,32	1,27	1,23
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,91	40,91
Masse Kohle [g]	342,7	345,2	250,4	357,1	361,2
Masse Katalysator [g]	21,3	21,5	15,6	22,2	22,5
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	9,56%	14,63%	18,08%	21,39%	26,04%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,16%	3,72%	6,94%	12,17%	10,84%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,21%	5,08%	5,66%	6,22%	6,52%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,00%	5,34%	0,49%	0,00%	0,00%
Flüchtige [Kohle waf]	14,93%	28,77%	31,17%	39,79%	43,40%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	4,55%	6,86%	8,06%	9,20%	10,48%
CO	0,51%	1,14%	1,75%	2,48%	3,44%
H <sub>2</sub> S	0,74%	1,21%	1,52%	1,82%	2,08%
H <sub>2</sub>	0,00%	0,00%	0,01%	0,02%	0,07%
C <sub>1</sub>	0,05%	0,15%	0,32%	0,69%	1,28%
C <sub>2</sub>	0,01%	0,04%	0,13%	0,28%	0,50%
C <sub>2</sub> =	0,07%	0,10%	0,16%	0,31%	0,67%
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C <sub>3</sub> =	0,86%	1,15%	1,33%	1,56%	1,97%
C <sub>4</sub>	0,05%	0,05%	0,07%	0,08%	0,07%
C <sub>4</sub> =	1,10%	1,50%	1,67%	1,88%	2,09%
C <sub>5</sub>	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,03%
C <sub>5</sub> =	0,37%	0,63%	0,80%	0,97%	0,98%
C <sub>6</sub>	0,01%	0,03%	0,06%	0,11%	0,09%
C <sub>6</sub> =	0,48%	0,84%	1,26%	1,50%	1,44%
aliphat. Rest	0,19%	0,52%	0,99%	1,45%	1,29%
Benzol	0,01%	0,03%	0,04%	0,04%	0,04%
Phenol	0,03%	0,15%	0,30%	0,59%	0,59%
Toluol	0,12%	0,22%	0,34%	0,53%	0,69%
Xylol	0,19%	0,36%	0,47%	0,64%	0,68%
Kresol	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
Ethylbenzol	0,06%	0,13%	0,20%	0,28%	0,27%
arom. Rest	0,35%	0,65%	0,87%	1,25%	1,06%
Summe org. Bestandteile	3,99%	6,56%	9,07%	12,21%	13,74%
CMR'-Wert	0,244	0,387	0,741	1,359	2,279

Versuchsname 2013-08-08\_Temp-Scan 1 zu 40 Datum 08.08.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 39

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	294	294	294	294	294
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	600
Gas-VWZ [s]	1,43	1,37	1,32	1,28	1,23
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
Masse Kohle [g]	282,8	320,9	324,0	312,3	309,6
Masse Katalysator [g]	5,9	6,7	6,7	6,5	6,4
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	7,46%	12,91%	15,58%	19,73%	24,52%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	0,54%	4,59%	8,29%	9,60%	9,85%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	3,06%	5,09%	6,09%	6,60%	7,40%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,87%	4,98%	4,17%	1,97%	1,98%
Flüchtige [Kohle waf]	11,93%	27,56%	34,14%	37,90%	43,75%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	4,54%	7,01%	7,87%	9,49%	10,82%
CO	0,47%	1,05%	1,60%	2,40%	3,37%
H <sub>2</sub> S	0,69%	1,20%	1,46%	1,82%	2,05%
H <sub>2</sub>	0,00%	0,00%	0,01%	0,02%	0,07%
C <sub>1</sub>	0,05%	0,15%	0,31%	0,69%	1,33%
C <sub>2</sub>	0,01%	0,04%	0,13%	0,30%	0,56%
C <sub>2</sub> =	0,04%	0,07%	0,13%	0,30%	0,73%
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C <sub>3</sub> =	0,39%	0,71%	0,78%	1,01%	1,37%
C <sub>4</sub>	0,05%	0,05%	0,06%	0,07%	0,08%
C <sub>4</sub> =	0,50%	0,93%	1,04%	1,20%	1,42%
C <sub>5</sub>	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%	0,03%
C <sub>5</sub> =	0,18%	0,50%	0,66%	0,75%	0,79%
C <sub>6</sub>	0,00%	0,04%	0,08%	0,09%	0,09%
C <sub>6</sub> =	0,25%	0,75%	1,10%	1,25%	1,31%
aliphat. Rest	0,14%	0,70%	1,31%	1,40%	1,43%
Benzol	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
Phenol	0,02%	0,17%	0,34%	0,45%	0,46%
Toluol	0,06%	0,20%	0,28%	0,41%	0,58%
Xylol	0,07%	0,26%	0,33%	0,36%	0,45%
Kresol	0,01%	0,02%	0,02%	0,03%	0,04%
Ethylbenzol	0,03%	0,12%	0,20%	0,21%	0,22%
arom. Rest	0,13%	0,67%	1,04%	1,17%	1,09%
Summe org. Bestandteile	1,95%	5,40%	7,85%	9,73%	11,99%
CMR'-Wert	0,505	0,613	1,070	1,971	3,226

Versuchsname 2013-08-13\_Temp-Scan 1 zu 4 Datum 13.08.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 4

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	285	285	285	285	0
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	0
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	0
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	0
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	0
Gas-VWZ [s]	1,50	1,42	1,38	1,33	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,91	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	300,8	281,8	217,5	154,5	0,0
Masse Katalysator [g]	56,2	52,6	40,6	28,8	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	10,02%	16,39%	19,98%	23,25%	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,62%	3,12%	6,59%	7,75%	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,30%	5,77%	7,05%	5,58%	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,00%	0,00%	1,13%	0,80%	0,0
Flüchtige [Kohle waf]	17,94%	25,27%	34,75%	37,37%	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	4,48%	7,38%	8,86%	9,95%	#DIV/0!
CO	0,56%	1,32%	1,97%	2,65%	#DIV/0!
H2S	0,75%	1,29%	1,62%	1,91%	#DIV/0!
H2	0,00%	0,00%	0,01%	0,02%	#DIV/0!
C1	0,05%	0,15%	0,34%	0,69%	#DIV/0!
C2	0,01%	0,04%	0,14%	0,26%	#DIV/0!
C2=	0,13%	0,22%	0,32%	0,45%	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!
C3=	0,91%	1,54%	2,03%	2,31%	#DIV/0!
C4	0,13%	0,13%	0,10%	0,10%	#DIV/0!
C4=	1,26%	1,88%	2,12%	2,25%	#DIV/0!
C5	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	#DIV/0!
C5=	0,31%	0,48%	0,62%	0,68%	#DIV/0!
C6	0,01%	0,02%	0,04%	0,05%	#DIV/0!
C6=	0,27%	0,42%	0,56%	0,63%	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,16%	0,31%	0,55%	0,68%	#DIV/0!
Benzol	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	#DIV/0!
Phenol	0,05%	0,11%	0,25%	0,36%	#DIV/0!
Toluol	0,26%	0,39%	0,55%	0,65%	#DIV/0!
Xylol	0,44%	0,66%	0,86%	0,88%	#DIV/0!
Kresol	0,02%	0,01%	0,01%	0,01%	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,11%	0,16%	0,23%	0,25%	#DIV/0!
arom. Rest	0,46%	0,64%	0,91%	1,01%	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	4,61%	7,21%	9,69%	11,31%	#DIV/0!
CMR'-Wert	0,238	0,370	0,675	1,191	#DIV/0!

Versuchsname 2013-08-27\_Kat-Scan MFI 240 Pulver Datum 27.08.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	272	272	272	272	272
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	600
Gas-VWZ [s]	1,64	1,57	1,51	1,47	1,40
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	40,91
Masse Kohle [g]	347,1	307,4	304,7	302,8	305,1
Masse Katalysator [g]	14,7	13,0	12,9	12,8	12,9
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	10,35%	14,98%	24,03%	26,18%	34,23%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,59%	4,08%	6,64%	8,33%	6,37%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,98%	4,12%	4,72%	5,04%	6,13%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	1,36%	3,84%	2,71%	0,78%	1,55%
Flüchtige [Kohle waf]	18,28%	27,01%	38,09%	40,33%	48,28%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	5,82%	7,93%	12,06%	12,39%	15,19%
CO	0,58%	1,16%	2,32%	2,98%	4,49%
H <sub>2</sub> S	0,57%	0,91%	1,62%	1,72%	2,07%
H <sub>2</sub>	0,00%	0,00%	0,01%	0,03%	0,11%
C <sub>1</sub>	0,06%	0,15%	0,45%	0,88%	1,82%
C <sub>2</sub>	0,01%	0,04%	0,19%	0,36%	0,69%
C <sub>2</sub> =	0,06%	0,09%	0,20%	0,36%	0,84%
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C <sub>3</sub> =	0,74%	0,95%	1,49%	1,69%	2,34%
C <sub>4</sub>	0,06%	0,05%	0,09%	0,09%	0,11%
C <sub>4</sub> =	0,95%	1,26%	1,87%	1,93%	2,32%
C <sub>5</sub>	0,03%	0,02%	0,03%	0,04%	0,04%
C <sub>5</sub> =	0,37%	0,62%	0,96%	0,99%	1,05%
C <sub>6</sub>	0,01%	0,03%	0,06%	0,08%	0,05%
C <sub>6</sub> =	0,51%	0,98%	1,54%	1,61%	1,51%
aliphat. Rest	0,32%	0,75%	1,19%	1,25%	0,98%
Benzol	0,01%	0,03%	0,04%	0,04%	0,04%
Phenol	0,04%	0,13%	0,27%	0,41%	0,33%
Toluol	0,13%	0,23%	0,36%	0,46%	0,63%
Xylol	0,18%	0,32%	0,41%	0,47%	0,49%
Kresol	0,01%	0,02%	0,02%	0,02%	0,03%
Ethylbenzol	0,06%	0,13%	0,19%	0,22%	0,20%
arom. Rest	0,36%	0,62%	0,79%	0,88%	0,68%
Summe org. Bestandteile	3,92%	6,40%	10,15%	11,77%	14,15%
CMR'-Wert	0,343	0,467	0,890	1,605	2,720



Versuchsname 2013-08-29\_Kat-Scan MFI 90 Pulver Datum 29.08.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 90 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	272	272	272	272	272
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	600
Gas-VWZ [s]	1,67	1,60	1,55	1,51	1,46
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	40,91
Masse Kohle [g]	314,7	297,3	300,4	299,3	293,2
Masse Katalysator [g]	15,9	15,0	15,2	15,1	14,8
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	8,90%	16,87%	24,05%	29,96%	37,40%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,02%	3,78%	6,07%	7,60%	6,35%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	3,35%	4,90%	5,97%	6,87%	7,39%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,75%	3,17%	3,92%	2,36%	2,01%
Flüchtige [Kohle waf]	14,01%	28,72%	40,01%	46,79%	53,15%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	5,50%	9,18%	11,96%	14,02%	16,27%
CO	0,56%	1,37%	2,40%	3,55%	4,93%
H <sub>2</sub> S	0,55%	1,10%	1,63%	2,01%	2,27%
H <sub>2</sub>	0,00%	0,00%	0,01%	0,04%	0,14%
C <sub>1</sub>	0,06%	0,18%	0,45%	1,02%	1,99%
C <sub>2</sub>	0,01%	0,05%	0,19%	0,42%	0,75%
C <sub>2</sub> =	0,04%	0,10%	0,24%	0,50%	1,04%
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C <sub>3</sub> =	0,51%	1,04%	1,63%	2,20%	2,99%
C <sub>4</sub>	0,04%	0,06%	0,09%	0,11%	0,12%
C <sub>4</sub> =	0,60%	1,31%	1,85%	2,20%	2,61%
C <sub>5</sub>	0,02%	0,02%	0,04%	0,04%	0,04%
C <sub>5</sub> =	0,24%	0,56%	0,80%	0,92%	0,95%
C <sub>6</sub>	0,01%	0,03%	0,05%	0,06%	0,04%
C <sub>6</sub> =	0,34%	0,78%	1,12%	1,22%	1,31%
aliphat. Rest	0,20%	0,70%	1,11%	1,14%	0,87%
Benzol	0,01%	0,03%	0,05%	0,05%	0,04%
Phenol	0,04%	0,14%	0,25%	0,37%	0,31%
Toluol	0,08%	0,23%	0,42%	0,62%	0,86%
Xylol	0,10%	0,29%	0,42%	0,52%	0,59%
Kresol	0,01%	0,02%	0,02%	0,03%	0,04%
Ethylbenzol	0,04%	0,12%	0,19%	0,22%	0,21%
arom. Rest	0,21%	0,60%	0,78%	0,89%	0,70%
Summe org. Bestandteile	2,54%	6,27%	9,72%	12,54%	15,46%
CMR'-Wert	0,376	0,481	0,882	1,613	2,607

Versuchsname	2013-09-03_Kat-Scan H-FAU		Datum	03.09.2013	
Kohle	TOP				
Katalysator	H-FAU Pulver		Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20		
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	272	272	272	272	272
Temperatur Zone 1 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 2 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 3 [°C]	400	450	500	550	600
Temperatur Zone 4 [°C]	400	450	500	550	600
Gas-VWZ [s]	1,52	1,46	1,39	1,34	1,29
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	40,91
Masse Kohle [g]	289,9	247,6	303,9	304,5	302,2
Masse Katalysator [g]	12,3	10,5	12,9	12,9	12,8
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	6,22%	11,38%	15,50%	19,37%	25,35%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	0,78%	4,81%	6,85%	8,53%	9,20%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	3,45%	6,82%	6,12%	6,35%	7,73%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,00%	5,24%	4,27%	2,71%	4,29%
Flüchtige [Kohle waf]	10,46%	28,24%	32,73%	36,96%	46,57%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	4,24%	7,77%	9,78%	10,98%	12,54%
CO	0,46%	1,07%	1,74%	2,49%	3,56%
H2S	0,42%	0,83%	1,18%	1,42%	1,70%
H2	0,00%	0,00%	0,01%	0,03%	0,08%
C1	0,05%	0,15%	0,36%	0,78%	1,48%
C2	0,01%	0,04%	0,16%	0,34%	0,61%
C2=	0,02%	0,06%	0,15%	0,34%	0,79%
C3	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C3=	0,14%	0,25%	0,44%	0,72%	1,23%
C4	0,14%	0,15%	0,15%	0,15%	0,16%
C4=	0,17%	0,33%	0,48%	0,66%	1,01%
C5	0,01%	0,02%	0,03%	0,04%	0,04%
C5=	0,06%	0,17%	0,28%	0,39%	0,54%
C6	0,01%	0,04%	0,07%	0,09%	0,10%
C6=	0,17%	0,37%	0,53%	0,71%	0,97%
aliphat. Rest	0,14%	0,50%	0,85%	1,10%	1,23%
Benzol	0,05%	0,04%	0,04%	0,03%	0,04%
Phenol	0,03%	0,22%	0,34%	0,43%	0,43%
Toluol	0,07%	0,16%	0,26%	0,38%	0,60%
Xylol	0,07%	0,21%	0,26%	0,33%	0,48%
Kresol	0,00%	0,01%	0,00%	0,01%	0,02%
Ethylbenzol	0,04%	0,08%	0,12%	0,15%	0,18%
arom. Rest	0,17%	0,60%	0,82%	0,95%	1,09%
Summe org. Bestandteile	1,32%	3,39%	5,33%	7,63%	10,98%
CMR'-Wert	0,381	0,870	1,874	3,158	4,088

Versuchsname	2013-09-06_G-VWZ		Datum	06.09.2013	
Kohle	TOP				
Katalysator	MFI 240 Pulver		Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20		
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	141	178	280	411	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	500	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	500	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	500	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	500	0
Gas-VWZ [s]	2,33	1,93	1,43	1,16	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	133,3	150,8	243,9	273,2	0,0
Masse Katalysator [g]	5,7	6,4	10,3	11,6	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	19,70%	20,60%	19,91%	18,34%	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,44%	5,55%	6,45%	9,17%	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,87%	5,61%	5,48%	5,75%	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	3,54%	4,69%	0,97%	0,86%	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	32,55%	36,46%	32,81%	34,13%	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	9,29%	9,72%	9,57%	9,14%	#DIV/0!
CO	2,07%	2,12%	2,00%	1,76%	#DIV/0!
H <sub>2</sub> S	1,11%	1,21%	1,25%	1,21%	#DIV/0!
H <sub>2</sub>	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	#DIV/0!
C <sub>1</sub>	0,42%	0,42%	0,37%	0,29%	#DIV/0!
C <sub>2</sub>	0,18%	0,18%	0,16%	0,11%	#DIV/0!
C <sub>2</sub> =	0,18%	0,19%	0,17%	0,14%	#DIV/0!
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!
C <sub>3</sub> =	1,30%	1,36%	1,28%	1,09%	#DIV/0!
C <sub>4</sub>	0,07%	0,07%	0,07%	0,06%	#DIV/0!
C <sub>4</sub> =	1,62%	1,71%	1,63%	1,48%	#DIV/0!
C <sub>5</sub>	0,02%	0,03%	0,03%	0,02%	#DIV/0!
C <sub>5</sub> =	0,78%	0,84%	0,85%	0,86%	#DIV/0!
C <sub>6</sub>	0,04%	0,04%	0,06%	0,09%	#DIV/0!
C <sub>6</sub> =	1,26%	1,36%	1,38%	1,42%	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,82%	0,94%	1,03%	1,33%	#DIV/0!
Benzol	0,04%	0,04%	0,04%	0,03%	#DIV/0!
Phenol	0,27%	0,31%	0,31%	0,34%	#DIV/0!
Toluol	0,25%	0,29%	0,32%	0,37%	#DIV/0!
Xylol	0,28%	0,33%	0,37%	0,43%	#DIV/0!
Kresol	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,14%	0,16%	0,18%	0,22%	#DIV/0!
arom. Rest	0,60%	0,71%	0,81%	1,02%	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	8,27%	8,97%	9,07%	9,30%	#DIV/0!
CMR'-Wert	0,920	0,898	0,842	0,735	#DIV/0!

Versuchsname 2013-09-10\_Dampf Datum 10.09.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	ohne Dampf	24 g/h Dampf	48 g/h Dampf	66 g/h Dampf	90 g/h Dampf
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	271	270	271	268	273
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	500	500
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	500	500
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	500	500
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	500	500
Gas-VWZ [s]	1,48	1,47	1,43	1,42	1,38
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	40,9	40,9
Masse Kohle [g]	232,9	232,5	236,8	238,2	236,8
Masse Katalysator [g]	9,9	9,9	10,0	10,1	10,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	16,69%	17,03%	17,69%	16,16%	16,61%
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,88%	6,41%	7,28%	6,36%	8,12%
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,49%	4,21%	4,94%	4,58%	5,14%
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	2,53%	2,03%	2,99%	2,97%	1,49%
Flüchtige [Kohle waf]	30,59%	29,68%	32,90%	30,07%	31,36%
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO <sub>2</sub>	8,23%	8,56%	9,05%	8,18%	8,47%
CO	1,72%	1,69%	1,70%	1,54%	1,57%
H <sub>2</sub> S	0,93%	0,96%	1,06%	1,01%	1,07%
H <sub>2</sub>	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
C <sub>1</sub>	0,31%	0,32%	0,32%	0,29%	0,30%
C <sub>2</sub>	0,13%	0,13%	0,13%	0,12%	0,12%
C <sub>2</sub> =	0,14%	0,14%	0,15%	0,13%	0,14%
C <sub>3</sub>	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C <sub>3</sub> =	1,07%	1,07%	1,09%	1,02%	1,04%
C <sub>4</sub>	0,06%	0,06%	0,06%	0,05%	0,06%
C <sub>4</sub> =	1,35%	1,37%	1,42%	1,32%	1,37%
C <sub>5</sub>	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
C <sub>5</sub> =	0,71%	0,73%	0,77%	0,70%	0,75%
C <sub>6</sub>	0,05%	0,06%	0,07%	0,06%	0,08%
C <sub>6</sub> =	1,16%	1,19%	1,26%	1,14%	1,24%
aliphat. Rest	0,90%	0,94%	1,03%	0,90%	1,20%
Benzol	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%	0,03%
Phenol	0,26%	0,27%	0,28%	0,23%	0,26%
Toluol	0,29%	0,31%	0,34%	0,30%	0,36%
Xylol	0,36%	0,38%	0,41%	0,37%	0,43%
Kresol	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Ethylbenzol	0,17%	0,18%	0,20%	0,18%	0,21%
arom. Rest	0,76%	0,79%	0,89%	0,80%	0,92%
Summe org. Bestandteile	7,79%	7,99%	8,49%	7,66%	8,54%
CMR'-Wert	0,863	0,864	0,841	0,827	0,812

Versuchsname 2013-10-17\_G-VWZ Datum 17.10.2013

Kohle TOP  
Katalysator MFI 240 Pulver Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	ohne Dampf	ohne Dampf	156 g/h Dampf	ohne	ohne
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	206	397	590	82	112
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	1,19	0,79	0,55	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,0	40,0	40,0	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	63,7	126,2	112,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	2,7	5,4	4,7	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	22,60%	19,51%	14,74%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,87%	3,57%	5,48%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	4,57%	3,94%	-0,92%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,00%	0,93%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	29,05%	27,95%	19,31%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	11,09%	9,54%	7,35%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	2,47%	2,07%	1,31%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,14%	1,09%	0,84%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,01%	0,01%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,43%	0,34%	0,19%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,17%	0,13%	0,07%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,19%	0,16%	0,09%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	-0,01%	-0,01%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	1,39%	1,20%	0,80%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,06%	0,05%	0,04%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	1,67%	1,52%	1,12%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,02%	0,02%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,81%	0,77%	0,67%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,03%	0,06%	0,10%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	1,30%	1,22%	1,10%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,69%	0,74%	1,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,04%	0,04%	0,02%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,20%	0,29%	0,23%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,22%	0,21%	0,24%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,20%	0,23%	0,27%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,01%	0,01%	0,06%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,10%	0,11%	0,16%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,38%	0,64%	0,84%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	7,91%	7,75%	7,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	0,905	0,809	0,606	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname	2013-12-05_H-ERI		Datum	05.12.2013	
Kohle	TOP				
Katalysator	H-ERI		Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20		
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	260	256	0	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	400	500	0	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	400	500	0	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	400	500	0	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	400	500	0	0	0
Gas-VWZ [s]	1,56	1,41	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	304,7	256,9	0,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	12,7	10,7	0,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	9,04%	15,93%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	1,08%	7,08%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	3,10%	5,73%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	4,33%	5,14%	#BEZUG!	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	17,54%	33,88%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	6,98%	10,25%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	0,82%	1,99%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	0,71%	1,22%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,00%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,10%	0,51%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,02%	0,31%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,03%	0,23%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,11%	0,13%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,01%	0,06%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,08%	0,35%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,00%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,04%	0,25%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,02%	0,14%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,08%	0,46%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,13%	0,95%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,00%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,08%	0,45%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,03%	0,23%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,03%	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,03%	0,13%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,15%	0,80%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	0,96%	5,25%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	3,359	5,020	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!



Versuchsname	2014-01-27_Zn-Reihe			Datum	27.01.2014
Kohle	TOP				
Katalysator	Zn-Reihe	Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20			
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	Zn/H-MFI 90	Zn/H-MFI 60	Zn/H-MFI 30		
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	258	262	260	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	1,50	1,49	1,54	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	283,9	324,3	296,9	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	11,8	13,5	12,4	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	19,81%	21,22%	20,34%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	7,70%	8,39%	8,70%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,36%	6,06%	5,94%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	1,69%	1,85%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	35,57%	37,51%	34,98%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	10,13%	11,05%	10,93%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	2,08%	2,25%	2,19%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,21%	1,34%	1,30%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,0141%	0,0155%	0,0213%	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,436%	0,494%	0,506%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,19%	0,21%	0,22%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,22%	0,23%	0,28%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	1,286%	1,282%	1,281%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,07%	0,08%	0,09%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	1,43%	1,44%	1,27%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,03%	0,03%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,67%	0,70%	0,58%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,15%	0,17%	0,17%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,96%	1,01%	0,91%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	1,15%	1,28%	1,14%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,03%	0,03%	0,02%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,33%	0,39%	0,38%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,46%	0,47%	0,56%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,46%	0,46%	0,53%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,0152%	0,0149%	0,0141%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,2170%	0,2239%	0,1965%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,89%	0,98%	0,87%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	8,98%	9,48%	9,06%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	1,075	1,194	1,416	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname	2014-01-28_FCC-Katalysatoren	Datum	28.01.2014		
Kohle	TOP				
Katalysator	FCC-Katalysatoren	Kat.-Kohle-Verhältnis:	1:	20	
	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	<b>FCC e-cat</b>	<b>0</b>			
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	260	0	0	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	0	0	0	0
Gas-VWZ [s]	1,50	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	297,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	15,47%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	7,26%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,10%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	5,24%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	34,06%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	10,04%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,81%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,12%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,0103%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,43%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,15%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,36%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,06%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,37%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,25%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,15%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,45%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,97%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,40%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,23%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,11%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,82%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	5,22%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	3,254	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!



Versuchsname 2014-01-31\_FCC-MFI\_MTT\_MTW Datum 31.01.2014

Kohle TOP

Katalysator Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	FCC-MFI	MTT	MTW		
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	260	260	259	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	1,46	1,53	1,47	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	300,7	302,9	294,5	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	12,5	12,6	12,3	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	17,22%	17,11%	15,80%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	7,31%	12,44%	9,87%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,62%	7,27%	4,97%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	3,99%	0,40%	1,22%	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	35,15%	37,22%	31,86%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	9,68%	10,97%	9,88%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,88%	2,04%	1,87%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,13%	1,26%	1,18%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,0111%	0,0138%	0,0137%	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,42%	0,531%	0,458%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,19%	0,24%	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,19%	0,19%	0,17%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,94%	0,365%	0,377%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,06%	0,07%	0,10%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,98%	0,52%	0,50%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,03%	0,03%	0,04%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,51%	0,37%	0,35%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,14%	0,27%	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,79%	0,70%	0,64%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,93%	1,54%	1,32%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,01%	0,01%	0,01%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,37%	0,60%	0,44%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,33%	0,34%	0,31%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,36%	0,32%	0,28%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,0155%	0,0158%	0,0137%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,16%	0,1851%	0,1569%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,79%	1,25%	1,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	7,21%	7,57%	6,57%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	1,491	3,287	2,559	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname 2014-02-19\_FER\_MTT Datum 19.02.2014

Kohle TOP

Katalysator Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	FER	MTT	MTT		
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	260	260	256	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	500	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	500	0	0
Gas-VWZ [s]	1,52	1,52	1,58	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	304,1	301,2	257,5	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	12,7	18,8	48,3	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	16,32%	16,55%	17,61%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,66%	8,65%	9,39%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	7,41%	6,45%	5,69%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	3,95%	1,99%	0,93%	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	34,33%	33,63%	33,62%	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	10,59%	10,62%	10,56%	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,99%	2,00%	2,19%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,17%	1,19%	1,15%	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,012%	0,012%	0,0124%	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,48%	0,47%	0,461%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,22%	0,22%	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,18%	0,18%	0,20%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,33%	0,35%	0,600%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,06%	0,07%	0,08%	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,35%	0,43%	0,65%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,03%	0,03%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,24%	0,29%	0,39%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,14%	0,18%	0,19%	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,45%	0,57%	0,75%	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	0,96%	1,14%	1,35%	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,01%	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,37%	0,47%	0,48%	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,21%	0,24%	0,31%	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,17%	0,22%	0,28%	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,0165%	0,0154%	0,0153%	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,1025%	0,1405%	0,2025%	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,7589%	0,9849%	1,0875%	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	5,08%	5,99%	7,28%	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	4,229	3,586	2,669	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname 2014-03-12\_Bottom-Cracker\_MFI 120-Kugeln Datum 12.03.2014

Kohle TOP

Katalysator Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	<b>Bottom</b>				
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	260	0	0	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	0	0	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	0	0	0	0
Gas-VWZ [s]	1,60	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	296,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	12,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	18,12%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	11,10%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,61%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	0,81%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	35,64%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	11,83%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	2,10%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,30%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,013%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,51%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,24%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,18%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	0,36%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,10%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	0,50%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,04%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,36%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,25%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,67%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	1,44%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,51%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,34%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,30%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,0146%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,1618%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	1,1678%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	7,13%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	2,770	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

Versuchsname 2014-03-14\_MFI 120-Kugeln\_MFI 240-Lochkugeln Datum 14.03.2014

Kohle TOP

Katalysator Kat.-Kohle-Verhältnis: 1: 20

	Bilanzpunkt 1	Bilanzpunkt 2	Bilanzpunkt 3	Bilanzpunkt 4	Bilanzpunkt 5
	MFI 120-Kugeln	Lochkugeln			
Reaktivgas	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Inertgas [NL/h]	261	260	0	0	0
Temperatur Zone 1 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 2 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 3 [°C]	500	500	0	0	0
Temperatur Zone 4 [°C]	500	500	0	0	0
Gas-VWZ [s]	1,52	1,55	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Feststoff-VWZ [s]	40,9	40,9	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Masse Kohle [g]	306,3	303,6	0,0	0,0	0,0
Masse Katalysator [g]	637,0	631,5	0,0	0,0	0,0
Masse Reaktivgas [g]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ausbeute Gas [g/g <sub>waf</sub> ]	18,64%	18,08%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute org. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	6,57%	5,59%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute wässr. Phase [g/g <sub>waf</sub> ]	5,76%	6,93%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ausbeute Teer [g/g <sub>waf</sub> ]	2,74%	3,56%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Flüchtige [Kohle waf]	33,72%	34,17%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
<b>Ausbeuten [in Ma.% bez. BK waf]</b>					
CO2	9,69%	10,58%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CO	1,87%	1,94%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2S	1,05%	1,11%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
H2	0,011%	0,012%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C1	0,42%	0,47%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2	0,19%	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C2=	0,24%	0,21%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C3=	1,38%	0,86%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4	0,10%	0,08%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C4=	1,37%	0,85%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5	0,04%	0,03%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C5=	0,64%	0,40%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6	0,12%	0,10%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
C6=	0,99%	0,66%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
aliphat. Rest	1,00%	0,85%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Benzol	0,00%	0,00%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Phenol	0,25%	0,24%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Toluol	0,39%	0,28%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Xylol	0,40%	0,26%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Kresol	0,0090%	0,0047%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Ethylbenzol	0,1613%	0,1192%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
arom. Rest	0,6676%	0,5841%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Summe org. Bestandteile	8,36%	6,21%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
CMR'-Wert	1,153	1,814	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

## identifizierte Substanzen

Produktphase	enthaltene Substanz	Zugeordnet in Fraktion
Gasphase	H <sub>2</sub>	
	CH <sub>4</sub>	
	CO <sub>2</sub>	
	H <sub>2</sub> S	
	O <sub>2</sub>	
	N <sub>2</sub>	
	CH <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>
	CO	
	Methan	C <sub>1</sub>
	Ethen	C <sub>2</sub>
	Ethan	C <sub>2</sub>
	Propan	C <sub>3</sub>
	Propen	C <sub>3</sub>
	Acetaldehyd	
	Methanol	
	Iso-Butan	C <sub>4</sub>
	Buten	C <sub>4</sub>
	2-Methylpropen	C <sub>4</sub>
	Butan	C <sub>4</sub>
	2-Buten (trans)	C <sub>4</sub>
	2-Buten (cis)	C <sub>4</sub>
	Acrolein	
	Aceton	
	Propanal	
	1-Penten	C <sub>5</sub>
	Penten	C <sub>5</sub>
	Pentan	C <sub>5</sub>
	2-Methylpenten	C <sub>6</sub>
	Cyclopenten	C <sub>5</sub>
	Methylpenten	C <sub>6</sub>
	2-Butanon	
	2-Methylpenten	C <sub>6</sub>

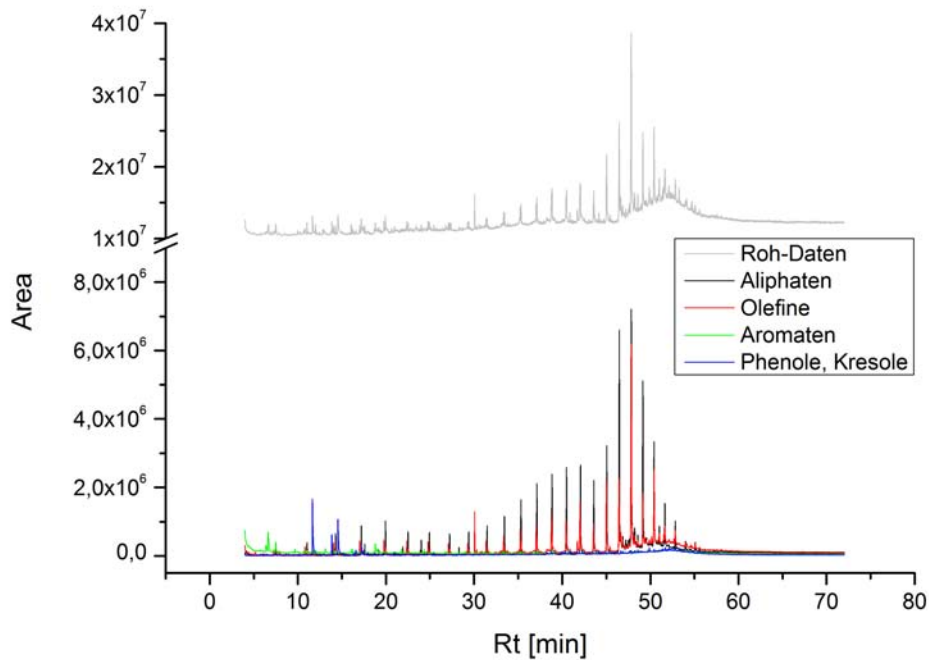
Produktphase	enthaltene Substanz	Zugeordnet in Fraktion	
Gasphase	3-Hexen (cis)	C <sub>6</sub>	
	3-Hexen (trans)	C <sub>6</sub>	
	3-Hexen	C <sub>6</sub>	
	3-Methyl-2-Penten	C <sub>6</sub>	
	Cyclohexadien	C <sub>6</sub>	
	Hexadien	C <sub>6</sub>	
	Methylcyclopenten	C <sub>6</sub>	
	2-Ethyl-Pentanol		
	Benzol	Ar <sub>6</sub>	
	Heptan	C <sub>6+</sub>	
	Hepten	C <sub>6+</sub>	
	Ethylidencyclopentan	C <sub>6+</sub>	
	Toluol	Ar <sub>7</sub>	
	Methylthiophen		
	Methylheptadien	C <sub>6+</sub>	
	Octen	C <sub>6+</sub>	
	Ethylbenzol	Ar <sub>8</sub>	
	p-Xylol	Ar <sub>8</sub>	
	Dimethylthiophen		
	Nonen	C <sub>6+</sub>	
	Diethylthiophen		
	m-Xylol	Ar <sub>8</sub>	
	Phenol	Ar <sub>6</sub>	
	Propylbenzol	Ar <sub>8+</sub>	
	Methyl-Ethyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>	
	p-Methyl-Ethylbenzol	Ar <sub>8+</sub>	
	Diethylbenzol	Ar <sub>8+</sub>	
	Dimethylphenol	Ar <sub>8</sub>	
	Ethylphenol	Ar <sub>8</sub>	
	organische Flüssigphase	Methyl-Propen	C <sub>4</sub>
		Buten	C <sub>4</sub>
Penten		C <sub>5</sub>	
Methyl-Pentan		C <sub>6</sub>	

Produktphase	enthaltene Substanz	Zugeordnet in Fraktion
organische Flüssigphase	Aceton	
	Hexan	C <sub>6</sub>
	3-Hexen	C <sub>6</sub>
	Methyl-Penten	C <sub>6</sub>
	Butanon	
	3-Methyl-Hexan	C <sub>6+</sub>
	3-Hepten	C <sub>6+</sub>
	Hepten	C <sub>6+</sub>
	Octan	C <sub>6+</sub>
	3-Octen	C <sub>6+</sub>
	4-Octen	C <sub>6+</sub>
	Toluol	Ar <sub>7</sub>
	Methyl-Thiophen	
	Dimethylhexan	C <sub>6+</sub>
	Ethylbenzol	Ar <sub>8</sub>
	p-Xylol	Ar <sub>8</sub>
	Dimethyl-Thiophen	
	Propylbenzol	Ar <sub>8+</sub>
	Methyl-Ethyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>
	Trimethyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>
	Methyl-Propyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>
	Phenol	Ar <sub>6</sub>
	Diethyl-Methyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>
wässrige Flüssigphase	Ethanal	
	Propanal	
	Aceton	
	Essigsäure-methylester	
	Methanol	
	2-Butanon	
	3-Methyl 2-Butanon	
	2,3-Butandion	
	Toluol	Ar <sub>7</sub>
	Cyclopentanon	

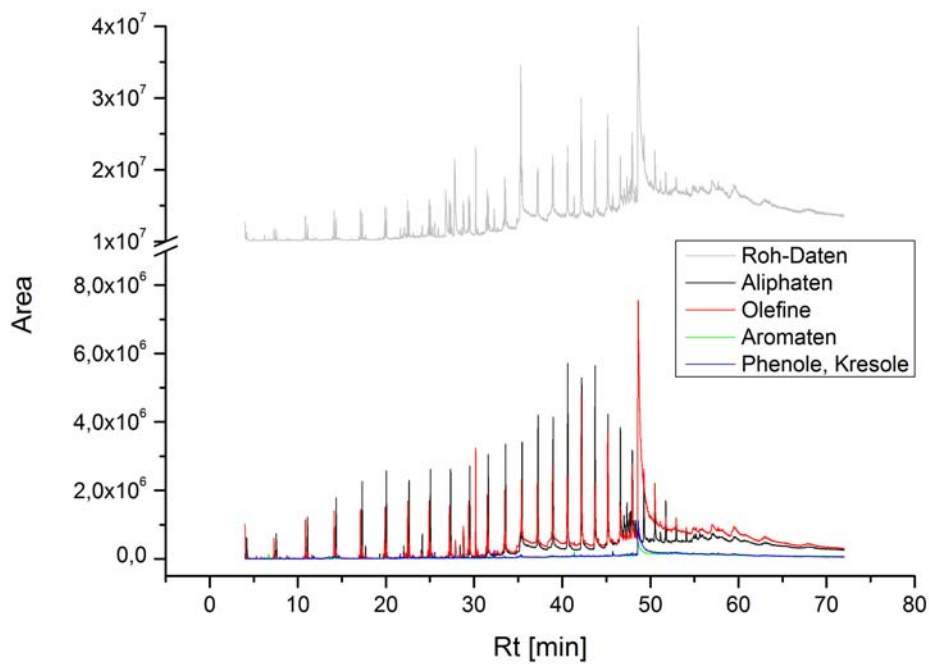
Produktphase	enthaltene Substanz	Zugeordnet in Fraktion
wässrige Flüssigphase	Pyridin	
	Methyl-Ethyl-Benzol	Ar <sub>8+</sub>
	3-Hydroxy 2-Butanon	
	Cyclohexanon	
	2- Cyclopentenon	
	2-Methyl 2-Cyclopenten 1-on	
	Essigsäure	
	3-Methyl 2-Cyclopenten 1-on	
	Propionsäure	
	2,3-dimethyl 2-Cyclopenten 1-on	
	2-Methylpropionsäure	
	4-Methyl 3-Pentensäure	
	Buttersäure	
	Pentansäure	
	2-Butensäure	
	2-Methoxyphenol	Ar <sub>7</sub>
	Heptansäure	
	2-Methoxy 4-Methylphenol	Ar <sub>8</sub>
	o-Kresol	Ar <sub>7</sub>
	Phenol	Ar <sub>6</sub>
	4-Ethyl 2-Methoxyphenol	Ar <sub>8+</sub>
	p-Kresol	Ar <sub>7</sub>
	m-Kresol	Ar <sub>7</sub>
	4-Ethylphenol	Ar <sub>8</sub>
	3-Ethylphenol	Ar <sub>8</sub>



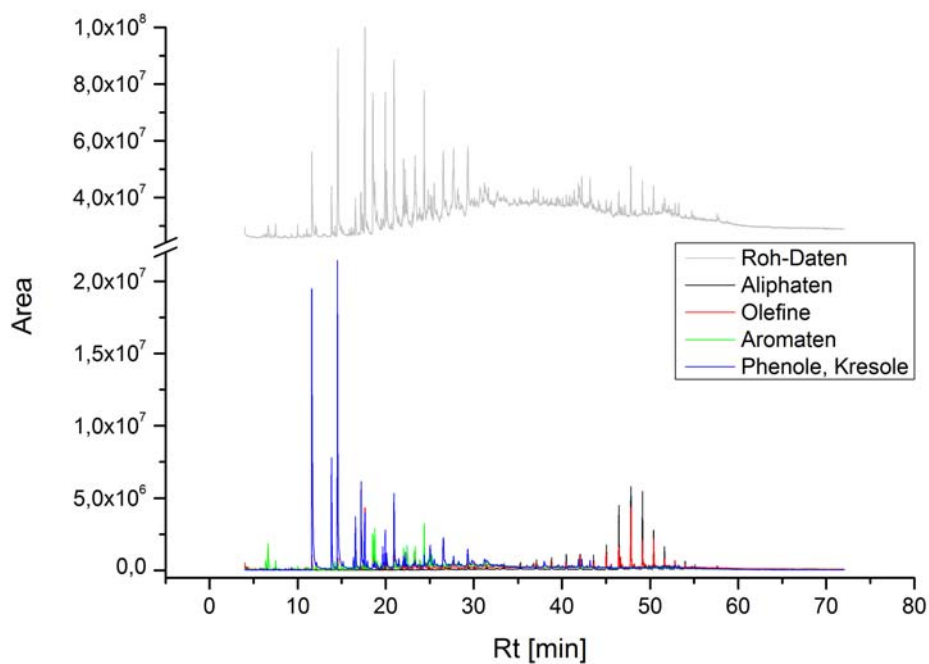
## Pyrolyse-GC-MS-Spektren



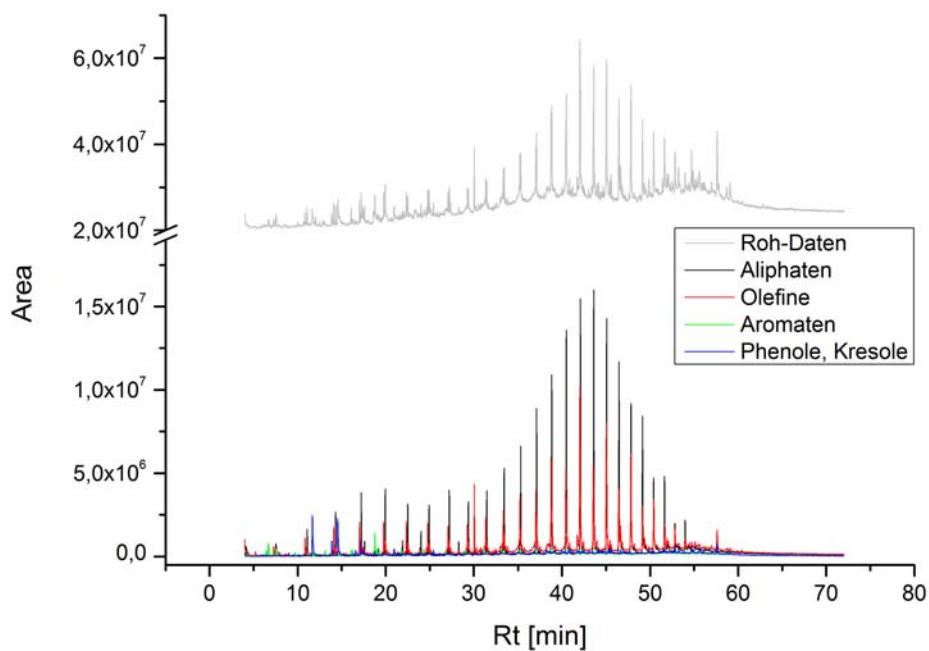
Pyrolyse-GC-MS-Spektrum des „SF 1 TOP“-Extraktionsrückstandes.



Pyrolyse-GC-MS-Spektrum des „SF 1 TOP“-Extraktes.

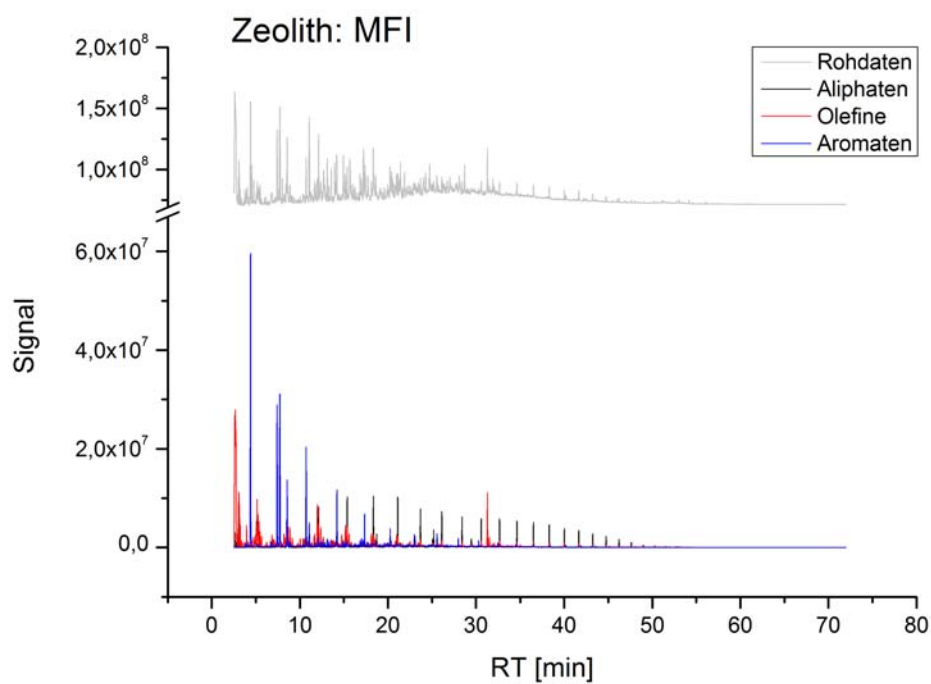


Pyrolyse-GC-MS-Spektrum der xylitischen Kohle.

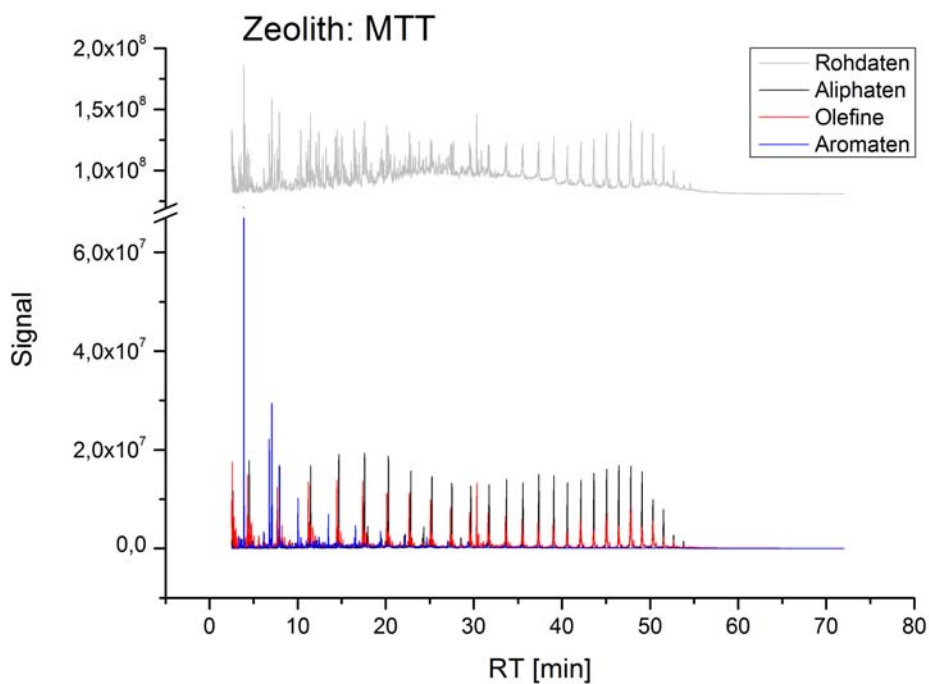


Pyrolyse-GC-MS-Spektrum der gelben Kohle „SF 23 U“.

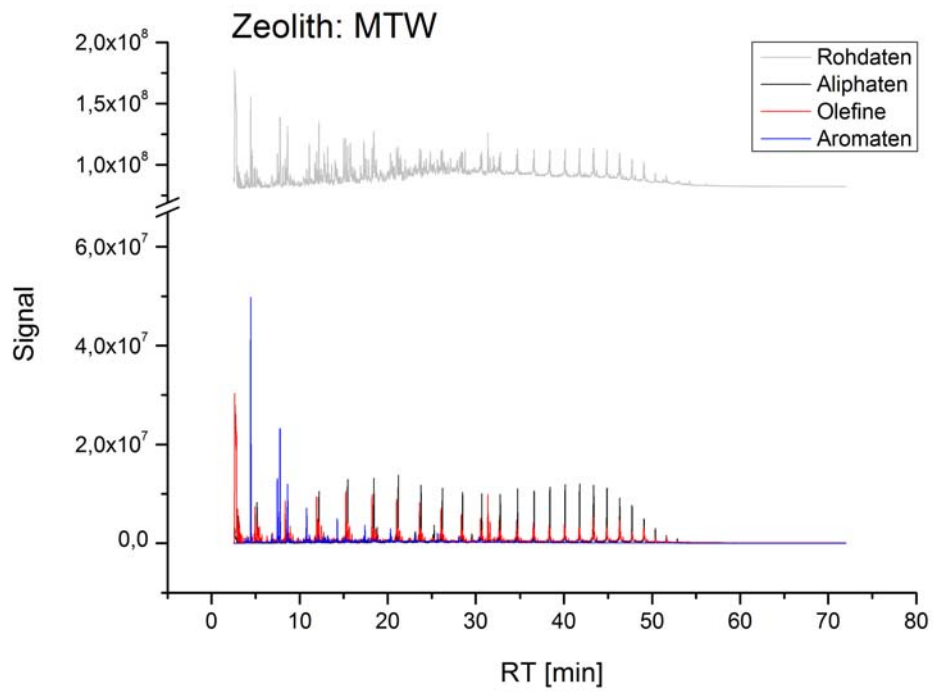
## GC-MS-Spektren der Flüssigphase



GC-MS-Spektrum der Flüssigphase MFI 240.

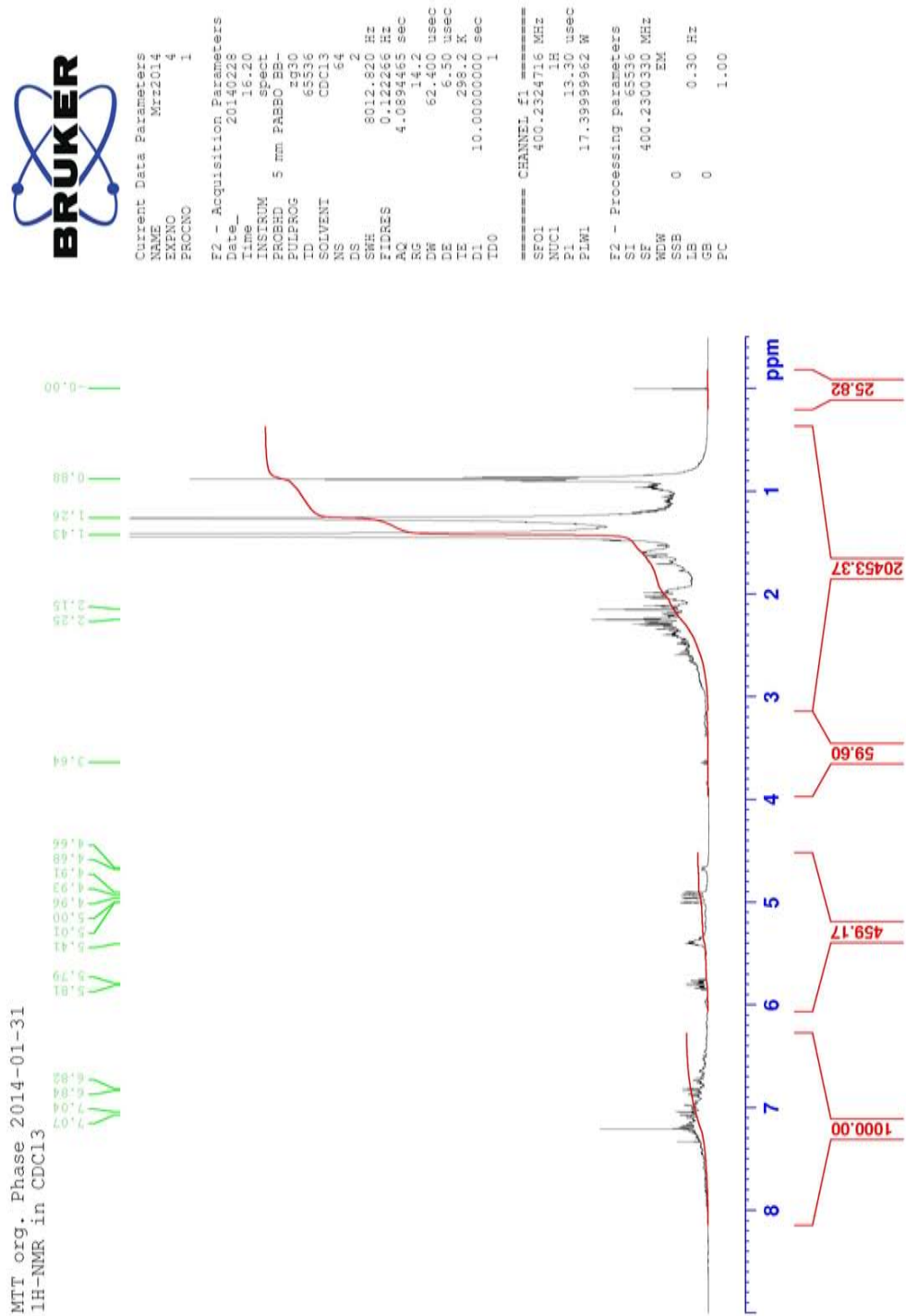


GC-MS-Spektrum der Flüssigphase MTT.

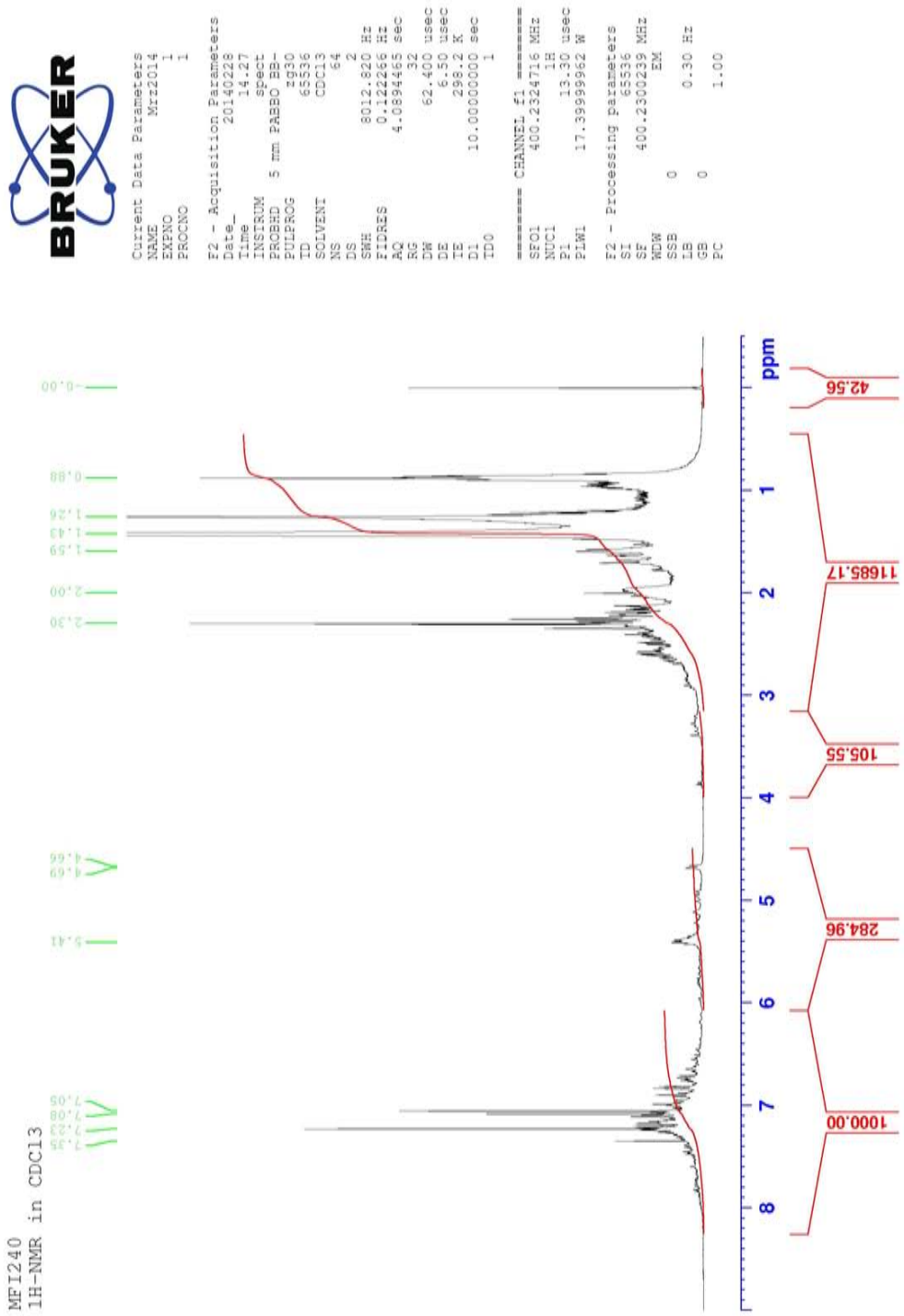


GC-MS-Spektrum der Flüssigphase MTW.

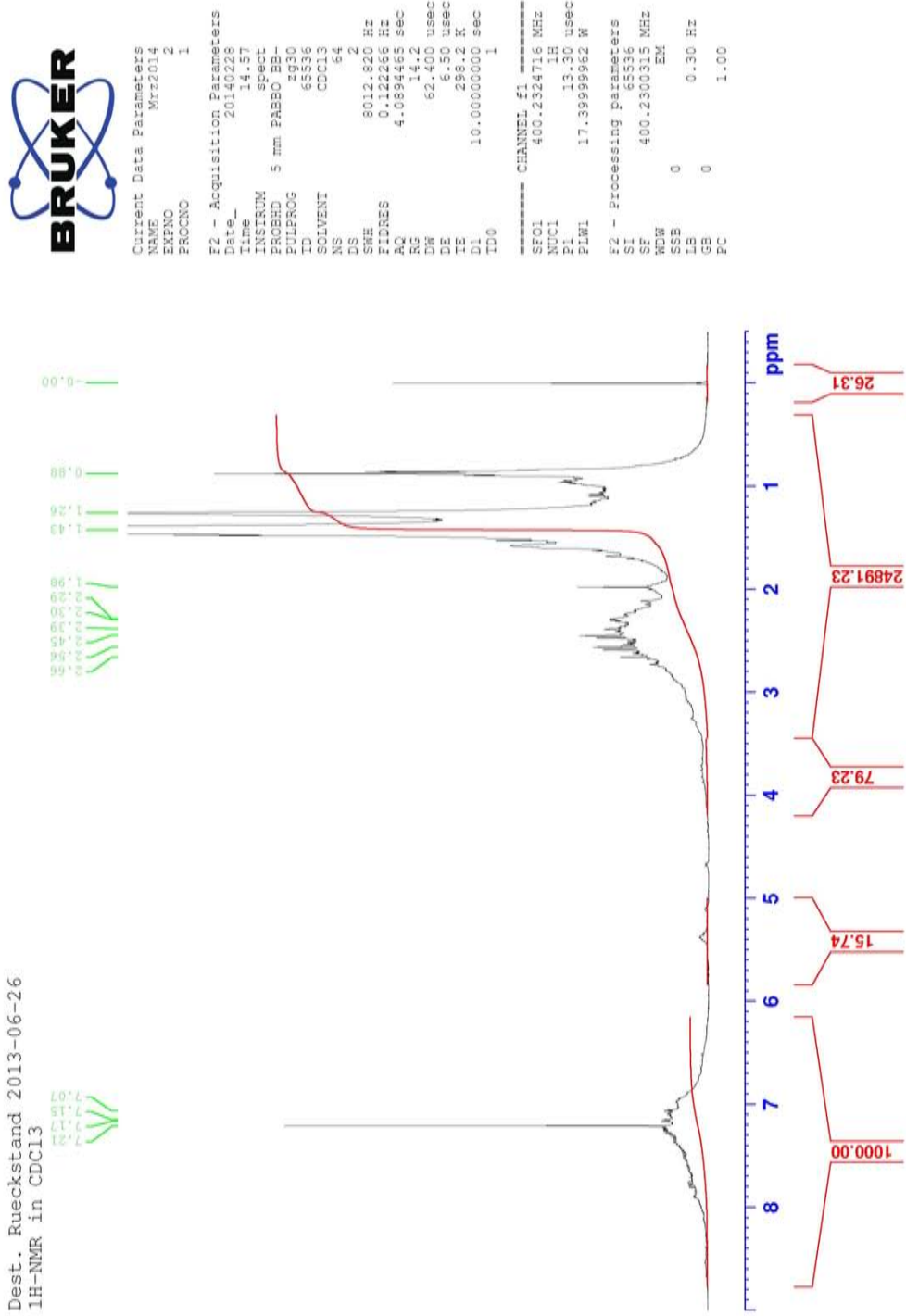
# NMR-Spektren der Flüssigphasen



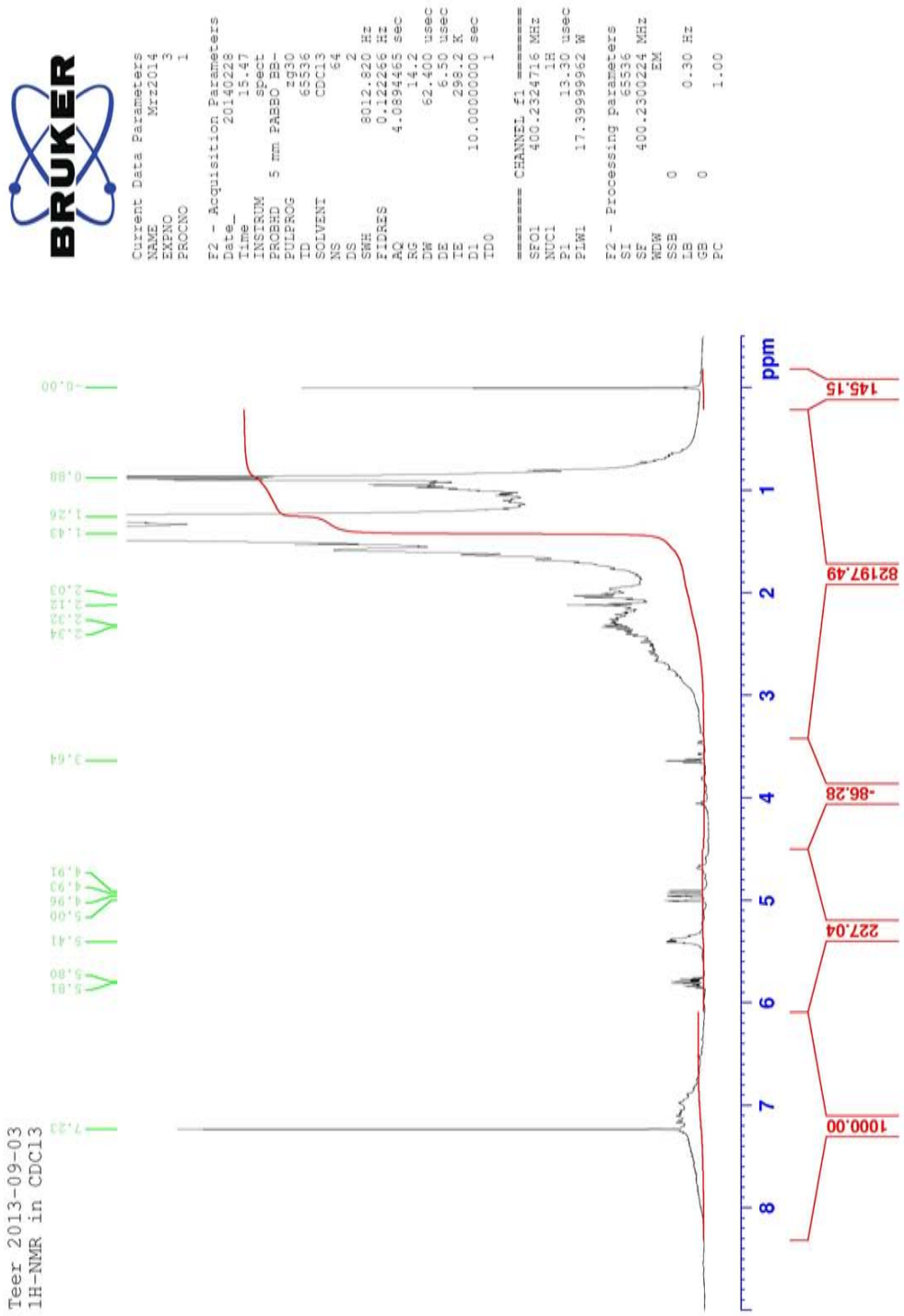
NMR-Spektrum der Flüssigphase MTT.



NMR-Spektrum der Flüssigphase MFI 240.

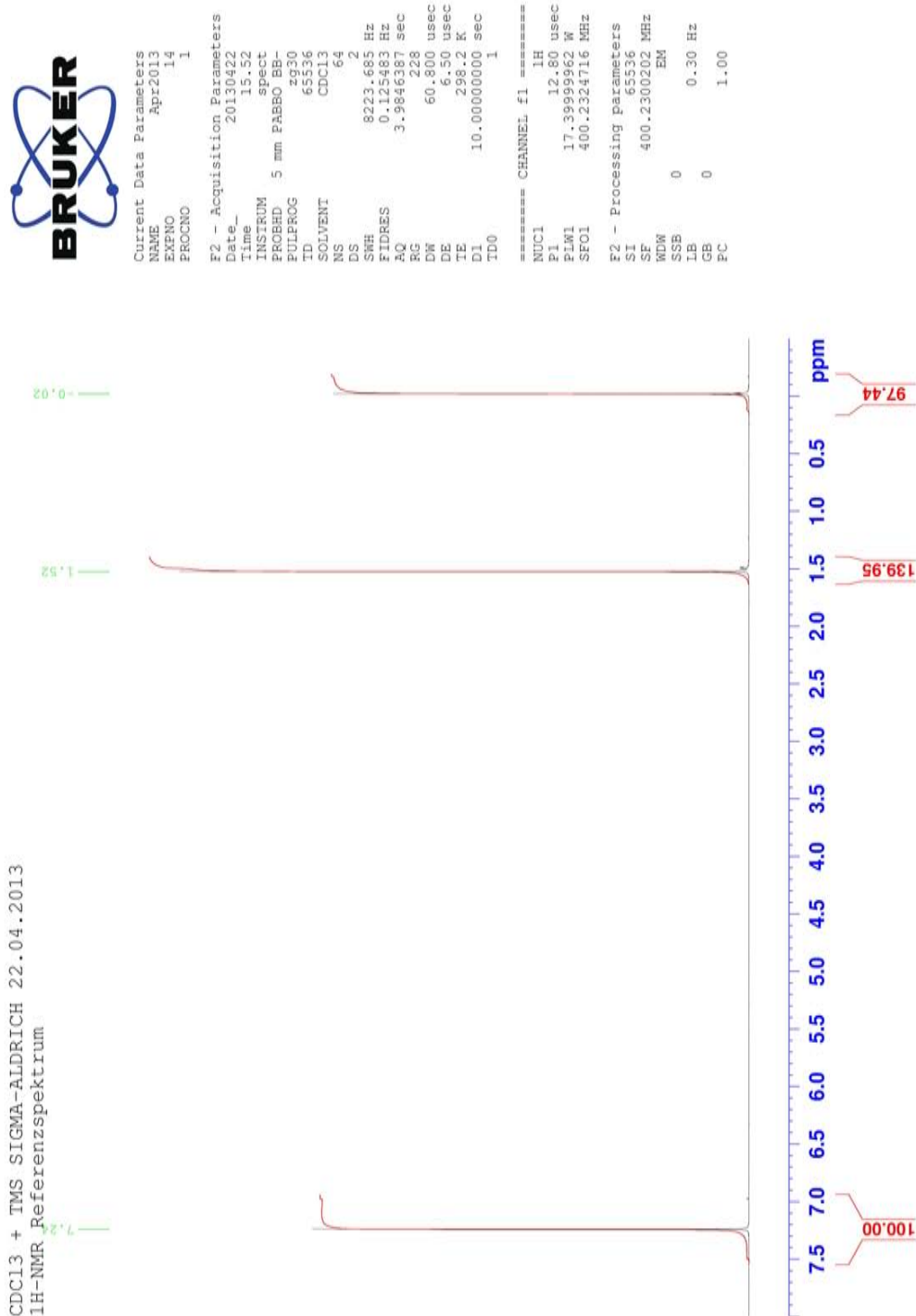


NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes.



NMR-Spektrum des Teeres H-FAU.

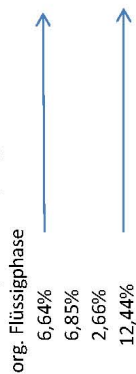




NMR-Referenzspektrum.

<b>Roh-Daten</b>		2:1	Aliphaten	Ether-Gruppen	C=C	Aromaten	<b>Umrechnung auf C-Atome</b>				Summe
	?						Aliphaten	Ether-Gruppen	C=C	Aromaten	
MF1240 org. Phase	42,56	11685,17	105,55	284,96	1000,00		13306,5	120,8	652,4	2189,5	16269,2
Teer H-Y	145,15	82197,49	-86,28	227,04	1000,00		27519,8	-29,0	152,4	571,3	28214,6
Dest. Rückst.	26,31	24891,23	79,23	15,74	1000,00		46022,8	146,7	58,3	3603,5	49831,3
MTT org. Phase	25,82	20453,37	59,6	459,17	1000,00		38523,7	112,5	1732,8	3673,8	44042,8
int. Standard	97,44	139,95			100,00						
<b>Normierung d. Fläche</b>											
MF1240 org. Phase		26612,94	241,65	652,41	2189,47						
Teer H-Y		55039,68	-57,92	152,41	571,31						
Dest. Rückst.		92045,59	293,43	58,29	3603,53						
MTT org. Phase		77047,36	224,92	1732,82	3673,82						
<b>Ma.-Anteil an C i. d. Probe</b>											
MF1240 org. Phase		81,79%	0,74%	4,01%	13,46%		6,64%			5,43%	0,89%
Teer H-Y		97,54%	-0,10%	0,54%	2,02%		6,85%			6,68%	0,14%
Dest. Rückst.		92,36%	0,29%	0,12%	7,23%		2,66%			2,45%	0,19%
MTT org. Phase		87,47%	0,26%	3,93%	8,34%		12,44%			10,88%	1,04%

Ausbeute [Ma.-%/BK(waf)]



NMR-Berechnungen.

# Apparatespezifikation



Leistungsbeschreibung  
zu Vergabe-Nr. INW 026/12

Extruder für die Laboranlage zur kontinuierlichen  
„Katalytischen Braunkohlenspaltung“

An der Hochschule Merseburg wird eine Versuchsanlage zur „Katalytischen Braunkohlenspaltung“ aufgebaut. Das Herzstück der Anlage soll ein Doppelschneckenextruder sein in dem eine chemische Reaktion durchgeführt wird. Über zwei getrennte Dosieröffnungen wird der Extruder mit Braunkohlenstaub (< 1,5 mm) und Katalysatorkugeln (ca. 2 mm, bestehend aus Glas, Korund oder Metall) beschickt.

In Abbildung 1 ist der Verfahrensablauf schematisch dargestellt. Der Doppelschneckenextruder muss für den Betrieb bei einem maximalen Druck von 5 bar (ü) geeignet sein. D. h. es muss sowohl den mechanischen Belastungen standhalten als auch gasdicht sein.

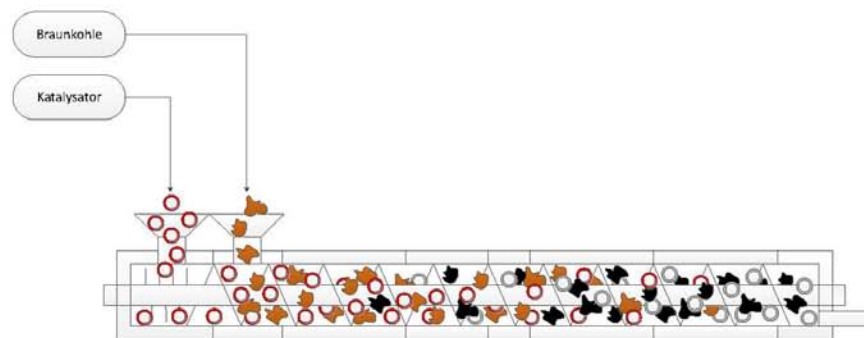


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (Teilausschnitt).

Die Anforderungen an den Doppelschneckenextruder sind im Folgenden aufgezählt.

Der Doppelschneckenextruder soll:

- ein Gleichläufer sein.
- über modular aufgebaute Schnecken verfügen, so dass unterschiedliche Geometrien zu einer Variation der Versuchsbedingungen führen..
- mit dem Schneckenprofil nach Erdmenge ausgestattet sein.
- über jeweils einen kompletten Schneckensatz mit einer Steigung von  $0,5 \cdot D$ ,  $1 \cdot D$  und  $2 \cdot D$  verfügen.
- eine Gesamtlänge von mindestens  $40 \cdot D$  aufweisen.
- Kugeln mit einer Größe von ca. 2 mm, ohne diese zu beschädigen oder selbst Schaden zuzunehmen, fördern können. Die Kugelmenge beträgt ca. 2,2 kg/h (+/- 1 kg/h).
- über mindestens 4 Befüllöffnungen, die möglichst symmetrisch über die Extruderlänge aufgeteilt sind, verfügen (Verschließen der nicht gebrauchten Öffnungen).
- für Reaktionstemperaturen von bis zu  $600^\circ\text{C}$  geeignet sein.
- mit einem Mehr-Zonen-Temperaturregler ausgestattet sein, so dass Temperaturprofile in axialer Richtung erzeugt werden können.

- gasdicht sein (Lager, Dichtflächen, Dosierstutzen usw.) und einen Gasdruck von 5 bar (ü) widerstehen können.
- das nachträgliche Einbringen von mehreren Messstellen zur Temperaturerfassung mit einem Thermoelement (je nach Machbarkeit 1,5 oder 3 mm Durchm.) erlauben.
- mehrere „Zapfstellen“ zur direkten Entnahme von Reaktionsgasen besitzen
- einen Schneckendurchmesser von ca. 20 mm besitzen.
- über eine frei einstellbare Drehzahlregelung im Bereich von ca. 0,2 - 500 U/min verfügen.
- am Auslass offen bleiben, Düsen oder Werkzeuge sind nicht notwendig.
- aus einem Werkstoff bestehen, der verzugsfrei, gehärtet, Korrosions- (schwefelhaltige Verbindungen, sowohl H<sub>2</sub>S als auch organische Schwefelverbindungen) und Abrasionsbeständig ist. In der Kohlevergasung wird z. B. Alloy 800 H/HT (1.4958 oder 1.4959) eingesetzt.
- über eine Messdatenerfassung verfügen und mittels Software gesteuert werden.

Die Kosten für die Anlieferung sind anzugeben. Optional können die Kosten für Aufbau und Montage angegeben werden.

Installation und Einweisung vor Ort wird vorausgesetzt.

# Gefährdungsbeurteilung

Hochschule Merseburg (HoMe)  
Fachbereich INW  
Geusaer Straße  
06217 Merseburg



## Gefährdungsbeurteilung für die Versuchsanlage zur katalytischen Kohlespaltung

Ersteller: Zimmermann, Jens  
Datum : 24.07.2012  
Version: Rev. 0

Im Rahmen der „Innovativen Braunkohlen Integration in Mitteldeutschland – ibi“ soll im Verbundprojekt 5 „Niedertemperaturkonversion“ an der Hochschule Merseburg (HoMe) eine kontinuierlich arbeitende Laboranlage zur katalytischen Kohlespaltung errichtet und betrieben werden. Die Anlage soll reaktionstechnische Untersuchungen erlauben und für ein späteres Scale-Up herangezogen werden. Die vorliegende Gefährdungsbeurteilung spiegelt den Stand vor der Auslegung, dem Aufbau und Betrieb der Anlage wieder. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass sich Parameter verändern/hinzukommen die eine erneute Durchführung einer Gefährdungsbeurteilung unabdingbar machen.

*Die vorliegende, in der Planungsphase erstellte Gefährdungsbeurteilung kann zunächst nur einen Überblick geben und den Rahmen für die Erstanalyse am bestehenden Arbeitsplatz liefern.*

*Eine Überprüfung und Aktualisierung in regelmäßigen Zeitabständen stellt sicher, dass die Maßnahmen des Arbeitsschutzes auf ihre Wirksamkeit überprüft und erforderlichenfalls sich ändernden Gegebenheiten angepasst werden (§ 3 ArbSchG).*

*Nach § 16 ArbSchG haben die Beschäftigten „den Arbeitgeber darin zu unterstützen, die Sicherheit und den Gesundheitsschutz ... zu gewährleisten ...“. Alle beteiligten Mitarbeiter sind dann also in die Gefährdungsbeurteilung mit einzubeziehen.*

ENTWURF

Anlagenteil	Gefährdungsfaktor	Gefahrenquelle	Gefahrbringende Bedingung	Beschreibung der Gefahr	Expositionsrisiko	Expositionsdauer	Maßnahmen
Leitwarte	Klima	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hitze</li> <li>• Kälte</li> <li>• unzureichende Lüftung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• starke Sonneneinstrahlung</li> <li>• Frost</li> <li>• sauerstoffreduzierte Atmosphäre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• körperliche Belastungen durch Hitze und Kälte</li> <li>• Erstickungsgefahr</li> </ul>	hoch	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuchscontainer steht im Schatten der Halle 2 (gegebenenfalls wird eine Klimatisierung nachträglich realisiert)</li> <li>• Zwangsbelüftung der Leitwarte</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Übersehen von Gefahrenquellen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• unzureichende Beleuchtung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verletzungen jeder Art</li> </ul>	hoch	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Ausleuchtung der Leitwarte</li> </ul>
	Gefahrstoffe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefahrstoffeintrag aus der Versuchsanlage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einatmen von Gefahrstoffen</li> <li>• Verschlucken von Gefahrstoffen</li> <li>• Hautkontakt mit Gefahrstoffen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reizungen der Atemorgane und der Haut</li> <li>• Vergiftungen</li> <li>• kanzerogene Wirkung der Pyrolyseprodukte kann nicht ausgeschlossen werden</li> </ul>	mittel	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermeidung von Produktaustritten z. B. durch Verwendung von verschleißbaren Probenbehältern</li> <li>• räumliche Trennung von Leitstand und Versuchsanlage</li> <li>• Luftdruck in Leitwarte höher halten als am Versuchsstand</li> <li>• Zwangsbelüftung</li> <li>• Gefahrstoffe dürfen nur in geringen Mengen für Analysen zwecke in die Leitwarte gebracht werden</li> </ul>
Schall	Vibrationen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuchsanlage bzw. Anlagenteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vibrationsbelastung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• körperliche Beeinträchtigungen</li> </ul>	mittel	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• in Frage kommende Anlagenteile mit Vibrationsdämpfern versehen</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuchsanlage bzw. Anlagenteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lärmbelastung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• körperliche Beeinträchtigungen</li> </ul>	mittel	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• räumliche Trennung von Leitstand und Versuchsanlage</li> <li>• Schallsolation der betreffenden anlagenteile</li> </ul>



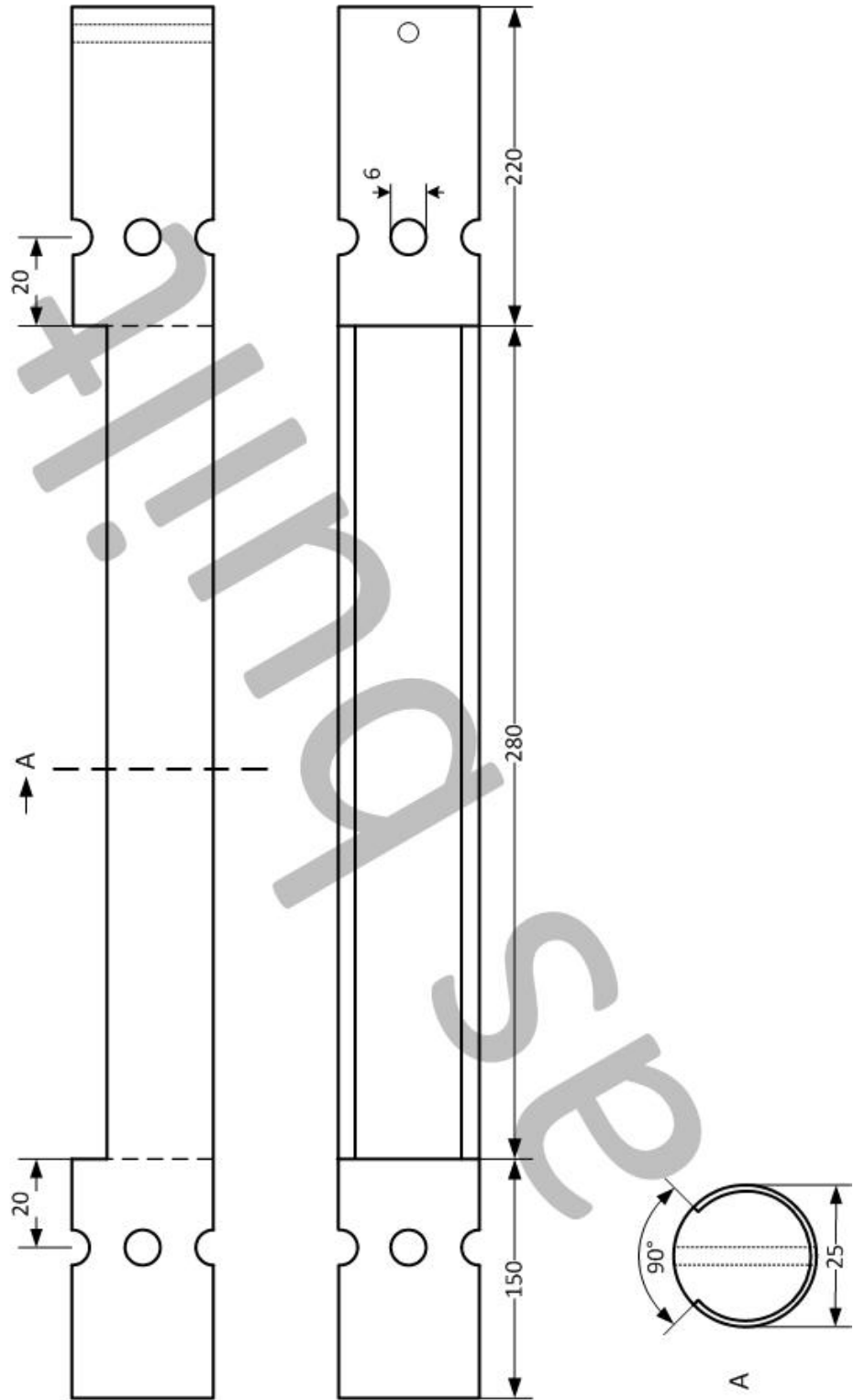
Versuchs- anlage	Gefahrstoffe	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einatmen von Dämpfen, Gasen und Stäuben</li> <li>Verschlucken von Gefahrstoffen</li> </ul>	<p>Freisetzung von Gefahrstoffen durch:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>undichte Versuchsanlage</li> <li>Reinigungs-/Reparaturarbeiten an der Versuchsanlage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reizungen der Atemorgane und der Haut</li> <li>Vergiftungen</li> <li>kanzerogene Wirkung der Pyrolyseprodukte kann nicht ausgeschlossen werden</li> </ul>	hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>Raumluftüberwachung auf O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO und expl.-fähige Atmosphäre</li> <li>Zwangsbeltüftung</li> </ul>
	Brand- und Explosionsgefahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>Versuchsanlage bzw. Anlagenteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Brand bzw. Bildung explosionsfähiger Atmosphäre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gefahr von Bränden, Verpuffungen und Explosionen</li> </ul>	hoch	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>In geschlossenen und sauerstoffarmen Systemen arbeiten</li> <li>UEG, OEG-Überwachung des Versuchsstandes mit geeigneten Gaswarngeräten</li> <li>Inertisierung von Produkten und Edukten</li> </ul>
	mechanische Faktoren	<ul style="list-style-type: none"> <li>bewegte Maschinenteile</li> <li>gefährliche Oberflächen</li> <li>Stufen, Kanten, bodennahe Rohrleitungen und Kabel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Körperkontakt mit ungeschützten bewegten Maschinenteilen</li> <li>Vorhandensein in Durchgangsbe-reichen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verlust von Gliedmaßen</li> <li>Stolpern, Ausrutschen, Umknicken</li> </ul>	hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maschinenteile gegen unbeabsichtigtes Berühren sichern</li> <li>Rohrleitungen und Kabel wenn mögl. sicher verlegen</li> <li>Gefahrenstellen kennzeichnen</li> </ul>
	thermische Faktoren	<ul style="list-style-type: none"> <li>heiße Medien oder Oberflächen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Körperkontakt mit heißen Medien oder Oberflächen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennungen</li> </ul>	hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>heiße Oberflächen gegen unbeabsichtigtes Berühren sichern (Schutzbleche)</li> <li>heiße Oberflächen kennzeichnen</li> </ul>
	Vibrationen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Versuchsanlage bzw. Anlagenteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vibrationsbelastung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>körperliche Beeinträchtigungen</li> </ul>	mittel	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>in Frage kommende Anlagenteile mit Vibrationsdämpfern versehen</li> </ul>
	Klima	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hitze</li> <li>Kälte</li> <li>unzureichende</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>starke Sonneneinstrahlung</li> <li>Wärmeabgabe der</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>körperliche Beeinträchtigungen</li> </ul>	hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>Schattiger Standort</li> <li>Zwangsbeltüftung</li> <li>ausreichende Pausen</li> </ul>

									<ul style="list-style-type: none"> <li>• Raumluftüberwachung</li> <li>• Beheizung im Winter</li> </ul>
				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Frost</li> <li>• sauerstoffreduzierte Atmosphäre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erstickungsgefahr</li> </ul>				
Schall			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuchsanlage bzw. Anlagenteile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lärmbelastung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• körperliche Beeinträchtigungen</li> </ul>	mittel- hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• schalldämpfende Maßnahmen (z.B. Schallisolierung)</li> <li>• Verwendung von PSA</li> </ul>	
	Beleuchtung		<ul style="list-style-type: none"> <li>• übersehen von Gefahrenquellen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• unzureichende Beleuchtung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verletzungen jeder Art</li> </ul>	hoch	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Ausleuchtung des Versuchsstandes</li> </ul>	
Flaschenlager		austretende Gase	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einatmen von Gasen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Undichtigkeiten</li> <li>• Flaschenwechsel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reizungen der Atemorgane und der Haut</li> <li>• Vergiftungen</li> </ul>	mittel	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schulung des Betriebspersonals</li> <li>• Arbeitsanweisung zum „Flaschenwechsel“</li> <li>• Leckagetests</li> </ul>	
		mechanische Faktoren	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckgase</li> <li>• Gasflaschen</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verletzungen jeder Art (bspw. Quetschungen)</li> </ul>	mittel	kurz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sicherung der Gasflaschen gegen umfallen</li> <li>• tragen der PSA</li> </ul>	
		Brand- und Explosionsgefährdungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Austritt brennbarer Gase</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Brand bzw. Bildung explosionsfähiger Atmosphäre</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gefahr von Bränden, Verpuffungen und Explosionen</li> </ul>	hoch	lang	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Flaschenaufstellung nach TRG 280</li> <li>• Feuer, Rauchen offenes Licht verboten</li> <li>• Schulung des Betriebspersonals</li> <li>• Zugriff durch unbefugte durch bauliche Maßnahmen unterbinden</li> </ul>	

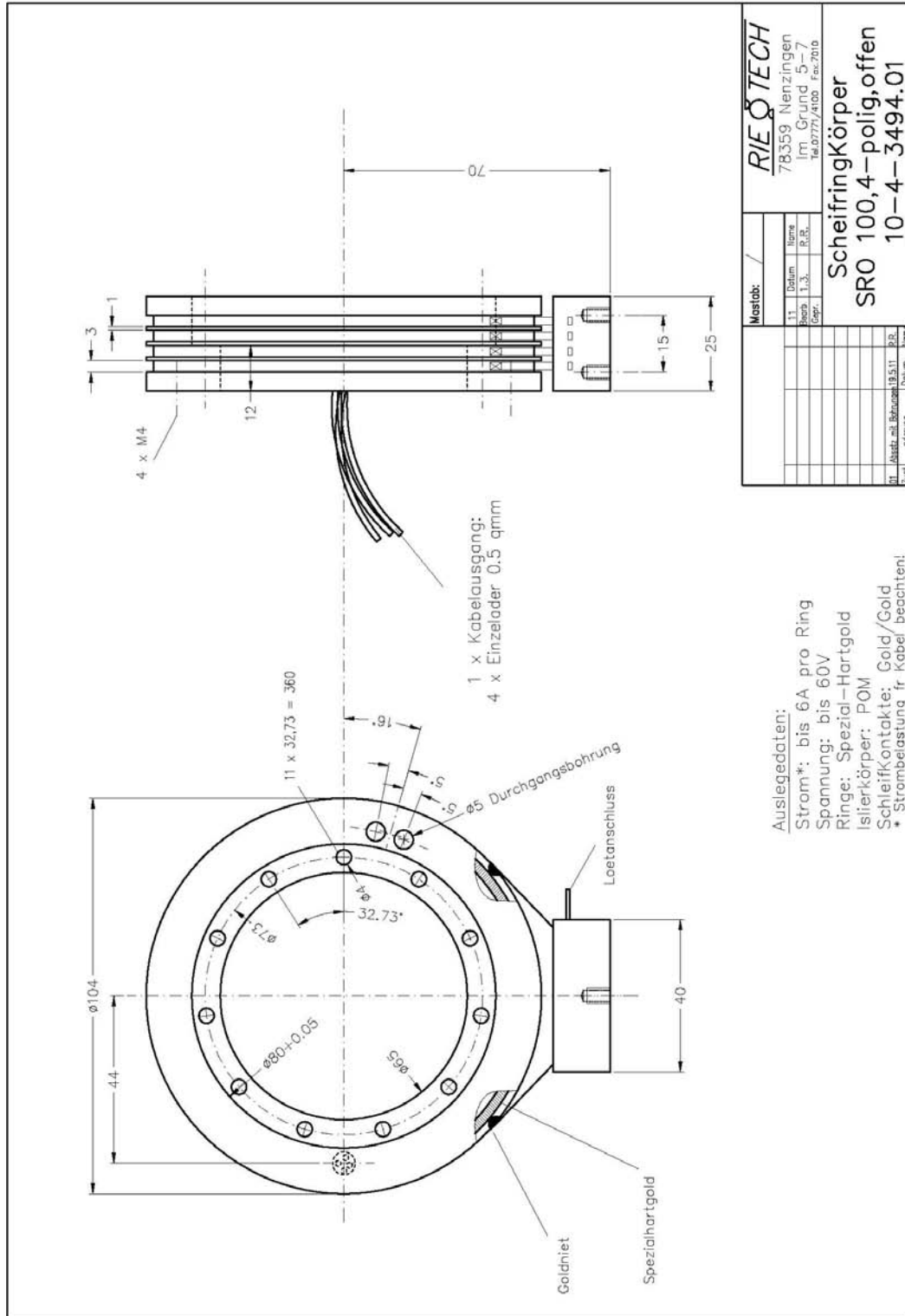
# Eintragsrohr

Eintragsrohr für BK-Versuche:

Material: C-Stahl



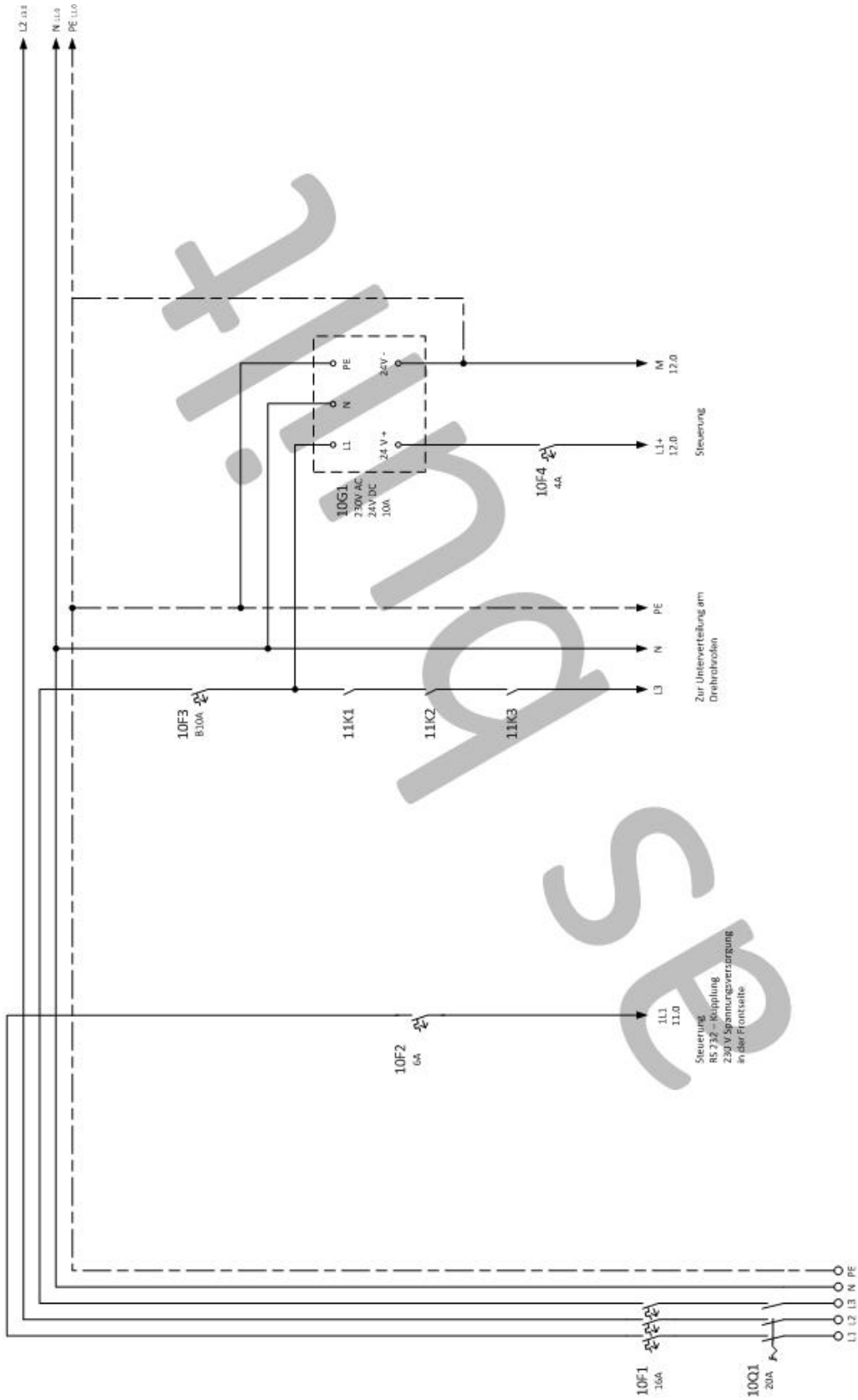
# Schleifringübertrager

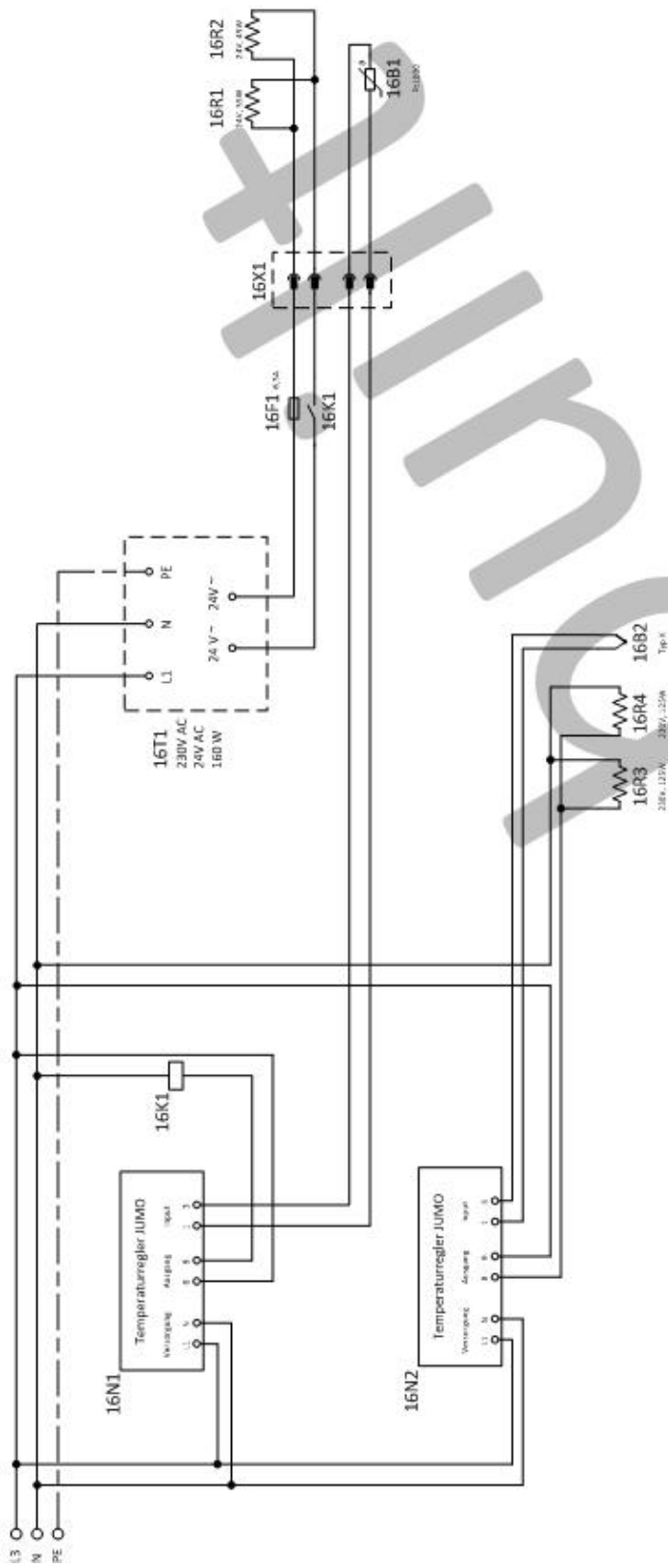


**Auslegedaten:**  
 Strom\*: bis 6A pro Ring  
 Spannung: bis 60V  
 Ringe: Spezial-Hartgold  
 Isolierkörper: POM  
 Schleifkontakte: Gold/Gold  
 \* Strombelastung fr Kabel beachten!

<b>RIE TECH</b> 78359 Nenzlingen Im Grund 5-7 Tel. 07771/4100 Fax: 270 0	
Meistab: / 1:1 Beschr. L. 1:3 Gepr.	Datum Name P. 10 R. 10
<b>Scheifringkörper</b> <b>SRO 100,4-polig, offen</b> <b>10-4-3494.01</b>	
01 Erst- Änderung	Datum Name

# Schaltpläne



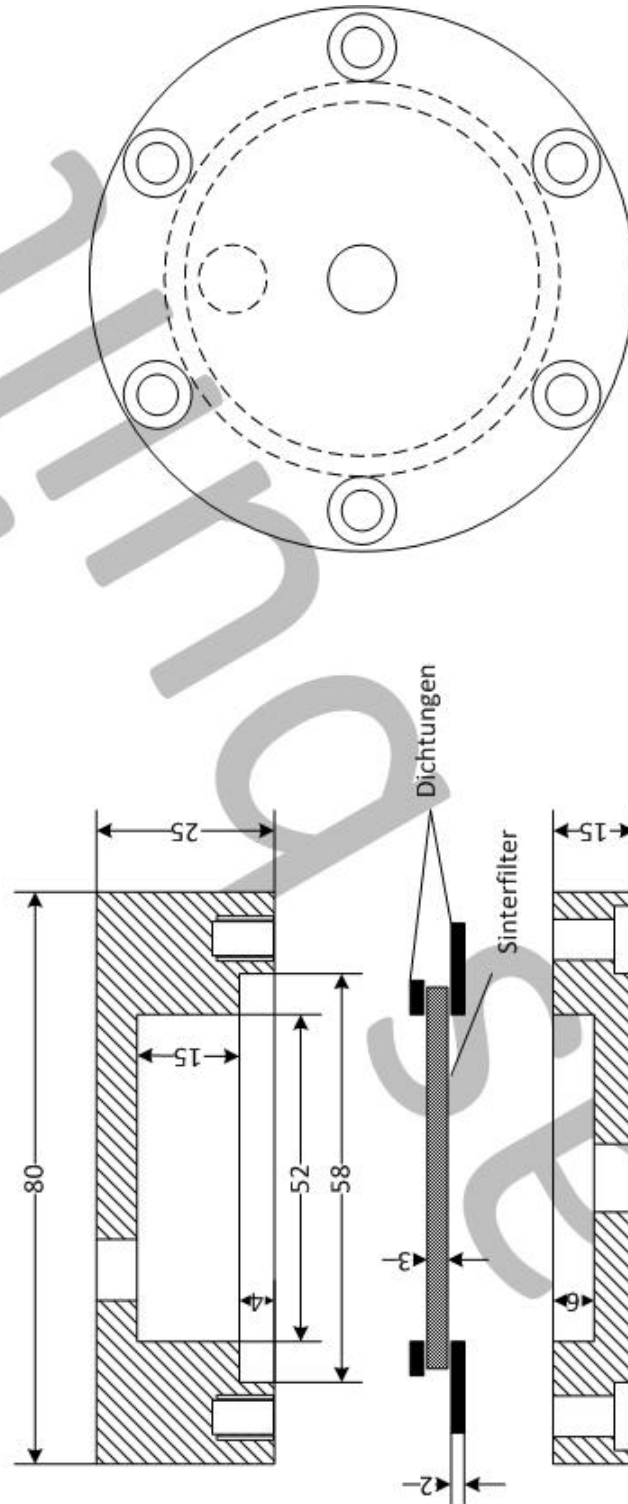




# Filtergehäuse für Drehrohr

Filtergehäuse für 56er Sinterfilter

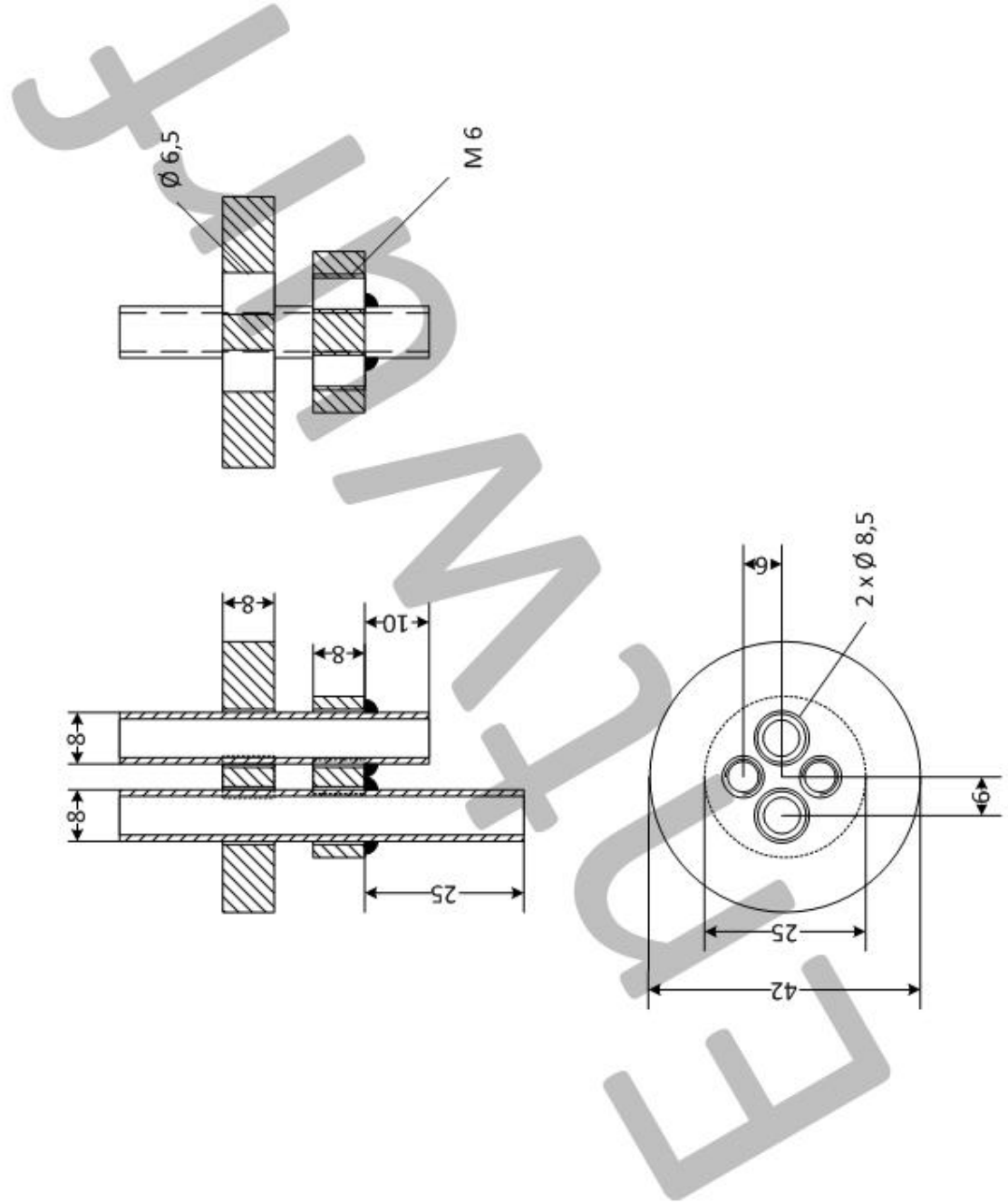
Material 1.4541





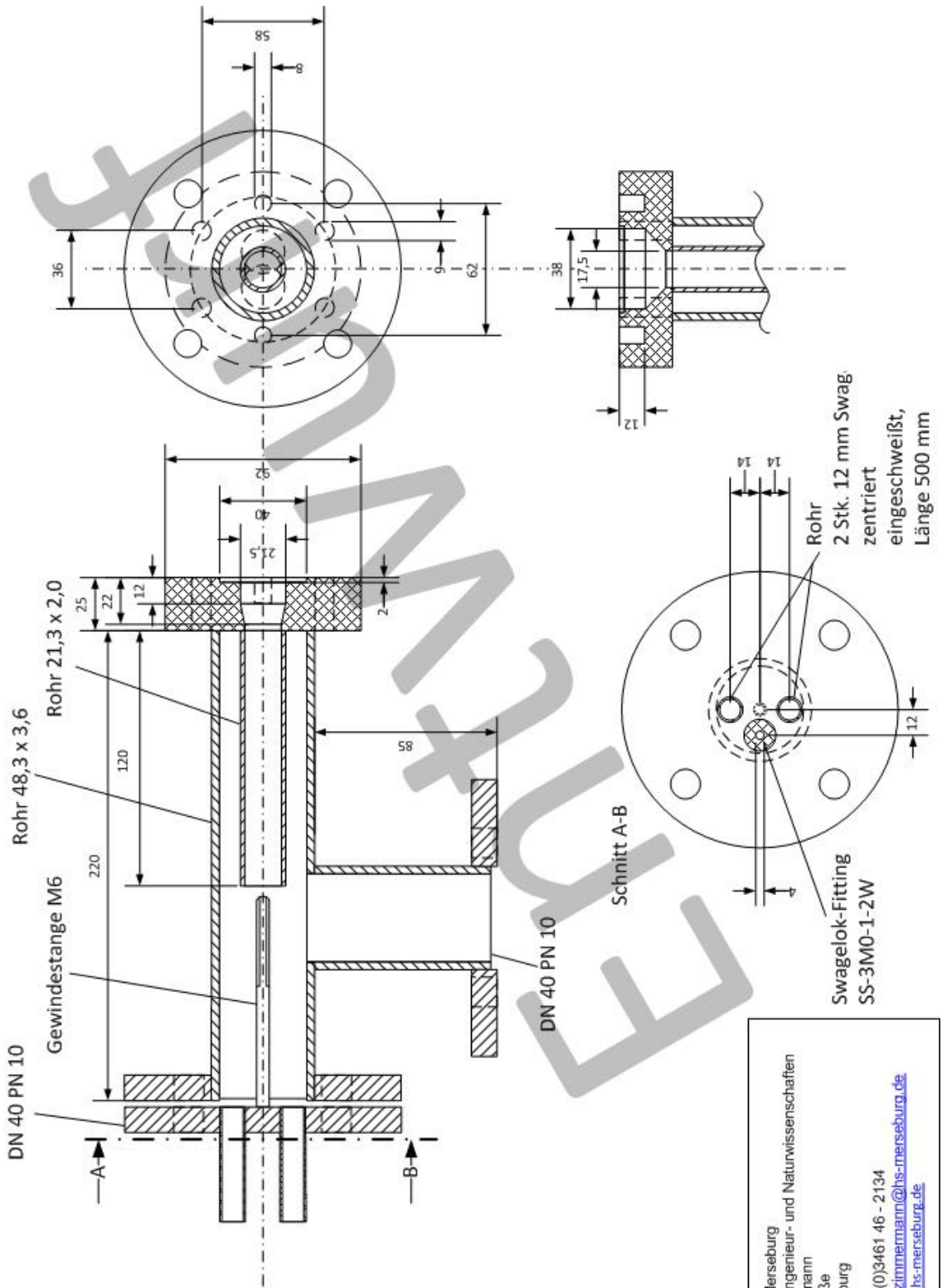
# Deckeleinsatz für Probenahmestation

Deckeleinsatz für Probeflasche



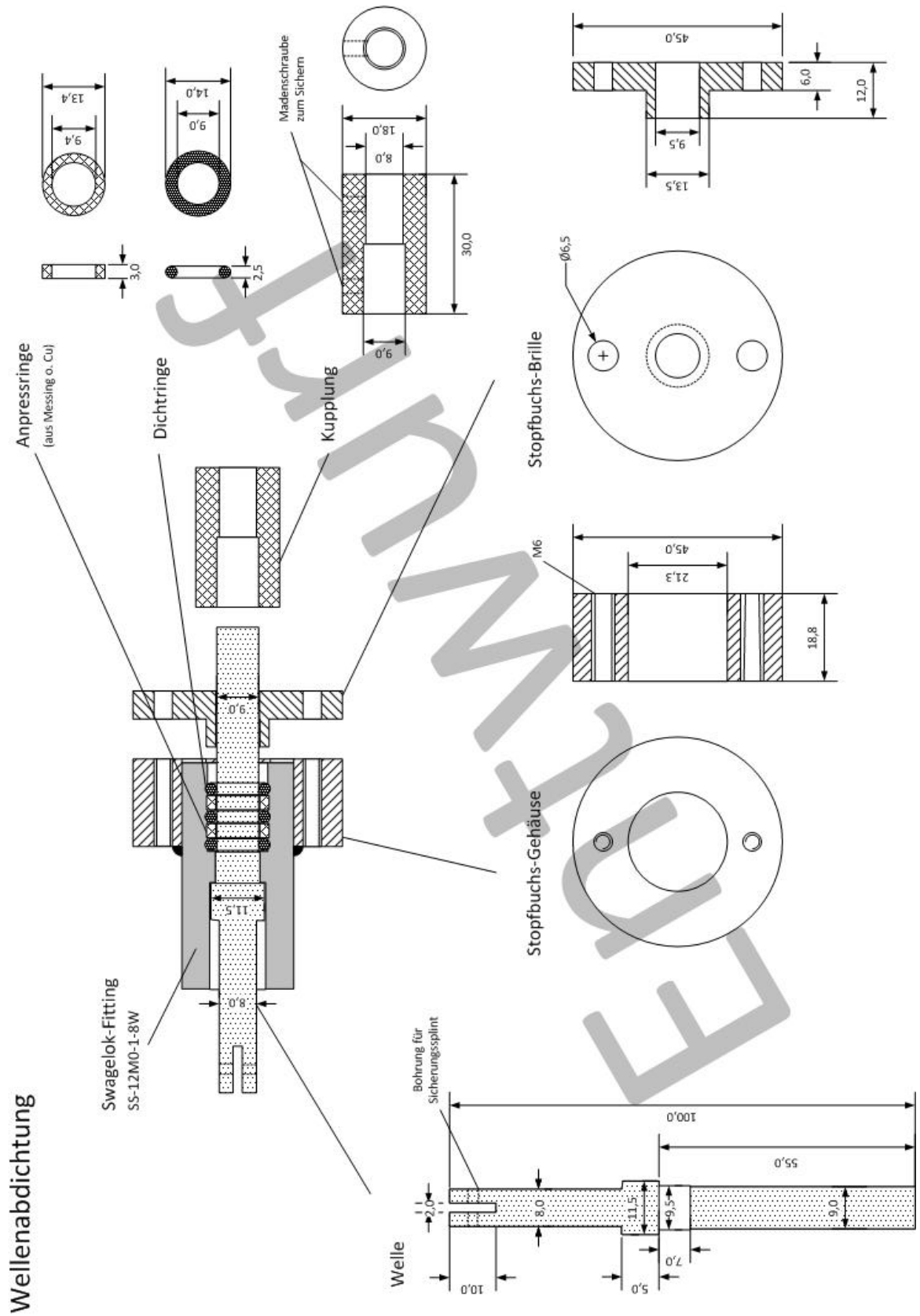
# Extruderanschluss

Betriebsbedingungen: max. 5 bar ü  
max. 600 °C  
Material: 1.4876 oder 1.4958 oder 1.4959



Hochschule Merseburg  
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften  
Jens Zimmermann  
Geusaer Straße  
06217 Merseburg  
Telefon: +49 (0)3461 46 - 2134  
E-Mail: [jens.zimmermann@hs-merseburg.de](mailto:jens.zimmermann@hs-merseburg.de)  
Internet: [www.hs-merseburg.de](http://www.hs-merseburg.de)

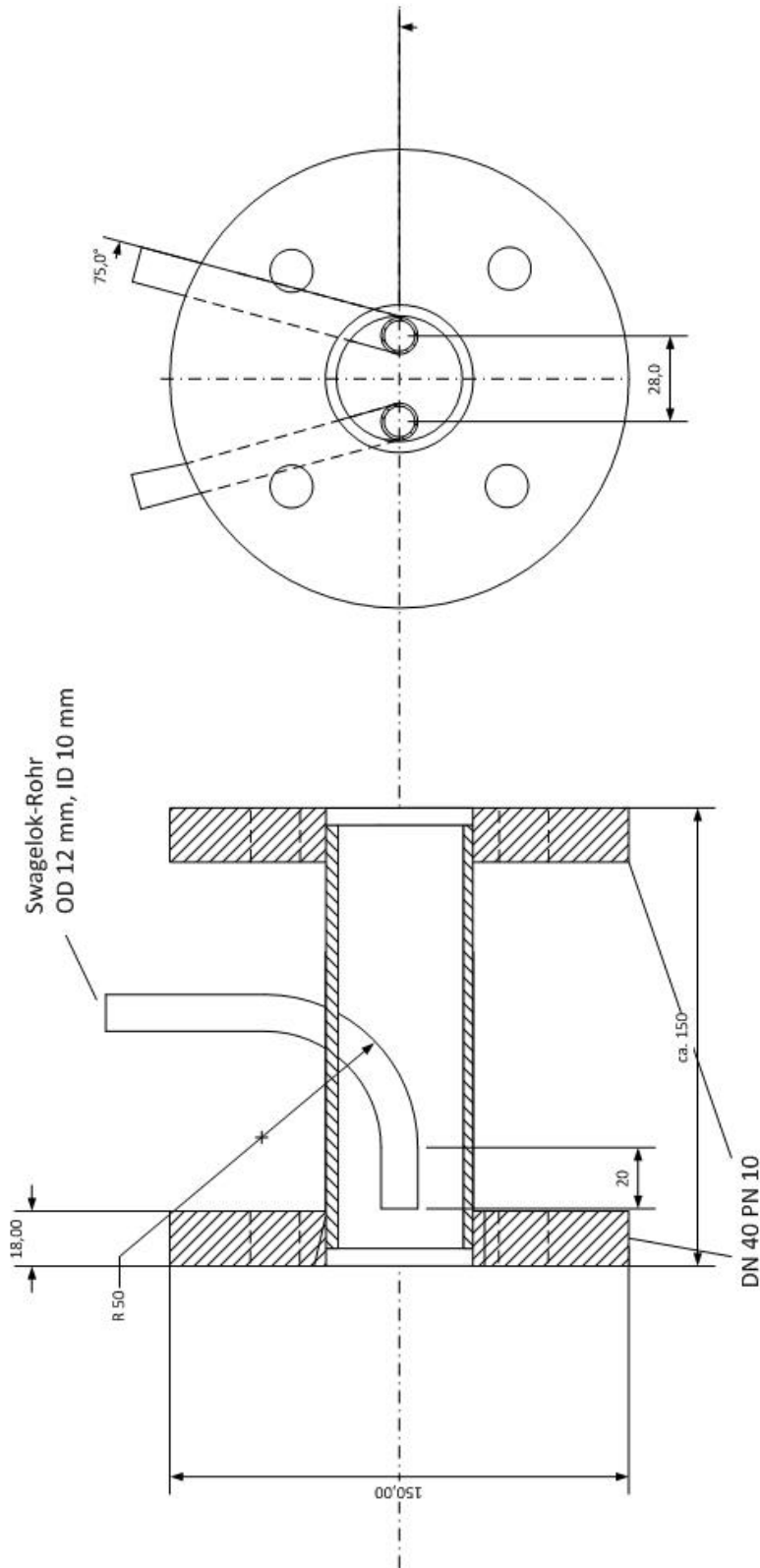
# Wellendichtung für Kratzschnecke



# Adapter für Kratzschnecke

Material: 1.4571

Betriebsbedingungen: max. 5 bar ü  
max. 400 °C



Hochschule Merseburg  
 Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften  
 Jens Zimmermann  
 Geusaer Straße  
 06217 Merseburg  
 Telefon: +49 (0)3461 46 - 2134  
 E-Mail: [jens.zimmermann@hs-merseburg.de](mailto:jens.zimmermann@hs-merseburg.de)  
 Internet: [www.hs-merseburg.de](http://www.hs-merseburg.de)

## Berechnungen zum Kugelkatalysator

Das Volumen der Lochkugel berechnet sich aus dem Kugelvolumen (Gl. .1) abzüglich der Kugelkappen (Gl. .2) und des im inneren befindlichen, durch die Bohrung entstehenden, Zylinders (Gl. .4). Die Masse der Lochkugel ist über die Materialdichte von Glas, mit  $2200 \text{ kg/m}^3$ , berechenbar und beträgt  $6,221 \text{ mg}$ .

$$V_{Kugel} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (d_{Kugel})^3 \quad (.1)$$

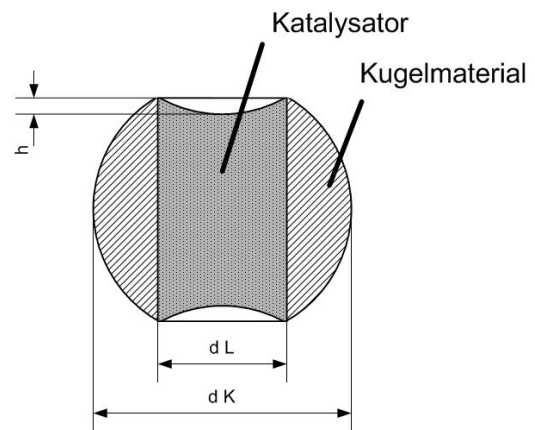
$$V_{Kugelkappe} = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h^2 \cdot \left( \frac{3}{2} \cdot d_{Loch} - h \right) \quad (.2)$$

$$d_{Loch} = h \cdot (d_{Kugel} - h) \quad (.3)$$

$$V_{Zylinder} = \frac{\pi}{4} \cdot (d_{Kugel})^2 \cdot (d_{Kugel} - 2 \cdot h) \quad (.4)$$

$$V_{Lochkugel} = V_{Kugel} - 2 \cdot V_{Kugelkappe} - V_{Zylinder} - 2 \cdot V_{Kugelkappe} \quad (.5)$$

Die in der Kugeln maximal unterbringbare Masse an Katalysator ergibt sich aus dem Volumen des Zylinders (Gl. .4). Zusätzlich sind zwei Kugelkappenvolumina (Gl. .2) abzuziehen, bedingt durch den Sachverhalt, dass die gewölbte Kugeloberfläche einer Kugel in die Kugelbohrung einer anderen eindringen kann und aufgrund dessen Katalysator abträgt. Die Schüttdichte des Zeolithen gibt GOEDECKE mit  $600\text{-}900 \text{ kg/m}^3$  an [Goe11], die hieraus berechnete Katalysatormasse im Kugelhohlraum beläuft sich somit auf  $0,752 \text{ mg}$  bis  $1,128 \text{ mg}$ . Der Massenanteil an Katalysator beträgt nach Gl. .6  $10,8 \%$  bis  $15,4 \text{ Ma.}\%$ .



Querschnitt Katalysatorkugel

$$w_{Katalysator} = \frac{m_{Katalysator}}{m_{Katalysator} + m_{Lochkugel}} \quad (.6)$$

Der Wärmehaushalt bei einer ausschließliche Beheizung des Reaktors über den eingebrachten Massenstrom an Katalysatorträger berechnet sich im Allgemeinen nach Gl. .7. Aus dieser geht hervor, dass der Wärmestrom des Katalysatorträgers ( $\dot{Q}_{Träger}$ ) des zum aufheizen der Braunkohle benötigten Energiestroms ( $\dot{Q}_{BK}$ ) identisch ist.

$$\dot{Q}_{Träger} \equiv \dot{Q}_{BK} \quad (.7)$$

Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{BK}$  (s. Gl. .8) setzt sich stark vereinfacht aus dem Energiebedarf zum Erhitzen des Koks ( $\dot{Q}_{Koks}$ ) und der Energiemenge die aus der Kohlenfeuchte resultiert ( $\dot{Q}_{Feuchte}$ ) zusammen. In diesem Rechenbeispiel wurde die Feuchtigkeit der Kohle mit 8,4 Ma.-% angesetzt. Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{Koks}$  (Gl. .9) geht aus dem Massenstrom an Koks, der Wärmekapazität  $c_{pKoks}$  mit  $1,15 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  [RSS07] und der Temperaturdifferenz aus Reaktionstemperatur ( $T_{Reaktion}$ ), die mit  $500 \text{ °C}$  ausgewählt, und der Einsatztemperatur der Braunkohle ( $T_{BK}$ ), die mit  $20 \text{ °C}$  veranschlagt wurde, hervor. Der Wärmestrom für das Erhitzen des Wassers  $\dot{Q}_{Feuchte}$  geht aus Gl. .10 hervor. Er setzt sich aus den einzelnen Energieströmen zum Erhitzen des Wassers und aus dem Verdampfen und Überhitzen des Dampfes zusammen.

$$\dot{Q}_{BK} = \dot{Q}_{Koks} + \dot{Q}_{Feuchte} \quad (.8)$$

$$\dot{Q}_{Koks} = \dot{m}_{Koks} \cdot c_{pKoks} (T_{Reaktion} - T_{BK}) \quad (.9)$$

$$\dot{Q}_{Feuchte} = \dot{m}_{BK} \cdot w_{H_2O} (c_{pH_2O} (T_{Sdp. H_2O} - T_{BK}) + \Delta h_{v H_2O} + c_{pDampf} (T_{Reaktion} - T_{Sdp. H_2O})) \quad (.10)$$

Der Wärmestrom des Katalysatorträgermaterials  $\dot{Q}_{Träger}$  lässt sich nach Gl. .11 berechnen. Die Wärmekapazität des Trägermaterials  $c_{pTräger}$  wurde mit  $0,75 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  veranschlagt und entspricht der von Glas. Die Temperaturdifferenz ergibt sich aus der Regenerationstemperatur des Katalysators  $T_{Regeneration}$  und der Reaktionstemperatur für die katalytische Spaltung  $T_{Reaktion}$ .

$$\dot{Q}_{Träger} = \dot{m}_{Träger} \cdot c_{pTräger} \cdot (T_{Regeneration} - T_{Reaktion}) \quad (.11)$$

Die berechneten Daten sind der Tabelle 5.4 auf Seite 81 entnehmbar.

## Druckverlustberechnung nach ERGUN

Zur überschläglichen Berechnung des Druckverlustes über die Länge des Extruders  $\frac{dp}{dl}$  wurde sich der ERGUN-Gleichung bedient:

$$\frac{dp}{dl} = A \cdot \eta \cdot \nu_0 + B \cdot \rho \cdot \nu_0^2 \quad (.12)$$

wobei  $\eta$  die dyn. Viskosität,  $\rho$  die Dichte des Gases und  $\nu_0$  die Anströmgeschwindigkeit darstellt.

Die Variable A (Gl. .13) und die Variable B (Gl. .14) ermitteln sich aus der Schüttgutporosität  $\epsilon$  und dem Kugeldurchmesser  $d_p$  nach:

$$A = 150 \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3 \cdot d_p^2} \quad (.13)$$

$$B = 1,75 \cdot \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3 \cdot d_p} \quad (.14)$$

Mit einer Schüttgutporosität  $\epsilon$  von 40 %, einem Partikeldurchmesser  $d_p$  von 1 mm, einer dyn. Gasviskosität von  $3,2 \cdot 10^{-4}$  Pa·s, einer Gasdichte von  $0,5 \text{ kg/m}^3$ , Anströmgeschwindigkeit von 0,6 m/s und Extruderlänge von 60 cm ergibt sich ein Differenzdruck von 2,75 bar.





---

## Lebenslauf / Curriculum Vitae

Name: Jens Zimmermann  
Geboren: 08. Mai 1981 in Zeitz  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Werdegang

2015 - heute	Ingenieur F & E Molekularsiebe, Chemiewerk Bad Köstritz GmbH
2014 - 2015	Ingenieur für Verfahrenstechnik, LEUNA-Harze GmbH
2012 - heute	Promotionsstudent an der Martin-Luther-Universität, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Halle-Wittenberg
2011 - 2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Hochschule Merseburg
2008 - 2011	Studium des Chemieingenieurwesens, Hochschule Merseburg
2005 - 2008	Studium der Chemietechnik, Hochschule Merseburg
2000 - 2005	Chemikant, BASF AG
1997 - 2000	Berufsausbildung zum Chemikanten, BASF AG
1991 - 1997	Sekundarschule Droyßig

---

Datum

---

Unterschrift



---

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich keinen vorausgegangenen Promotionsversuch unternommen habe, und dass kein Promotionsversuch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung läuft.

---

Datum

---

Unterschrift



---

## Versicherung an Eides Statt

Ich, \_\_\_\_\_

(Vorname, Name)

\_\_\_\_\_  
(geb. Datum)

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
(Anschrift)

versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen, als solche kenntlich gemacht und mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach besten Wissen und Gewissen gemacht und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt (namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsentzug oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Tat gemäß § 163 Abs. 1 StGB bis zu einer Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung)

\_\_\_\_\_  
Datum, Ort

\_\_\_\_\_  
Unterschrift



