

# **Optimierung von Reaktionsparametern und Katalysatorsystemen für die direkte Verflüssigung von Braun- und Biokohlen im Satzreaktor**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
Martin Trautmann  
aus Stuttgart

Hauptberichter: PD Dr. rer. nat. Yvonne Traa  
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Cosima Stubenrauch

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2014

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart  
2014



## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel **„Optimierung von Reaktionsparametern und Katalysatorsystemen für die direkte Verflüssigung von Braun- und Biokohlen im Satzreaktor“**

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Name: \_\_\_\_\_

Unterschrift: \_\_\_\_\_

Datum: \_\_\_\_\_

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“*

Marie Curie

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen November 2011 und Juli 2014 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart. Innerhalb dieser Arbeit kamen folgende Publikationen zustande:

1. *Efficient Direct Brown Coal Liquefaction with Sulfided Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts.*  
M. Trautmann, Y. Traa, Energy Fuels 27 (2013) 5589-5592.
2. *Efficient Direct Coal Liquefaction of a Premium Brown Coal Catalyzed by Cobalt-Promoted Fumed Oxides.*  
M. Trautmann, A. Löwe, Y. Traa in "New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining", Preprints of the DGMK-Conference, Dresden, Germany, October 9 - 11, 2013, S. Ernst, A. Jess, J. A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna, Eds., pp. 131-138, DGMK, Hamburg, 2013.
3. *An Alternative Method for the Production of Second-Generation Biofuels.*  
M. Trautmann, A. Löwe, Y. Traa, Green Chem. 16 (2014) 3710-3714.

## Danksagungen

In erster Linie möchte ich Frau PD Dr. rer. nat. Yvonne Traa danken, dass sie mir dieses inspirierende und vielseitige Thema zur Verfügung stellte und jederzeit mit viel Umsicht und Geduld für Gespräche, Korrekturen und hilfreiche Tipps zur Verfügung stand. Durch diese hervorragende Betreuung blieb sehr viel Raum für kreatives und selbstorganisiertes Arbeiten.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm und Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp danke ich für die Bereitstellung der exzellenten Rahmenbedingungen am Institut für Technische Chemie.

Besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. rer. nat. Cosima Stubenrauch für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die Durchführung zahlreicher Experimente, welche während der Betreuung diverser Forschungspraktika und Abschlussarbeiten stattfanden, danke ich den Herren B.Sc. Athanasios Evagelou, B.Sc. Armin Löwe, M.Sc. Swen Lang.

Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Seitz danke ich herzlich für die Bereitstellung der mitteldeutschen Braunkohlen, ohne die viele großartige Ergebnisse nicht zustande gekommen wären. Weitere Personen, denen ich für die Durchführung zahlreicher Messungen, organisatorische Hilfe, fachliche Gespräche sowie erheiternde und unterhaltsame Zeiten danke sind die Frauen Claudia Lauxmann, Heike Fingerle, Barbara Gehring, Elisa Favaro, Ute Albrecht und die Herren Dipl.-Chem. Dennis Wan Hussin, Dipl.-Chem. Michael Dyballa, M.Sc. Moritz Messner, Dipl.-Chem. Moritz Heuchel, M.Sc. Dennis Kopljar, Dipl.-Chem. Thomas Montsch, Dipl.-Chem. Matthias Aimer, Matthias Scheibe, M.Eng. Philipp Eversfield, Dipl.-Chem. Robin Otterstätter, M.Sc. Ümit Tastan, M.Sc. Dennis Beierlein, Dr. rer. nat. Marco Lopéz, Prof. Dr. rer. nat. Michael Hunger.

Aus meinem persönlichen Umfeld danke ich meiner Freundin Katharina Schwerdt und meinen Eltern Anneliese und Werner Trautmann.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	<b>I</b>
<b>Nomenklatur der Katalysatoren</b> .....	<b>IV</b>
<b>Verzeichnis der Symbole</b> .....	<b>V</b>
<b>1. Abstract</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>2. Einleitung</b> .....	<b>- 3 -</b>
<b>3. Stand des Wissens</b> .....	<b>- 5 -</b>
3.1 Charakteristika, Analytik und ökonomisches Potential von Kohle .....	- 5 -
3.2 Direkte Kohleverflüssigung .....	- 12 -
3.2.1 Definitionen und Historie.....	- 12 -
3.2.2 Industrielle Prozesse .....	- 13 -
3.2.3 Chemische Grundlagen der direkten Kohleverflüssigung.....	- 16 -
3.2.4 Kohlemodellverbindungen .....	- 21 -
3.2.5 Wiedergewinnung des Katalysators.....	- 22 -
3.2.6 Massenbilanzierung.....	- 25 -
3.3 Ökologisches Potential der DCL in der Biomasseumsetzung.....	- 27 -
3.3.1 Biokohle als Reaktand für die direkte Kohleverflüssigung.....	- 27 -
3.3.2 Methoden zur Erzeugung von Biokraftstoffen der zweiten Generation.....	- 29 -
3.4 Pyrogene Metalloxide als Katalysatorträgermaterialien .....	- 31 -
<b>4. Problemstellung</b> .....	<b>- 35 -</b>
<b>5. Experimenteller Teil</b> .....	<b>- 37 -</b>
5.1 Verwendete Chemikalien .....	- 37 -
5.2 Analytik der Kohlen und Ölextrakte .....	- 38 -
5.2.1 Proximate Analysis .....	- 38 -
5.2.2 Ultimate Analysis .....	- 39 -
5.2.3 ATR-Messungen.....	- 40 -
5.2.4 <sup>13</sup> C CP/MAS NMR-Messungen .....	- 40 -
5.2.5 Berechnung der oberen Heizwerte (HHV) der Kohlen und der Ölextrakte .....	- 40 -
5.2.6 Weitere Ölextraktanalytik.....	- 41 -

5.3 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren .....	- 42 -
5.3.1 Katalysatorherstellung .....	- 42 -
5.3.2 Katalysatorcharakterisierung .....	- 43 -
5.4 DCL- und Modellverbindungsreaktionen .....	- 45 -
5.4.1 Durchführung der Kohleverflüssigungs- und der Modellverbindungsreaktionen-	45 -
5.4.2 Auswertung und Bilanzierung der Modellverbindungsreaktionen .....	- 45 -
5.4.3 Auswertung und Bilanzierung der DCL-Reaktionen .....	- 47 -
5.4.4 Gaschromatographie zur Untersuchung der anorganischen Gasphase .....	- 51 -
5.4.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS).....	- 52 -
5.4.6 Katalysatorregenerierung .....	- 53 -
5.4.7 Validierungs- und Bilanzierungsexperimente mit Tetralin.....	- 54 -
5.4.8 Standardabweichung und Reproduzierbarkeit der Verflüssigungsexperimente	- 54 -
5.5 Zusammensetzung der Barrelverkaufspreise .....	- 55 -
<b>6. Resultate und Diskussion.....</b>	<b>- 56 -</b>
6.1 Prozessökonomie der direkten Kohleverflüssigung .....	- 56 -
6.2 Analytik der verwendeten Kohlen.....	- 60 -
6.2.1 Proximate und Ultimate Analysis .....	- 60 -
6.2.2 Instrumentelle Analytik .....	- 62 -
6.3 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren.....	- 66 -
6.3.1 Pyrogene TiO <sub>2</sub> -Trägerkatalysatoren .....	- 66 -
6.3.2 Pyrogene SiO <sub>2</sub> -Trägerkatalysatoren .....	- 68 -
6.3.3 Pyrogene SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (MagSilica®)-Katalysatoren.....	- 70 -
6.4 Validierungsexperimente.....	- 72 -
6.4.1 Standardabweichungen bei den DCL-Reaktionen .....	- 72 -
6.4.2 Standardabweichungen bei den Modellverbindungsreaktionen .....	- 74 -
6.4.3 Bilanzierung und Nullversuche für das Lösemittel Tetralin.....	- 75 -
6.4.4 Validierung der Gasphasenbilanzierung .....	- 81 -
6.5 Direkte Braunkohleverflüssigung.....	- 82 -
6.5.1 Voroptimierungsexperimente.....	- 82 -
6.5.2 Optimierte Reaktionen .....	- 92 -



6.6 Direkte Biokohleverflüssigung .....	- 102 -
6.6.1 Voroptimierungsexperimente .....	- 102 -
6.6.2 Optimierte Reaktionen .....	- 110 -
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>- 116 -</b>
<b>8. Literatur .....</b>	<b>- 119 -</b>
<b>9. Anhang .....</b>	<b>- 126 -</b>
9.1 Übrige Katalysatorcharakterisierungen .....	- 126 -
9.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ausgewählter Katalysatoren .....	- 126 -
9.3 Charakterisierungen von Produktölen mittels <sup>13</sup> C-NMR und ATR .....	- 128 -
9.4 Beispielgaschromatogramme für die verfeinerte Auswertung .....	- 129 -
9.5 Separate Bestimmung des organischen Schwefels in Steinkohle(ref.) .....	- 130 -



## Verzeichnis der Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
A	Asche
af	aschefrei
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance
BCL	Brown Coal Liquefaction
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BTE	Benzol, Toluol, Ethylbenzol
CHN	Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff
CMSL	Catalytic Multi-stage Liquefaction
CP	Crosspolarization
DCL	Direct Coal Liquefaction
F	Feuchtigkeit
FB	Flüchtige Bestandteile
FK	Fester Kohlenstoff
FID	Flammenionisationsdetektor
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
HD	Hydrogen donation
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurization

HOME	Hochschule Merseburg
HS	Hydrogen shuttling
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTI	Hydrocarbon Technologies Inc.
HVB	Hydrierende Verflüssigung von Braunkohlen
ICL	Indirect Coal Liquefaction
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IEP	Isoelektrischer Punkt
IOC	Institut für Organische Chemie
ITC	Institut für Technische Chemie
ITSL	Integrated Two-Stage Liquefaction
KMV	Kohlemodellverbindungen
MAS	Magic Angle Spinning
MIBRAG	Mitteldeutsche Braunkohlegesellschaft
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NEDOL	New Energy Development Organization Liquefaction
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEV	Primärenergieverbrauch
PRIOM	Promptly Re-Crosslinked or Repolymerized Insoluble Organic Materials
Rkt.	Reaktion
SH	Shenhua
SMH	Solvent-mediated hydrogenolysis
SSDLP	Single-Stage Direct Liquefaction Processes

### III

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TF	Thermische Fragmentierung
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSDLP	Two-Stage Direct Liquefaction Processes
waf	wasser- und aschefrei
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WTI	West Texas Intermediate
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

## Nomenklatur der Katalysatoren

Die Nomenklatur der Katalysatoren erfolgte nach dem Schema  $18M/M'_nO_mT_xKT_yA$ , wobei 18 für die 18 Ma.-% Metallbeladung, M für das hydrieraktive Metall (Co, Fe oder Ni),  $M'_nO_m$  für den pyrogenen Metalloxidträger ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$  oder  $Al_2O_3$ ),  $T_x$  für die Kalzinierungstemperatur und  $T_y$  für die Aktivierungstemperatur stehen. Wenn die Schritte der Kalzinierung bzw. der Aktivierung entfielen, wurde dies entsprechend mit „-K“ bzw. „-A“ gekennzeichnet.

## Verzeichnis der Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	1	Asphaltausbeute
$A_i$	A s	Integrierte Peakfläche der Substanz $i$
$A_{\text{BET}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
$D_M$	1	Metalldispersion
$d_M$	m	Durchschnittliche Metallpartikelgröße
$d_P$	m	Durchschnittliche makroskopische Partikelgröße
$f$	1	Stoffspezifischer Korrekturfaktor des FID
$HHV$	$\text{J kg}^{-1}$	Oberer Heizwert
$M$	$\text{g mol}^{-1}$	Molare Masse
$m$	kg	Masse
$n$	mol	Stoffmenge
$P$	1	Preasphaltausbeute
$p$	Pa	Druck
$R$	1	Unumgesetzter Rückstand
$S$	1	Selektivität
$s$	1	Standardabweichung
$T$	K	Temperatur
$\tau$	s	Verweilzeit
$t$	s	Zeit
$X$	1	Umsatz
$w$	1	Massenanteil
$Y$	1	Ausbeute

VI

$z$

1

Anzahl der Kohlenstoffatome  
mit C-H-Bindung

$\theta$

°

Glanzwinkel



## 1. Abstract

The depletion of the reserves and resources of crude oil are likely to cause further increases of the barrel prices of oil [1-4]. Since crude oil will run short in the next few decades, there is a pressing need of adding economical and ecological alternatives to the fuel market [1-3]. Correspondingly, electromobility is a promising long-term prospect but until then there has to be an interim solution [5]. A sufficient and well-known technology could be the direct coal liquefaction (DCL) whereby coal is catalytically converted under high hydrogen pressures (up to 70 MPa) and high temperatures (up to 763 K) in a process-derived solvent in order to yield liquids for fuel applications [6-9]. The process was invented and patented by F. Bergius in 1913 [10], who was honored by the Nobel Prize in 1931 [6]. Under the direction of the engineer M. Pier, the process was realized on a commercial scale [7]. During the Third Reich, 87 % of the total fuel demand could be covered by DCL [7]. After the Second World War, the DCL process suffered from economic drawbacks in comparison to crude oil refining and has not been realized in a comparable manner up to now [7].

For a better competitiveness of the DCL, capital and operating costs for the process have to be reduced [4]. Possible approaches are the lowering of the reaction conditions (pressure, temperature, reaction time) and the development of sustainable catalysts [4,11]. Regarding the optimization of the reaction, the primary goals of the DCL comprise high oil yields, a high  $n_H/n_C$  ratio of the oils and a reasonable higher heating value ( $HHV_{oil}$ ) [6-9]. Decisive advantages of coal in contrast to crude oil are the higher abundance and the broader global distribution of the feedstock which could be the key for fuel autarky [3,12].

In this work, the optimizations were done for low-rank coals like German brown coals and biocoals from the hydrothermal carbonization (HTC) of biomass, since most processes in industry and DCL reactions in literature are optimized for the liquefaction of high-rank coals (bituminous or subbituminous coals) [4]. The main principle of this work is: the lower the coal rank, the higher the coal reactivity which can help to attenuate the drastic reaction conditions significantly. From an ecological point of view, the carbon footprint can be minimized by using biocoals [2]. On the one hand, the catalyst should yield high amounts of oil and have a high hydrogenation activity, on the other hand, the catalyst recovery for further reactions should be possible by magnetic gradient or high coal conversions. The latter is a challenge which is not satisfactorily solved. Since the catalyst dispersion (high reactive contact area between coal and catalyst) is the most important criterion for the catalyst activity [11], a new approach for DCL is to use nanostructured fumed metal oxide supports promoted by metals active for hydrogenation such as nickel or cobalt [1,2]. For a better mechanistic understanding, the catalysts were tested with coal-related model compounds [1,2].

The DCL reactions were conducted in a batch reactor. Due to the complexity of the reactants and products, there is no proper method for the mass balance of DCL in a batch reactor in

the literature. During this work, an accurate method for the mass balance in a batch reactor was developed by which the reactions could be conducted with a high reproducibility.

For the DCL of a special “bitumen-rich” brown coal, the optimized reaction conditions with 18Co/SiO<sub>2</sub> as a catalyst yielded 71 Ma.-% oil which even outnumbers the industrial peak value of 65 wt.-% for the liquefaction of a bituminous coal in Shenhua, China [13]. The cobalt percentage for the brown coal liquefaction related to the moisture- and ash-free brown coal was only 0.9 wt.-%. Since the total coal conversion was 97 % the catalyst could be separated by gravitation separation techniques after upscaling. In preliminary experiments, it was shown that 70 wt.-% of the catalyst could be recovered under suboptimal conditions, and the catalyst did not lose its activity [14]. The sulfidation of cobalt by organic sulfur from the brown coal caused the loss of the catalyst’s ferromagnetic properties, which made a separation by magnetic gradient impossible. Though, the magnetic separation was possible by replacing the catalyst support with a magnetic iron-based material (SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). The fresh and the recycled catalysts also did not show differences in their activity. The oils produced under optimal conditions showed quality values of  $n_H/n_C = 1.57$  and  $HHV_{Oil} = 43.5 \text{ MJ kg}^{-1}$  which resemble the values of the reference crude oil “Arabian light” ( $n_H/n_C = 1.77$ ,  $HHV_{Oil} = 44.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) [7]. According to the abundance of the special “bitumen-rich brown coal”, the predicted Otto fuel demand in Germany of 12.4 Mt for 2025 [15] could be covered if a proper upscaling of the DCL results shown here is possible. The catalyst and the reaction concept also works out for normal brown coals.

Direct biocoal liquefaction with the biocoal SunCoal could be successfully optimized with a biooil yield of 42 wt.-%. The thus obtained biooil ( $n_H/n_C = 1.31$ ,  $HHV_{Oil} = 40.5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ,  $w_O = 5.2 \text{ wt.-%}$ ) almost fulfills the criteria of a so-called “bio-petroleum” ( $n_H/n_C > 1.31$ ,  $HHV_{Oil} > 40.0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ,  $w_O > 6.0 \text{ wt.-%}$ ) [16]. It is a promising option for the production of second-generation biofuels which is complementary with other existing technologies. The 18Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst was used in small amounts (0.9 wt.-% nickel related to the maf-biocoal), and 99 wt.-% can be recovered via magnetic gradient, if there is no sulfur in the biocoal [2]. The possibility of the controlled production of sulfur-free biocoals via HTC exists [17]. The recycled catalyst also showed no decrease in its activity after the second use. Altogether, the direct biocoal liquefaction is a promising technology for lowering future CO<sub>2</sub> emissions and deserves further ecological, economical and chemical evaluation.

## 2. Einleitung

Die rasche Abnahme der Reserven und Ressourcen von Erdöl und der damit verbundene erhöhte Preis pro Barrel erfordert Überlegungen für Alternativen auf dem Kraftstoffsektor [1,2]. Eine mögliche Lösung könnte die Umsetzung von Kohle darstellen, da dieser Energieträger lokal und global quantitativ viel besser verfügbar ist als Rohöl [1-3]. Die Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle kann durch die direkte Kohleverflüssigung (*engl.* Direct Coal Liquefaction (DCL), Kohlehydrierung) oder die indirekte Kohleverflüssigung (Kohlevergasung gefolgt von der Fischer-Tropsch-Synthese) ermöglicht werden. Erstere Technologie ist aufgrund des Energieverbrauchs zu bevorzugen [1,2,18]. Die direkte Kohleverflüssigung wurde von F. Bergius (Chemie-Nobelpreisträger 1931) erfunden und 1913 zum Patent angemeldet [10]. Durch die damalige IG Farben wurde diese Technologie zur kommerziellen Reife gebracht, und während des Zweiten Weltkrieges konnten 87 % des Gesamtkraftstoffbedarfs des Dritten Reiches über DCL-Erzeugnisse gedeckt werden [7]. Nachdem die DCL-Technologie für lange Zeit im kommerziellen Produktionsmaßstab nicht mehr rentabel war, wurde im Jahre 2008 eine kommerzielle Anlage mit einer Kraftstoffproduktionshöhe von  $1 \text{ Mt a}^{-1}$  in der Inneren Mongolei, China, errichtet [19].

Die DCL ist ein katalytischer Prozess, der unter harschen Reaktionsbedingungen mit Wasserstoffdrücken bis zu 30 MPa, im Extremfall sogar 70 MPa, und Reaktionstemperaturen bis zu 763 K in einem prozessstämmigen Lösemittel durchgeführt wird [6,8,9,20]. Die Reaktion umfasst idealerweise zwei aufeinanderfolgende Stufen: Die erste Stufe ist die sogenannte Kohleaflösung, bei der Kohle (molares Verhältnis  $n_H/n_C \approx 0,8$ ) zu primären Kohleölen umgesetzt wird, wonach die Kohleöle in der zweiten Stufe über „Upgrading“ durch konventionelle Rohölaufarbeitungstechniken zu synthetischem Kraftstoff ( $n_H/n_C \approx 2,0$ ) umgesetzt werden [6]. Die flüssigen DCL-Zielprodukte aus der ersten Stufe, welche sich in *n*-Pentan lösen, werden als Öle definiert [8]. Die Stufe der Kohleaflösung gestaltet sich am schwierigsten, da die organischen Makromoleküle der Kohle gespalten (fragmentiert) werden müssen. Durch die Anwesenheit eines Katalysators wird diese Aufgabe erleichtert, da dieser die Spaltung chemischer Bindungen in der Kohle durch die Zurverfügungstellung molekularen Wasserstoffes ermöglichen kann. Durch die Anwesenheit eines Lösemittels ist die Dispersion des Katalysators zusätzlich erhöht, wobei chemische und physikalische Lösemittel-Katalysator-Wechselwirkungen den Wasserstofftransfer verbessern können [6,8,9,20]. Hohe Wasserstoffdrücke sind wichtig, da bei industriellen Anwendungen zumeist billige Wegwerfkatalysatoren (Einwegkatalysatoren) verwendet werden, welche zugleich nur über eine geringe Verflüssigungsaktivität verfügen, wie etwa  $\text{FeS}_2$  (New Energy Development Organization Liquefaction (NEDOL)-Prozess) oder Rotschlamm (Kohleöl-Prozess)) [6].

In den meisten Fällen ist die Wiedergewinnung des Katalysators aus dem Verflüssigungsrückstand nicht wirtschaftlich, weswegen zwangsläufig auf Wegwerfkatalysatoren zurückgegriffen werden muss [6]. Dabei spielt der Katalysator für die Prozessökonomie eine Schlüsselrolle. Mit einem aktiveren Katalysator könnten die ausschlaggebenden Investitionskosten für einen Prozess durch die Abmilderung der Reaktionsbedingungen entschieden abgesenkt werden [4]. Die DCL auf industrieller Basis ist überwiegend für hoch inkohlte Kohlen (hauptsächlich Steinkohlen) effizient erforscht, obwohl niedriger inkohlte Kohlen, wie etwa Braunkohle, durch ihre höhere Reaktivität einen wichtigen Beitrag für mildere Reaktionsbedingungen liefern könnten [4]. Speziell in Deutschland, dem weltweit größten Produzenten von Braunkohle, beträgt die Jahresförderung von Braunkohle 175 Mt a<sup>-1</sup>, was diese Einsatzkohle ökologisch und chemisch sehr attraktiv erscheinen lässt [21].

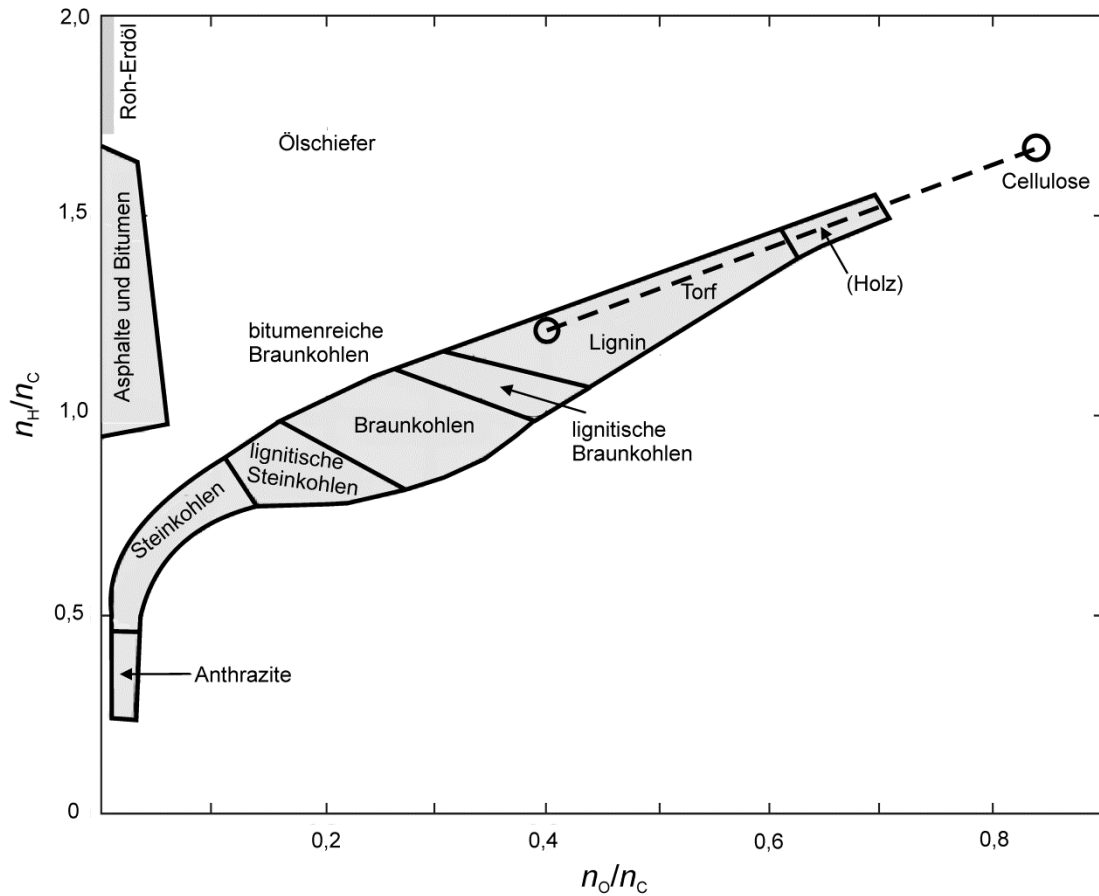
Eine grünere Alternative für das Kraftstoffproblem, die Erzeugung sogenannter „Biokraftstoffe der zweiten Generation“, wird ebenfalls intensiv diskutiert [22]. Bei diesen Biokraftstoffen wird vor allem auf eine Rohstoffbasis geachtet, die nicht mit der Nahrungszufuhr oder der biologischen Artenvielfalt konkurriert [22]. Die konventionellen Verfahren umfassen sowohl die Vergasung von Biomasse zu Synthesegas und die anschließende Fischer-Tropsch-Synthese, als auch die Pyrolyse oder die Direktverflüssigung von Biomasse zu Bioöl, einem instabilen Öl, welches unmittelbar durch Hydrodeoxygenierung oder Zeolith-Upgrading stabilisiert werden muss [22]. Eine Kombination dieser Routen stellt der sogenannte bioliq®-Prozess dar, bei dem die Biomasse durch Pyrolyse umgesetzt wird und das damit produzierte Bioöl vergast und über die Zwischenstufen Methanol oder Dimethylether zu Kraftstoffen umgewandelt wird [23]. F. Bergius präsentierte bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts eine weitere vielversprechende Alternative: Basierend auf der Erkenntnis, dass nicht nur natürliche Kohle bei hohen Temperaturen und Drücken direkt verflüssigt werden kann, sondern auch Biokohle, welche über die hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Biomasse zu erhalten ist, erfand Bergius außerdem die sogenannte direkte Biokohleverflüssigung [24]. Diese Methode, welche sich ebenfalls auf die niedrig inkohlten Biokohlen bezieht, wurde jedoch nie auf einer industriellen Ebene verfolgt und soll in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden.

### 3. Stand des Wissens

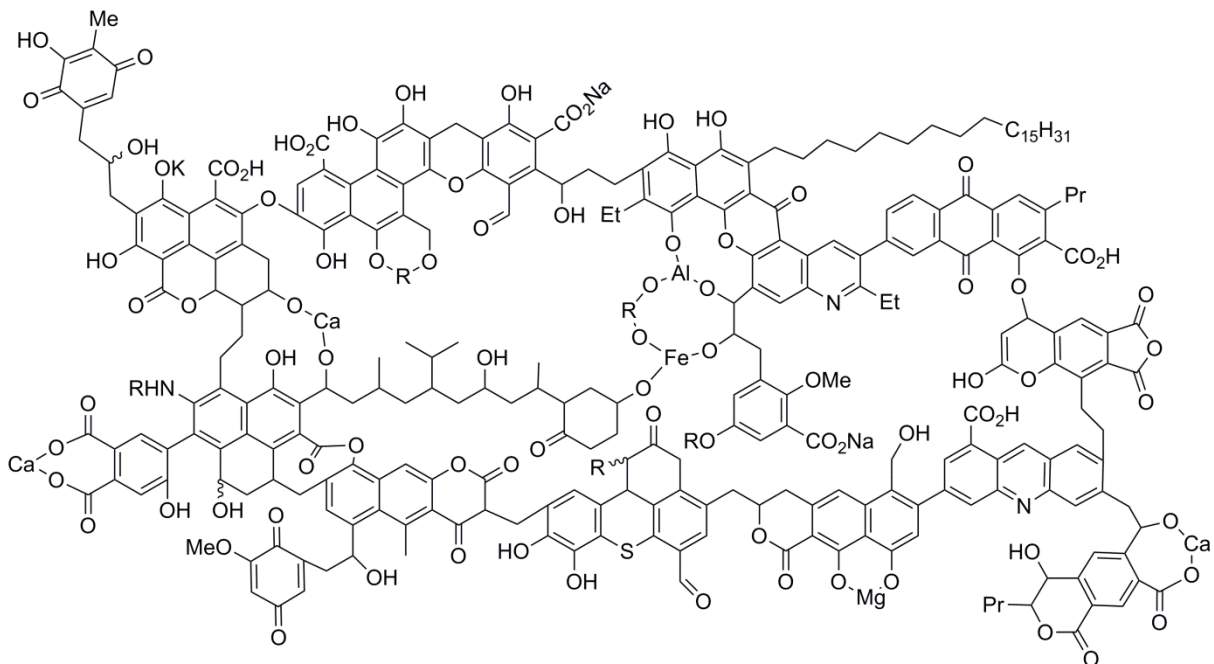
#### 3.1 Charakteristika, Analytik und ökonomisches Potential von Kohle

**K**ohle ist ein Sedimentgestein, das ausgeprägte organische Einheiten (Mazerale) sowie, im geringeren Umfang, anorganische Anteile (Minerale) enthält. Kohle ist brennbar und besteht zu mehr als 50 Ma.-% aus kohlenstoffhaltigem Material [25, 26]. Die organischen Einheiten bestehen aus einem komplexen Gemisch makromolekularer Kohlenstoffverbindungen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung [26]. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff können Mazerale die Heteroelemente Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten. Die Minerale setzen sich überwiegend aus Calcium-, Silicium-, Eisen- und Aluminiumsalzen zusammen. Mazerale und Minerale sind nicht einheitlich innerhalb der Kohle verteilt, sondern liegen inhomogen vor [26].

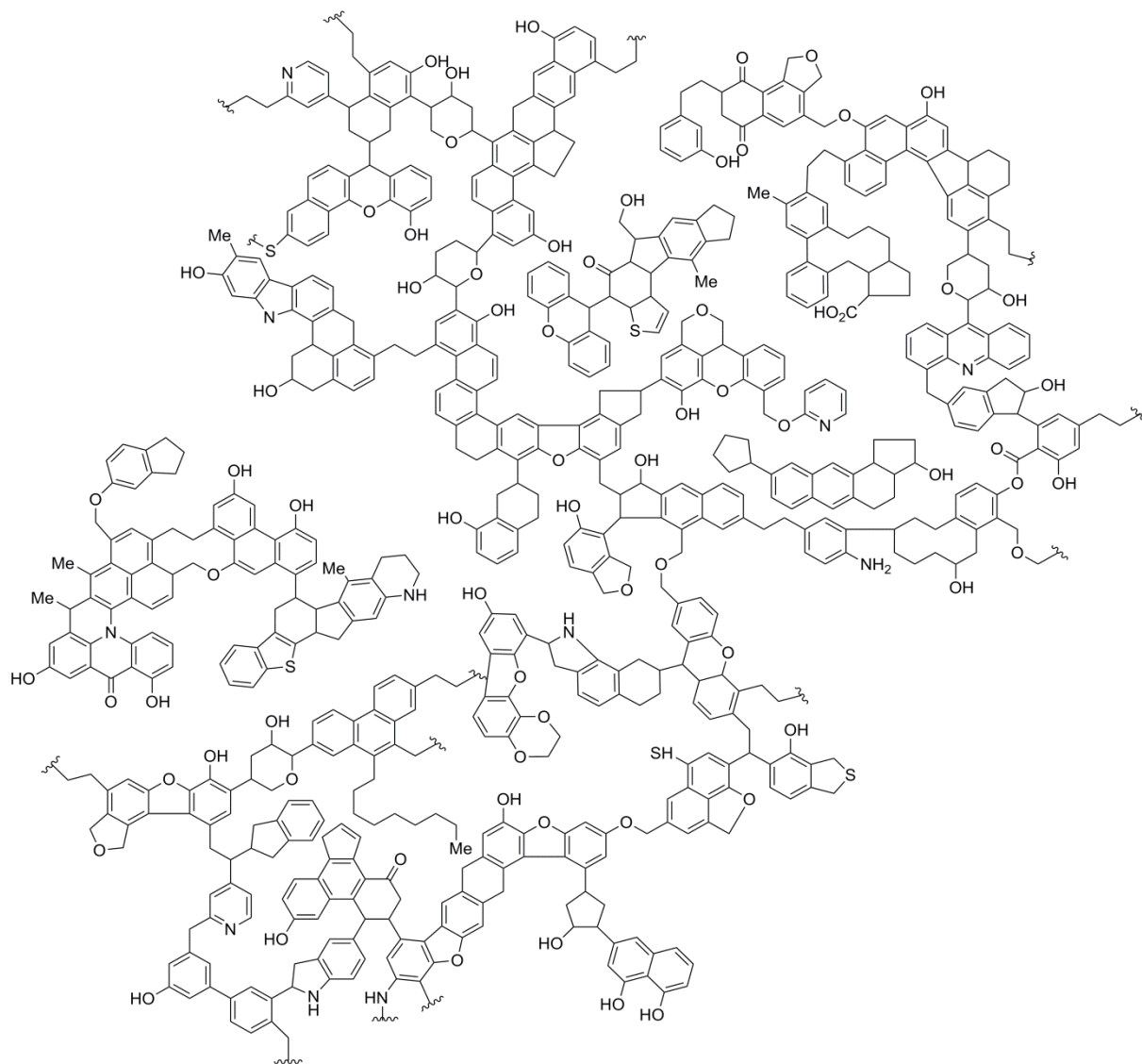
Der Grad der Reife, beziehungsweise des Metamorphismus, einer Kohle wird als Inkohlungsgrad bezeichnet [26]. Um das Zustandekommen des Inkohlungsgrades verstehen zu können, muss zunächst die Entstehung von Kohle besprochen werden. Diese ist maßgeblich auf die Zersetzung und Veränderung von Pflanzen durch Druck und Temperatur zurückzuführen. Bei dem ursprünglichen Pflanzenmaterial handelt es sich um Moos und andere niedere Pflanzenformen, jedoch enthalten einige Kohlen signifikante Mengen von holzartigen Materialien [25]. Die urzeitlichen Pflanzen, welche letztendlich die Kohle formten, wurden zunächst durch eine Reihe biochemischer Prozesse in Torf umgewandelt. Ausgehend von Torf begann der Inkohlungsprozess [27]. Durch natürlichen Druck und Wärme wurde Kohle über mehrere hundert Millionen Jahre gepresst, gehärtet, chemisch verändert und metamorphosiert [8,25,27]. Es wird vermutet, dass Kohle aus diesen niederen prähistorischen Pflanzen gebildet wurde, wenn sie in sumpfigen Ökosystemen wuchsen. Wenn derartige Pflanzen abstarben, schied sich deren Biomasse in anaeroben wässrigen Umgebungen ab, in denen die geringe Anwesenheit von Sauerstoff eine Oxidation zu Kohlenstoffdioxid einschränkte. Nachfolgende Generationen dieser Pflanzen vergrößerten die Abscheidungen des nichtoxidierten organischen Materials, das anschließend mit Sedimenten bedeckt und zu kohleartigen Schichten gepresst wurde, wie beispielsweise Steinkohle oder Braunkohle [25]. Der Inkohlungsgrad wird also im Wesentlichen durch die Parameter Zeit, Druck und Temperatur bestimmt [26]. In Abb. 1 werden unterschiedliche Inkohlungsgrade in Form eines Inkohlungsdiagramms nach Van Krevelen, einer Auftragung des  $n_H/n_C$ -Verhältnisses gegen das  $n_O/n_C$ -Verhältnis, gezeigt. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass sich die molaren Elementverhältnisse stets auf die wasser- und aschefreie waf-Kohle, was dem rein organischen Teil der Kohle entspricht, beziehen [26].



**Abb.1.** Inkohlungsdiagramm nach Van Krevelen [28]. Die aufgetragenen Werte beziehen sich auf die waf-Kohle. Per definitionem wird Braunkohle als die am niedrigsten inkohlte Kohle beschrieben [25].



**Abb. 2a.** Modell einer makromolekularen Struktur einer rheinischen Braunkohle nach Hüttinger und Michenfelder ( $n_{C,aromatisch}/n_{C,aliphatisch} = 1,22$ ) [29].



**Abb. 2b.** Modell einer makromolekularen Steinkohlestruktur nach Shinn  $n_{C,aromatisch}/n_{C,aliphatisch} = 2,33$  [30].

Der fortschreitende Inkohlungsprozess wird durch die Abnahmen der  $n_H/n_C$ - und der  $n_O/n_C$ -Verhältnisse beschrieben. Demnach ist der Inkohlungsgrad von Braunkohle am niedrigsten und der von Anthrazit am höchsten [26]. Entsprechend der Elementverhältnisse geht die Zunahme des Inkohlungsgrades mit einer Zunahme der Aromatizität der organischen Einheiten einher [26]. Beispielhaft ist der Vergleich der Abb. 2a und 2b. Hüttinger und Michenfelder schlagen die in Abb. 2a dargestellte Modellstruktur für den organischen Anteil einer rheinischen Braunkohle vor [29]. Dieses Modell wurde basierend auf diversen Vorarbeiten, Pyrolyseexperimenten, Elementaranalysen und titrimetrischer Bestimmungen der Sauerstofffunktionalitäten erstellt [29]. In diesem Modell sind anorganische Elemente wie Natrium, Eisen, Magnesium, Kalium, Calcium, Aluminium und Eisen in der organischen Kohlematrix enthalten [29]. Die deutliche Zunahme der Aromatizität und die Abnahme des  $n_O/n_C$ -Verhältnisses durch den höheren Inkohlungsgrad werden in der Modellstruktur einer

Kohlearten und Torf			Gesamt Wassergehalt (%)	Energieinhalt af* (kJ/kg)	Flüchtige Bestandteile (%) waf**	Vitrinit-Reflexion in Öl (%)	
UN-ECE	USA (ASTM)	Deutschland (DIN)					
Peat	Peat	Torf					
Ortho-Lignite	Lignite	<b>WEICHBRAUNKOHLE</b>		75	6700		
Meta-Lignite		Mattbraunkohle	Hartbraunkohle	35	16 500	0,3	
Subbitum. Coal	Sub-bituminous Coal	Glanzbraunkohle		25	19 000	0,45	
<b>Bituminous Coal</b>		High Volatile Bituminous Coal	Flammkohle	H A R T K O H L E	10	25 000	45
	Gasflammkohle		40		0,75		
	Gaskohle		35		1,0		
	Medium Vol. Bitumin. Coal		Fettkohle		36 000	28	1,2
	Low Vol. Bitumin. Coal		Eßkohle		<b>Kokskohle</b>	19	1,6
Anthracite	Semi-Anthracite	Magerkohle			14	1,9	
	Anthracite	Anthrazit	3	36 000	10	2,2	

\* af = aschefrei, waf\*\* = wasser-aschenfrei

Abb. 3. Unterschiedliche internationale Kohleklassifizierung [31].

Steinkohle (Abb. 2b) nach Shinn [30] sichtbar und stehen im Einklang mit dem Van Krevelen-Diagramm aus Abb. 1. Der Strukturvorschlag nach Shinn wurde auf verschiedene Vorarbeiten, kernmagnetische Resonanzmessungen, Extraktionstechniken und Analyse von direkten Verflüssigungsprodukten begründet [30].

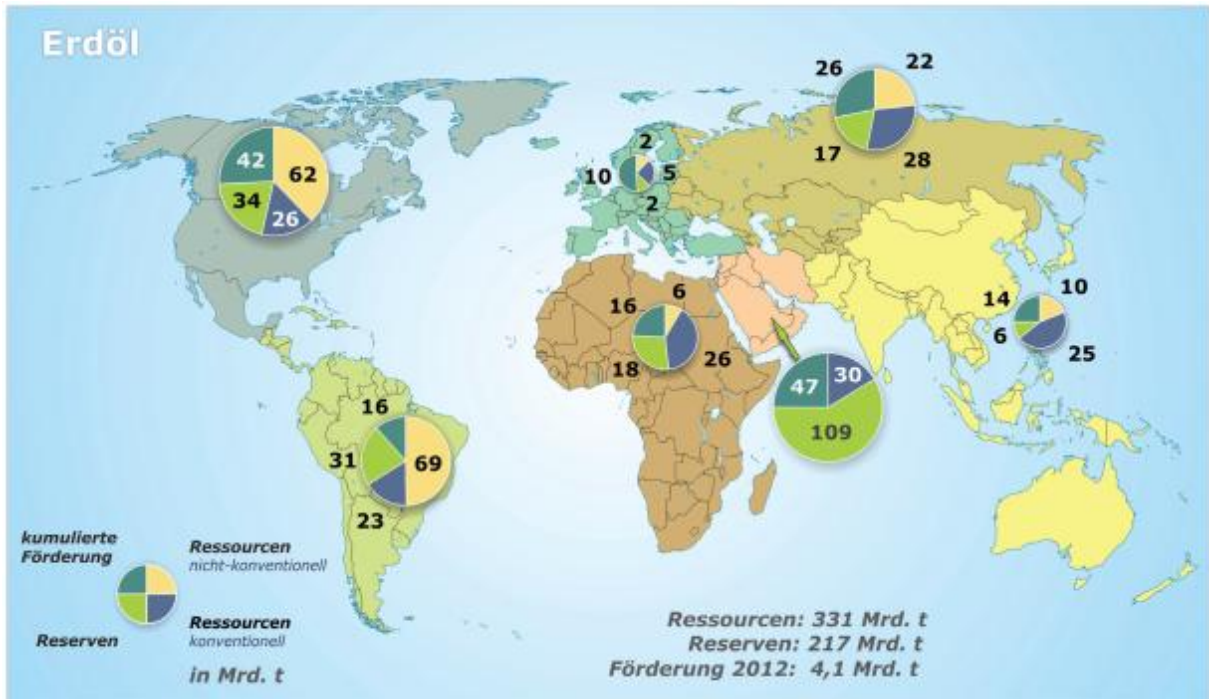
Über die genaue Nomenklatur von Kohlearten herrscht international Uneinigkeit. Abbildung 3 illustriert die gebräuchlichen Kriterien für die genaue Benennung verschiedener Kohlen [31]. Hierbei spielen Energieinhalt, Reflexionsstudien und der Anteil flüchtiger Bestandteile bezüglich der wasser- und aschefreien Form der Kohle eine maßgebende Rolle [25,31]. Anders als in Abb. 3 wird die Angabe des Energieinhaltes (oberer Heizwert) in dieser Arbeit für die waf-Kohle gewählt. Nichtsdestotrotz sind die Einteilungskriterien der drei Nomenklaturesysteme ähnlich, weshalb im Laufe der vorliegenden Arbeit die Kohlenomenklatur gemäß des Deutschen Instituts für Normung (DIN) verwendet wird.

Für die Kohleanalytik sind die Begriffe *Proximate* und *Ultimate Analysis* von Wichtigkeit [25]. Erstere beinhaltet die Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen (s. Abb. 3), Feuchtigkeit, Ascheanteil und Anteil des festen Kohlenstoffs an einer Kohlensorte in

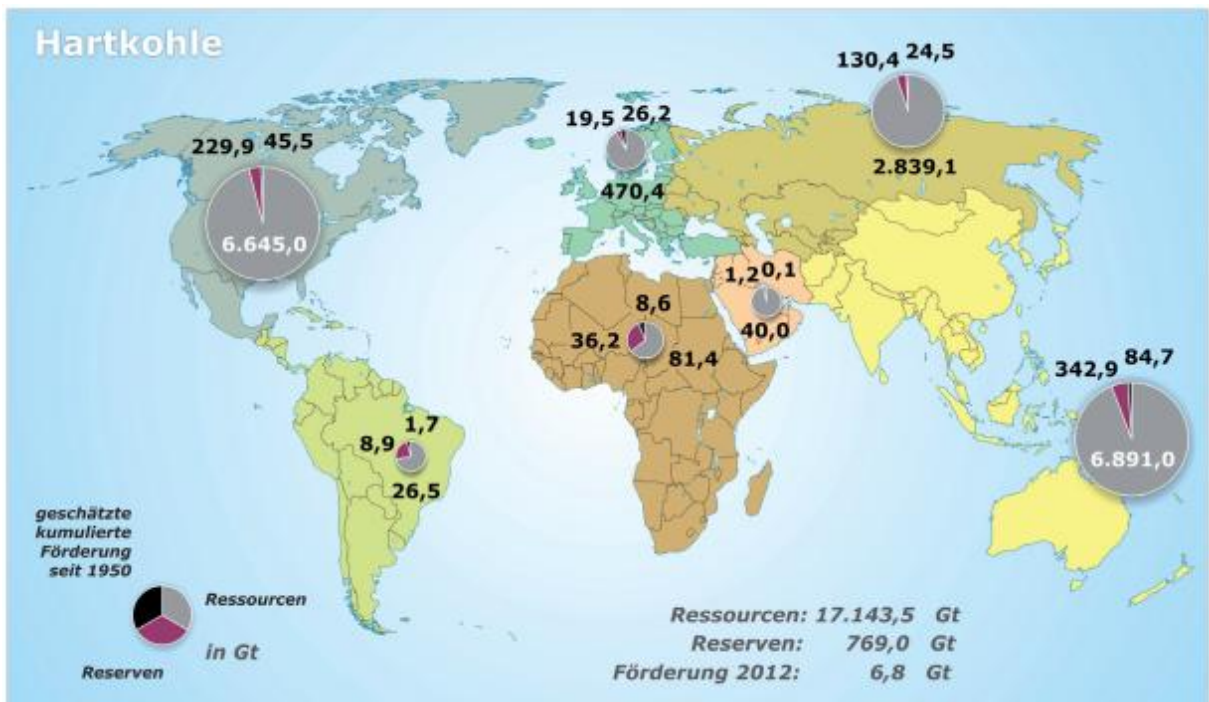


Gewichtsprozent. Als Asche wird der Verbrennungsrückstand und somit näherungsweise der anorganische Massenanteil der Kohle bezeichnet. Die Feuchtigkeit wird durch kurzzeitiges Erhitzen der Kohle knapp oberhalb des Siedepunktes von Wasser bestimmt. Die flüchtigen Bestandteile ergeben sich durch Erhitzen der Kohle bis zu 1223 K unter Inertgas. Der feste Kohlenstoffanteil ergibt sich aus der Differenz von Ascheanteil, Feuchtigkeit und flüchtige Bestandteile zur Gesamtmasse [25,26]. Die geläufigsten Messprotokolle für die Proximate Analysis stammen von der American Society of Testing Materials (ASTM) und werden dementsprechend in dieser Arbeit verwendet [25,26]. Für die nähere Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Kohle wird die *Ultimate Analysis* angewendet, welche eine exakte Bestimmung der prozentuellen Gewichtsanteile von organischem Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel über Elementaranalysetechniken erlaubt [25,26]. Durch die Ergebnisse der Proximate Analysis kann die Elementarzusammensetzung des organischen Kohleanteils (waf-Kohle) berechnet werden [25]. Ein weiterer Grundbegriff für die Kohleklassifikation ist der obere Heizwert (*engl.* higher heating value (HHV)). Dieser gibt die spezifische Verbrennungsenergie einer waf-Kohle in Sauerstoff an und kann über die elementare waf-Zusammensetzung der Kohle rechnerisch sehr genau bestimmt werden [25,26,32]. Neben diesen thermodynamischen Daten können spektroskopisch wertvolle Strukturinformationen über die waf-Kohle gewonnen werden. Für die chemische Strukturaufklärung von Kohlen ist <sup>13</sup>C-Crosspolarization/Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (CP/MAS NMR) eine effektive Charakterisierungsmethode. Hierdurch können organische Funktionalitäten zugeordnet werden [20,33]. Als Verifizierung kann „Attenuated Total Reflectance“ (ATR)-Spektroskopie angewendet werden. Diese liefert dieselben Schwingungsspektren wie die Fourier Transformations-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie, jedoch entfällt die zeitlich aufwändigere Probenvorbereitung [34].

Energiewirtschaftlich leistet Hartkohle (Anthrazit, Steinkohle und Hartbraunkohle), mit 28,1% des globalen Primärenergieverbrauchs (PEV), den zweitwichtigsten Beitrag hinter Erdöl (33,1 % des PEV) [12]. Der Beitrag von Weichbraunkohle (1,8 %) wird in dieser Betrachtung vernachlässigt. Die Abbildungen 4a und 4b zeigen die Gesamtpotentiale an Erdöl und Hartkohle aus dem Jahr 2012. Das Gesamtpotential eines Rohstoffes setzt sich aus der kumulierten Förderung, den Reserven und den Ressourcen zusammen [12]. Die kumulierte Förderung bezieht sich auf die Fördermenge seit Förderbeginn, die Reserven sind nachgewiesene, zu heutigen Preisen mit heutiger Technik wirtschaftlich gewinnbare Energierohstoffmengen, und Ressourcen beschreiben nachgewiesene, aber derzeit technisch und/oder wirtschaftlich nicht gewinnbare sowie nicht nachgewiesene, aber geologisch mögliche, künftig gewinnbare Energierohstoffmengen [12]. Beim Vergleich der Abb. 4a und 4b wird deutlich, dass Hartkohle in den meisten untersuchten Regionen,



**Abb. 4a.** Gesamtpotential an Erdöl (2012) mit regionaler Verteilung [12]. Zu den nicht-konventionellen Ressourcen zählen Bitumen und Schwerstöle [12].

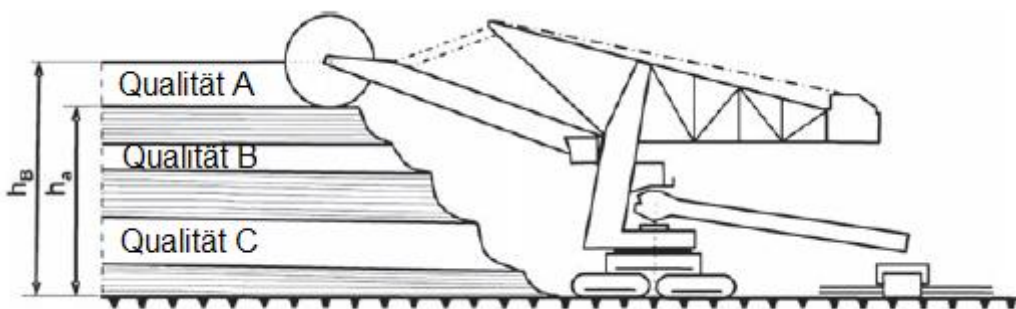


**Abb. 4b.** Gesamtpotential an Hartkohle (aschefreier Energieinhalt > 16,5 MJ kg<sup>-1</sup>) aus dem Jahr 2012 [12].

ausgenommen dem Mittleren Osten und Südamerika, weitaus mehr vorhanden ist als Erdöl. Allein in Europa sind die Hartkohleressourcen (470,4 Gt) größer als die weltweiten Ressourcen an Erdöl (331 Gt) [12]. Die global und überwiegend regional deutlich größeren Ressourcen und Reserven an Hartkohle im Kontrast zu Rohöl haben für beide

Energierohstoffe verschiedene Konsequenzen. Innerhalb der Energiestudie 2013 der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) wurde prognostiziert, dass Erdöl kein dauerhaft niedriges Preisniveau erreichen wird. Ferner wird Erdöl als der einzige nicht-erneuerbare Energierohstoff eingestuft, durch den eine steigende Nachfrage in den kommenden Jahrzehnten nicht gedeckt werden kann [12]. Traa weist in einem Übersichtsartikel auf die Problematik hin, dass das übrige Erdöl schwerer und die Förderung teurer ist und höhere Konzentrationen an Heteroelementen darin enthalten sind [3]. Bei der Hartkohle hingegen herrscht derzeit ein globales Überangebot aufgrund von Produktionsausweitungen von Exportprojekten. Aus geologischer Sicht können die Reserven und Ressourcen den globalen Bedarf an Hartkohle über mehrere Jahrzehnte decken [12]. Insbesondere ist Kohle interessant für den Kraftstoffsektor als Erdölersatz [3]. Da erneuerbare Energien noch nicht wettbewerbsfähig sind und Energiespeicherung in Form von Flüssigkraftstoffen für Flugzeuge und Schwerlastkraftwagen weiterhin notwendig sein wird, ist Kohle in den nächsten Jahrzehnten für den Energiesektor unabdingbar. Als alternativer Rohstoff für den Kraftstoffsektor kann Kohle, bei ökonomischer Prozessoptimierung, durch die großen regionalen und globalen Reserven und Ressourcen ebenfalls dienen [3]. Im folgenden Abschnitt wird auf die chemische Umsetzung von Kohle zu Kraftstoffen durch die direkte Kohleverflüssigung, welche das zentrale Element dieser Arbeit darstellt, genauer eingegangen.

Eine besondere Rolle innerhalb dieser Arbeit nehmen die sogenannten „bitumenreichen Braunkohlen“ (s. Abb. 1) ein, welche durch eine selektive Kohlegewinnung erhalten werden können [21,26]. Hierfür werden selektiv bitumenreiche Braunkohleschichten mittels Schaufelradbagger aus Kohleflözen abgetragen (s. Abb. 5) [21,35-37], während bei dem herkömmlichen Braunkohleabbau lediglich ein Gemisch von Braunkohlen unterschiedlicher Qualitäten, welche insgesamt der Qualität von gewöhnlichen Braunkohlen entspricht, erhalten wird [21,26,34,36]. Bitumenreiche Braunkohlen weisen ein höheres  $n_H/n_C$ -Verhältnis als herkömmliche Braunkohlen ( $> 1,0$ ; s. Abb. 1) und somit einen höheren Aliphatenanteil (eine geringere Aromatizität) auf (s. Abb. 1) [14,37].



**Abb. 5.** Ein Schaufelradbagger, welcher durch bestimmte Sensorik selektiv Materialien, in diesem Fall Braunkohlen, aus geologischen Schichten entnehmen kann [21,35,36].

## 3.2 Direkte Kohleverflüssigung

### 3.2.1 Definitionen und Historie

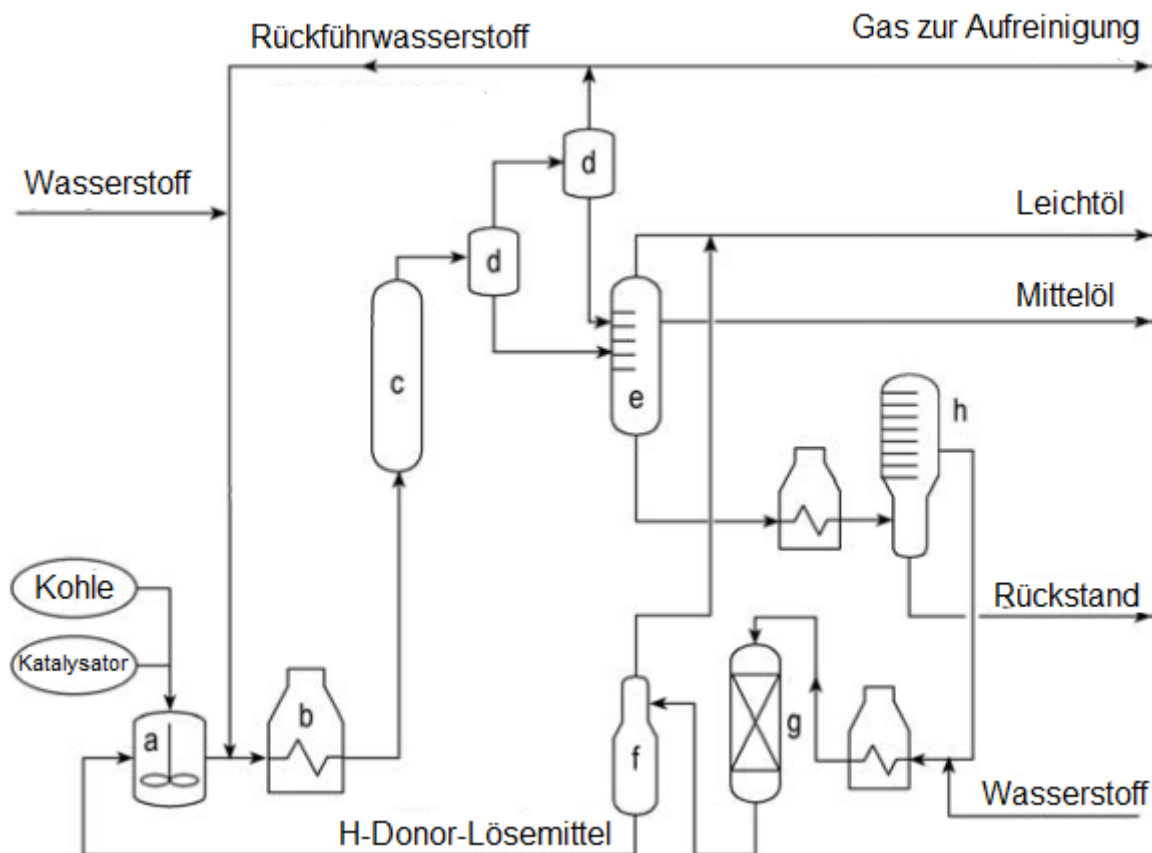
Bei den drei wesentlichen Prozessen zur thermochemischen Kohleveredelung handelt es sich um Pyrolyse, Kohlevergasung und direkte Kohleverflüssigung (*engl.* direct coal liquefaction (DCL)) [38]. Bei der Pyrolyse werden bei Temperaturen zwischen 573 K und 773 K hauptsächlich Teer und Koks gewonnen [38], während bei der Kohlevergasung mit Sauerstoff bei hohen Temperaturen Synthesegas, eine Mischung aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, erzeugt wird, das über das Fischer-Tropsch-Verfahren katalytisch zu Flüssigkraftstoffen umgesetzt werden kann [6,9,18]. Der letztgenannte Prozess wird auch als indirekte Kohleverflüssigung (*engl.* indirect coal liquefaction (ICL)) bezeichnet. Die direkte Kohleverflüssigung grenzt sich dahingehend ab, dass Kohle unmittelbar in Gegenwart hoher Wasserstoffdrücke (bis zu 70 MPa) und hoher Temperaturen (bis zu 773 K) in Anwesenheit eines Lösemittels und (zumeist) eines Katalysators zu Flüssigkraftstoffen umgesetzt (hydriert) wird [6,9,18,39]. Gemeinhin gilt die DCL als energieeffizienter im Vergleich zur ICL [1,6,9,18]. Anhand des Van Krevelen-Diagramms (vgl. Abb. 1) kann das Ziel der direkten Kohleverflüssigung konkret als die Erzeugung von Flüssigprodukten mit erhöhten  $n_H/n_C$ -Verhältnissen (1,95 für Dieselöl und 2,12 für Benzin) gegenüber den Einsatzkohlen (0,5-0,9 für Steinkohlen und 0,85-1,2 für Braunkohlen) definiert werden. Dieser Vorgang wird durch die Hydrierung des dreidimensionalen Makromoleküls Kohle (s. Abb. 2a und 2b) zu niedermolekularen Fragmenten mit Molmassen im Bereich von Flüssigkraftstoffen erreicht [6,39]. Idealerweise müssen bei den Zielprodukten alle Heterokomponenten (N, O, S, Minerale) entfernt sein [39].

Die Erfindung der DCL geht auf Friedrich Bergius zurück, der durch die Hydrierung von Kohle in Autoklaven ölarartige Verbindungen erhielt und dieses Verfahren 1913 zum Patent anmeldete [10]. Im Jahr 1924 wurden die Patente zu diesem Verfahren von der IG Farben, Werk Ludwigshafen, erworben [7]. Durch die damaligen Innovationen in der Hochdrucktechnik, wie etwa bei der Methanol- und Ammoniaksynthese, konnte die DCL durch Matthias Pier zur großtechnischen Reife gebracht werden. In Leuna wurde 1927 die erste Demonstrationsanlage zur direkten Kohleverflüssigung errichtet [7]. Durch den Übergang zu kommerziellen Anlagen konnte im Dritten Reich 87 % des Kraftstoffbedarfs (4,2 Mt a<sup>-1</sup>) mithilfe der DCL gedeckt werden [7]. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde die Herstellung von synthetischem Benzin in der Bundesrepublik Deutschland zunächst verboten und nach Aufhebung dieses Verbotes nicht mehr kommerziell weiterverfolgt, da Erdöl im Verhältnis zu Öl aus Kohle signifikant preiswerter wurde [7]. Nach dem Ende des zweiten Weltkrieges wurde die direkte Kohleverflüssigung weitgehend nur noch in Pilotanlagen praktiziert, von denen ausgewählte Beispiele im nächsten Abschnitt besprochen werden

[6,7,9]. Die einzige kommerzielle Anlage zur direkten Kohleverflüssigung seit Ende des Zweiten Weltkrieges befindet sich in der Inneren Mongolei in China, mit einer Produktionskapazität von  $1 \text{ Mt a}^{-1}$  [19].

### 3.2.2 Industrielle Prozesse

Bei der Prozessführung der DCL können zwei Varianten unterschieden werden. Zum einen produzieren „Single-Stage Direct Liquefaction Processes“ (SSDLP) Destillate über das primäre Reaktionssystem. SSDLP verfügen über integriertes „in-line-Hydrotreating“, um die Primärdestillate durch Entfernen von Heteroatomen aufzuwerten, ohne den Gesamtumsatz

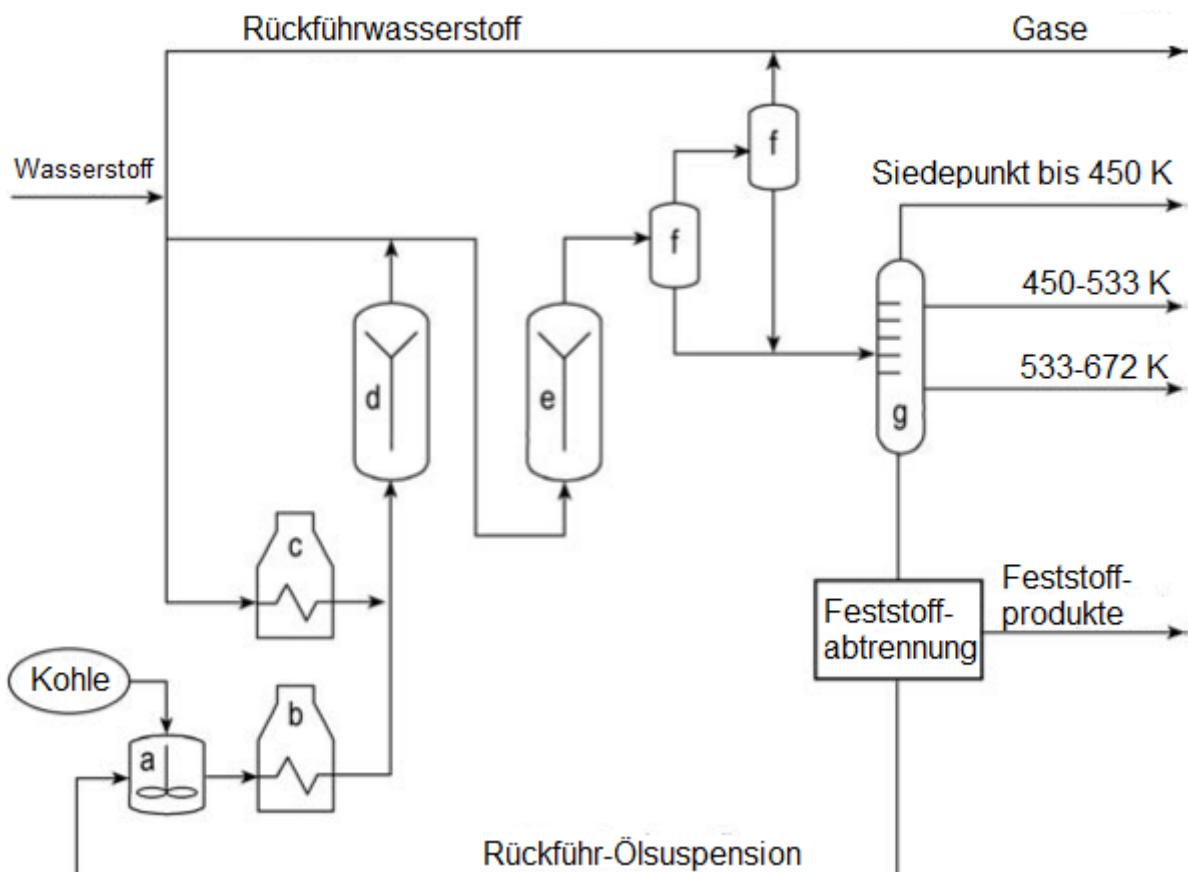


**Abb. 6.** Schematisches Diagramm des NEDOL-Prozesses [9]. a) Anmischung; b) Vorheizer; c) Verflüssigungsreaktor; d) Heißabscheider; e) Atmosphärische Destillationskolonne; f) Abscheider; g) Katalytische Lösemittelhydrierung; h) Vakuumdestillationskolonne.

zu verändern [9]. Exemplarisch für diese Prozessführung steht Abb. 6, die ein Schema des New Energy Development Organisation Liquefaction(NEDOL)-Prozesses zeigt. In Prozessschritt c erfolgt die direkte Kohleverflüssigung zu Destillaten, die durch das in-line-Hydrotreating in Form einer Hydrodesulfurisierung (HDS) im Reaktor g zu Naphtha und hydriertem Lösemittel verarbeitet werden [26]. Die „Two-Stage Direct Liquefaction Processes“ (TSDLP) vervollständigen die beiden Varianten der industriellen DCL-

Prozessführung (s. Abb. 7). Die Aufgabe des ersten Reaktors d ist die Verflüssigung der Kohle. Bei dem in Abb. 7 aufgezeigten Prozess handelt es sich um das in Abschnitt 3.2.1 vorgestellte kommerzielle chinesische Verfahren Shenhua-DCL. Hier werden in der ersten Stufe unter Beteiligung eines Wegwerfkatalysators [7], der nach der Reaktion nicht zurückgewonnen wird, sogenannte schwere Kohleöle erzeugt. Dieser Schritt wird als Kohleaflösung bezeichnet [9]. Nachdem die Kohleöle von festen Bestandteilen wie ungelöster Kohle oder Mineralien abgetrennt wurden, erfolgt ein Hydrotreating der schweren Kohleöle an einem hochaktiven Mehrwegkatalysator in Reaktor e, um Destillate zu erhalten [9].

In Tabelle 1 wird eine Auswahl industrieller DCL-Prozesse gezeigt. Bei den Prozessen IG-Verfahren (bis 1945) und Shenhua-DCL (aktiv) handelt es



**Abb. 7.** Schematisches Diagramm des zweistufigen Shenhua-DCL-Prozesses [9]. a) Anmischung; b) und c) Vorheizer; d) Erste Verflüssigungsstufe (Kohleaflösung); e) Zweite Verflüssigungsstufe (Upgrading); f) Abscheider; g) Atmosphärische Destillationskolonne.

sich um kommerzielle Prozesse, was anhand der hohen Produktionskapazitäten ( $0,7$  und  $1 \text{ Mt a}^{-1}$ ) ersichtlich ist [6,7,9,19]. Die übrigen Verfahren, die nach dem Zweiten Weltkrieg entwickelt wurden, befanden sich bis zu ihrer Einstellung lediglich in der Pilotphase [6]. Für industrielle Anwendungen wurden hauptsächlich Stein- und Braunkohlen verwendet

[6,7,9,18,19,40-42]. Auffällig ist, dass bei allen Verfahren nach 1945 die Verfahrensdrücke signifikant erniedrigt wurden (von 70 MPa auf bis zu 17 MPa), was mit den hohen Kosten für hohe Wasserstoffprozessdrücke zusammenhängt [6]. Diese Korrelation wird in Abschnitt 6.1 genauer diskutiert. Die eingangs erwähnten Katalysatoren für die Kohleaflösung bei SSDLP und TSDLP sind eisenbasiert. Eine Ausnahme bildet der H-Coal-Prozess, bei dem der Katalysator wiederverwendet wird [43]. Die eisenhaltigen Wegwerfkatalysatoren (Tabelle 1) haben einerseits eine geringere katalytische Aktivität als beispielsweise Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6], andererseits sind Wegwerfkatalysatoren günstiger und ökonomisch effizienter, da keine kostenintensive Abtrennung des dispersen Katalysators aus dem Kohlerückstand und der Asche getätigt werden muss [7,8,9]. Derbyshire deutet auf die Wichtigkeit der effizienteren Katalysatorregenerierung unter Verwendung aktiverer und effektiverer Katalysatoren hin, um

**Tabelle 1.** Auswahl einstufiger und zweistufiger industrieller Verfahren der DCL. Die Prozesse oberhalb der gestrichelten Linie sind einstufig.

Prozess	Katalysator <sup>a</sup> (w / Ma.-%)	p / MPa; T / K	Ölausbeute / Ma.-%	Rückstand / Ma.-%	Gase <sup>b</sup> / Ma.-%	Kapazität / Mt a <sup>-1</sup>
NEDOL <sup>c,d</sup> [40]	FeS <sub>2</sub> (2-3)	17; 728	51	13	8	0,05
H-Coal <sup>c,e</sup> [6,41]	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *, Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * (ppm-Bereich)	20; 708-738	33	37	11	0,07
Kohleöl <sup>c,e</sup> [7,42]	Rotschlamm <sup>f</sup> (2)	30; 743	58	22	19	0,07
IG- Verfahren <sup>c,e,g</sup> [7]	Eisensulfat (2-3)	70; 743-753	61	27	0-12	0,7
Shenhua <sup>e</sup> DCL [6,18,19]	1. Stufe: nano-Fe 2. Stufe: Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1. Stufe: 17; 728 2. Stufe 17; 728	61-65	7-22	0-18	1,0

<sup>a</sup>  $m_{\text{Kat}}/m_{\text{waf-Kohle}}$

<sup>b</sup> Nur C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe.

<sup>c</sup> Prozess wird nicht mehr aktiv betrieben.

<sup>d</sup> Braunkohle als Reaktand.

<sup>e</sup> Steinkohle als Reaktand.

<sup>f</sup> Abfallprodukt aus der Aluminiumindustrie; enthält hauptsächlich Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>g</sup> Anlage befand sich in Pölitz (heutiges Polen).

\* Katalysator ist kein Wegwerfkatalysator

somit technisch und wirtschaftlich ein höheres Potential zu entwickeln [11]. Tabelle 1 kann ferner entnommen werden, dass die Ausbeuten der Zielprodukte, der Öle, bei industriellen Anwendungen zwischen 33 und 65 Ma.-% liegen. Der Terminus „Öl“ ist definiert als eine Mischung von Verbindungen (Produkten), die sich in Pentan oder Hexan lösen [8]. Die festen organischen Rückstände setzen sich aus Asphaltene (löslich in Toluol) und Preasphaltene (löslich in Pyridin) und gänzlich unhydrierter Kohle zusammen [6,10,20]. Die Gasprodukte bestehen, sofern nicht anders angegeben, lediglich aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen, während Produkte wie H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub>, die aus den Heteroatomen in der Kohle entstehen (s. Abb. 2a und 2b), nicht in Tabelle 1 einbezogen werden [9,40].

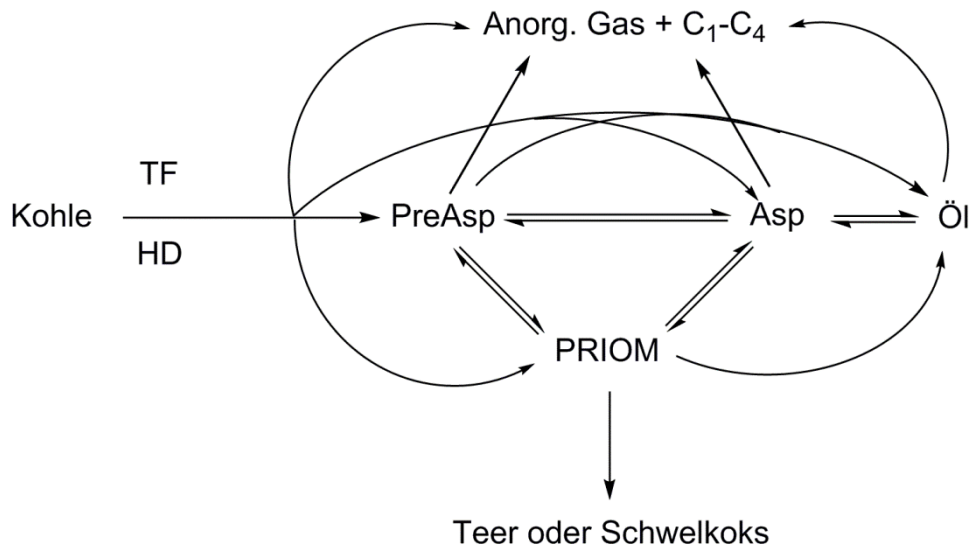
### **3.2.3 Chemische Grundlagen der direkten Kohleverflüssigung**

Die Besprechung der chemischen Vorgänge bei der DCL-Reaktion konzentriert sich ausschließlich auf die Stufe der Kohleaflösung bei TSDLP bzw. SSDLP, da es sich bei den weiteren Prozessschritten (HDS, Upgrading) nicht mehr um die Überführung des Feststoffs Kohle in eine lösliche und flüssige Form handelt [6,8,9,18,39]. Kohleaflösung beinhaltet eine komplexe Interkorrelation zwischen Kohle, Lösemittel, Katalysator, molekularem Wasserstoff und der Temperatur [8]. Daraus resultiert ein umfassendes Reaktionsnetzwerk aus thermischen Spaltungsreaktionen, Hydrogenolysen und Hydrierungen/Dehydrierungen [8,39]. In Abschnitt 3.2.3.1 werden die Einflüsse von Prozessparametern wie Wasserstoffdruck, Temperatur und Lösemittel diskutiert. Darauf aufbauend wird in Abschnitt 3.2.3.2 separat auf das Kernthema der vorliegenden Arbeit, den Katalysator zur Kohleaflösung, eingegangen. Abschnitt 3.2.4 hebt die Notwendigkeit von Modellverbindungen zum genaueren Verständnis der Reaktionsmechanismen hervor.

#### **3.2.3.1 Einflüsse von Temperatur, Wasserstoffdruck und Lösemittel**

Wie bereits erwähnt, wird bei der Kohleaflösung die makromolekulare Kohle (s. Abb. 2a und 2b) in kleinere Fragmente gespalten [1,6,7,9,10,18,19,38,39]. Die erwünschten Reaktionen sind die Fragmentierung des Makromoleküls zu Molekülen, welche durch Hydrotreating mit einem porösen Katalysator aufgearbeitet werden können, die Hydrierung der Aromaten und die Erhöhung des  $n_H/n_C$ -Verhältnisses [6,8,9,18,39]. Unerwünschte Reaktionen hingegen sind Dehydrierungen, Aromatisierungen, Ringschlüsse und die Abstrahierung aliphatischer Seitenketten von aromatischen Ringen [6,8,9,18,39]. Die Komplexität der Reaktion vergrößert sich dadurch, dass lediglich unerwünschte Produkte, wie fester Kohlenstoff, Methan und Diwasserstoff unter den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 1 thermodynamisch stabil sind [8,39]. Ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Kohleaflösung ist in Schema 1 gezeigt.

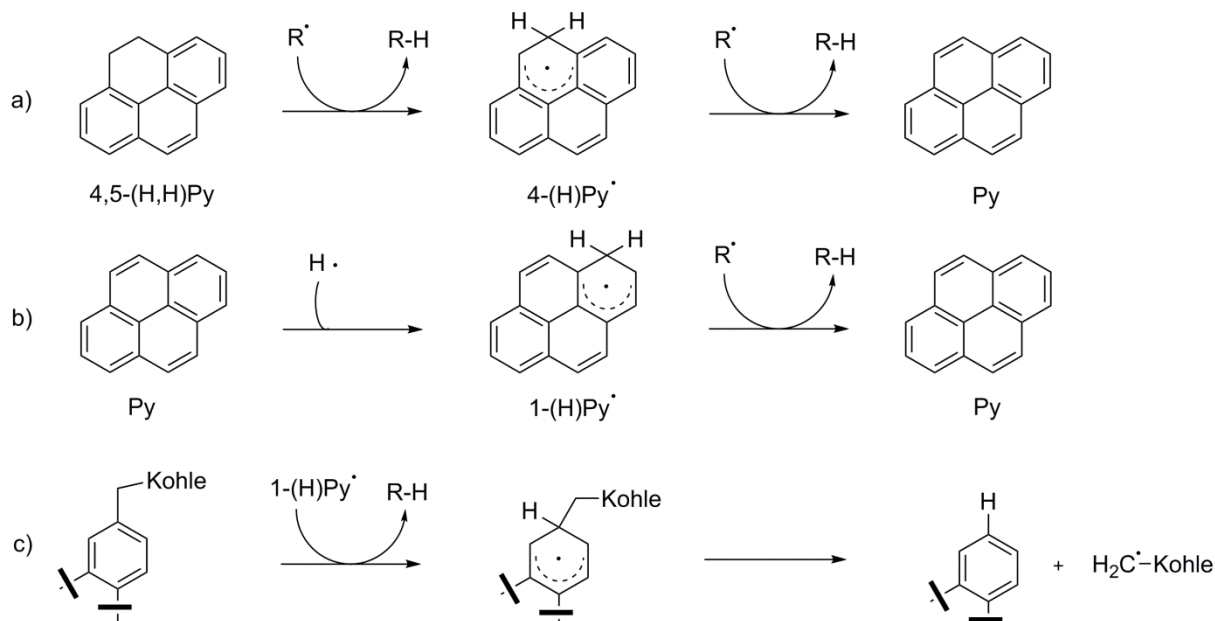




**Schema 1.** Reaktionsnetzwerk bei der direkten Kohleverflüssigung [6]. TF: Thermische Fragmentierung; HD: hydrogen donation; PreAsp: Preasphaltene; Asp: Asphaltene; PRIOM: promptly re-crosslinked or repolymerized insoluble organic materials.

Die hohen Reaktionstemperaturen sind notwendig, um die Kohle über eine thermische Fragmentierung (TF) zu degradieren. Dieser Mechanismus verläuft radikalisch, wobei aliphatische C-O-Bindungen bevorzugt gespalten werden [6,8,9,18]. Wenn die entstandenen freien Radikale nicht mit Wasserstoff stabilisiert werden, so entstehen durch die Rekombination der Radikale sogenannte direkt wiederverknüpfte oder repolymerisierte unlösliche organische Materialien (*engl.* promptly re-crosslinked or repolymerized organic materials (PRIOM)), welche irreversibel zu Teer oder Schwelkoks weiterreagieren [6]. Diese Tatsache steht mit der eingangs erwähnten thermodynamischen Stabilität des festen Kohlenstoffes in Einklang. Wenn die freien Radikale durch Wasserstoffübertragung (*engl.* hydrogen donation (HD)) stabilisiert werden, so können Kohlefragmente selektiv weiter umgesetzt werden [6,8,9,18,39]. Hierbei spielt die Reaktionszeit eine wichtige Rolle, da über die andere thermodynamische Triebkraft, der Bildung von Methan, zu kleine Fragmente entstehen, die zu Kohlenwasserstoffgasen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) reagieren. Typische industrielle Reaktionszeiten liegen zwischen 1 und 2 h [6,9,18,41,42]. Die Stabilisierung der Radikalfragmente mit Wasserstoff kann bei der unkatalysierten Reaktion auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Zum einen vermag molekularer Wasserstoff unter hohem Druck die Radikale direkt aus der Gasphase zu sättigen [39], zum anderen kann das Lösemittel, neben seiner physikalischen Aufgabe als Medium für die Stoffdispersion und den Wärmetransport, auch chemisch an der Reaktion teilnehmen [6,8,9,18].

Bei den Lösemitteln handelt es sich um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und deren partiell hydrierte Derivate wie beispielsweise Naphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin) oder Pyren und Hydropyrene [8]. Letztere werden in Schema 2 gezeigt. Im Wesentlichen existieren drei Mechanismen für die Teilnahme des Lösemittels



**Schema 2.** Reaktionen des Lösemittels [8]. a) hydrogen donation (HD); b) hydrogen shuttling (HS); c) solvent-mediated hydrogenolysis (SMH). Py: Pyren.

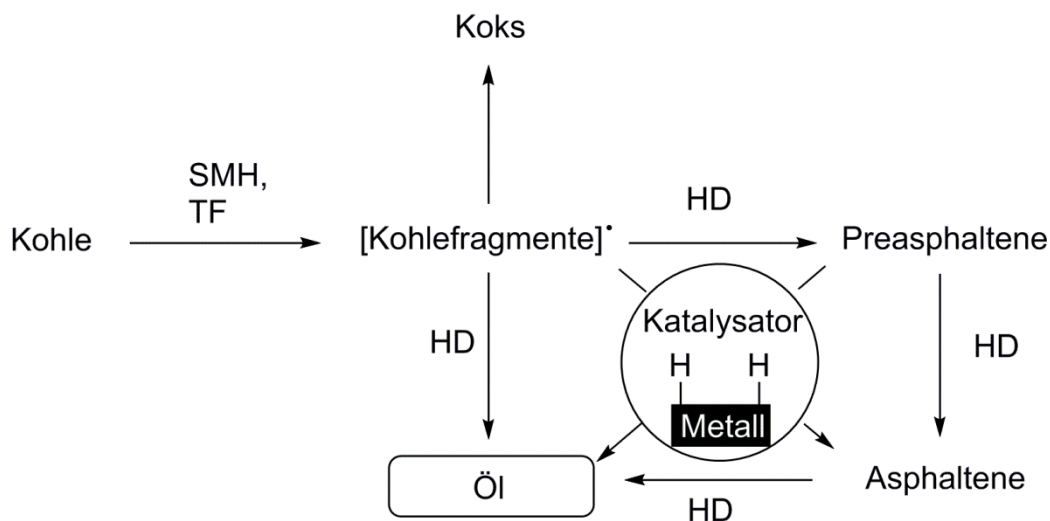
an der Reaktion: Im Fall **a**) werden radikalische Kohlefragmente über Wasserstoffabgabe (HD) der teilhydrierten Lösemittelstruktur abgesättigt [6,8,9], während die Reaktion **b**) als „hydrogen shuttling“ (HS) bezeichnet wird. Hier wird Wasserstoff, zum Beispiel aus der Gasphase [6,8,9], auf ein PAK übertragen, während die teilhydrierte Struktur mit gebildeten Kohleradikalen reagiert [8]. Die Reaktionen **a**) und **b**) ergänzen sich zu sogenannten Hydrierungs/Dehydrierungszyklen [6,8,9]. Das Lösemittel kann, wie über Reaktion **c**) gezeigt, auch eine direkte C-C-Bindungshomolyse verursachen, welche als „solvent-mediated hydrogenolysis“ (SMH) bezeichnet wird [6,8,9]. Diese erfolgt durch die Übertragung von Wasserstoff durch radikalische Hydroaromaten an die ipso-Position einer aromatischen Kohlefunktionalität und kann somit sehr stabile  $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$ -Bindungen aufbrechen [8]. Industriell, werden typischerweise rückgeführte Schweröle mit komplexer Zusammensetzung als Lösemittel verwendet [6,8,9], während im Labormaßstab Tetralin gebräuchlicher ist [20,44-49].

Die hohen Prozessdrücke (s. Tabelle 1) haben unter anderem die Aufgabe, das Lösemittel und die Produkte in der Flüssigphase zu halten [9]. Der Prozessdruck wird größtenteils durch den Inkohlungsgrad festgelegt. Je höher die Aromatizität (Inkohlungsgrad und Stabilität), desto höher sind die Wasserstoffdrücke (IG-Verfahren, 70 MPa für Steinkohleverflüssigung) [7]. Kohlen mit niedrigerem Inkohlungsgrad, was für Braunkohlen gilt [45], benötigen mildere Hydrierbedingungen (NEDOL-Prozess, 17 MPa für Braunkohleverflüssigung) [40]. Weiterhin benötigen Kohlen mit geringen Inkohlungsgraden tiefere Temperaturen zur Verflüssigung, da diese über mehr aliphatische und instabilere C-O-Bindungen verfügen (s. Abb. 2a), welche dadurch besser fragmentierbar sind [9]. Das

damit verbundene ökonomische Optimierungspotential wird in Kapitel 5 ausführlich besprochen.

### 3.2.3.2 Einfluss des Katalysators

Moderne direkte Kohleverflüssigung umfasst die Schritte der Kohleaflösung in der ersten Stufe und Produktupgrading in der zweiten. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtet sich auf die Katalysatoren für die erste Stufe, da der zweite Schritt mit Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren funktioniert und identisch zu dem aus der Erdölindustrie bekannten Hydrotreating ist [6,8,9]. Wenn nicht anders vermerkt, wird der Begriff „direkte Kohleverflüssigung“ daher in der Folge mit der hydrierenden Kohleaflösung gleichgesetzt. Die Rolle, die ein Hydrierkatalysator bei der direkten Kohleverflüssigung einnimmt, wird in Schema 3 verdeutlicht. Der Katalysator ermöglicht eine dissoziative Adsorption [6] des Gasphasenwasserstoffs, der somit für Reaktionsmechanismen wie Hydrierung, Hydrogenolyse und die Entfernung von Heteroatomen (Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel) [6,9,43] zur Verfügung steht. Bei den Hydrierungen erfolgt HD zu den radikalischen



**Schema 3.** Auswirkungen eines Feststoffkatalysators auf die DCL-Reaktion [8,9].

Fragmenten, welche durch SMH oder thermische Fragmentierung entstanden sind, Olefinen und aromatischen Verbindungen. Über Hydrogenolyse werden C-O- und C-C-Bindungen via HD gespalten und die nächst-niedrigen Produkte (Preasphaltene, Asphaltene oder Öle) gebildet [6,8,9]. Der Katalysator kann auch das Lösemittel hydrieren, wodurch Wasserstoff über die Gasphase durch HS in die Kohlestruktur übertragen wird (s. Schema 2, Reaktion **b**) [8,9]. Der Katalysator nimmt nicht direkt an Bindungsspaltungen des Kohlenetzwerkes teil, da Abstände in molekularen Dimensionen zwischen Katalysator und Kohle liegen; vielmehr können von katalytisch aktiven Zentren H-Radikale über einen „spill-over“-Mechanismus zur

Kohle transferiert werden [11,50]. Innerhalb der Kohlestruktur kann dieser radikalische Wasserstoff diffundieren und Aromaten hydrieren, Radikale stabilisieren oder Bindungsspaltungen an aromatischen ipso-Positionen (s. Schema 2, **Reaktion c**) hervorrufen [50]. Insgesamt steht durch den Katalysator mehr Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung als bei der nichtkatalytischen Variante [50].

Weil die Katalysatorentwicklung einen Schlüsselschritt für die DCL darstellt, wurden bereits nahezu alle Metalle des Periodensystems als Katalysator untersucht [11,18]. Die Katalysatortypen für die direkte Kohleverflüssigung können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Hydrierkatalysatoren und saure Katalysatoren. Als Hydrierkatalysatoren sind, inklusive der in Tabelle 1 gezeigten, Oxide und Sulfide von Co, Mo, Ni und Fe in Form von festen Katalysatoren üblich, wobei Eisen (Sulfide und Oxide) das am meisten untersuchte Katalysatormetall darstellt [8,11]. Neben festen Katalysatoren existieren, in geringerem Umfang, auch lösliche Hydrierkatalysatoren zur DCL, wie etwa  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  oder  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$  [51] und Mo-, Co- oder Fe-Naphthenate [52], von denen allerdings keine industrielle Realisierung bekannt ist [48]. Saure Katalysatoren sind Chloride von Zn und Sn (Lewis-Säuren) [8,9,11] oder  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  und  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Brønsted-Supersäuren) [47,53]. Saure Katalysatoren wirken sich positiv auf Kohleumsätze und Entfernung von Heteroatomen aus und funktionieren im Gegensatz zu den Hydrierkatalysatoren über einen ionischen Mechanismus [9,11,50]. Allerdings verursachen saure Katalysatoren verstärkte Korrosion an Reaktorwänden und müssen in sehr großen Mengen verwendet werden ( $m_{\text{Kat.}}/m_{\text{Kohle}} \geq 1$ ), wodurch sie nicht wirtschaftlich sind [6,11]. Weiterhin sind saure Katalysatoren schlechte Hydrierkatalysatoren und retrogressive Reaktionen zu Koks werden nicht durch Radikalstabilisierung verhindert [50]. Aus diesen Gründen werden saure DCL-Katalysatoren in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Diese Arbeit fokussiert sich ausschließlich auf feste Hydrierkatalysatoren.

Die Katalysatoraktivität eines festen Hydrierkatalysators in der direkten Kohleverflüssigung beruht auf dem Ausmaß der Katalysatordispersion und der Zusammensetzung des Katalysators unter gegebenen Reaktionsbedingungen [11]. Die Katalysatordispersion gilt in der Literatur als höher für ungeträgerte Katalysatoren, da sich bei Trägerkatalysatoren, welche überwiegend porös sind, die aktiven Zentren zumeist in Poren befinden, die für Kohlemoleküle oder für große Kohlefragmente nicht zugänglich sind [8,9,11,50]. Trägerkatalysatoren werden daher hauptsächlich in der zweiten Stufe der direkten Kohleverflüssigung verwendet, während der H-Coal-Prozess mit  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (s. Tabelle 1) eine der wenigen Ausnahmen darstellt [6,9,11,41]. Eine hohe Katalysatordispersion setzt voraus, dass der Abstand zwischen Katalysator- und Kohlepartikel möglichst gering ist [6,8,18,50]. Neben dem konventionellen Mahlen der Katalysatorpartikel kann die Dispersion durch die Erzeugung von Katalysatorpulvern im

Nanometerbereich erhöht werden. Diese lassen sich beispielsweise über die Gasphasenhydrolyse von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder die Laserpyrolyse mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu nanopartikulären Eisencarbiden realisieren [6,9]. Zur höheren Dispersion stehen auch die Methoden der Imprägnierung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen auf die Kohle oder der Ionenaustausch mit  $\text{Co}^{2+}$  (speziell bei Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad, da diese über Carboxylgruppen verfügen) zur Auswahl [6,48]. In den meisten Fällen ist der Katalysator strukturell vor der Reaktion nicht derselbe wie jener, der während der Reaktion gebildet wird und beide sind nicht notwendigerweise die aktive Phase [11]. Bei der Verwendung von Metallkatalysatoren sind Metallsulfide die thermodynamisch stabilsten Phasen unter Verflüssigungsbedingungen. Diese bilden sich durch eine Reaktion mit dem organischen Schwefel der Kohle (s. Abb. 2a und 2b) [11]. In manchen Fällen ist das Metallsulfid aktiv bei der DCL [11,50]. Beispielsweise wird  $\text{FeS}_2$ , welches als Katalysator für den NEDOL-Prozess verwendet wurde (s. Tabelle 1), während der Reaktion zu  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $x = 0-0,02$ ) umgewandelt, welches als die tatsächlich aktive Phase gilt [11].

Bei vielen industriellen Prozessen, bei denen die Kohlen über einen niedrigen Schwefelgehalt verfügten, wurde bewusst  $\text{H}_2\text{S}$  hinzugefügt, um die aktivere Phase des Katalysators zu bilden [11]. Insbesondere für Molybdänoxide und Wolframoxide konnte somit eine deutliche Erhöhung der Katalyseaktivität erreicht werden [11].  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, wie sie im H-Coal-Prozess oder bei „Hydrotreating“ verwendet werden, erhalten ihre aktive Form erst durch eine selektive Sulfidierung [54].

### 3.2.4 Kohlemodellverbindungen

Reaktionsmechanismen der DCL sind aufgrund der komplexen Kohlestruktur (s. Abb. 2a und 2b) schwer zugänglich und werden durch die Verwendung von Kohlemodellverbindungen (KMV) untersucht [55-59]. Bei KMV handelt es sich, im Vergleich zur makromolekularen waf-Kohle, um kleinere Moleküle, welche für die Reaktion wichtige molekulare Einheiten der Kohle repräsentieren [55]. Je nach Inkohlungsgrad und makromolekularer Kohlenstruktur lässt sich eine andere KMV wählen. Für Kohlen mit höherem Inkohlungsgrad, zum Beispiel Steinkohlen, werden für die Kohleaflösung charakteristische Struktur motive über KMV wie Biphenyl, Diphenylmethan, Dibenzyl, 1,2-Di(1-naphthyl)ethan, aufgrund der erhöhten Aromatizität, abgebildet [20,58,60]. Für niedriger inkohlte Kohlen, wie Braunkohle, werden oft sauerstoffhaltige aromatische Moleküle gewählt, da ein höheres  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis die Struktur bestimmt [25,26,28]. Exemplarisch hierfür werden die Verbindungen Ethoxybenzol, Benzylphenylether, Diphenylether, Phenol oder Ethylbenzoat eingesetzt [60-63]. Über KMV können Aktivitäten von Katalysatoren, bei denselben Reaktionsbedingungen wie für die DCL, hinsichtlich ihrer Hydriereigenschaften bei Aromaten und Olefinen sowie ihrer

Hydrogenolyseeigenschaften bei C-O- bzw. C-C-Bindungen oder ihrer Tendenz Heteroatome zu entfernen untersucht werden [62,63]. Besonders wichtig ist das Verständnis über das Ausmaß der Hydrodeoxygenierung (HDO), da Sauerstoff das prozentual häufigste Heteroelement in der Kohle darstellt [6,8]. Wenn der Katalysator zusätzlich zur Hydrierfunktion auch eine saure Funktion besitzt, d.h. bifunktionell ist, kann dies zu einer intramolekularen Transalkylierung von Alkylphenylethern zu Alkylphenolen führen. Diese intramolekulare Transalkylierung von Methoxy- oder Ethoxyphenol, welche über einen ionischen Mechanismus stattfindet, kann ebenfalls Konsequenzen für makromolekulare organische Systeme (hier Lignin) haben [60-63].

### 3.2.5 Wiedergewinnung des Katalysators

Auf die Schwierigkeit und die Wichtigkeit der Katalysatorabtrennung nach der Reaktion und das damit verbundene Katalysatorrecycling wurde bereits hingewiesen. Nichtsdestotrotz stellt die Katalysatorwiedergewinnung in der DCL ein geringfügig beachtetes Thema dar, da vornehmlich eisenhaltige Wegwerfkatalysatoren erforscht wurden [7,9]. Obwohl wenig Literatur zur Rückgewinnung des Katalysators existiert, bieten sich die Möglichkeiten der Gravitationsseparation, der Abtrennung nach Totalumsatz, d.h. DCL ohne organischen Rückstand, oder der Katalysatorabtrennung per magnetischen Gradienten [41,43,64,66-70]. Die Arbeiten von Mochida *et al.* umfassen Untersuchungen zu jeder der drei erwähnten Varianten [64,66]. Zur Gravitationsseparation wurde ein Co-Mo/KB-Trägerkatalysator verwendet, während KB für Ketjen Black, ein mikroporöses Industrieruß, steht [64,65]. Ketjen Black verfügt über eine Hohlkugelstruktur mit extrem hoher spezifischer Oberfläche ( $800-1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und sehr niedriger Dichte ( $0,145-0,115 \text{ g cm}^{-3}$ ), wodurch die Eignung für gravimetrische Abtrennung gegeben ist [66]. Durch Co-Mo/KB (3 Ma.-%) konnte bei der DCL von Braunkohlen, bei gegebenen Reaktionsbedingungen, eine Spitzenölausbeute von bis zu 62 Ma.-% erreicht werden. Die Qualität der Öle ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ - und  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis sowie  $HHV_{\text{Ö}}$ ) wurde nicht erwähnt. Der Katalysator konnte über Flotation abgetrennt werden, jedoch verblieben Kohlenstoffabscheidungen auf der Oberfläche. Über die prozentuale Rückgewinnbarkeit und die Aktivität des Katalysators für weitere Reaktionen liegen keine Angaben vor [64].

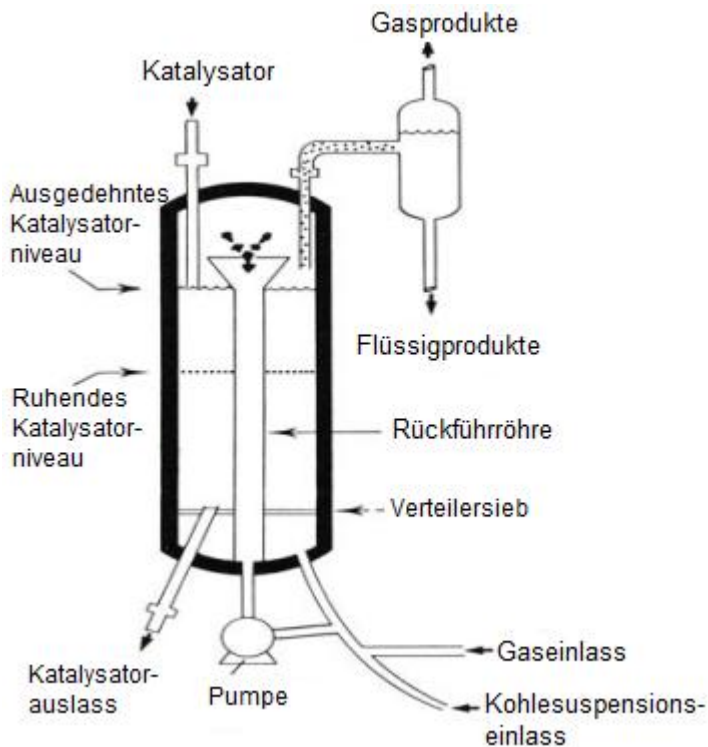
Über die Wiederverwertbarkeit des Katalysators bei hohen (oder kompletten) Umsätzen berichten Mochida *et al.* und Kaneko *et al.* [66-69]. Hierfür wurde Braunkohle verwendet, damit möglichst hohe Umsätze gegeben sind. Kaneko *et al.* verwenden FeOOH als Katalysatorvorstufe, was durch die Aufrechterhaltung eines Mindestverhältnisses  $n_{\text{S}}/n_{\text{Fe}}$  unter DCL-Bedingungen in die katalytisch aktive Pyrrhotinphase ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) umgewandelt wird [67,69]. Wenn  $n_{\text{S}}/n_{\text{Fe}}$  zu niedrig ist, begünstigt dies das Kristallwachstum von Pyrrhotin und

die Bildung der katalytisch weniger aktiven Troilitphase (FeS) [69]. Die damit verbundenen Einflüsse von Dispersion und abweichender Katalysatorzusammensetzung wurden bereits in Abschnitt 3.2.3.2 besprochen. Über die aktivere Pyrrhotinphase und die höhere Dispersion konnten für die australische Yallourn-Braunkohle Ölausbeuten bis zu 66 Ma.-% ( $w_{\text{Fe}} = 1,0$  Ma.-%, bezogen auf waf-Kohle) bei hohen Kohleumsätzen (zwischen 95 und 100 %) erreicht werden [69].

Durch das Wiederverwenden des pyridinunlöslichen Verflüssigungsrückstandes, der den Katalysator enthält, kann unter Beachtung des  $n_{\text{S}}/n_{\text{Fe}}$ -Verhältnisses eine Ölausbeute von 61 Ma.-% ( $w_{\text{Fe}} = 0,6$  Ma.-%, bezogen auf waf-Kohle) resultieren [67,69]. Der Masseverlust des Eisens bei der Wiederverarbeitung des Katalysators lag bei 40 %. Der pyridinunlösliche Verflüssigungsrückstand aus der ersten Reaktion (Yallourn-Kohle) wurde von Kaneko *et al.* mit australischer Morwell-Braunkohle verwendet [67,69]. Mit diesem pyridinunlöslichen Verflüssigungsrückstand ( $d_p < 250 \mu\text{m}$ ) konnte bei der DCL einer australischen Morwell-Braunkohle eine Ölausbeute von nahezu 60 Ma.-% erreicht werden mit einem Umsatzgrad zwischen 95 und 100 % [66,68]. Wenn dieses Katalysatormaterial mit wässriger Essigsäure gewaschen oder vorsulfidiert wurde, nahm die Ölausbeute hingegen ab [66,68]. Für die erwähnten Arbeiten existieren keine vollständigen Informationen über die Qualität der produzierten Öle [64-69].

Der Vorschlag einer magnetischen Abtrennung und anschließender Wiederverwertung der magnetischen Katalysatoren  $\text{Fe}_3\text{Al}$  und C/Ferrit-Komposit stammt ebenfalls von Mochida *et al.* [64,66,68]. Dabei wurde gezeigt, dass  $\text{Fe}_3\text{Al}$  die Magnetisierung nach der Sulfidierung bei 753 K für 12 h beibehält [66]. Die Katalysatoren ( $d_p < 250 \mu\text{m}$ ) wurden zu 3 Ma.-% für die DCL, ebenfalls von Morwell-Braunkohle, verwendet und mit  $\text{H}_2\text{S}$  vorsulfidiert. Beide Katalysatoren ermöglichten eine Ölausbeute von 50 Ma.-% [64,66]. Die Autoren berichten, dass bei den Versuchen zur ferromagnetischen Abtrennung der Katalysatoren Probleme auftraten, da der Reaktionsrückstand sehr stark an den Partikeln haftete [66].

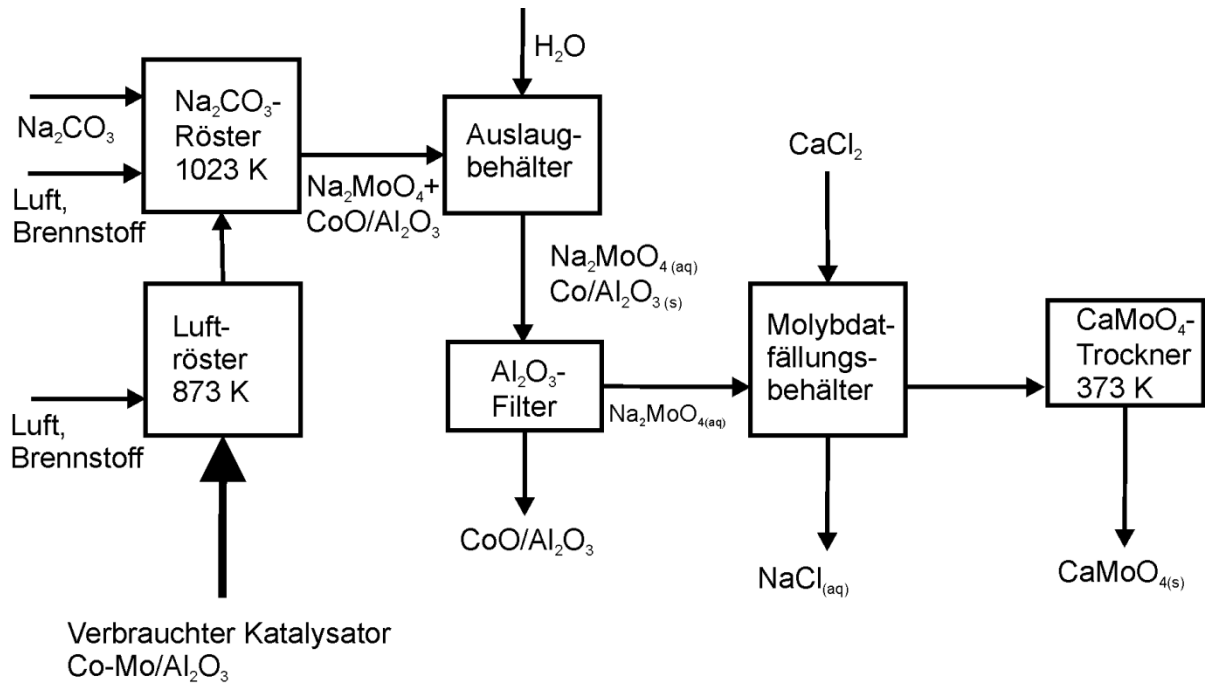
Zur Katalysatorabtrennung bei der DCL existieren Patente, welche für die Gravitationsabtrennung konzipiert sind [41,43,70]. Ein Patent der Dow Chemical Company sieht beispielsweise die Abtrennung von Katalysatorpartikeln über sogenannte Gravitationskonzentrierung vor [70]. Entscheidend für die Trennung ist, dass die Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpartikel ( $d_p = 7 \mu\text{m}$ ) mindestens um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleiner sind als die übrigen Feststoffpartikel nach der Reaktion [70]. Die Produktöle werden durch mehrstufige Separierung über Hydrozyklone in eine Leichtölphase und eine Schwerölphase aufgetrennt, wobei die Katalysatorpartikel in der Leichtölphase verbleiben und so unter optimalen Bedingungen zu 80 % in den Prozess zurückgeführt werden können [70]. Nachteilig ist, dass 20 % des Katalysators verloren gehen und durch frischen Katalysator ersetzt werden müssen [70]. Eine industrielle Realisierung dieses Konzeptes ist nicht bekannt.



**Abb.8.** Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor beim H-Coal-Prozess [9].

Zwei Patente von HTI für den H-Coal-Prozess (s. Tabelle 1) beschreiben eine weitere Variante der gravimetrischen Katalysatorabtrennung. Anders als bei dem zuvor beschriebenen Patent sind die Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel größer ( $d_p = 1,190-6,730$  mm) [9,41-43]. Diese bilden innerhalb eines sogenannten „Dreiphasen-Wirbelschichtreaktors“ eine Verwirbelung, was in Abb. 8 gezeigt ist. Der unter Druck stehende Wasserstoff und das Lösemittel verursachen durch ihre Fließgeschwindigkeit eine zufällige Bewegung der Feststoffpartikel (Kohle, Asche, Katalysator), die als Feststoffwirbelschicht bezeichnet wird [41,43]. Leichtere und kleinere Materialien (Gase, Produktöle, Kohlepartikel) als der Katalysator können den Reaktor am oberen Ende verlassen, während der Katalysator idealerweise in der Wirbelschicht verbleibt [9,19,43]. Verbrauchte Katalysatorpartikel werden regelmäßig aus dem Prozess entnommen und durch frischen Katalysator ersetzt [9,43]. Diese Notwendigkeit resultiert aus der Abscheidung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf der Katalysatoroberfläche, welche aus der Asche stammen [43]. Der verbrauchte Katalysator wird regeneriert und in den Prozess zurückgeführt [43]. In den Patenten von HTI werden keine expliziten Angaben über die Regenerierung des Katalysators gemacht. Nichtsdestotrotz existiert eine verbreitete Technologie, die von Ference und Sebenik mit dem H-Coal-Prozess in Verbindung gebracht wird [71]. Die Wiedergewinnung von Molybdän aus einem Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator erfolgt gemäß Abbildung 9. Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren können in der verbrauchten Form nicht wieder in den Prozess zurückgeführt werden, da sich Koks und Sulfide aus Fremdmetallen (Ni, V, As, P, Fe, Ti), welche aus den Einsatzstoffen



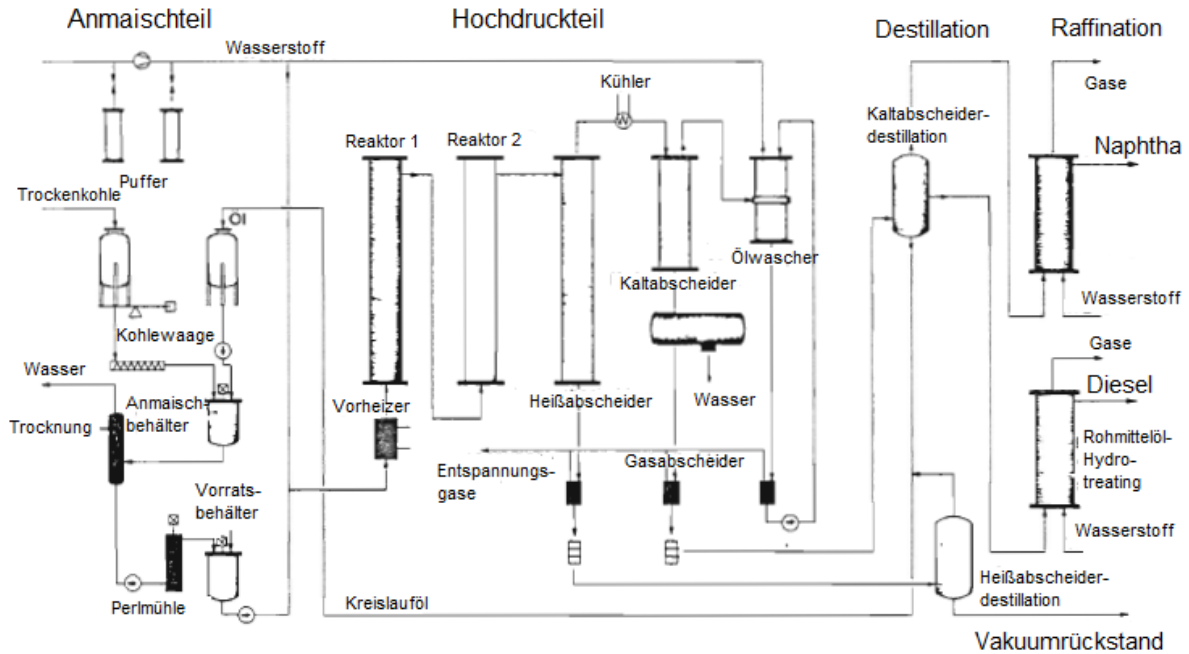


**Abb. 9.** Prozessfließschema zur Wiedergewinnung von Molybdän aus einem verbrauchten Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator [71].

stammen, in die Poren einlagern [43,72]. Um die Katalysatormetalle (Co und Mo) wirtschaftlich zurückzugewinnen, muss der verbrauchte Katalysator zunächst in einem Luftröster bei 873 K in die Oxide überführt werden, während die Koksablagerungen simultan abgebrannt werden [71,72]. Durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann das MoO<sub>3</sub> auf dem Träger in das wasserlösliche Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> umgewandelt werden [71]. Das Molybdän wird mit Wasser im nächsten Schritt herausgelöst und abfiltriert, sodass als Filterkuchen CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbleibt [71]. Das Cobalt kann unter Verwendung von Bis(2,2,4-trimethylpentylphosphinsäure) herausgelöst und von dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger getrennt werden [72]. Das Molybdat wird über Calciumchlorid ausgefällt und getrocknet [71]. Aufgrund des Metallpreises von Cobalt (30,3 \$ kg<sup>-1</sup>) und Molybdän (22,2 \$ kg<sup>-1</sup>) sind derartige Rückgewinnungsmethoden notwendig für den industriellen Sektor [71-74].

### 3.2.6 Massenbilanzierung

Die Aufarbeitung, Bilanzierung und Auswertung bei der direkten Kohleverflüssigung sind äußerst komplex, da sich C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, anorganische Gase aus Heteroelementen, Öle, Asphaltene, Preasphaltene, Koks, Teer, nicht umgesetzte Kohle, Katalysator, Lösemittel und Asche in der Reaktionsmischung befinden (Schemata 1 und 3). Als Beispiel für eine Bilanzierung im industriellen Bereich sei die Technikumsanlage (300 kg d<sup>-1</sup> Rohbraunkohledurchsatz; s. Abb. 10) der Rheinkohle AG genannt, in der zwischen 1987 und 1989 die hydrierende Verflüssigung von Braunkohlen (HVB) betrieben

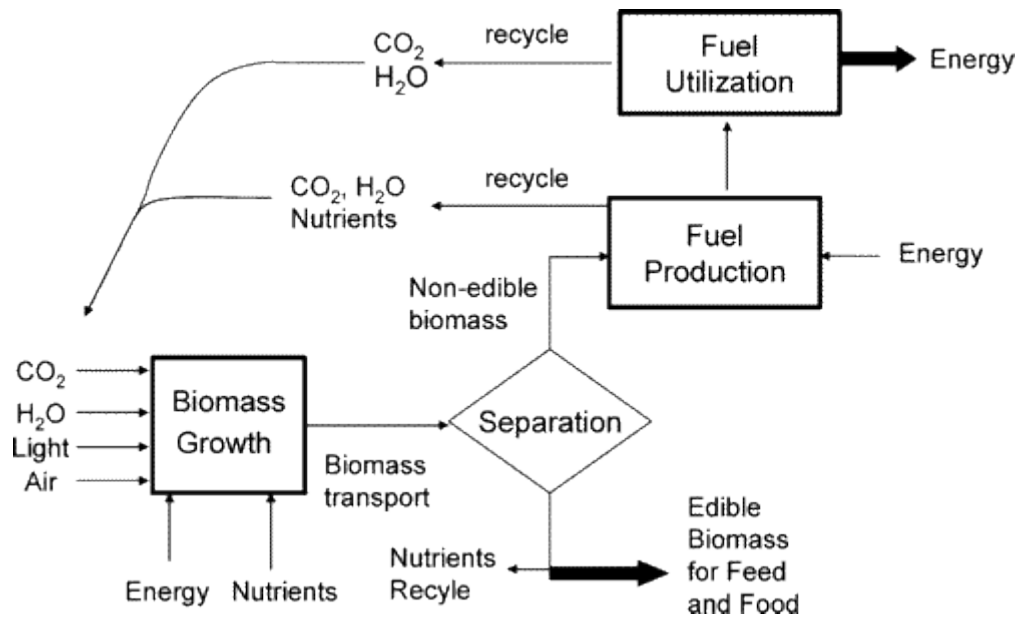


**Abb. 10.** Fließschema der Technikumsanlage zur hydrierenden Verflüssigung von Braunkohlen (HVB) der Rheinkohle AG [75].

wurde. Zunächst wurden für eine zufriedenstellende Bilanzierung die Öle, welche als Lösemittel fungierten, ohne Kohle unter Reaktionsbedingungen getestet (sogenannte Nullversuche) [75]. Für eine labormäßige Aufarbeitung der Reaktion wurden die Gasprodukte in einem Gasabscheider aufgefangen, die Heißabscheiderkopfprodukte (Kaltabscheiderprodukte) und die Heißabscheidersumpfprodukte destillativ aufgetrennt und die Vakuumrückstände über Extraktionstechniken aufgearbeitet und ausgewogen [76]. Diese Bilanzierungsmethodik kann als vollständig angesehen werden, eignet sich jedoch eher für kontinuierliche Reaktoren als für diskontinuierliche Satzreaktoren. Haenel *et al.* führten Verflüssigungsversuche im Satzreaktor durch und extrahierten das Reaktionsgemisch fraktioniert in der Reihenfolge n-Pentan, Toluol und Pyridin, um Öle, Asphaltene und Preasphaltene zu erhalten, nachdem das Gas abgelassen und das Lösemittel (Tetralin) per Rotationsverdampfer entfernt wurde [20]. Hierbei wurde jedoch die Gasphase nicht analysiert, und etwaige Produkte, welche mit dem Lösemittel durch den Rotationsverdampfer entfernt wurden, wurden vernachlässigt. Song *et al.* analysierten zwar die Gasphase per Volumetrie und Gaschromatographie, jedoch wurde das Lösemittel, welches Produkte enthalten könnte nach der Reaktion per Filtration entfernt [45]. Der Filterkuchen wurde ebenfalls über eine fraktionierte Extraktion aufgearbeitet und die Fraktionen ausgewogen. Weiterhin wurde bei dieser Aufarbeitung das Reaktionswasser vernachlässigt [45]. Derartige Bilanzierungslücken für Batchreaktionen treten in der Literatur häufig auf, weswegen innerhalb dieser Arbeit eine präzisere, allumfassende Methode entwickelt wurde (s. Kapitel 5).

### 3.3 Ökologisches Potential der DCL in der Biomasseumsetzung

#### 3.3.1 Biokohle als Reaktand für die direkte Kohleverflüssigung



**Abb. 11.** Nachhaltige Erzeugung von Energieträgern aus Biomasse in einem integrierten Biomasse-Produktions-Umwandlungssystem [22].

Moderne Überlegungen auf dem Weg zu nachhaltigen Lösungen für den Energie-, Kraftstoff- und Umweltbereich führen unweigerlich zu biogenen Rohstoffen [22]. Das Potential von Biomasse als erneuerbare Kohlenstoffquelle zur Chemikalienerzeugung, Kraft- und Brennstoffgenerierung wird in Abbildung 11 gezeigt [22]. Die mit der Kraftstoffproduktion und Endnutzung verbundenen Emissionen an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  dienen zum photochemischen aeroben Nachwachsen der Biomasse, wodurch die  $\text{CO}_2$ -Neutralität im Gegensatz zu fossilen Energieträgern gewährleistet ist [22,77]. Während Biomasse ökologische Vorteile bietet, bringt der Rohstoff mehrere wirtschaftliche Nachteile mit sich: Für die Logistik verringert der hohe Feuchtigkeitsanteil zwischen 14 Ma.-% (Reisstroh) und 45 Ma.-% (Holzspäne) die Anzahl der trockenen Tonnen an Transportgut und erhöht damit die Transportkosten, da diese für die tatsächliche Anzahl an metrischen Tonnen erhoben werden [2,78,79]. Biomasselagerung ist keine triviale Herausforderung, da die Lagerung von feuchtem biogenem Material zu Massenverlusten und Qualitätsminderung führt [80]. Die unterschiedlichen Technologien zur Kraftstoffproduktion aus Biomasse benötigen außerdem eine energieintensive Trocknung derselben.

Durch die Umwandlung von Biomasse in kleinen dezentralisierten Anlagen über die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) könnte eine bessere Logistik gewährleistet werden [2]. HTC ist ein Prozess, in dem feuchte Biomasse in braunkohleähnliche Substanzen (Biokohle) bei Temperaturen zwischen 180 und 250 °C umgewandelt wird [17,81-84]. Als Einsatzstoffe

für die HTC kommen z.B. Ernteabfälle, Klärschlamm, Speisereste, Hausmüll, Waldrestholz, Landschaftspflegematerial, Grasschnitt, Stroh, Laub oder Energiehölzer infrage [17,81-89]. Tabelle 2 zeigt, dass Biokohlen lediglich Feuchtigkeitsanteile bis 3,7 Ma.-% bezogen auf die Rohmasse haben, wodurch eine bessere Transporteffizienz (trockene metrische Tonnen per Transportgut) möglich ist als beispielsweise für unbehandeltes Holz (19,8 Ma.-% Feuchtigkeit) oder Braunkohle (36,5 Ma.-% Feuchtigkeit) [2,88,89].

**Tabelle 2.** Proximate und Ultimate Analysis einiger Biokohlen im Vergleich mit unbehandeltem Holz und Braunkohle mit den zugehörigen oberen Heizwerten (HHV) [2,32].

Material	Ultimate Analysis <sup>a</sup>					HHV <sup>b</sup> / MJ kg <sup>-1</sup>	Proximate Feuchtigkeit / Ma.-%	Analysis <sup>c</sup> Asche / Ma.-%
	w <sub>C</sub> jeweils	w <sub>H</sub> / Ma.-%	w <sub>N</sub>	w <sub>S</sub>	w <sub>O</sub> <sup>d</sup>			
Biokohle A [85] (473 K, 17 h) aus Stroh	58,8	6,1	0 <sup>e</sup>	0 <sup>e</sup>	35,1	25,0	n.a. <sup>f</sup>	3,66
Biokohle B [83] (523 K, 3h) aus Borke	70,8	6,1	0,1	0,6	21,3	30,4	3,7	6,2
Biokohle C [86] (518 K, 20 h) aus Sägemehl	70,9	5,5	0,4	0,3	22,9	29,7	n.a. <sup>f</sup>	1,4
Biokohle D [87] (488 K, 0,5 h) aus Holz	54,6	5,9	0,1	0 <sup>e</sup>	39,4	22,9	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>
Biokohle E [84] (523 K, 20 h) aus Schweinedung	68,6	7,9	2,7	0	20,8	31,8	3,4	27,8
Unbehandeltes Holz [88]	50,8	6,1	0,4	0,1	42,6	20,6	19,8	1,8
Braunkohle [89]	52,4	5,5	2,2	2,7	37,2	21,3	36,5	38,4

<sup>a</sup> Bezogen auf die waf-Masse.

<sup>b</sup> Alle HHVs wurden gemäß Lloyd und Davenport berechnet [32].

<sup>c</sup> Bezogen auf die Rohmasse.

<sup>d</sup> Über Differenzbildung ermittelt.

<sup>e</sup> Unter der Nachweisgrenze von 0,02 Ma.-%.

<sup>f</sup> nicht angegeben.

Tabelle 2 zeigt weiterhin, dass die prozentualen Kohlenstoffanteile der wasser- und aschefreien (waf) Biokohlen (54,6 bis 70,9 Ma.-%) höher sind als die von Braunkohle (52,4 Ma.-%) und unbehandeltem Holz (50,8 Ma.-%) [2]. Die höheren Kohlenstoffanteile pro waf-Gewicht in den Biokohlen werden durch einen erhöhten oberen Heizwert (*engl.* higher heating value, *HHV*) von 22,9 MJ kg<sup>-1</sup> für Biokohle D und 31,8 MJ kg<sup>-1</sup> für Biokohle E im Vergleich zu 20,6 und 21,3 MJ kg<sup>-1</sup> für unbehandeltes Holz und Braunkohle deutlich [2,32]. Derartige Werte deuten auf die Möglichkeit hin, dass im Falle einer direkten Biokohleverflüssigung Kohlenwasserstoffausbeuten mit besseren Biokraftstoffeigenschaften bezüglich des  $n_H/n_C$ -Verhältnisses und des *HHV* möglich sind [2]. Biokohlen können als besserer Reaktand im Vergleich zu Biomasse und der gezeigten Braunkohle für die direkte Verflüssigung angesehen werden [2]. Tabelle 2 zeigt unterschiedliche Typen von Biokohle, welche entweder unter milden Bedingungen (Temperaturen um 473 K) oder unter verschärften Bedingungen (Temperaturen bis zu 523 K) hergestellt wurden [2]. Biokohle D und Biokohle E stellen zwei Extrema hinsichtlich des *HHV* und der elementaren Zusammensetzungen dar. Die HTC-Verweilzeit, das Rohmaterial und hauptsächlich die Temperatur stellen wichtige experimentelle Parameter für die Charakteristika der produzierten Biokohlen dar [2,83,86-87]. Je höher die HTC-Temperatur, desto höher die Energieverdichtung und das Ausmaß der Aromatizität der Biokohle [2,83,85-87]. Dies führt zu höheren *HHV*, verbunden mit einem höheren Kohlenstoffanteil und einem niedrigeren Sauerstoffanteil [74,82-84]. Die Biokohlen A und D wurden bei milden HTC-Bedingungen hergestellt (473 K; 17 h und 488 K; 0,5 h) und besitzen ähnliche *HHV*-Werte (22,9 und 25,0 MJ kg<sup>-1</sup>) [2,85,87]. Auf der anderen Seite sind die Biokohlen B,C und E nicht zuletzt durch ihre elementaren Zusammensetzungen und *HHV* (30,4 bzw. 29,7 bzw. 31,8 MJ kg<sup>-1</sup>) jene Biokohlen, die bei verschärften Bedingungen produziert wurden.

### **3.3.2 Methoden zur Erzeugung von Biokraftstoffen der zweiten Generation**

Bei der Produktion von Kraftstoffen aus Biomasse wird zwischen den sogenannten Biokraftstoffen der ersten und der zweiten Generation unterschieden. Als Biokraftstoffe der ersten Generation werden Produkte wie beispielsweise Biodiesel oder Maisethanol bezeichnet [90]. Ihnen ist gemein, dass sie mit erdölbasierten Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren gemischt werden können oder bei alternativen Fahrzeugtechnologien zur Anwendung kommen [90]. Als Rohstoffe sind zum Beispiel Gemüseöle oder Maiszucker möglich [90]. Der große Nachteil von Biokraftstoffen der ersten Generation ist die Verwendung von Nahrungsmitteln als Ausgangsstoffe [90]. Eine derartige Kraftstoffproduktion führt zu erhöhten Lebensmittelpreisen und ist nicht als nachhaltig zu betrachten [90]. Dieser Nachteil entfällt hingegen bei Biokraftstoffen der zweiten Generation,

die aus nicht essbarer Biomasse gewonnen werden [90]. Konventionelle Routen, die zur Erzeugung von Biokraftstoffen der zweiten Generation verwendet werden können, sind Biomassevergasung mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese sowie die Pyrolyse oder die Verflüssigung von Biomasse zu Bioöl, einem instabilen Öl, das schnell mittels Hydrodeoxygenierung oder Upgrading stabilisiert werden muss [22]. Eine Kombination dieser herkömmlichen Routen ist der bioliq<sup>®</sup>-Prozess, bei dem Biomasse zunächst über schnelle Pyrolyse zu einem Bioöl umgewandelt wird, das über Methanol/Dimethylether weiter zu Kraftstoffen umgesetzt wird [23].

Gemäß Wang *et al.* besteht der Schlüssel, Biomasse in ein nützliches, kraftstoffähnliches Öl umzusetzen, darin, hinreichend organischen Sauerstoff zu entfernen [16]. Sie erstellten neue Kriterien für sogenanntes „Bio-Petroleum“, dessen Charakteristika ein molares  $n_H/n_C$ -Verhältnis höher als 1,5, ein  $HHV$  größer als  $40,0 \text{ MJ kg}^{-1}$  und ein Sauerstoffgehalt von  $< 6,0 \text{ Ma.-%}$  sind [16]. In Tabelle 3 werden Öle aus HDO von Pyrolyseölen und Öle aus der Direktverflüssigung von Biomasse mit den

**Tabelle 3.** Charakteristiken für ein „Bio-Petroleum“ gemäß Wang *et al.* [16]. Kraftstoffe aus Pyrolyse mit HDO und Bioöle aus der direkten Biomasseverflüssigung werden diskutiert ((X) = Kriterium nicht erfüllt, (✓) = Kriterium erfüllt) [2].

	Kriterium [16]	Biomasse- verflüssigungsöl [91]	Öl aus Pyrolyse nach HDO [92] <sup>a</sup>
<i>Experimentelle Bedingungen</i>		380 °C; 0,25 h; 16 bar H <sub>2</sub> ; 20 Ma.-% Raney-Ni; $m_{\text{Tetralin}}/m_{\text{Biomasse}} = 14$	350 °C; 3 h; 111 bar H <sub>2</sub> ; 20 Ma.-% 9,1Ni-3,1Cu/TiO <sub>2</sub>
$n_H/n_C$	> 1,5	1,20 (X)	1,50 (✓)
$HHV_{\text{Öl}}^b / \text{MJ kg}^{-1}$	> 40,0	38,3 (X)	35,2 (X)
$w_O^c / \text{Ma.-%}$	< 6,0	10,0 (X)	15,1 (X)

<sup>a</sup> Experimentelle Bedingungen für den HDO-Schritt sind aufgeführt.

<sup>b</sup>  $HHV_{\text{Öl}}$  gemäß Lloyd und Davenport berechnet [32].

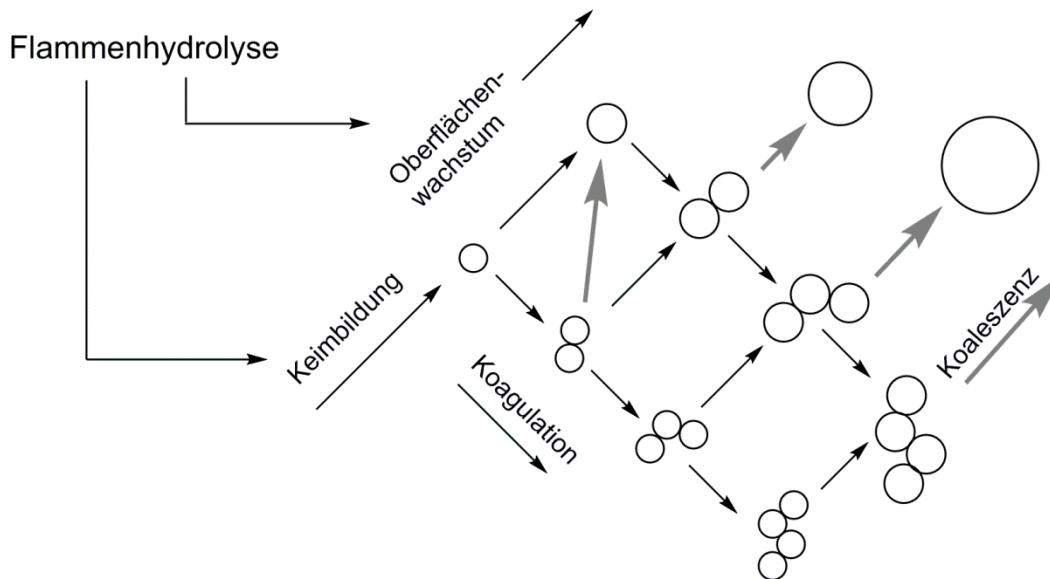
<sup>c</sup> Über Differenzbildung ermittelt.

erwähnten Kriterien verglichen [2]. Die genannten Verfahren haben die Gemeinsamkeit, dass die Zielprodukte Biokraftstoffe der zweiten Generation sind [2,90-92]. Die produzierten Öle aus der direkten Biomasseverflüssigung erfüllen keine der genannten Qualitätskriterien eines „Bio-Petroleum“ (Tabelle 3) [2,16,91]. HDO-Pyrolyseöle haben zwar ein molares  $n_H/n_C$ -Verhältnis von 1,5, allerdings einen viel zu niedrigen *HHV* von  $35,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  und einen viel zu hohen Sauerstoffgehalt von 15,1 Ma.-% [2,16,92]. Der organische Sauerstoff in Produktölen stellt ein zentrales Problem in der Verflüssigung von Biomasse dar. Erdöl enthält einen vergleichsweise geringeren organischen Sauerstoffanteil von  $< 2 \text{ Ma.-%}$  [93]. Sauerstofffunktionalitäten sind für instabile Verbindungen in Bioölen verantwortlich, welche polymerisieren können und zu schlechten Verbrennungscharakteristiken führen [22]. Organisch gebundener Sauerstoff führt energetisch betrachtet zu niedrigen Heizwerten der Bioöle und zu Schwerentzündbarkeit sowie zu schlechten Fließeigenschaften der Flüssigkeiten [22,94]. Um Sauerstoff aus Bioölen zu entfernen, ist weiteres Upgrading in Form von Hydrodeoxygenierung (HDO) oder durch Zeolithkatalysatoren mit Säurezentren notwendig [22,94].

### 3.4 Pyrogene Metalloxide als Katalysatorträgermaterialien

Trägerkatalysatoren werden benutzt, damit die darauf geträgerte Phase (z.B. ein Hydriermetall) eine möglichst hohe Oberfläche besitzt [95]. In Abschnitt 3.2.3.2 wird zwar auf die Wichtigkeit einer hohen Katalysatordispersion und die richtige Zusammensetzung der aktiven Phase hingewiesen, jedoch auch auf die Diffusionslimitierung der Reaktanden bei porösen Katalysatorträgern. Materialien, die eine hohe Katalysatordispersion (sehr kleine Partikel) und eine hohe Kontaktfläche zwischen Reaktand und hydrieraktiver Phase (einem geträgerten Metall) versprechen, sind sogenannte pyrogene Metalloxide. Hierbei handelt es sich um Metalloxidpartikel im Nanometermaßstab, welche industriell durch kontinuierliche Prozessführung über die sogenannte Flammenhydrolyse hergestellt werden [96]. Als Reaktanden kommen flüchtige Metallchloride von Silicium, Titan, Zirkonium, Eisen oder Aluminium infrage [96]. Bei der Flammenhydrolyse reagieren diese Metallchloride in der Gasphase bei hohen Temperaturen in einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme zu festen nanopartikulären Metalloxiden. Gleichung (1) zeigt exemplarisch die Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid zu pyrogenem Siliciumdioxid [96]. Die Partikelgrößenverteilung der Oxide





**Abb. 12.** Partikelbildung und -wachstum von pyrogenen Metalloxiden [96].

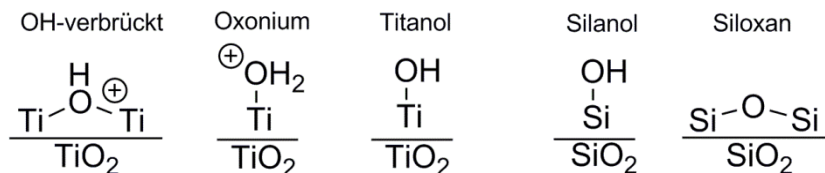
wird über die Verweilzeit, die Temperatur und die Stoffmengenverhältnisse der Reaktanden gesteuert [96]. Der Bildungs- und Wachstumsmechanismus pyrogener Metalloxide wird in Abb. 12 gezeigt. Aus den durch Keimbildung entstandenen Oxiden bilden sich über weitere Oxidabscheidungen sphärische Primärpartikel (Oberflächenwachstum) [96]. Durch Kollisionen und Sintern der Primärpartikel ( $d_p = 5-50$  nm) entstehen Aggregate ( $d_p = 100-500$  nm), welche als Zusammenschlüsse von Primärpartikeln über kovalente Bindungen verstanden werden können [96,97]. Andere, lose Akkumulierungen von Primärpartikeln, welche über Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden, fallen unter den Begriff Agglomerate [96]. Pyrogene Metalloxide werden großindustriell hergestellt. Die Produktion von pyrogenem  $\text{SiO}_2$  im Jahre 2002 betrug beispielsweise  $120 \text{ kt a}^{-1}$  [96]. Als Anwendungen pyrogener Metalloxide in der Katalyse seien die Fischer-Tropsch-Synthese ( $\text{SiO}_2$ -Trägermaterialien) oder die Autoabgaskatalyse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Träger) sowie viele photokatalytische Prozesse ( $\text{TiO}_2$ ) genannt [95,96].

Pyrogene Metalloxide sind nichtporös und können in sehr hohen Reinheitsgraden (99,5-99,8 Ma.-%) hergestellt werden [96,98-100]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf pyrogenes  $\text{SiO}_2$  und pyrogenes  $\text{TiO}_2$  gelegt. Aus physikochemischer Sicht besitzen pyrogene Oxide, obwohl sie über keine interne Oberfläche (Poren) verfügen, aufgrund ihrer Nanostruktur große externe Oberflächen.  $\text{TiO}_2$  (AEROXIDE® P90, Degussa) besitzt eine spezifische Oberfläche von  $90-100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mit einem durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von 14 nm, während mit pyrogenem  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 300®, Degussa) Werte von  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und 7 nm erreicht werden können [96,101]. Wenn in der Folge „ $\text{TiO}_2$ “ und „ $\text{SiO}_2$ “ genannt werden, sind stets diese beiden pyrogenen Oxide aus der Degussaproduktion gemeint - sofern keine abweichende Beschreibung erfolgt. Bemerkenswert ist, dass die Stempdichten für pyrogenes  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  lediglich  $0,13 \text{ g cm}^{-3}$



betragen, während die Feststoffdichten bei 2,2 und 3,7 g cm<sup>-3</sup> liegen [96]. Diese Voraussetzungen können vorteilhaft für die Gravitationsseparierung eines Katalysators sein, die in Abschnitt 3.2.5 bereits besprochen wurde. Während pyrogenes SiO<sub>2</sub> amorph vorliegt, kristallisiert pyrogenes TiO<sub>2</sub> in einer Mischphase aus Rutil (10 Ma.-%) und Anatas (90 Ma.-%) [96,101].

Ein wichtiger Indikator für die Oberflächenchemie pyrogener Oxide ist der isoelektrische Punkt (IEP). Der IEP beschreibt den pH-Wert einer wässrigen Lösung, bei dem die Oberfläche eines Feststoffes keine Ladung aufweist [102]. Der IEP von TiO<sub>2</sub> liegt bei einem pH-Wert von 6,5 und der von SiO<sub>2</sub> bei 2,0 [96]. Erklärbar sind diese Werte durch die funktionellen Gruppen auf den Oxidoberflächen (s. Abb. 13). TiO<sub>2</sub> besitzt eine amphotere Oberfläche aus sauren OH-Verbrückungen und Oxoniumionen bei pH < IEP und basischen Titanolgruppen mit negativer Ladung bei pH > IEP. Diese Strukturen können mithilfe von



**Abb. 13.** Oberflächenfunktionalitäten auf pyrogenem SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> [97,103]

Infrarot- und MAS-NMR-Spektren belegt werden [98,100,103,104]. Die Oberfläche von SiO<sub>2</sub> besteht aus schwach sauren Silanolgruppen, welche bei pH < 2 protoniert und bei pH > 2 deprotoniert vorliegen, sowie aus neutralen Siloxangruppen [97-100]. Die Funktionalitäten eines Trägers können die katalytischen Eigenschaften des geträgerten Metalls entscheidend beeinflussen. Bei der Verwendung pyrogener Metalloxide als Katalysatorträger muss zwischen den Begriffen Katalysatordispersion und Metalldispersion unterschieden werden. Eine gute Katalysatordispersion in der DCL zeichnet sich durch den intensiven Kontakt zwischen Kohle (Kohlefragmenten) und den aktiven Katalysatorzentren aus [11]. Dies ist durch möglichst kleine Katalysatorpartikel möglich [11]. Die Metalldispersion ist das Verhältnis zwischen der Menge der Metallzentren, welche für den Reaktanden zugänglich sind, und der Gesamtmenge des Metalls [104]. Während sich die Katalysatordispersion schwer quantifizieren lässt [100], liegt die Metalldispersion  $D_M$  zwischen 0 und 100 % [105]. Die Bestimmung der Metalldispersion erfolgt zumeist über H<sub>2</sub>-Chemisorption [105-108]. Als Hydriermetall wird häufig Nickel verwendet. Yates und Murrell nennen die Notwendigkeit einer Nickelbeladung von 10-20 Ma.-% für einen kommerziellen Trägerkatalysator [107,108]. Für eine hinreichende Metalldispersion bei diesen Beladungen sollte das Trägermaterial eine spezifische Oberfläche zwischen 100 und 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> besitzen, was in den Bereich von pyrogenen Metalloxiden fällt [96,101,107,108]. Durch diese Überlegungen konnten Yates und Murrell über einfache Imprägnierungen Metalldispersionen für 17Ni/SiO<sub>2</sub>-

Trägerkatalysatoren bis zu 0,35 erhalten [107,108]. Für eine zufriedenstellende Metalldispersion bei hohen Beladungen sind allerdings die Aktivierungs- und Kalzinierungstemperaturen bei der Katalysatorpräparation von Bedeutung. Yao *et al.* berichten für 20Ni/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, dass die Erhöhung von Kalzinierungstemperaturen ab 873 K eine Reduktion der Nickeldispersion und somit der Hydrieraktivität verursachen [106]. Yates und Murrell empfehlen Aktivierungstemperaturen zwischen 673 und 723 K [107,108]. Aktuell sind keine Arbeiten oder Berichte in der Literatur bekannt, in denen pyrogene Metalloxide als Trägerkatalysatoren für die Kohleaflösung in der DCL verwendet werden.

## 4. Problemstellung

Für die Verwendung von Rohöl als Basis für die Produktion flüssiger Kraftstoffe gibt es bis zum heutigen Tag keine konkurrenzfähige Alternative. Bis ökologisch sinnvolle Alternativen, wie etwa die Elektromobilität, eine ökonomisch tragfähige Effizienz erreichen, könnte die direkte Kohleverflüssigung als mittelfristige Interimslösung dienen [1-3,5]. Allerdings besitzt die DCL ebenfalls breiten Optimierungsbedarf für heutige Anforderungen. Vor allem die harschen Reaktionsbedingungen, insbesondere die hohen Wasserstoffdrücke (bis zu 70 MPa) [7], stellen hohe Ansprüche an die Investitionskosten und erhöhen den Verkaufspreis pro Barrel eines aus Kohle produzierten Kraftstoffäquivalents [4].

Für industrielle Anwendungen wurden bis heute hauptsächlich Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad (Steinkohlen) untersucht, welche verschärfte Reaktionsbedingungen für eine Verflüssigung benötigen, während wenige Reaktions- und Katalysatorsysteme für die DCL niedriger inkohlter Braunkohlen vorliegen, die in hohen Mengen vorhanden wären. Durch die höhere Reaktivität niedrig inkohlter Kohlen wäre eine bedeutsame Abmilderung der Reaktionsbedingungen möglich [4]. Gerade „bitumenreiche Braunkohlen“, welche über entsprechende Gewinnungsmethoden hohe  $n_H/n_C$ -Verhältnisse von bis zu 1,25 aufweisen, was durch einen großen Aliphatenanteil bedingt ist, werden hauptsächlich zur Energiegewinnung verbrannt [21,37]. Dies schließt eine bessere Wertschöpfung dieser Aliphaten zur Kraftstoffgewinnung von vorneherein aus.

Hinsichtlich der gängigen DCL-Katalysatoren gibt es industriell bis auf den Shenhuaprozess (s. Tabelle 1), bei dem ein nanopartikulärer Eisen-Gelkatalysator verwendet wird, keine neuartigen Entwicklungen. In Kapitel 3 wurde diskutiert, dass einige Entwicklungen zur verbesserten Katalysatordispersion im Labormaßstab erfolgten, jedoch fand keine industrielle Realisierung statt und die Katalysatorrückgewinnbarkeit wurde nur sehr selten betrachtet. Stattdessen machen industrielle Prozesse von Wegwerfkatalysatoren Gebrauch, welche jedoch niedrigere Aktivitäten haben. Wenn jedoch, wie etwa bei dem nicht rentablen H-Coal-Prozess, ein aktiverer Katalysator verwendet wird, der wiedergewonnen werden kann, so betragen die Ölausbeuten lediglich 33 Ma.-% (s. Tabelle 1). Auch das industrielle Ölausbeutemaximum des Shenhua-Prozesses von 65 Ma.-%, bei dem ein Wegwerfkatalysator verwendet wird, sollte optimiert werden, um die Quantität der Öle, welche aus Kohlen gewonnen werden können, zu steigern. Zur besseren Vergleichbarkeit der eigenen Ergebnisse mit dem Shenhuaprozess wird unter den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit eine Referenzsteinkohle verwendet, welche den Einsatzkohlen des Shenhuaprozesses ähnlich ist.

Für die Katalysatoraktivität bei der DCL ist die Katalysatordispersion (maximale reaktive Kontaktfläche zwischen makromolekularen Kohle(fragmenten) und Katalysator) entscheidend. Dementsprechend werden in dieser Arbeit neuartige und einfache

nanostrukturelle Katalysatoren entwickelt, welche eine erhöhte Dispersion ermöglichen. Zur Untersuchung von mechanistischen Grundlagen der Reaktionen müssen hierbei geeignete Modellverbindungen gewählt werden, welche für die Kohlereaktivität charakteristische Strukturausschnitte (aromatische und aliphatische C-O-Bindungen sowie aliphatische C-C-Bindungen) repräsentieren.

Für den in dieser Arbeit gezeigten Satzbetrieb zur Katalysatoroptimierung existieren in der bekannten Literatur kaum ausgereifte Bilanzierungsmethoden (s. Kapitel 3), obwohl diese sehr wichtig sind, um alle Produkte aus der DCL-Reaktion qualitativ und quantitativ zu erfassen. Hier müssen verlässlichere Bilanzierungsmöglichkeiten für das komplexe Reaktionssystem geschaffen werden.

Aus ökologischer Sicht sind die Nutzung nachwachsender Rohstoffe und die Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emissionen unerlässlich. Diesbezüglich kann die klassische direkte Kohleverflüssigung keine sinnvolle Alternative bieten. Dies gilt jedoch nicht für die DCL von Biokohlen, welche aus Biomasse hergestellt werden. Seit F. Bergius zu Beginn des vorigen Jahrhunderts Biokohle aus Cellulose, Lignin oder Holz über HTC herstellte [24], existieren keinerlei Versuche zur Weiterentwicklung der direkten Verflüssigung von HTC-Biokohlen. An dieser Stelle herrscht definitiv Optimierungsbedarf, um Kraftstoffe der zweiten Generation über diese lange Zeit nicht beachtete Technik zu generieren.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

**Tabelle 4:** Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Lieferant
Aerosil 300 ≥ 98 %	Degussa AG
Aeroxide Alu C ≥ 99 %	Evonik Ind.
Aeroxide TiO <sub>2</sub> P90 ≥ 99 %	Evonik Ind.
Aceton chem. rein	Acros Organics
Braunkohle „HOME1“	MIBRAG, Hochschule Merseburg
Braunkohle „HOME3“	MIBRAG, Hochschule Merseburg
Cobalt(II)nitrat-hexahydrat, ≥ 97,7 %	Alfa Aesar
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> „HDMax 201“	C&CS
Decalin ≥ 98 %	Fluka
Eisen(III)nitrat-nonahydrat ≥ 99 %	Merck
Eisen(II)disulfid 95 %	Strem Chemicals
Essigsäure 100 %	Merck
Ethanol ≥ 99 %	Merck
MagSilica BS	Evonik Ind.
Magnesiumoxid	Merck
4-Methoxythiophenol ≥ 97 %	Alfa Aesar
Natriumcarbonat	Janssen Chimica
Nickel(II)nitrat-hexahydrat ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Pentan 98 %	Sigma-Aldrich
Phenetol ≥ 99 %	Acros Organics
Pyridin ≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Salpetersäure 65 %	Merck
Salzsäure 32 %	Nomapur
Schwefel ≥ 99 %	Merck
Stickstoff 5.0	Westfalen
SmartCarbon	SmartCarbon AG
SunCoal	SunCoal Ind.
Steinkohle(ref.)	RWE Power AG
Synthetische Luft, kohlenwasserstoff-frei	Westfalen
Tetralin ≥ 98 %	Merck
Toluol ≥ 99 %	Honeywell Burdick and Jackson
Wasserstoff 5.0	Westfalen

## 5.2 Analytik der Kohlen und Ölextrakte

Bei den verwendeten Kohlen handelt es sich um die mitteldeutschen Braunkohlen „HOME1“ und „HOME3“, die selektiv miniert und von MIBRAG und der Hochschule Merseburg zur Verfügung gestellt wurden, und die Biokohlen der Firma SunCoal Ind. und der SmartCarbon AG, welche in der Folge jeweils als „SunCoal“ und „SmartCarbon“ bezeichnet werden. Die Referenzsteinkohle (Steinkohle(ref.)) wurde von der RWE Power AG zur Verfügung gestellt. Außer bei SmartCarbon, welche nach Erhalt für 24 h bei 333 K getrocknet wurde, erfolgten bei den anderen Kohlen keine eigens durchgeführten Trocknungsschritte. Für alle Analytik- und Verflüssigungsversuche wurde die jeweilige Biokohle auf die Partikelgröße  $d_p < 200 \mu\text{m}$  per Mörser zerkleinert und gesiebt. Die Braunkohlen wurden von den Lieferanten zerkleinert und gesiebt, sodass die Partikelgrößenverteilung im Bereich  $d_p < 224 \mu\text{m}$  lag. Die Lagerung der Kohlen erfolgte in Feststoffbehältern, welche mit Parafilm versiegelt wurden und sich stets in einem Chemikalienschrank befanden, um konstante Bedingungen zu gewährleisten. Die über *n*-Pentan extrahierbaren Verflüssigungsöle werden nachfolgend als Ölextrakte bezeichnet.

### 5.2.1 Proximate Analysis

Für die Bestimmung der Feuchtigkeit, des Aschegehalts und der flüchtigen Bestandteile der Kohlen wurde eine Thermowaage der Firma Setaram vom Typ Setsys TG 16/18 verwendet. Die Messungen wurden von Frau B. Gehring, Herrn D. Wan Hussin und Herrn D. Beierlein durchgeführt. Die jeweiligen Testprotokolle wurden wie folgt gewählt:

- Zur *Feuchtigkeitsbestimmung*  $w_F$  (in Ma.-%) wurde die Kohle oder der Reaktionsrückstand gemäß American Society for Testing Materials (ASTM) D-3173 unter Stickstoff auf 380 K erhitzt und die Temperatur für 1 h gehalten. Die Aufheizrate betrug  $5 \text{ K min}^{-1}$  [25].
- Bei der Bestimmung des *Aschegehalts*  $w_A$  (in Ma.-%) wurde die Kohlenprobe oder der Reaktionsrückstand gemäß ASTM D-3174 unter Luftatmosphäre auf 1023 K erhitzt und die Temperatur für 4 h gehalten. Die Aufheizrate betrug  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Der Verbrennungsrückstand ist der Aschegehalt der Kohle [25].
- Die *flüchtigen Bestandteile*  $w_{FB}$  (in Ma.-%) wurden gemäß ASTM D-3175 bei einer Temperierung von 1223 K unter Stickstoff für 7 min ermittelt. Die Aufheizrate betrug  $20 \text{ K min}^{-1}$ . Hierbei wurde der Feuchtigkeitsanteil von den flüchtigen Bestandteilen subtrahiert [25].

- Der Masseanteil des *festen Kohlenstoffs*  $w_{FK}$  (in Ma.-%) wurde mittels Gl. (2) berechnet und die *wasser- und aschefreien Anteile des festen Kohlenstoffs*  $w_{FK(waf)}$  und der *flüchtigen Bestandteile*  $w_{FB(waf)}$  (beide in Ma.-%) mit Gln. (3) und (4).

$$w_{FK} = 1 - w_F - w_A - w_{FB} \quad (2)$$

$$w_{FK(waf)} = \frac{w_{FK}}{1 - w_A - w_F} \quad (3)$$

$$w_{FB(waf)} = 1 - w_{FK(waf)} \quad (4)$$

### 5.2.2 Ultimate Analysis

Die Elementaranalysen der Kohlen und der Ölextrakte wurden von Frau C. Lauxmann (Institut für Organische Chemie) durchgeführt. Die Messungen der Massenanteile (in Ma.-%) von Kohlenstoff ( $w_C$ ), Wasserstoff ( $w_H$ ) und Stickstoff ( $w_N$ ) wurden über das Elementaranalysegerät – Mod. 1106 der Firma Carlo Erba durchgeführt. Die oxidierten Schwefelverbindungen des organischen Materials wurden in wässriger Wasserstoffperoxidlösung absorbiert. Der Schwefelanteil ( $w_S$ ) wurde quantitativ per Titration bestimmt. Der prozentuale Massengehalt des Sauerstoffes ( $w_O$ ) wurde per Differenzbildung berechnet. Die Messmethode besitzt eine Nachweisgrenze von 0,02 Ma.-%. Die Massenanteile der Elemente für die waf-Kohlen wurden über Gln. (5-9) bestimmt. Für die Massenanteile der Ölextrakte musste diese Korrektur nicht vorgenommen werden, da diese weder Wasser noch Asche enthalten.

$$w_{C,waf} = \frac{w_C}{1 - w_A - w_F} \quad (5)$$

$$w_{H,waf} = \frac{w_H - \frac{2}{18} w_F}{1 - w_A - w_F} \quad (6)$$

$$w_{N,waf} = \frac{w_N}{1 - w_A - w_F} \quad (7)$$

$$w_{S,waf} = \frac{w_S}{1 - w_A - w_F} \quad (8)$$

$$w_{O,waf} = 1 - w_{S,waf} - w_{N,waf} - w_{C,waf} - w_{H,waf} \quad (9)$$

Als einzige Ausnahme wurde die Elementaranalyse der Referenzsteinkohle (Steinkohle(ref.)) am Institut für Technische Chemie von Frau B. Gehring durchgeführt. Die Steinkohleproben (etwa 4 mg) für die CHN-Elementaranalyse wurden mit einem Zinnschiff in einen Vario EL der Firma Elementar Analysesysteme GmbH gegeben und schlagartig unter Sauerstoffatmosphäre bei 950 °C verbrannt. Die freigesetzten Verbindungen  $H_2O$ ,  $N_2$  und  $CO_2$  wurden in einer Trennsäule aufgetrennt und quantitativ mittels

Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Als Trägergas wurde Helium mit einer Durchflussrate von  $200 \text{ ml min}^{-1}$  verwendet. Die Nachweisgrenze dieser Messmethode beträgt ebenfalls 0,02 Ma.-%. Die separate Schwefelbestimmung wird im Anhang näher beschrieben. Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Steinkohleölextrakts wurde wiederum am Institut für Organische Chemie durchgeführt.

### 5.2.3 ATR-Messungen

Die qualitative Charakterisierung der Kohle und der Ölprodukte mittels ATR-Spektroskopie wurde an einem Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer der Firma THERMO Scientific durchgeführt. Die Proben wurden auf den Diamantkristall aufgetragen und fixiert. Gemessen wurde in Reflexion. Vor jeder Messung wurde ein Hintergrund aufgenommen, der von den Spektren subtrahiert wurde. Die Anzahl der Scans betrug 64. Der Scanbereich lag zwischen  $650$  und  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2.4 $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR-Messungen

Die Messungen wurden von Herrn M. Hunger und Herrn M. Dyballa durchgeführt. Für die NMR-Messung der Proben wurde gemäß Haenel et al. [20]  $^{13}\text{C}$ -Crosspolarisation-Festkörper-NMR durchgeführt. Dabei wurden die  $^1\text{H}$ -Kerne mit einer Frequenz von  $400,1315 \text{ MHz}$  und die  $^{13}\text{C}$ -Kerne mit  $100,6228303 \text{ MHz}$  angeregt. Die Pulsdauern betragen für beide Kerne jeweils  $2 \text{ ms}$ .

### 5.2.5 Berechnung der oberen Heizwerte (HHV) der Kohlen und der Ölextrakte

Die *HHV* wurden gemäß Lloyd und Davenport für die Kohlen über Gl. (10a) (wasser- und aschefrei) und Gl. (10b) (aschefrei (af)) und für die Ölextrakte über Gl. (10c) rechnerisch ermittelt [32].

$$\begin{aligned} \text{HHV}_{\text{waf-Kohle}} (\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}) = & 0,3578w_{\text{C,waf}} + 1,1357w_{\text{H,waf}} + 0,1119w_{\text{S,waf}} + 0,0594w_{\text{N,waf}} \\ & - 0,974 - 0,0854w_{\text{O,waf}} \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \text{HHV}_{\text{af-Kohle}} (\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}) = & 0,3578w_{\text{C,af}} + 1,1357w_{\text{H,af}} + 0,1119w_{\text{S,af}} + 0,0594w_{\text{N,af}} \\ & - 0,974 - 0,0854w_{\text{O,af}} \end{aligned} \quad (10b)$$

$$\begin{aligned} \text{HHV}_{\text{Ölextrakt}} (\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}) = & 0,3578w_{\text{C,waf}} + 1,1357w_{\text{H,waf}} + 0,1119w_{\text{S,waf}} + 0,0594w_{\text{N,waf}} \\ & - 0,0854w_{\text{O,waf}} \end{aligned} \quad (10c)$$



Die Formeln zur Berechnung der *HHV* (in MJ kg<sup>-1</sup>) unterscheiden sich um den Summanden 0,974, welcher den Energiebeitrag zur Zersetzung der Kohlestruktur beschreibt.

### **5.2.6 Weitere Ölextraktanalytik**

Zur Analytik eines Ölextraktes aus der HOME1-Verflüssigung wurden <sup>13</sup>C-NMR-Spektren an einem Gerät der Firma BRUKER: Advance DPX 250 (62,901 MHz <sup>13</sup>C) von Herrn S. Wegner aufgenommen. Als Lösemittel wurde CDCl<sub>3</sub> verwendet.

## 5.3 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

### 5.3.1 Katalysatorherstellung

Die Metallbeladung der pyrogenen Metalloxide erfolgte über ein einfaches Imprägnierungsverfahren analog zur Literatur von Olcese et al. [109]. Das Trägermaterial  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 300, Degussa),  $\text{TiO}_2$  (Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P90, Evonik) oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide Alu C, Evonik) wurde für 24 Stunden bei 393 K getrocknet. Anschließend wurde das pyrogene Metalloxid mit der wässrigen Imprägnierlösung versetzt. Je Gramm  $\text{SiO}_2$  wurden  $5,4 \text{ cm}^3$  Lösung verwendet, bei  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jeweils  $3 \text{ cm}^3$ . Mit den Metallsalzen Nickel(II)nitrat-hexahydrat, Eisen(III)nitrat-nonahydrat und Cobalt(II)nitrat-hexahydrat wurden die jeweiligen Imprägnierlösungen für Metallbeladungen von 18 Ma.-% bezogen auf die trockene Katalysatormasse hergestellt. Nach der Imprägnierung wurde das Wasser innerhalb von 3 h mit dem Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der Feststoff für 24 h bei 393 K getrocknet. Nach der Trocknung wurde der Katalysator per Mörser zerkleinert und auf eine Partikelgröße von  $d_p \leq 200 \text{ }\mu\text{m}$  gesiebt. Zur Kalzinierung wurde die Probe bei einem Luftstrom von  $100 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  bei 673 K oder 773 K für 1 h mit einer Aufheizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  temperiert. Für die Aktivierung wurden die Proben unter reinem Wasserstoff ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) bei 623, 673 oder 773 K für 1 h temperiert (Aufheizrate  $5 \text{ K min}^{-1}$ ). Die Benennung der Katalysatoren erfolgte nach dem Schema  $18\text{M}/\text{M}'_n\text{O}_m\text{-}T_x\text{K}T_y\text{A}$ , wobei 18 für die 18 Ma.-% Metallbeladung, M für das hydrieraktive Metall (Co, Fe oder Ni),  $\text{M}'_n\text{O}_m$  für den pyrogenen Metalloxidträger ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $T_x$  für die Kalzinierungstemperatur und  $T_y$  für die Aktivierungstemperatur stehen.

Zur ex-situ-Sulfidierung von Co/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren wurden aktiviertes Co/ $\text{SiO}_2$  (1,405 g; 4,291 mmol Co), Schwefel (0,123 g; 3,837 mmol) und Tetralin (20,000 g; 151,286 mmol) in einen Glaseinsatz ( $V = 168 \text{ cm}^3$ ) eingewogen. Der Glaseinsatz wurde in einem hochdruckbeständigen Edelstahlautoklaven ( $V = 250 \text{ cm}^3$ ) an den Reaktorkopf montiert (s.a. Abschnitt 5.4.1). Der Reaktor wurde dreimal mit jeweils 3,0 MPa Stickstoff frei von Sauerstoff und zwei weitere Male mit 3,0 MPa Wasserstoff gespült. Für die Reaktion wurden bei einer Rührgeschwindigkeit von  $300 \text{ min}^{-1}$  10 MPa Wasserstoff eingeleitet. Der Reaktor wurde auf 673 K erhitzt und für 2 h auf dieser Temperatur gehalten, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Nachdem die Reaktortemperatur bei 293 K angelangt war, wurde die Gasphase abgelassen und der Reaktor geöffnet. Der Feststoff wurde abfiltriert und mehrfach mit Aceton (200 ml) gewaschen. Anschließend wurde der sulfidierte Katalysator unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## **5.3.2 Katalysatorcharakterisierung**

### **5.3.2.1 H<sub>2</sub>-Chemisorption**

Die H<sub>2</sub>-Chemisorptionsmessungen zur Bestimmung der Metalldispersion und der durchschnittlichen Metallpartikelgröße auf dem Katalysatorträger wurden von Herrn R. Otterstätter und Herrn M. Scheibe an einem Autosorb-1 der Firma Quantachrome bei 318 K mit den aktivierten Katalysatorproben durchgeführt. Das Gerät wurde mit einem Standard von Micromeritics (Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31 ± 5% Metalldispersion), P/N: 004/16825/00 kalibriert. Die Metalldispersionsmessungen erfolgten gemäß DIN 66136. Zur Vorbehandlung wurden die Proben bei 623 K unter Wasserstoffstrom (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) für 1 h aktiviert (Aufheizrate 5 K min<sup>-1</sup>).

### **5.3.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

EDX-Messungen des sulfidierten Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators wurden von Herrn D. Wan Hussin mit einer Cam Scan 44 der Firma Cam Scan, Modell: PV9800 mit Li gedriftetem Si-Detektor (30° Winkel zur Probe) durchgeführt. Die Probe wurde an einem K55 sputter device von Emitech mit Gold bedampft. Die Anregungsspannung der EDX-Messung betrug 10 kV. Die Auswertesoftware war EDAX Genesis.

### **5.3.2.3 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)**

Zur quantitativen Bestimmung des prozentualen Metallgehalts der Katalysatoren wurde optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) verwendet. Die Messungen wurden von Frau H. Fingerle durchgeführt. Ca. 50-100 mg der Katalysatorproben wurden eingewogen und mit 10 % Flusssäure (HF) in 3 cm<sup>3</sup> bidestilliertem Wasser, 4 cm<sup>3</sup> Königswasser (HCl<sub>(konz)</sub> :HNO<sub>3(konz)</sub> = 3:1) und 2 ml bidestilliertem Wasser versetzt. Die Proben wurden in ein Teflongefäß gegeben und in einer Berghof Speedwave Mikrowelle für 30 min bei 473 K aufgeschlossen. Nach Abkühlen wurde die Probe mit 250 cm<sup>3</sup> bidestilliertem Wasser verdünnt und mit einem Vista MPX CCD Simultaneous ICP OES-Gerät auf den Metallgehalt untersucht. Der gemessene Metallgehalt wurde auf die wasserfreie Katalysatormasse umgerechnet.

### **5.3.2.4 N<sub>2</sub>-Physisorption**

Die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Oberflächen-Bestimmung wurde von Herrn T. Montsch durchgeführt. Dazu wurden 100 mg Probe für 16 h im Vakuum bei 623 K erhitzt. Für die N<sub>2</sub>-

Physisorption wurde ein Autosorb-3B der Firma Quantachrome verwendet. Die Messung wurde bei 77 K durchgeführt. Zur Berechnung der Oberfläche wurde die Mehrpunktmethode (Multipoint-Methode) verwendet. Der  $p/p_0$ -Bereich betrug 0,05-0,3. Bei der Auswertesoftware handelte es sich um ASiQwin.

#### **5.3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die TEM-Messungen wurden gemeinsam mit Herrn T. Montsch durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die Katalysatorpartikel in Ethanol dispergiert und auf einen Kupfergitter-Probenträger aufgebracht. Das Ethanol wurde über Nacht im Abzug abgedampft. Die Messungen wurden an einem TECNA200kV TEM G<sup>2</sup>Sphera aufgenommen. Die Anregungsspannung betrug 200 kV und die Bildgebung erfolgte mit einer TVIPS TEMCAM F224HD.

#### **5.3.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die TGA-Messungen zur Feuchtigkeitsbestimmung der Katalysatoren wurden von Frau B. Gehring und Herrn D. Wan Hussin an einem Setsys TG 16/18 der Firma Setaram durchgeführt. Das Messprotokoll umfasste das Aufheizen von 293 K bis 873 K (Aufheizrate 20 K min<sup>-1</sup>) unter Stickstoffatmosphäre.

#### **5.3.2.7 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)**

„X-ray diffraction“ (XRD) für die Pulverproben wurde an einem Bruker AXS D8 Advance Diffraktometer durchgeführt. Cu (K $\alpha$ ) (0,1506 nm; 40 kV, 40 mA) wurde als Strahlungsquelle verwendet. Die Pulverproben wurden fein verteilt auf einen Probenteller gegeben. Der Scanbereich lag von  $2\theta = 15,0^\circ$  bis  $100,0^\circ$  mit 5160 Schritten und einer Scangeschwindigkeit von 3,5 Sekunden je Schritt. Diffraktogramme wurden mithilfe der Software Diffrac<sup>Plus</sup> EVA der Firma Bruker AXS ausgewertet.

## 5.4 DCL- und Modellverbindungsreaktionen

### 5.4.1 Durchführung der Kohleverflüssigungs- und der Modellverbindungsreaktionen

Die direkten Kohleverflüssigungsreaktionen mit den Braunkohlen HOME1 oder HOME3 bzw. den Biokohlen SunCoal oder SmartCarbon und die Modellverbindungsreaktionen mit Ethoxybenzol oder 4-Methoxythiophenol wurden in einem *MiniBench Top Reactor 4570* der Firma Parr Industries durchgeführt. Dafür wurden die jeweilige waf-Kohle (10,00 g) oder die jeweilige Modellverbindung (10,00 g), Katalysator (0,5-1,0 g) und Tetralin (10,00 g; 75,64 mmol bzw. 25,00 g; 189,11 mmol bzw. 50,00 g; 378,21 mmol) als Lösemittel in einen Hochdruckstahlautoklaven ( $V = 250 \text{ cm}^3$ ) gegeben (im Glaseinsatz ( $V = 168 \text{ cm}^3$ ) bei Voroptimierungen, ohne Glaseinsatz bei optimalen Bedingungen), der am Reaktorkopf montiert wurde. Anschließend wurde das System mit Stickstoff (3 x 3 MPa) und Wasserstoff (2 x 3 MPa) frei von Sauerstoff gespült. Für die Reaktion wurde der Reaktor mit Wasserstoff (10 MPa) begast. Unter Rühren (Rührgeschwindigkeit  $300 \text{ min}^{-1}$  bei Voroptimierungen bzw.  $500 \text{ min}^{-1}$  unter optimalen Bedingungen) wurde auf die Reaktionstemperatur von 623 bzw. 673 K (Aufheizrate  $3,0$  unter optimalen Bedingungen bzw.  $6,0 \text{ K min}^{-1}$  bei Voroptimierungen) erhitzt. Die Reaktion wurde für 1-2 h isotherm geführt. Danach wurden Rührer und Heizmantel ausgeschaltet und das System bei Raumtemperatur über Nacht (optimale Bedingungen) bzw. auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (Voroptimierungen) abgekühlt. Im Anschluss wurde jeweils ein Metalldruckbehälter (NPT USA HOOKE;  $1,0 \text{ dm}^3$ ; 19,5 MPa max.) verwendet, um Validierungsmessungen zur Gasphasenbilanzierung zu tätigen und um eine Gasphasenprobe schadlos in eine Gasmaus zu überführen und somit den Transport und die offline-Injektion für die GC-MS-Analytik zu ermöglichen. Nach Öffnen des Reaktors bei Normaldruck wurde zuerst der Katalysator über einen Stabmagneten (10 x 50 mm, N45 Nickel; umwickelt mit Aluminiumfolie) entnommen und danach das Produktgemisch aus der DCL mit Aceton in einen  $250 \text{ cm}^3$  Rundkolben überführt. Die Produktphase der Modellverbindungsreaktionen wurde nach Katalysatorentfernung über eine Spritze entfernt, gewogen und für die weitere Analytik vorbereitet (s. 5.4.2.2).

### 5.4.2 Auswertung und Bilanzierung der Modellverbindungsreaktionen

Der Inhalt der Gasmaus, zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Gasphase, wurde per GC-MS untersucht (s. Abschnitt 5.4.5). Die Bestandteile des Flüssigphasenanteils wurden ebenso über GC-MS qualitativ zugeordnet, wie auch quantifiziert (s. Abschnitt 5.4.5). Alle Massen der folgenden Formeln werden in Gramm angegeben.

Für die Bilanzierung zur Reaktionsauswertung wurde die Gesamtmasse der Gasphase  $m_{(g),total}$  indirekt bestimmt, indem die Gesamtmasse der Flüssigphase  $m_{(l),total}$ , welche Wasser und organische Komponenten enthielt, von der Einwaage der Modellverbindungssubstanz (10,00 g) subtrahiert wurde (Gl. (11)). Die Masse der organischen Flüssigphase  $m_{(l),org}$  konnte bestimmt werden, indem das Gewicht der gebildeten Wasserphase  $m_{(l),H_2O}$ , welche über eine Spritze entnommen und gewogen wurde, abgezogen wurde (Gl. (12)). Um die Masse einer Komponente  $i$  ( $i$  kann Modellverbindung oder Produkt sein) der organischen Flüssigphase  $m_{(l),org,i}$  zu bestimmen, wurde das Verhältnis der integrierten Peakfläche  $A_i$  zur Gesamtpeakfläche aus der GC-Auswertung prozentual unter Beachtung des Normierungsfaktors  $f_i$ , welcher gemäß Leibnitz und Struppe verwendet wurde [110], mit der Masse der organischen Gasphase  $m_{(l),org}$  multipliziert (Gl. (13)).

$$m_{(g),total} = 10,00 \text{ g} - m_{(l),total} \quad (11)$$

$$m_{(l),org} = m_{(l),total} - m_{(l),H_2O} \quad (12)$$

$$m_{(l),org,i} = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot A_i} \cdot m_{(l),org} \quad (13)$$

Um die Masse der anorganischen Gasphase  $m_{(g),anorg}$  zu erhalten, welche sich aus  $H_2O$  und  $H_2S$  (bei 4-Methoxythiophenol) und  $H_2O$  (bei Ethoxybenzol) zusammensetzt, wurde Gl. (14) verwendet. Hierfür wurde die Gesamtmasse der Heteroatome in der Modellverbindung  $m_{Het,total}$  bei der Einwaage um die Masse der Heteroatome in der Flüssigphase (resultierendes Wasser  $m_{(l),H_2O}$  und aus heteroatomhaltigen Verbindungen  $m_{(l),Het}$ ) reduziert (zweiter Term in Gl. (14)). Die Masse der organischen Gasphase  $m_{(g),org}$  wurde durch die Subtraktion der anorganischen Gasphase von der Gesamtmasse der Gasphase erhalten (Gl. (15)). Um die Masse einer Komponente  $i$   $m_{(g),org,i}$  der organischen Gasphase zu bestimmen, wurde über Gl. (16) analog zu Gl. (13) vorgegangen.

$$m_{(g),anorg} = m_{Het,total} - m_{Het,total} \cdot \left( \frac{m_{(l),Het} + m_{(l),H_2O}}{m_{Het,total}} \right) \quad (14)$$

$$m_{(g),org} = m_{(g),total} - m_{(g),anorg} \quad (15)$$

$$m_{(g),org,i} = \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n f_i \cdot A_i} \cdot m_{(g),org} \quad (16)$$

Für die Berechnung der Gesamtmasse einer organischen Komponente  $m_{i,total}$ , wurden  $m_{(g),org,i}$  und  $m_{(l),org,i}$  addiert (Gl. (17)). Die Stoffmenge  $n_{i,total}$  (in mol) wurde über Gl. (18) bestimmt.  $M_i$  ist die molare Masse der Komponente  $i$  (in  $\text{g mol}^{-1}$ ). Die Berechnung des Umsatzgrades  $X_{Mod}$  (in %) der jeweiligen Modellverbindung Mod (4-Methoxythiophenol oder Ethoxybenzol) erfolgte über Gl. (19). Hierbei stellt  $n_{Mod}$  die Stoffmenge der Modellverbindung

nach der Reaktion und  $n_{\text{Mod},0}$  die Stoffmenge der Modellverbindung zu Beginn der Reaktion dar.  $S_{j,\text{Mod}}$  ist die Selektivität (in %) für das Produkt  $j$  bezogen auf die Modellverbindung Mod (Gl. (20)).  $n_j$  steht für die Stoffmenge (in mol) des Produktes  $j$  nach der Reaktion.

$$m_{i,\text{total}} = m_{(\text{g}),\text{org},i} + m_{(\text{l}),\text{org},i} \quad (17)$$

$$n_{i,\text{total}} = \frac{m_{i,\text{total}}}{M_i} \quad (18)$$

$$X_{\text{Mod}} = \frac{n_{\text{Mod},0} - n_{\text{Mod}}}{n_{\text{Mod},0}} \quad (19)$$

$$S_{j,\text{Mod}} = \frac{n_j}{n_{\text{Mod},0} - n_{\text{Mod}}} \quad (20)$$

Bei der Selektivität  $S_{j,\text{Mod}}$  wurde das Verhältnis der stöchiometrischen Faktoren gleich eins gesetzt, da die Bilanzierung über den Aromatenkern erfolgte und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Gase per Differenz ermittelt wurden.

### 5.4.3 Auswertung und Bilanzierung der DCL-Reaktionen

Zur Auswertung der DCL-Reaktionen wird zwischen der *einfachen* und der *verfeinerten* Auswertung unterschieden (s. Abschnitte 5.4.3.1 und 5.4.3.2). Während die einfache Auswertung lediglich bei Voroptimierungsreaktionen angewandt wurde, kam die verfeinerte Auswertung bei den optimierten Reaktionsparametern und Katalysatorsystemen zum Einsatz.

#### 5.4.3.1 Einfache Auswertung

Die einfache Aufarbeitung erfolgte gemäß Schema 4. Zunächst wurden Produktgemisch nach Gasentnahme (feste und flüssige Produkte) und das Lösemittel mittels Aceton aufgenommen. Das Aceton wurde über eine atmosphärische Destillation und das Lösemittel über Vakuumdestillation entfernt. Nach den Destillationen wurden die Ölextrakte durch mehrfache Extraktion mit *n*-Pentan über Nacht gewonnen. Hierfür wurde der Vakuumdestillationsrückstand in einem Rundkolben in *n*-Pentan (100 cm<sup>3</sup>) aufgenommen und gerührt. Je Extraktionsstufe wurde die Lösung abfiltriert und das Lösemittel über einen Rotationsverdampfer entfernt. Die Ölextraktausbeute  $Y_{\text{Ölextrakt}}$  (Ma.-%) wurde über das Massenverhältnis des Ölextrakts  $m_{\text{Ölextrakt}}$  zur eingewogenen waf-Kohle  $m_{\text{waf-Kohle}}$  bestimmt (Gl. (21)). Die Auswirkung des Wasserstoffes wird in guter Näherung vernachlässigt. Der feste Reaktionsrückstand wurde per thermogravimetrischer Analyse auf den waf-Gehalt untersucht. Für ausgewählte Reaktionen, welche die besten Ergebnisse hinsichtlich der Ölausbeuten lieferten, wurden Asphaltene (extrahierbar mit Toluol) und Preasphaltene

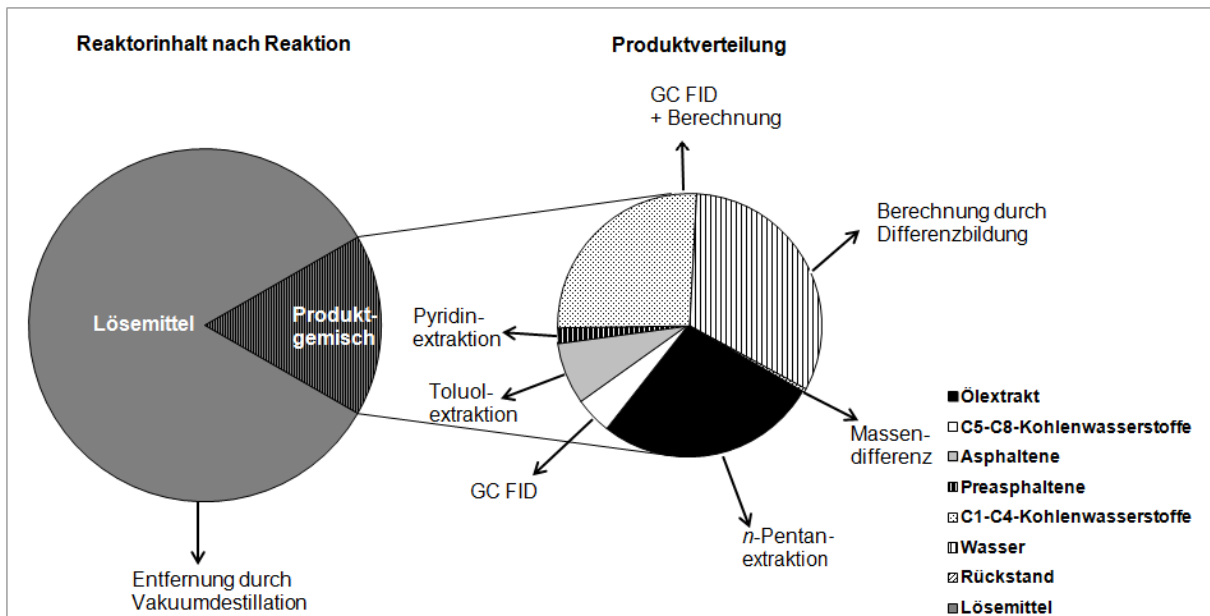
(extrahierbar mit Pyridin) per separater Soxhletextraktion (3 Tage) des waf-Rückstands gemäß Haenel *et al.* [20] bestimmt. Die Trocknung der Extrakte erfolgte bei 383 K für 3 weitere Tage im Vakuum. Die Ausbeuten  $Y_{\text{Asphaltene}}$  und  $Y_{\text{Preasphaltene}}$  (jeweils in Ma.-%) wurden über Gln. (22-24) analog zu Gl. (21) bestimmt.

$$Y_{\text{Ölextrakt}} = \frac{m_{\text{Ölextrakt}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (21)$$

$$Y_{\text{Asphaltene}} = \frac{m_{\text{Toluolextrakt}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (22)$$

$$Y_{\text{Preasphaltene}} = \frac{m_{\text{Pyridinextrakt}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (23)$$

$$m_{\text{waf-Rückstd.,effektiv}} = m_{\text{waf-Rückstd.,fest}} - m_{\text{Pyridinextrakt}} - m_{\text{Toluolextrakt}} \quad (24)$$



**Schema 4.** Beispielhafte Massenbilanzierung bei der einfachen Auswertung direkter Kohleverflüssigungsreaktionen [2]. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass die Bilanzierung für das Lösemittel vervollständigt werden kann und die Bilanz dadurch nicht verfälscht wird.

Die Berechnung des effektiven waf-Rückstands  $m_{\text{waf-Rückstd.,effektiv}}$  erfolgte über Gl. (24). Der effektive waf-Rückstand wurde hier als Masse des festen waf-Rückstandes abzüglich der Masse der Asphaltene ( $m_{\text{Toluolextrakt}}$ ) und der Masse der Preasphaltene ( $m_{\text{Pyridinextrakt}}$ ) definiert. Der totale waf-Kohleumsatz (nach Toluol und Pyridinextraktion)  $X_{\text{waf-Kohle,total}}$  wird somit über  $m_{\text{waf-Rückstd.,effektiv}}$  berechnet, während der normale waf-Kohleumsatz (ohne Toluol- und Pyridinextraktion)  $X_{\text{waf-Kohle}}$  auf den festen waf-Rückstand  $m_{\text{waf-Rückstd.,fest}}$  (inklusive Asphaltene und Preasphaltene) bezogen ist (Gln. (25a und b)).

$$X_{\text{waf-Kohle,total}} = \frac{m_{\text{waf-Kohle}} - m_{\text{waf-Rückstd.,effektiv}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (25a)$$



$$X_{\text{waf-Kohle}} = \frac{m_{\text{waf-Kohle}} - m_{\text{waf-Rückstd.,fest}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (25b)$$

Mit den bekannten Massen und elementaren Zusammensetzungen der Ölextrakte ( $m_{\text{Öextrakt}}$ ) und der Masse des organischen Rückstandes ( $m_{\text{waf-Rückst.,fest}}$ ) konnte die Gesamtmasse der Gasphase  $m_{(\text{g}),\text{total}}$  per Differenz von der eingewogenen waf-Kohlemasse bestimmt werden (Gl. (26)). Entscheidend für die Auswertung ist die Masse der organischen Gasphase  $m_{(\text{g}),\text{org}}$ , welche gemäß Gl. (15) berechnet wurde. Die Masse der anorganischen Gasphase wurde über die Massenbilanz der Heteroatome (S und O) aus der Kohle und den Ölextrakten und dem Reaktionsrückstand berechnet. Die elementaren Zusammensetzungen wurden hierfür über C,H,N,S-Elementaranalyse (s. Abschnitt 5.2.2) bestimmt. Dafür wurde die Masse an Heteroatomen (Het = 0 für Schwefel, Het = 1 für Sauerstoff) in den Ölen und im Reaktionsrückstand (näherungsweise als nicht umgesetzte Kohle bezeichnet) von der Masse der Heteroatome der waf-Kohle einwaage subtrahiert (Gl. (27)). Durch die erhaltene Masse der organischen Gasphase  $m_{(\text{g}),\text{org},\text{total}}$  konnte gemäß Gln. (16) und (29) die Masse  $m_{\text{C}_5\text{-C}_8\text{KW}}$  der C5-C8-Kohlenwasserstoffe bestimmt werden, welche in der Gasphase verblieben sind und *per definitionem* zu den Ölen zählen. Die Ölausbeute bezüglich der C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe  $Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}}$  (in Ma.-%) konnte per Gl. (29) bestimmt werden. Bei der *einfachen* Auswertung ergibt sich die Gesamtölausbeute  $Y_{\text{Öl}}$  (in Ma.-%) durch die Summe der Ölextraktausbeute  $Y_{\text{Öextrakt}}$  und der Ölausbeute an C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen  $Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}}$  über Gl. (30).

$$m_{(\text{g}),\text{total}} = m_{\text{waf-Kohle}} - m_{\text{Öextrakt}} - m_{\text{waf-Rückstd.,fest}} \quad (26)$$

$$m_{(\text{g}),\text{anorg}} = \sum_{\text{Het}=0}^1 w_{\text{Het, waf}} \cdot m_{\text{waf-Kohle}} - \sum_{\text{Het}=0}^1 w_{\text{Het, waf}} \cdot m_{\text{waf-Rückstd.,fest}} - \sum_{\text{Het}=0}^1 w_{\text{Het, waf}} \cdot m_{\text{Öextrakt}} \quad (27)$$

$$m_{\text{C}_5\text{-C}_8\text{KW}} = m_{(\text{g}),\text{org},\text{total}} - m_{\text{C}_1\text{-C}_4\text{KW}} \quad (28)$$

$$Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} = \frac{m_{\text{C}_5\text{-C}_8\text{KW}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (29)$$

$$Y_{\text{Öl}} = Y_{\text{Öextrakt}} + Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} \quad (30)$$

Zur Festlegung der Qualität des gesamten Öls ist es notwendig sowohl  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ - und  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse, als auch den oberen Heizwert ( $HHV_{\text{Öl}}$ ) des gesamten Ölproduktes zu kennen. Die elementare Zusammensetzung des Ölextrakts konnte über die „Ultimate Analysis“ (Abschnitt 5.2.2) erhalten werden. Die elementare Zusammensetzung der C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstofffraktion wurde über GC-MS festgestellt. Um die elementare Zusammensetzung des Gesamtöls zu bestimmen, wurden Gewichtungsfaktoren  $g$  bezüglich

des Anteils der Ölfractionen (für Ölextrakte und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe) an dem Gesamtöl eingeführt (Gln. (31a) und (31b)). Die prozentualen Massenanteile des jeweiligen Elements E

$$g_{\text{Ölextrakt}} = \frac{Y_{\text{Ölextrakt}}}{Y_{\text{Öl}}} \quad (31a)$$

$$g_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} = \frac{Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}}}{Y_{\text{Öl}}} \quad (31b)$$

$$w_{\text{Öl,E}} = g_{\text{Ölextrakt}} \cdot w_{\text{Ölextrakt}} + g_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} \cdot w_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} \quad (32)$$

am Gesamtöl  $w_{\text{Öl,E}}$  (in Ma.-%) wurden berechnet, indem die jeweiligen Gewichtungsfaktoren  $g$  mit den Massenanteilen des jeweiligen Elements multipliziert und summiert wurden (Gl. (32)). Die  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ - und die  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse des Gesamtöls konnten mit dessen elementarer Zusammensetzung, die oberen Heizwerte des Gesamtöls  $HHV_{\text{Öl}}$  konnten mit Gl. (10b) berechnet werden.

#### 5.4.3.2 Verfeinerte Auswertung

Die *verfeinerte* Auswertung (optimierte Reaktions- und Katalysebedingungen) stellt die Erweiterung zur *einfachen* Auswertung (Voroptimierungen der Reaktions- und Katalysebedingungen) dar. Hierzu wurden das atomosphärische Destillat (Acetondestillat) der Aufarbeitung und das Vakuumdestillat (Lösemitteldestillat) gaschromatographisch (s. Abschnitt 5.4.5) auf zusätzliche Produktmoleküle (Produktöle) untersucht. Beispielgaschromatogramme mit Beschreibungen zur besseren Nachvollziehbarkeit der Auswertung befinden sich in Kapitel 9. Die Berechnung der Gesamtölausbeute  $Y_{\text{Öl}}$  aus Gl. (30) erweitert sich somit um die zwei Terme der Produkte aus dem Acetondestillat  $Y_{\text{Öl,atm}}$  und den Produkten aus dem Vakuumdestillat  $Y_{\text{Öl,vak}}$  (Gl. (33)). Diese Ölausbeuten werden jeweils nach den Gln. (34a) und (34b) berechnet. Um die Masse der Öle  $m_{\text{Öl,atm}}$  bzw.  $m_{\text{Öl,vak}}$  zu erhalten, werden die jeweiligen Destillatmassen  $m_{\text{Dest,atm}}$  bzw.  $m_{\text{Dest,vak}}$  ermittelt. Deren gaschromatographische Analyse ergibt die Anzahl  $n$  der Komponenten  $i$  (Produkte, welche aus der Kohle stammen), welche für  $m_{\text{Öl,atm}}$  bzw.  $m_{\text{Öl,vak}}$  relevant sind. Diese Peakflächen werden im Verhältnis zu der Gesamtpeakfläche *aller* Komponenten  $j$  mit der Anzahl  $q$  mit  $m_{\text{Dest,atm}}$  bzw.  $m_{\text{Dest,vak}}$  multipliziert, um nur die Produkte aus der DCL zu erhalten. Die Summe dieser Multiplikation für alle Komponenten  $i$  ergibt  $m_{\text{Öl,atm}}$  bzw.  $m_{\text{Öl,vak}}$  (s. Gln (35a) und (35b); s.a. Kapitel 9; Abb. 34 und 35). Der Einfluss des Auswerteverfahrens wird in Kapitel 6 gezeigt.

$$Y_{\text{Öl}} = Y_{\text{Ölextrakt}} + Y_{\text{Öl,C}_5\text{-C}_8\text{KW}} + Y_{\text{Öl,atm}} + Y_{\text{Öl,vak}} \quad (33)$$

$$Y_{\text{Öl,atm}} = \frac{m_{\text{Öl,atm}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (34a)$$

$$Y_{\text{Öl,vak}} = \frac{m_{\text{Öl,vak}}}{m_{\text{waf-Kohle}}} \quad (34b)$$

$$m_{\text{Öl,atm}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_{j=1}^n f_j \cdot A_j} \cdot m_{\text{Dest.atm}} \right) \quad (35a)$$

$$m_{\text{Öl,vak}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{f_i \cdot A_i}{\sum_{j=1}^n f_j \cdot A_j} \cdot m_{\text{Dest.vak}} \right) \quad (35b)$$

Bei der übrigen Bilanzierung, wie auch bei der Bestimmung der Qualität des Gesamtölproduktes wird analog zur einfachen Auswertung, unter Beachtung der zwei zusätzlichen Terme, verfahren.

#### 5.4.4 Gaschromatographie zur Untersuchung der anorganischen Gasphase

Für die Untersuchung der anorganischen Gasphase wurde der Gaschromatograph Agilent 7890A von Herrn Philipp Eversfield verwendet. Die Inlet-Temperatur betrug 523 K. Als Säule wurde Agilent 19091P-MS4 (30 m x 320 µm x 12 µm) verwendet, die mit Heliumträgergas (2,7 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) betrieben wurde. Für das Temperaturprogramm wurde die Anfangstemperatur von 310 K für 10 min gehalten, ehe auf 393 K aufgeheizt wurde (Rampe: 15 K min<sup>-1</sup>), wobei die Temperatur für weitere 9 min gehalten wurde. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verwendet, dessen Temperatur bei 493 K lag. Der Referenzgasfluss lag bei 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> und der des Makeup-Heliums bei 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Die Gasphase der Reaktion wurde nach deren Beendigung in einem metallischen Druckbehälter (NPT USA HOOK; 1 dm<sup>3</sup>; 19,5 MPa max.) gesammelt und an ein 6-Wege-Ventil angebracht, wodurch eine Messreihe von fünf Gasphasenproben im Splitverhältnis 2:1 (Effektives Injektionsvolumen 16,67 µl) durch eine Probenschleife über das Inlet auf die Säule aufgetragen wurde. Die quantitative Bestimmung der Molenbrüche von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid erfolgte auf der Grundlage einer externen Kalibrierung. Über eigens für die Gase erstellte Kalibriergeraden konnten die Stoffmengen direkt bestimmt werden. Durch die Annahme des idealen Gases konnte der Molenbruch der Gasphasenkomponente i,GC im Gaschromatograph über Gl. (36) bestimmt werden.

$$x_i = \frac{n_{i,GC}}{n_{\text{gesamt,GC}}} \quad (36)$$

Die Variable x bezeichnet den dimensionslosen Molenbruch der Komponente i, wobei  $n_{i,GC}$  die Stoffmenge der direkt bestimmten Komponente i,GC der Gasphase im GC und

$n_{\text{gesamt,GC}}$  die Gesamtstoffmenge der Gasphase im GC (beide in mol) darstellen. Über das Dalton-Gesetz (Gl. (37)) kann über den Molenbruch der Partialdruck  $p_i$  der jeweiligen Gasphasenkomponente im Reaktor berechnet werden, während der Gesamtdruck  $p_{\text{gesamt}}$  (jeweils in bar) nach der Reaktion bei Raumtemperatur am analogen Manometer des Reaktors abgelesen werden kann.

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{gesamt}} \quad (37)$$

Wenn der Partialdruck  $p_i$  bekannt ist, kann die Stoffmenge der Gasphasenkomponente im Reaktor nach der Reaktion  $n_i$  (in mol) über das ideale Gasgesetz (Gl. (38)) berechnet werden.

$$n_i = \frac{p_i}{T} \frac{V_R}{R} \quad (38)$$

Das Reaktorvolumen wird als  $V_R$  bezeichnet (in  $\text{m}^3$ ) während  $T$  die Temperatur (in K) und  $R$  die ideale Gaskonstante (in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) darstellen. Der Partialdruck  $p_i$  wird hier mit der Einheit Pa gerechnet. Über Gl. (39) kann schließlich der Umsatz des Wasserstoffs  $X_{\text{H}_2}$  (dimensionslos) berechnet werden:

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2,0} - n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2,0}} \quad (39)$$

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

Die organischen Gasphasen, atmosphärische und Vakuumdestillate von DCL-Reaktionen und Flüssigphasen von Modellverbindungsreaktionen und ein Ölextrakt wurden über ein Agilent Technologies 6890N Network GC System untersucht. Zur Peakidentifizierung über GC-MS-Analyse wurde ein Agilent 5975B inert XL MSD-Gerät verwendet. Tabelle 5 zeigt die jeweiligen Bedingungen. Zur Quantifizierung der Gasphasen von Modellverbindungs- und Verflüssigungsreaktionen und Flüssigphasen wurde die Supelco PetrocolDH150-Säule mit MS- und FID-Detektor-Kopplung verwendet, während für die Analytik der Ölextrakte lediglich eine qualitative Auswertung ohne FID-Detektor stattfand und die HP-5 MS Phenyl-Methyl-Siloxan-Säule verwendet wurde. Bei der organischen Gasphase aus Modellverbindungs- und Verflüssigungsreaktionen wurden 100  $\mu\text{l}$  über eine Gasspritze manuell injiziert, während bei

der Flüssigphasenanalytik 0,2 µl per Autosampler auf die Säule aufgetragen wurden. Für die Analytik der Ölextrakte wurden diese in *n*-Pentan gelöst.

**Tabelle 5.** Parameter der verschiedenen GC-MS-Messungen zur Reaktionsauswertung.

Parameter	GC-FID-MS	GC-MS
Trägergas	Wasserstoff	Wasserstoff
Trennsäule	Supelco PetrocolDH150, (150 m x 0,25 mm x 1 µm)	HP-5 MS Phenyl-Methyl-Siloxan (30 m x 250 mm x 0,25 µm)
Volumenstrom des Trägergases (bei 308 K) / cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	1,3	2,5
Splitverhältnis	50:1	1:1
Injektortemperatur / K	523	523
Detektortemperatur / K	543	-
FID-Volumenströme / ml min <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> : 35      Syn. Luft: 350	-
Säulenvordruck / MPa	0,1767	0,0909
Temperaturprogramm	10 min bei 308 K, mit 1,0 K min <sup>-1</sup> auf 373 K, mit 0,5 K min <sup>-1</sup> auf 433 K	0 min bei 323 K, mit 10 K min <sup>-1</sup> auf 433 K, mit 0,5 K min <sup>-1</sup> auf 523 K

#### 5.4.6 Katalysatorregenerierung

Die Abtrennung des Katalysators erfolgte auf zwei verschiedene Varianten. Bei den Braunkohleverflüssigungen mit Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A wurde die Reaktion mit dem höchsten Umsatz gewählt. Der Reaktionsrückstand wurde mit Aceton gewaschen und getrocknet, bevor kohlenstoffartige Ablagerungen an Luft bei 823 K (Aufheizrate 1 K min<sup>-1</sup>) abgebrannt wurden [1]. Die Reaktivierung des Katalysators erfolgte über die in Abschnitt 5.3.1 beschriebene Prozedur. Bei Biokohleverflüssigungen erfolgte die Katalysatorabtrennung über einen Stabmagneten nach Öffnen des Reaktors. Die Regenerierungs- und Reaktivierungsprozedur wurde analog zur Braunkohleverflüssigung durchgeführt.

Für eine schonendere Aufarbeitungsmethode wurden die magnetisch entnehmbaren Katalysatoren nach der Reaktion zunächst mit Aceton (≈ 200 cm<sup>3</sup>) gewaschen, um die organischen Verunreinigungen herauszulösen. Anschließend wurde der jeweilige Katalysator für 0,5 h in Essigsäure (1 M; 200 cm<sup>3</sup>) bei Raumtemperatur gerührt um anorganische Mineralablagerungen aus der Kohle von dem Katalysator zu trennen. Nach der Filtration der sauren Lösung wurde der Katalysator erneut mit demselben Volumen an Aceton gewaschen und im Abzug über Nacht getrocknet. Für den Wiedergebrauch wurde der Katalysator im

Anschluss erneut mit Wasserstoff aktiviert (s. Abschnitt 5.3.1). Nach jeder Aufarbeitungsstufe wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Katalysators aufgenommen.

#### 5.4.7 Validierungs- und Bilanzierungsexperimente mit Tetralin

Um Massenverluste des Lösemittels nach der Vakuumdestillation erklären zu können, wurden die Reaktion und die Vakuumdestillation separat mit der Einwaage des Tetralin (50,00 g) durchgeführt. Die Reaktion wurde genauso wie bei der Kohleverflüssigung in Voroptimierungen, die Vakuumdestillation genauso wie bei der einfachen Aufarbeitung durchgeführt, um Überführungsverluste erklären zu können.

Unter optimierten Reaktions- und Katalysebedingungen wurden diese Bilanzierungsversuche ebenso für Tetralin (10,00 g) durchgeführt, um die Aussagekraft der Verflüssigungsergebnisse zu bestätigen. Die Bedingungen waren dieselben wie für die direkte Kohleverflüssigung bei 623 K (mit 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A; 0,5 g) und 673 K (mit 18Co/SiO<sub>2</sub>-K673A; 0,5 g; 0,147 g Schwefel). Hierbei wurden gaschromatographische Untersuchungen der Tetralinphase und der organischen Gasphase durchgeführt.

#### 5.4.8 Standardabweichung und Reproduzierbarkeit der Verflüssigungsexperimente

Die Standardabweichung  $s$  (in %) zweier Reaktionen unter denselben Bedingungen wurde als Maß der Reproduzierbarkeit der Verflüssigungsexperimente genommen. Für die Braunkohlen und die SunCoal wurde diese zunächst bezüglich der Ölextrakte  $y_1$  und  $y_2$  wiederholter Reaktionen bestimmt. Über Gl. (40) wurde zuerst die

$$\bar{y} = \frac{(y_1 + y_2)}{2} \quad (40)$$

$$s^2 = \frac{(\bar{y}-y_1)^2 + (\bar{y}-y_2)^2}{2} \quad (41)$$

$$s = \sqrt{s^2} \quad (42)$$

durchschnittliche Ölextraktausbeute  $\bar{y}$  ermittelt. Über Gl. (40) konnte die Varianz  $s^2$  berechnet werden, während die Standardabweichung  $s$  über die Quadratwurzel der Varianz erhalten wurde (Gl. (42)) [111]. Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Standardabweichung stichprobenartig für die Gesamtölausbeute einer SunCoal-Reaktion bestimmt.

## **5.5 Zusammensetzung der Barrelverkaufspreise**

Aufgrund der Tatsache, dass die Literaturstellen für die Zusammensetzung der Barrelverkaufspreise unterschiedliche Jahreszahlen (zwischen 1999 und 2002) aufweisen [4,112-115], wurden die US-Dollarpreise über ein Rechenprogramm zur Bestimmung der kumulierten Inflation, welche die zeitliche Entwicklung des Dollarwertes berücksichtigt, auf das Jahr 2013 angeglichen [115].

Sofern die Preise in der chinesischen Währung Yuan angegeben wurden, mussten diese zuvor, ebenfalls über ein Rechenprogramm, in US-Dollar umgerechnet werden [116]. Die Rohölbarrelpreise entsprachen direkt der aktuellen Preislage [117]. Wenn die Barrelpreise für DCL-Öle als Masse angegeben waren [114], so wurde eine Dichte von  $0,85 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen, um die Masseangaben in Volumen umzurechnen.

## 6. Resultate und Diskussion

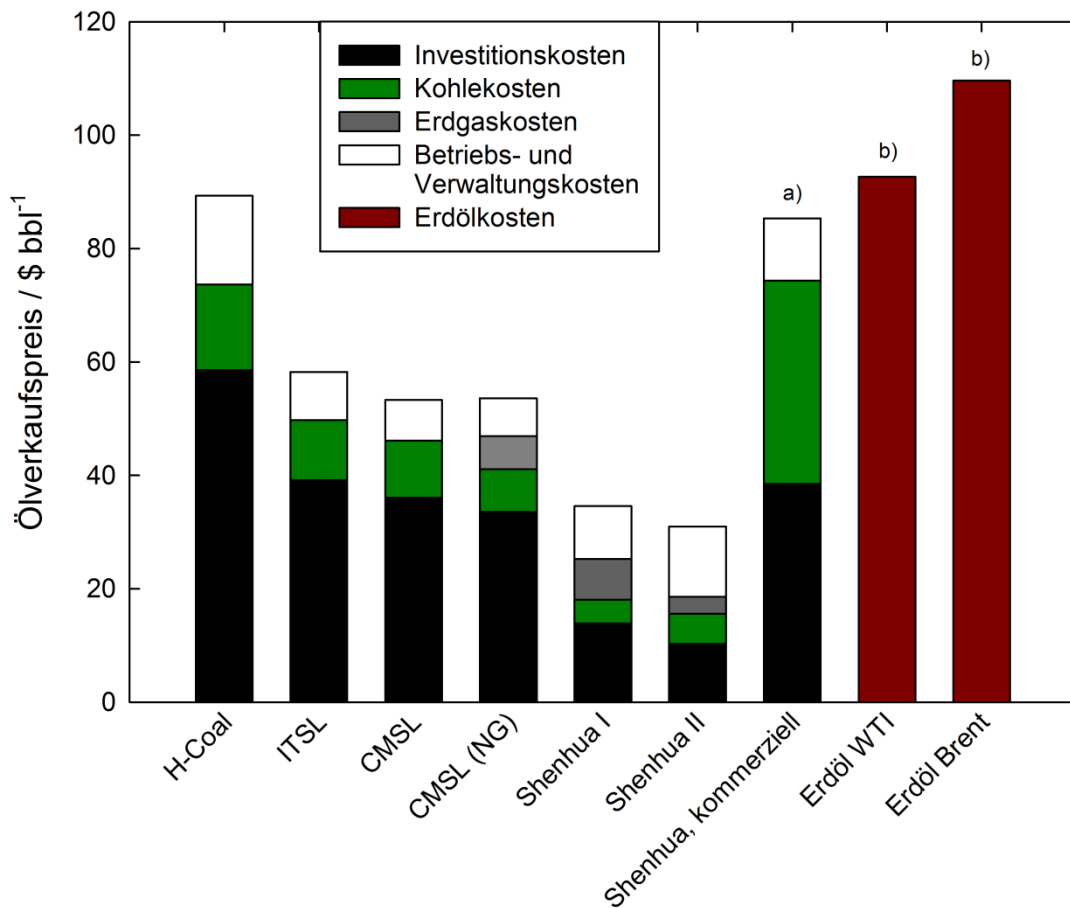
### 6.1 Prozessökonomie der direkten Kohleverflüssigung

Die Wirtschaftlichkeit der direkten Kohleverflüssigung wird anhand der Ölpreise pro Barrel (159 dm<sup>3</sup>) in US-Dollar beurteilt. Die Rentabilität ist gewährleistet, wenn der Verkaufspreis eines Barrels Erdöl von den Produktionskosten eines aus Kohle hergestellten Erdöläquivalents unterschritten wird [4,112,113]. Die Produktionskosten pro Barrel Erdöläquivalent gliedern sich in Investitionskosten, Kohlekosten, Erdgaskosten sowie Betriebs- und Verwaltungskosten [113]. Die Investitionskosten für eine DCL-Anlage werden maßgeblich durch den Reaktionsdruck, die Reaktionstemperatur, das Reaktorvolumen und die Anlagenkomplexität (Anzahl der Grundoperationen) bestimmt [4]. Die Kosten für Kohle und Erdgas werden aufgrund ihrer Bedeutung für den Prozess extra aufgeführt und nicht zu den Betriebsmitteln gezählt. Der primäre Rohstoff Kohle kann nicht nur als Reaktand verwendet werden, sondern auch als Wasserstoffquelle über die Kohlevergasung oder als Brennstoff für eine Verflüssigungsanlage dienen [113]. Da Wasserstoffkosten einen wichtigen ökonomischen Prozessbestandteil darstellen, kann Wasserstoff über die Reformierung von Erdgas gewonnen werden [9,11,113]. Wenn Erdgas als Wasserstoffquelle verwendet wird, werden die Wasserstoffkosten über den Erdgaspreis festgelegt [113]. Kohlevergasung gilt als die preiswertere Variante, um Wasserstoff herzustellen, allerdings erhöht sich damit die Prozesskomplexität [113]. In den Betriebs- und Verwaltungskosten sind die finanziellen Aufwendungen für Rohmaterialien (ausgenommen Erdgas und Kohle) wie etwa Katalysator, Brennstoff, Energie, Labor, Herstellung, Reparatur, Verkauf und Handhabung enthalten [113,114].

Unter den Produktionskosten sind die Investitionskosten ausschlaggebend für eine effiziente wirtschaftliche Umsetzung der direkten Kohleverflüssigung [4,113]. Eine Herabsetzung der Investitionskosten kann erreicht werden, wenn Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur, Verweilzeit und die Anzahl der Grundoperationen entschieden reduziert werden [4,9,11,112,113]. Durch einen geeigneten Katalysator können diese Parameter und somit die mehrheitlichen Prozesskosten wirksam gesenkt werden, wobei das Hauptaugenmerk nicht auf den Kosten des Katalysators (Betriebskosten) liegen sollte [9,11]. Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Senkung der Investitionskosten kann die Auswahl der Einsatzkohle sein. Industrielle Bedingungen sind typischerweise maßgeschneidert für höher inkohlte Kohlen, wie beispielsweise Steinkohlen, und müssen für Kohlen mit niedrigerem Inkohlungsgrad besser erforscht werden [4,114]. Durch die höhere Reaktivität niedriger inkohlter Kohlen (z.B. Braunkohlen) können die Reaktionsbedingungen potentiell abgemildert werden [4]. In Abbildung 14 werden die Kostenzusammensetzungen unterschiedlicher konzipierter Prozesse für den erforderlichen Verkaufspreis eines Barrels Erdöläquivalent mit



den aktuell gehandelten Erdölpreisen pro Barrel für Brent und West Texas Intermediate (WTI) verglichen. Hierbei wird einmal mehr deutlich, dass die Investitionskosten den größten Beitrag zum Verkaufspreis eines Barrels Erdöläquivalent aus der direkten



**Abb. 14.** Zusammensetzung des erforderlichen Verkaufspreises eines Rohöläquivalents ausgewählter industrieller Prozesskonzepte der direkten Kohleverflüssigung. Die Umrechnung auf die Preise von 2013 erfolgte über die kumulierte Inflationsrate des US-Dollar, wobei diese für 1999 bis 2013 mit 40,2 %, für 2002 bis 2013 mit 28,8 % und 2012 bis 2013 mit 1,7 % getätigt wurde [9,11,112,113,115]. Die Berechnung auf die heutige Finanzsituation wurde in Kapitel 5 genauer erläutert.

<sup>a</sup> Industriell realisierter Prozess mit einer Produktionskapazität von 1 Mt Kraftstoffe pro Jahr (Stand 2012). Berechnung entspricht der betriebswirtschaftlichen Nutzenschwelle. Zur Umrechnung wurde angenommen, dass eine Tonne Öl eine Dichte von  $0,85 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  besitzt [114]. Als Umrechnungskurs wurde der chinesische Yuan-Kurs (6,09 Yuan US-Dollar<sup>-1</sup>) vom 04.12.2013 verwendet [116].

<sup>b</sup> Stand 02.12.2013 [117].

Kohleverflüssigung liefern. Bei den Prozessen H-Coal, Integrated Two-Stage Liquefaction (ITSL), Catalytic Multi-Stage Liquefaction (CMSL) und Shenhua (SH) I und II handelt es sich um betriebswirtschaftliche Kostenprognosen, während der kommerzielle Shenhuaprozess bereits realisiert wurde [35,109,110,112,116,11]. Die Kosteneinschätzungen der genannten

Prozesse beziehen sich auf die Annahme, dass die Prozesse zwischen 19057 (SH-II) und 69000 (ITSL) Barrel Öl pro Tag produzieren, was einer kommerziellen Produktionshöhe entspricht (Tabelle 6) [4,11,112,113].

Die Wettbewerbsfähigkeit dieser Verfahrenskonzepte ist mit Ölverkaufspreisen zwischen 88,97 \$ bbl<sup>-1</sup> (H-Coal) und 31,09 \$ bbl<sup>-1</sup> (SH II) im

**Tabelle 6.** Geschätzte Produktionshöhen unterschiedlicher Prozesse [112,113].

<b>Firma</b>	<b>Prozess</b>	<b>Produktausbeute<sup>b</sup> / Mt a<sup>-1</sup></b>
Hydrocarbon Research Inc.(HTI)	H-Coal	2,5
Lummus Co.	ITSL	3,4
Hydrocarbon Technologies Inc.	CMSL	2,6
Hydrocarbon Technologies Inc.	CMSL(NG) <sup>a</sup>	2,6
Shenhua, Axens NA, HTI	SH I	0,9

<sup>a</sup> In diesem Prozesskonzept wird Erdgas als Wasserstoffquelle verwendet [113].

<sup>b</sup> Als Dichte der Produktöle wurde 0,85 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> angenommen [114].

Vergleich zu den Erdölverkaufspreisen von 92,65 \$ bbl<sup>-1</sup> (WTI) und 109,61 \$ bbl<sup>-1</sup> (Brent) gegeben, wobei die Öle aus der direkten Kohleverflüssigung mit Ausnahme des H-Coal-Prozesses eine hohe Gewinnspanne erlauben würden [113]. Hierbei gilt: Je höher die Differenz zwischen Nutzenschwelle der Öle aus der direkten Kohleverflüssigung und den Erdölverkaufspreisen, desto größer die Gewinnspanne. Die maximale Gewinnspanne kann als Differenz zwischen den Ölverkaufspreisen von Brent und SH II angesehen werden. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Ölverkaufspreise für die aufgelisteten Kostenabschätzungen aus dem Zeitraum zwischen 1999 und 2002 stammen und der Inflationskurs des US-Dollar über die kumulierte Inflationsrate auf das Jahr 2013 umgerechnet wurde (s. Abb. 14 und Tabelle 6) [112,113,115]. Das realisierte kommerzielle Shenhua DCL-Verfahren gleicht in der Produktionshöhe (1 Mt a<sup>-1</sup>) der Konzeption von Shenhua I [4,19,112,114]. Die Nutzenschwelle für das realisierte Verfahren ist mit einem Ölverkaufspreis von 85,41 \$ bbl<sup>-1</sup> deutlich niedriger als es die Kalkulation im Rahmen von Shenhua I verspricht (34,64 \$ bbl<sup>-1</sup>) [4,19,112,114]. Diese Diskrepanz zeigt, dass die Gewinnspanne für den Prozess nach der kommerziellen Realisierung im Vergleich zu Rohöl nicht hoch ist. Allein der Investitionskostenanteil (38,5 \$ bbl<sup>-1</sup>) des Ölverkaufspreises der kommerziellen Shenhuaanlage übersteigt die Nutzenschwelle des Gesamtverkaufspreises des kalkulierten Shenhua I-Prozesses [4,113,114]. Der kommerzielle Shenhuaprozess

verwendet einen Eisenoxidkatalysator und Steinkohle [4,19]. Mit einem effizienteren Katalysator und der Verwendung einer reaktiveren Kohle besteht das Potential der Prozessoptimierung und vor allem der Verringerung der Investitionskosten, welche den Ausschlag über die ökonomische Attraktivität der direkten Kohleverflüssigung geben [19].

## 6.2 Analytik der verwendeten Kohlen

### 6.2.1 Proximate und Ultimate Analysis

Eine klare Klassifizierung der verwendeten Kohlen (s. Tabelle 7) nach Inkohlungsgrad ist zunächst nicht trivial. Prinzipiell gilt nach ASTM D388 das Kriterium, dass Kohlen mit flüchtigen Bestandteilen  $w_{FB,waf} > 31$  Ma.-% unterhalb von „Medium-volatile bituminous coals“ (ASTM) bzw. unterhalb von „Gaskohle“ (DIN) bezüglich des Inkohlungsgrades eingeordnet werden (s. Abb. 3) [31]. Da alle Kohlen aus Tabelle 7 einen weitaus höheren Wert für die flüchtigen waf-Bestandteile aufweisen, fallen diese ohne Weiteres in den Inkohlungsbereich zwischen „Gaskohle“ und „Torf“. Das nächste Klassifizierungskriterium betrifft gemäß ASTM D388 den oberen Heizwert der jeweiligen Kohle. Dieser bezieht sich jedoch, anders als in Tabelle 7, auf die wasserhaltigen und aschefreien Kohlen (s. Abb. 3).

Gemäß Lieferantangaben liegt bei den mitteldeutschen Kohlen HOME1 und HOME3 ein natürlicher Feuchtigkeitsgehalt von 50 Ma.-% vor [37]. Die resultierenden  $HHV_{Kohle,af}$  für HOME1 ( $15,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) und HOME3 ( $14,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) können über Abb. 3 zweifelsfrei der Klassifizierung „Lignite“ (ASTM) bzw. „Weichbraunkohle“ (DIN) zugeordnet werden [31]. Als komplementäres Werkzeug zur Feststellung des Inkohlungsgrades dient das Inkohlungsdiagramm nach Van Krevelen in Abb. 15 [28]. Da dieses Schaubild als Indikator für die Aromatizität (s. Abschnitt 3.1) verwendet werden kann, sind damit auch zusätzliche Aussagen über den Inkohlungsgrad möglich. Für die Braunkohle HOME3 kann die Zugehörigkeit zu den Braunkohlen bestätigt werden ( $n_H/n_C = 0,97$ ;  $n_O/n_C = 0,18$ ), während für HOME1 ( $n_H/n_C = 1,25$ ;  $n_O/n_C = 0,17$ ) die konkretere Bezeichnung „bitumenreiche Braunkohle“ zutrifft [28]. Für die Biokohlen SunCoal und SmartCarbon entfällt die Angabe des oberen Heizwertes mit der natürlichen Feuchtigkeit, da derartige Kohlen künstlich erzeugt werden und die Entwässerung bereits bei der Produktion erfolgt (s. Abschnitt 3.3.1). Die Einordnung von SmartCarbon ( $n_H/n_C = 1,04$ ;  $n_O/n_C = 0,25$ ) zu den Braunkohlen kann jedoch über das Van Krevelen-Diagramm in Abb. 15 problemlos getroffen werden. SunCoal hingegen stellt keine Kohle im klassischen Sinn dar. Allerdings ist SunCoal ( $n_H/n_C = 1,14$ ;  $n_O/n_C = 0,48$ ) eine HTC-Kohle, wofür der Begriff *Biokohle* als Synonym steht [87]. Gemäß den Erläuterungen in Abschnitt 3.3.1 handelt es sich bei SunCoal um eine Art der Biokohle, welche bei milden HTC-Bedingungen (s. Tabelle 2) produziert wurde. Daher kann SunCoal im erweiterten Sinne als Kohle mit geringem Inkohlungsgrad betrachtet werden [2]. Die Kohlen SmartCarbon, HOME1 und HOME3 sind auch im klassischen Sinne Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad. Bei Steinkohle(ref.) ist die Klassifizierung am einfachsten: Der Wert der flüchtigen Bestandteile von 40,8 Ma.-% und der  $HHV_{af-Kohle} = 29,9 \text{ MJ kg}^{-1}$  lassen die Klassifizierung als „Gasflammkohle“ zu, welche im weiteren Sinne eine Steinkohle ist. Dies bringt auch der Eintrag im Van Krevelen-Diagramm zum Ausdruck (s. Abb. 15).

**Tabelle 7.** Ergebnisse der Ultimate und Proximate Analysis der verwendeten Kohlen.

Kohle	Proximate Analysis <sup>a</sup> / Ma.-%				HHV <sub>Kohle</sub> <sup>b,c</sup> / MJ kg <sup>-1</sup>	Ultimate Analysis <sup>b</sup> / Ma.-%				
	W <sub>F</sub>	W <sub>A</sub>	W <sub>FB,waf</sub>	W <sub>FK,waf</sub>		W <sub>C</sub>	W <sub>H</sub>	W <sub>N</sub>	W <sub>S</sub>	W <sub>O</sub>
HOME1	5,9	4,7	65,5	34,5	32,5 (15,9) <sup>c,d</sup>	73,6	7,7	0,3	1,7	16,7
HOME3	9,6	13,6	75,6	24,4	30,0 (14,5) <sup>c,d</sup>	71,0	5,9	0,6	3,8	18,7
SmartCarbon	2,3	19,8	63,0	37,0	28,6	68,8	5,9	2,6	0,2	22,5
SunCoal	3,2	1,4	73,8	26,2	22,6	57,4	5,5	0,2	0	36,9
Steinkohle(ref.) <sup>e</sup>	6,7	4,1	40,8	59,2	31,6 (29,9) <sup>c,d</sup>	77,0	5,5	1,9	< 0,1 <sup>e</sup>	15,7

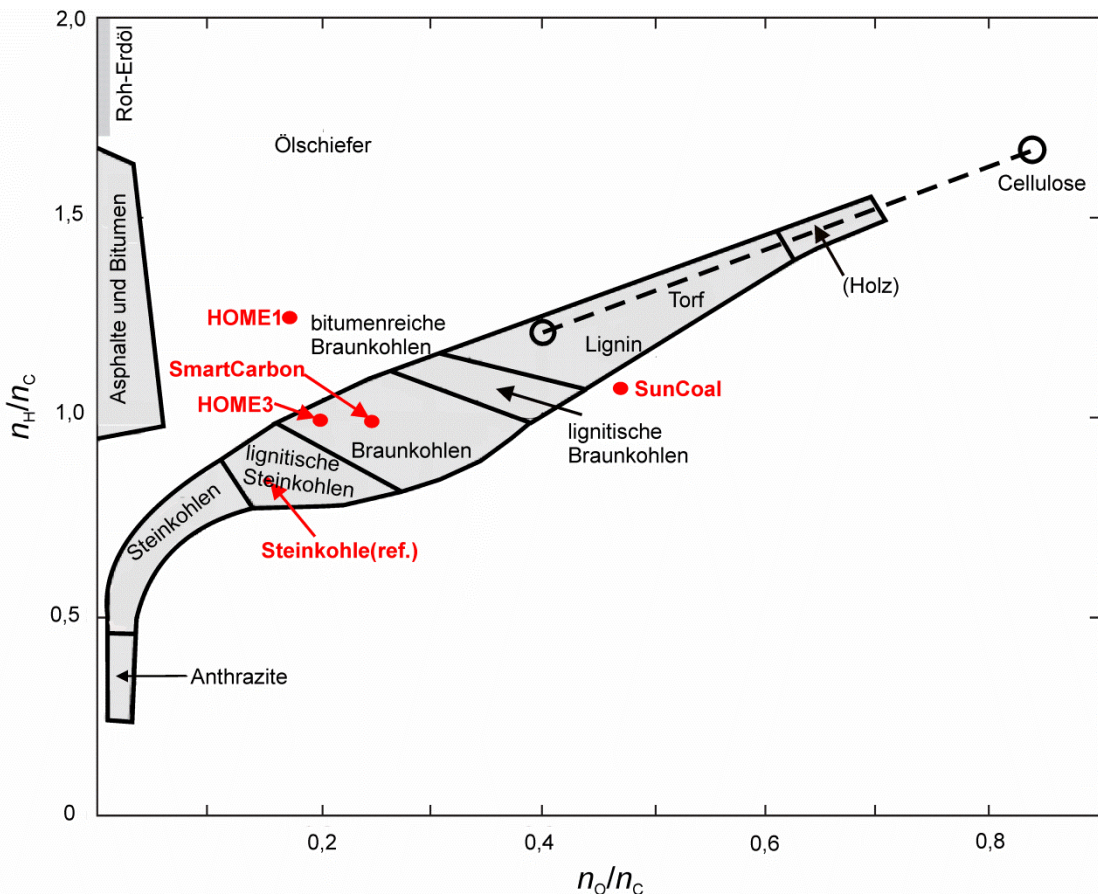
<sup>a</sup> Bestimmung gemäß ASTM.

<sup>b</sup> Bezogen auf die waf-Kohle.

<sup>c</sup> Berechnung gemäß Lloyd und Davenport (s. Gl. (10a)) [32].

<sup>d</sup> Bezogen auf die aschefreie Kohlemasse mit natürlichem Feuchtigkeitsgehalt (s. Gl. (10b)) [32].

<sup>e</sup> Die Elementaranalyse für Steinkohle(ref.) wurde an einem anderen Gerät bestimmt, welches nicht über Schwefelanalytik verfügt (s. Abschnitt 5.2.2). Die übliche Analyse führte zu ungenauen Werten. Die Schwefelbestimmung erfolgte in diesem Fall über eine andere Methode (s. Kapitel 9).



**Abb. 15.** Einordnung der verwendeten Kohlen innerhalb eines Van Krevelen-Diagramms [28].

## 6.2.2 Instrumentelle Analytik

Neben der Proximate und der Ultimate Analysis können über die Analytikmethoden  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR und Fourier-Transformations-Attenuated Total Reflectance (FT-IR-ATR)-Spektren wertvolle Strukturinformationen über die Kohlen gewonnen werden. Zusätzlich zu der Klassifikation über das Van Krevelen-Diagramm und die Einstufung nach ASTM D388 kann der niedrige Inkohlungsgrad, bzw. die geringe Aromatizität der waf-Kohlen, über das Verhältnis der Intensitäten des aromatischen Kohlenstoffes zu der des aliphatischen Kohlenstoffes in der Kohle ( $n_{\text{C,aromatisch}}/n_{\text{C,aliphatisch}}$ ) per  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR bestätigt werden. Während dieses Verhältnis bei hoch inkohlten Kohlen wie Anthrazit  $>19$ , bei Magerkohle  $\approx 8,1$ , bei Fettkohle  $\approx 4,0$  [20] und bei anderen Steinkohlen  $\approx 2,33$  betragen kann (s. Abb. 2b), weisen niedriger inkohlte Kohlen, wie etwa eine rheinische Braunkohle, ein Verhältnis von 1,22 auf (s. Abb. 2a). Die geringen  $n_{\text{C,aromatisch}}/n_{\text{C,aliphatisch}}$ -Verhältnisse von HOME1 (0,05) und HOME3 (0,17) deuten auf einen hohen Aliphatengehalt hin, welcher vielversprechend hinsichtlich der gewünschten Zielprodukte (Benzin, Diesel) ist. Die  $n_{\text{C,aromatisch}}/n_{\text{C,aliphatisch}}$ -Verhältnisse der Biokohlen SunCoal (0,37) und SmartCarbon (0,52) liegen etwas höher, wenn auch nicht so hoch wie die der rheinischen Braunkohle (1,22), bestätigen allerdings die Klassifizierung bezüglich des niedrigen Inkohlungsgrades.

Für chemische Untersuchungen des reaktiven Verflüssigungsverhaltens der Kohlen ist die Kenntnis der organischen Funktionalitäten sehr wichtig. Für die Strukturaufklärung der Kohlen wurden die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren (Abb. 16a und 17a) verwendet, während FT-IR-ATR-Spektren (s. Abb. 16b und 17b) zur Bestätigung der Strukturinformationen verwendet wurden. Zunächst indiziert der NMR-Peak mit der höchsten Intensität bei  $\delta = 33$  ppm für beide Braunkohlen einen sehr hohen Anteil an  $\text{CH}_2$ -Gruppen (s. Abb. 16a) [2,20,119]. Dies kann durch die typischen ATR-Banden zwischen  $2910\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$  bestätigt werden, da diese charakteristisch für aliphatische C-H-Streckschwingungen stehen (s. Abb. 16b) [119,120]. Aromatische Kohlenstofffunktionalitäten sind aufgrund der niedrigen Intensität zwischen  $\delta = 100$  ppm und  $\delta = 150$  ppm in sehr geringem Umfang für HOME1 ( $n_{\text{C,aromatisch}}/n_{\text{C,aliphatisch}} = 0,05$ ) und im etwas größeren Ausmaß für HOME3 ( $n_{\text{C,aromatisch}}/n_{\text{C,aliphatisch}} = 0,17$ ) vorhanden (s. Abb. 16a) [2,20,119]. Die Bestätigung für das Auftreten des aromatischen Kohlenstoffes liefern die ATR-Spektren, welche jeweils das passende breite Signal einer aromatischen C=C-Valenzschwingung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  aufweisen [2,119,120]. Die organischen Heterofunktionalitäten, welche durch die hohen Sauerstoffanteile für HOME1 und HOME3 (16,7 Ma.-% und 18,7 Ma.-%; s. Tabelle 7) resultieren, lassen sich nicht zuverlässig über die NMR-Spektren zuordnen. Lediglich die schwachen Signale beider Kohlen um  $\delta = 200$  ppm lassen auf geringfügig vorhandene Carbonylfunktionalitäten schließen [2,20,119].

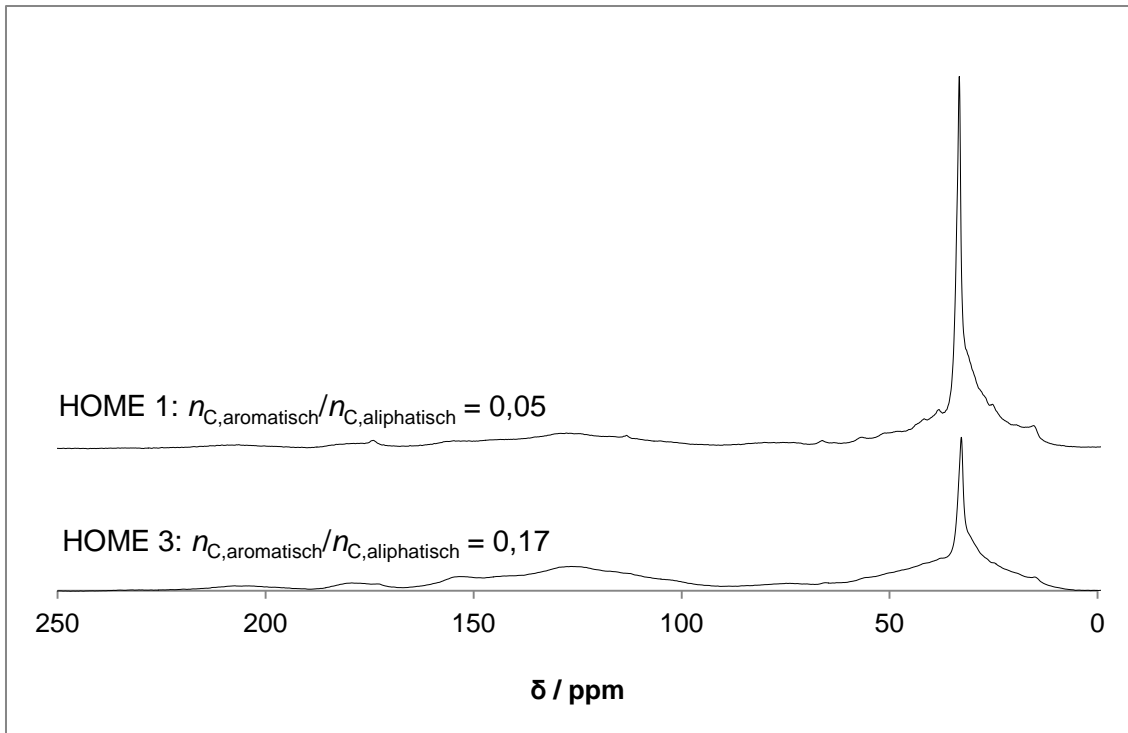


Abb. 16a.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Braunkohlen HOME1 und HOME3 [1].

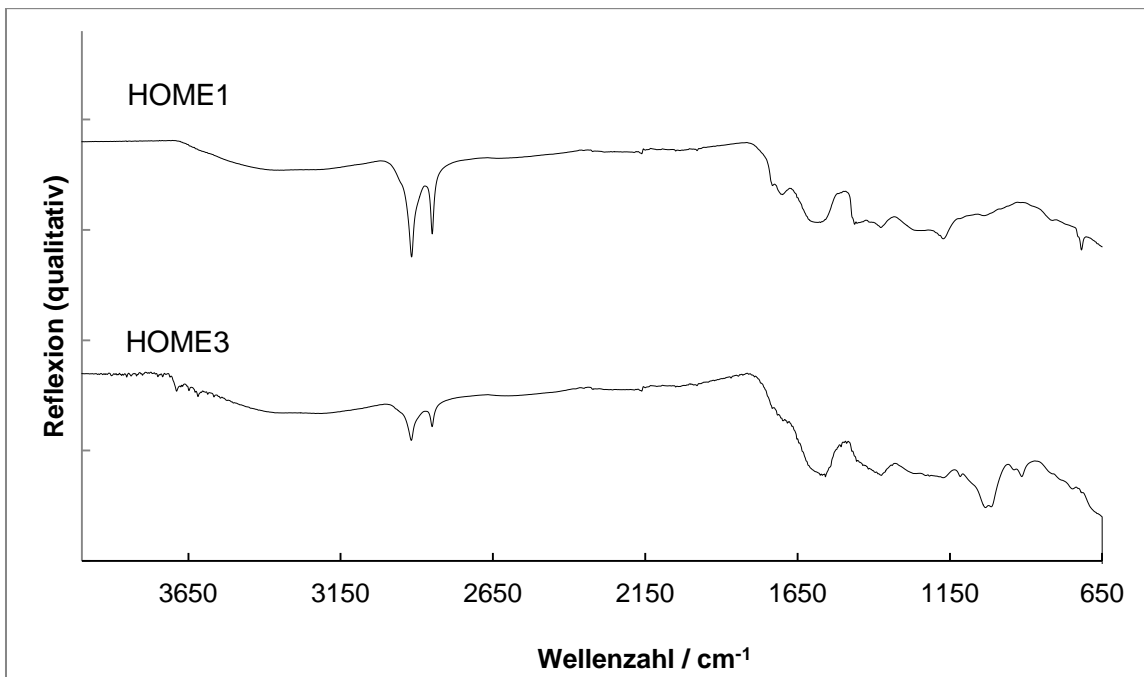


Abb. 16b. ATR-Spektren der Braunkohlen HOME1 und HOME3 [1].

Hier können jedoch die Informationen aus den ATR-Spektren weiterhelfen, die sowohl Carbonylvalenzschwingungen zwischen  $1710$  und  $1690\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, als auch C-O-Valenzschwingungen zwischen  $1000$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  [2,20,120]. Diese C-O-Valenzschwingungen können einerseits von C-O-C-Etherbrücken und andererseits von C-O-H-Funktionalitäten stammen [2,119,120]. Die Tatsache, dass die Braunkohlen über ein hohes Maß an aliphatischen C-C- und  $\text{C}_{\text{aromatisch/aliphatisch}}\text{-O}$ -Bindungen verfügen, erlaubt eine höhere Reaktivität in der DCL als für höher inkohlte Kohlen, was wirtschaftlich vorteilhaft für

einen DCL-Prozess ist, da die Prozessbedingungen dadurch abgemildert werden können (s. Abschnitt 6.1) [4]. Hierbei ist es wichtig geeignete Prozessparameter und Katalysatorsysteme zu finden, welche die bitumenreiche Braunkohle „HOME1“ auf eine wirtschaftlich effiziente Weise in wertvolle Öle überführen, aber auch bei herkömmlichen Braunkohlen wie „HOME3“ anwendbar sind.

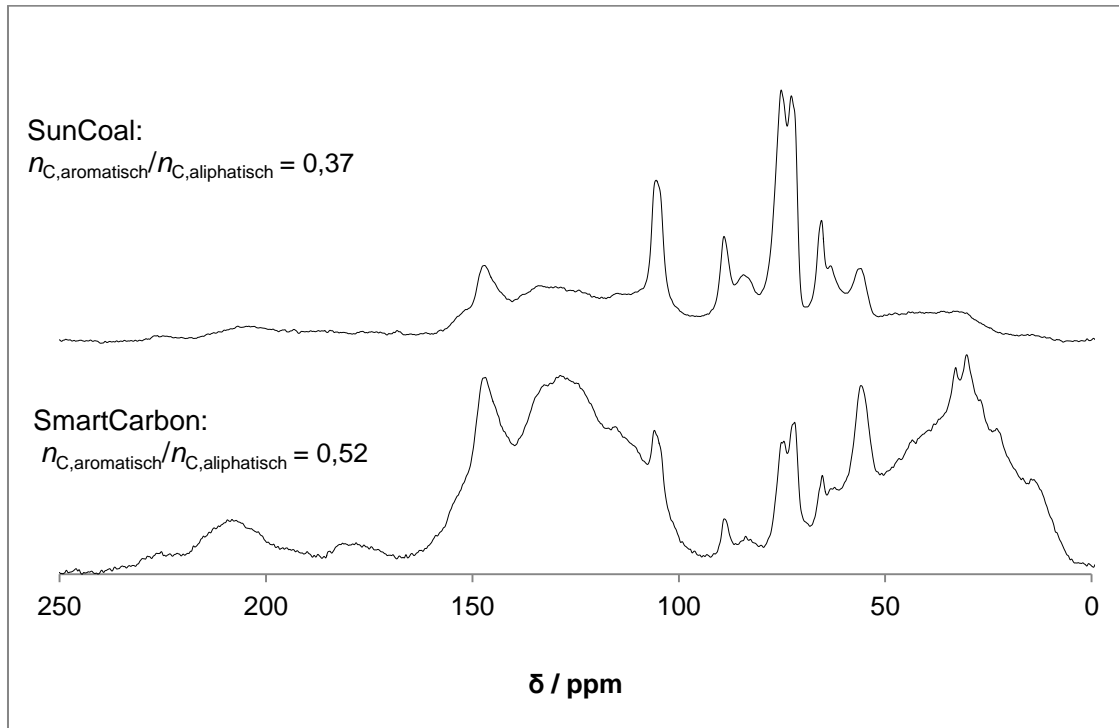


Abb. 17a.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Biokohlen SunCoal und SmartCarbon [2].

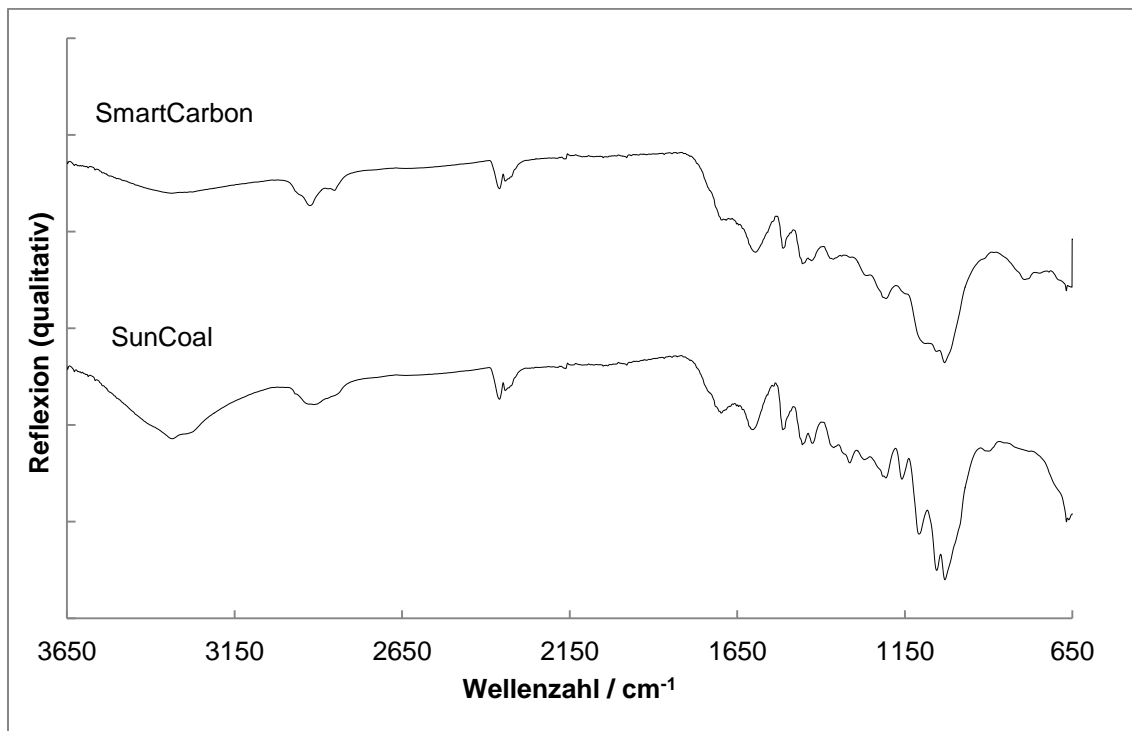


Abb. 17b. FT-IR-ATR-Spektren der Biokohlen SunCoal und SmartCarbon [2].



Die Biokohlen SmartCarbon und SunCoal liefern gänzlich andere  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren als die mitteldeutschen Braunkohlen (s. Abb. 17a). Die Signale dieser Spektren können durch den wesentlich geringeren Aliphaten- und den wesentlich höheren Sauerstoffanteil deutlicher in drei chemische Regionen eingeteilt werden: die Carbonylgruppen zwischen  $\delta = 170\text{-}220$  ppm, die aromatischen Kohlenstoffe ( $\delta = 90\text{-}170$  ppm) und die aliphatischen Kohlenstoffe ( $\delta = 0\text{-}90$  ppm) [2,119]. Die Carbonylfunktionalitäten der ersten chemischen Region können für beide Biokohlen über FT-IR-ATR-Spektren bei schwachen Signalen für Wellenzahlen um  $1700\text{ cm}^{-1}$  bestätigt werden [2,119]. Da sowohl SunCoal als auch SmartCarbon jeweils hohe elementare Sauerstoffanteile besitzen (36,9 Ma.-%; 22,5 Ma.-%; s. Tabelle 7), soll zunächst auf deren weitere Sauerstofffunktionalitäten eingegangen werden. Die intensiven Signale bei  $\delta = 147$  ppm beider Biokohlen deuten jeweils auf die Existenz aromatischer C-O-Ether- oder Hydroxylgruppen hin, was durch die C-O-Valenzschwingungen bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 17b) für beide Kohlen unterstrichen wird [20,33,119,120]. Genau wie bei SmartCarbon zeigt das NMR-Spektrum von SunCoal intensive Peaks bei 89; 85; 75; 72 und 55 ppm, was auf aliphatische C-O-Bindungen schließen lässt [20,33,119,120]. Die übrigen aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffe können analog zu den Braunkohlen zugeordnet werden. Im Verhältnis besitzt SunCoal mehr aliphatische C-O-Gruppen als SmartCarbon.

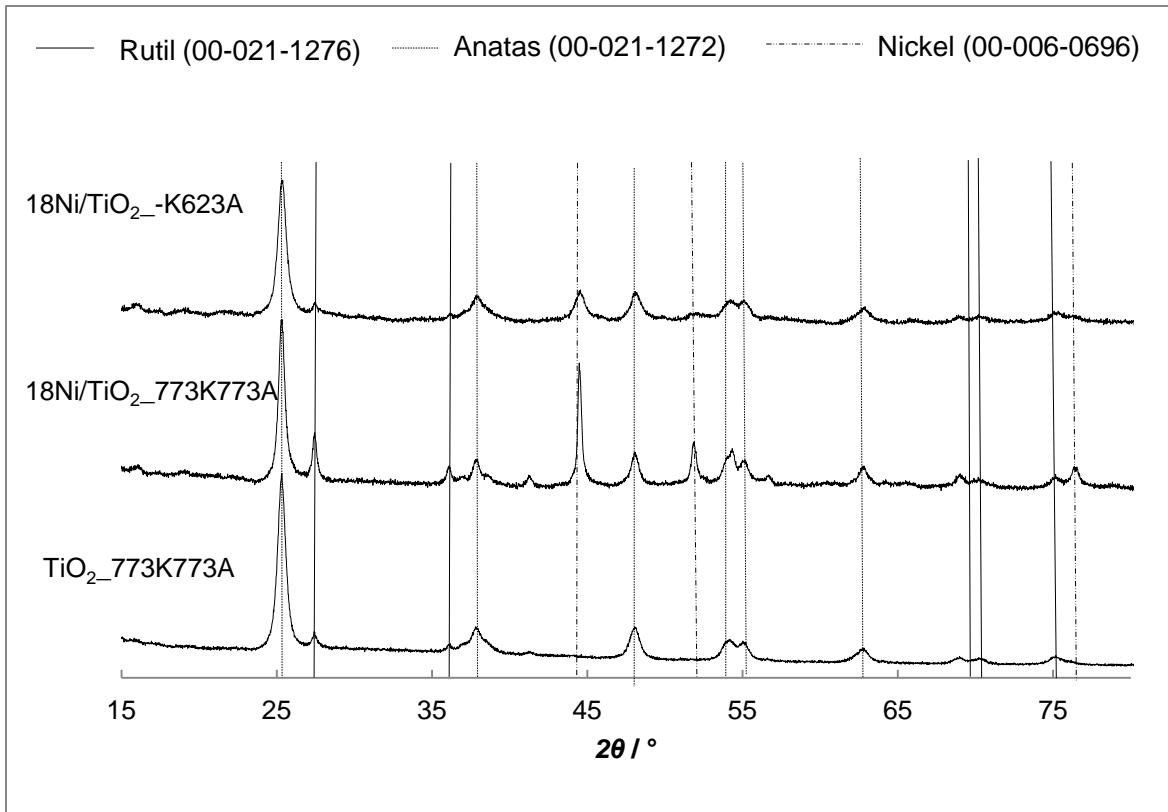
Für das Verflüssigungsverhalten der Biokohlen haben diese analytischen Erkenntnisse die Konsequenz, dass SunCoal als reaktivere Biokohle als SmartCarbon eingestuft werden kann. Der Grund dafür liegt darin, dass die aliphatischen C-O-Bindungen wesentlich geringere Bindungsdissoziationsenergien ( $339\text{ kJ mol}^{-1}$  für Ether,  $385\text{ kJ mol}^{-1}$  für Alkohole [93]), als aromatische C-O-Bindungen besitzen ( $422\text{ kJ mol}^{-1}$  für Ether,  $468\text{ kJ mol}^{-1}$  für Alkohole [93]). Dementsprechend könnte SunCoal unter mildereren Bedingungen verflüssigt werden, was ökonomische Einsparungen bei einer Prozessrealisierung verspräche. Auf der anderen Seite enthält SunCoal ein hohes Maß an Sauerstoff (36,9 Ma.-%), was die mögliche Ölausbeute auf natürliche Art und Weise im Gegensatz zu SmartCarbon (22,5 Ma.-%) reduziert, da organischer Sauerstoff in der Produktion biogener Flüssigkraftstoffe nicht wünschenswert ist und durch H<sub>2</sub>O eliminiert werden muss (s. Kapitel 3). Anders formuliert stellt sich hier die Frage, ob eine Kohle, welche bei milden HTC-Bedingungen produziert wurde (s. Tabelle 2, s. Biokohlen A und D) ökonomisch sinnvoller für die DCL ist, als eine Biokohle, welche bei verschärften HTC-Bedingungen produziert wurde (s. Tabelle 4; Biokohlen B,C und E). Hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung und des *HHV* dieser Biokohlen wird SunCoal verwendet, um Biokohlen zu repräsentieren, die unter milden HTC-Bedingungen hergestellt wurden [2]. SmartCarbon wurde hingegen verwendet, um Biokohlen darzustellen, welche bei verschärften HTC-Bedingungen produziert wurden.

### 6.3 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Dieser Abschnitt beinhaltet umfassende Charakterisierungen der eigens hergestellten Katalysatoren, welche pyrogene Metalloxide als Trägermaterialien enthalten. Dabei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass lediglich auf die Charakterisierungen von selbst synthetisierten Katalysatoren eingegangen wird, die entweder eine herausragende Aktivität für die direkte Kohleverflüssigung besitzen oder wichtig für die fundamentalen Erkenntnisse der Charakterisierung sind. Die übrigen Katalysatorcharakterisierungsdaten werden im Anhang aufgezeigt. Die Charakterisierungen der kommerziell erhaltenen Referenzkatalysatoren  $\text{FeS}_2$  und  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  befinden sich ebenfalls im Anhang. Der genaue Zweck der Katalysatoroptimierungen, wie beispielsweise die Erhöhung der Metalldispersion, die Variation der Trägermaterialien bzw. der Hydriermetalle und die Aktivitätsuntersuchungen mittels Modellverbindungen, werden in den Abschnitten 6.5 und 6.6 genauer diskutiert. Für alle Trägerkatalysatoren wurde eine Metallbeladung von 18 Ma.-% bezogen auf die trockene Katalysatormasse, worauf sich alle erwähnten Metallbeladungen beziehen, angestrebt. Eine derartige Nickelbeladung ist bei kommerziellen Hydrieranwendungen gebräuchlich [107,108] und soll einen Kompromiss zwischen einer hinreichenden Masse an Hydriermetall und einer akzeptablen Metalldispersion darstellen. Die Abweichungen zu Standardabweichungen der Metallbeladungen bezüglich des Idealwertes werden in der Diskussion angegeben.

#### 6.3.1 Pyrogene $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Abb. 18) von pyrogenem  $\text{TiO}_2$  zeigt, wie in Abschnitt 3.4 bereits angesprochen, das Vorliegen einer kristallinen Mischphase der Titandioxidmodifikationen Rutil und Anatas, wobei letztere kristalline Phase hinsichtlich der relativen Intensität der Reflexe die dominierende Phase darstellt, was auch in der Literatur bekannt ist (s. Abschnitt 3.4). Die mit Nickel beladenen  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren konnten mit einer zufriedenstellenden Standardabweichung von  $\pm 0,38$  Ma.-% bezüglich 18 Ma.-% hergestellt werden (s. Tabelle 8). Für die thermisch unterschiedlich behandelten Katalysatoren (s. Abb. 18)  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-773K773A}$  und  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-K623A}$  kann die kubisch flächenzentrierte Nickelphase zugeordnet werden. Die merkliche Linienverbreiterung der Nickelreflexe des Diffraktogramms für  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-K623A}$  steht im Einklang mit der höheren Metalldispersion (2,4 %; s. Tabelle 8) und der kleineren durchschnittlichen Metallpartikelgröße (41,4 nm) verglichen mit  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-773K773A}$  ( $D_M =$



**Abb. 18.** Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren. In den Klammern sind die Datenbankeinträge zu den Zuordnungen aus der XRD-Software gezeigt.

**Tabelle 8.** Charakterisierungsdaten der  $\text{TiO}_2$ -Trägerkatalysatoren.

Katalysator	$A_{\text{BET}}^{\text{a}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$s_{\text{M,wf}}^{\text{b}} / \text{Ma.-%}$	$D_{\text{M}}^{\text{c}} / \%$	$d_{\text{M}}^{\text{d}} / \text{nm}$
$\text{TiO}_2\text{-K-A}$	113	-	-	-
$\text{TiO}_2\text{-773K-A}$	80,0	-	-	-
$18\text{Ni/TiO}_2\text{-773K773A}$	60,0	$\pm 0,38$	0,6	170
$18\text{Ni/TiO}_2\text{-K623A}$	93,0	$\pm 0,38$	2,4	41,4

<sup>a</sup> Spezifische Oberfläche nach BET-Methode.

<sup>b</sup> Standardabweichung der Metallbeladung des wasserfreien Katalysators bezüglich des Idealwerts 18 Ma.-% nach mindestens zwei Synthesen.

<sup>c</sup> Metalldispersion.

<sup>d</sup> Durchschnittliche Metallpartikelgröße auf dem Katalysatorträger.

0,6 %;  $d_{\text{M}} = 170 \text{ nm}$ ; s. Tabelle 8). Hier konnte klar gezeigt werden, dass die milderen thermischen Herstellungsbedingungen (keine Kalzinierung, Aktivierung in Wasserstoff bei 623 K) eine größere Metalldispersion und einer kleinere durchschnittliche Metallpartikelgröße begünstigen. Die TEM-Aufnahmen von  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-K623A}$  (s. Anhang) zeigen ähnliche Metallpartikelgrößen. Die Auswirkungen der Verbesserung der Metalldispersion auf die

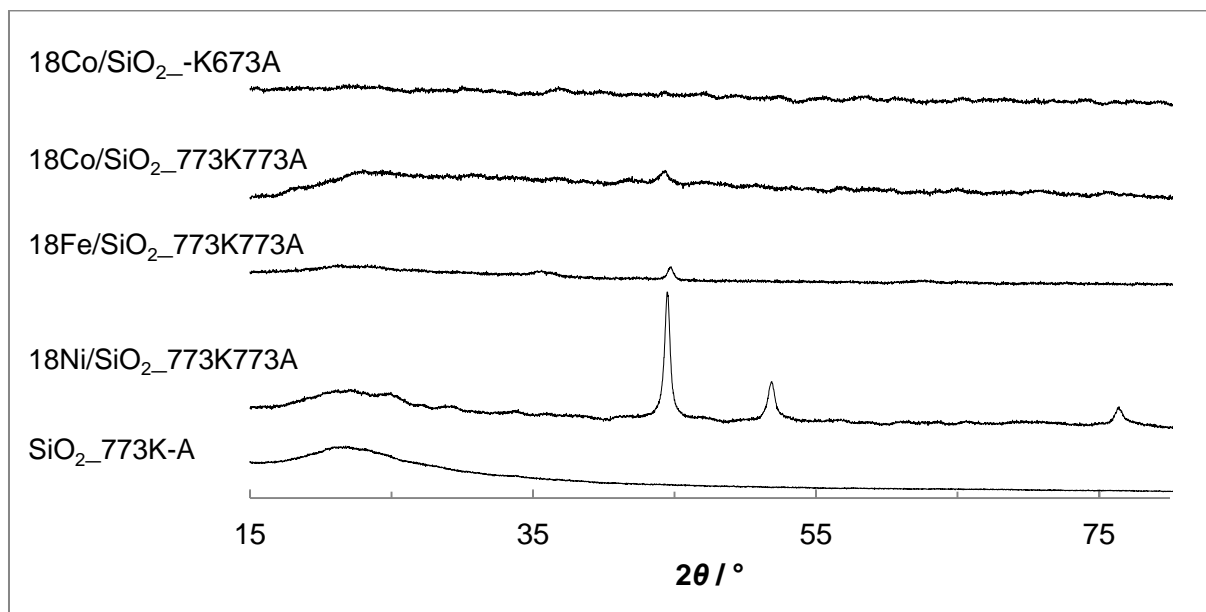
direkte Kohleverflüssigungsreaktion werden in Abschnitt 6.6 genauer untersucht. Tabelle 8 zeigt weiterhin, dass die spezifische Oberfläche des Katalysatorträgers  $\text{TiO}_2\text{-773K}$  durch die Metallbeladung von  $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $18\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-773K773A}$ ) reduziert wird, was auf eine Agglomeration der pyrogenen Titandioxidpartikel durch das Metall schließen lässt. Interessanterweise ist die BET-Oberfläche des Katalysators  $18\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-K623A}$  mit  $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  höher als die des vorbehandelten  $\text{TiO}_2\text{-773K773A}$ . Der Grund dafür ist die unterschiedliche Vorbehandlungsprozedur, da der ursprüngliche und unvorbehandelte  $\text{TiO}_2$ -Träger eine spezifische Oberfläche von  $113 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  besitzt. Aus diesen Resultaten kann gefolgert werden, dass eine Kalzinierung zunächst nachteilige Eigenschaften hinsichtlich der Metalldispersion und der spezifischen Oberfläche des Trägermaterials bei  $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren mit sich bringt.

### 6.3.2 Pyrogene $\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren

Für die Charakterisierung wurde zunächst der  $\text{SiO}_2$ -Träger mit demineralisiertem Wasser vorbehandelt, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Abb. 19) des Katalysatorträgers zeigt erwartungsgemäß den strukturellen Amorphismus des pyrogenen  $\text{SiO}_2$ -Trägers (s. Kapitel 3). Der vorbehandelte  $\text{SiO}_2$ -Träger besitzt eine spezifische Oberfläche von  $352,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (s. Tabelle 9, Eintrag 1) und eine sphärische, nicht-poröse Struktur (s. Abschnitt 3.4) was seine Eignung für die direkte Kohleverflüssigung unterstreicht, da die Katalysatordispersion mit einer höchstmöglichen Kontaktfläche zwischen Katalysator (mit Hydriermetall) und Kohle korreliert (s. Kapitel 3). Nichtsdestotrotz verringert die Aufbringung von Katalysatorpartikeln die spezifische Oberfläche auf  $253\text{-}186 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (s. Tabelle 9; Einträge 2-5). Zum einen ist dieses Phänomen durch Agglomerationseffekte unterschiedlicher Metalle (Fe, Co, Ni) zu erklären, da die Metallbeladungen und die Kalzinierungs- ( $773 \text{ K}$ ) und Aktivierungstemperaturen ( $773 \text{ K}$ ) dieselbe sind (s. Tabelle 9; Einträge 2-4). Allerdings kann auch eine Variation der Herstellungsbedingungen eine Rolle spielen, da bei einer Aktivierungstemperatur von  $673 \text{ K}$  ohne Kalzinierung für  $18\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-K673A}$ , im Gegensatz zu  $18\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  ( $253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), lediglich eine spezifische Oberfläche von  $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  vorliegt (s. Tabelle 9; Einträge 4 und 5). Dieser Effekt widerspricht der Tendenz zur Ausbildung einer größeren BET-Oberfläche durch mildere Aktivierungsbedingungen und ohne Kalzinierung (s. Abschnitt 6.3.1). Dementsprechend muss dieses Phänomen cobaltspezifisch sein.

Die Metallbeladungen der  $\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren konnten überwiegend mit der angewendeten Imprägnierungsmethode zufriedenstellend (Standardabweichungen von  $18 \text{ Ma.-%}$  von  $\pm 0,14$  bis  $\pm 0,44 \text{ Ma.-%}$ , s. Tabelle 9, Einträge 3-5) erreicht werden. Eine Ausnahme bildete  $18\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  (Tabelle 9, Eintrag 2) mit  $\pm 0,81 \text{ Ma.-%}$ . Die Optimierung dieses Wertes wurde nicht weiterverfolgt, da dieser Katalysator weder für die direkte Biokohleverflüssigung noch für die direkte Braunkohleverflüssigung im weiteren

Verlauf eine signifikante Rolle spielte (s. Abschnitte 6.5 und 6.6). Die Nickelphase auf diesem Trägerkatalysator kann über XRD (s. Abb. 19) durch die Reflexe bei  $2\theta = 44,4^\circ$ ;  $51,8^\circ$  und  $76,3^\circ$  eindeutig einer kubisch flächenzentrierten Struktur zugeordnet werden



**Abb. 19.** Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten  $\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren und des Katalysatorträgers.

**Tabelle 9.** Charakterisierungsdaten der  $\text{SiO}_2$ -Trägerkatalysatoren.

Eintrag	Katalysator	$A_{\text{BET}}^a / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$s_{\text{M,wf}}^b / \text{Ma.-%}$	$D_{\text{M}}^c / \%$	$d_{\text{M}}^d / \text{nm}$
1	$\text{SiO}_2$ _773K-A	352,0	-	-	-
2	18Ni/ $\text{SiO}_2$ _773K773A	235,0	$\pm 0,81$	3,0	32,0
3	18Fe/ $\text{SiO}_2$ _773K773A	186,0	$\pm 0,14$	-	-
4	18Co/ $\text{SiO}_2$ _773K773A	253,0	$\pm 0,44$	3,0	31,9
5	18Co/ $\text{SiO}_2$ -K673A	219,0	$\pm 0,44$	11,0	9,4

<sup>a</sup> Spezifische Oberfläche nach BET-Methode.

<sup>b</sup> Standardabweichung der Metallbeladung des wasserfreien Katalysators bezüglich des Idealwerts 18 Ma.-% nach mindestens zwei Synthesen.

<sup>c</sup> Metalldispersion.

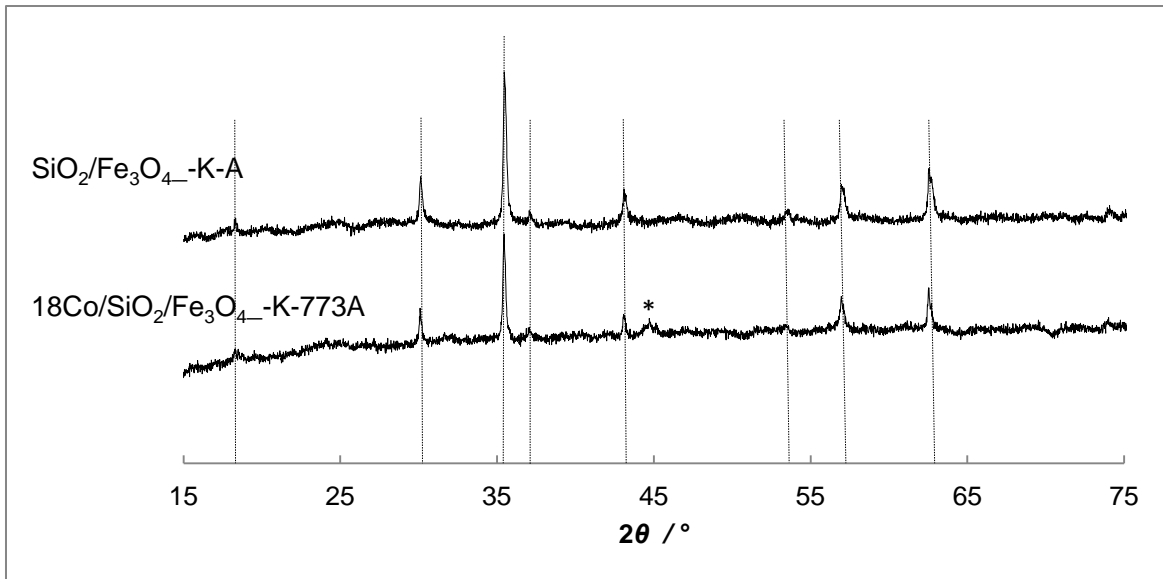
<sup>d</sup> Durchschnittliche Metallpartikelgröße auf dem Katalysatorträger (über  $\text{H}_2$ -Chemisorptionsmessungen bestimmt).

(Datenbankeintrag 01-087-0712). Der Katalysator 18Fe/ $\text{SiO}_2$ \_773K773A besitzt hingegen nur einen Reflex bei  $2\theta = 44,7^\circ$ , wodurch die metallische Eisenphase der kubisch raumzentrierten Struktur zugewiesen werden konnte (Datenbankeintrag 00-006-0696). Die

weitere Charakterisierung dieses Katalysators ( $H_2$ -Chemisorption, TEM) wurde ebenfalls nicht weiterverfolgt, da die Eignung für die direkte Kohleverflüssigung sehr gering war (s. Abschnitte 6.5 und 6.6). Der Katalysator 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A zeigt lediglich einen schwachen Reflex bei  $2\theta = 44,5^\circ$ , der mit der kubisch flächenzentrierten Phase übereinstimmt (Datenbankeintrag 00-001-1259). Obwohl dieser Katalysator den nahezu selben prozentuellen Metallgehalt besitzt wie 18Ni/SiO<sub>2</sub>\_773K773A und dieselbe Metalldispersion (beide 3,0 %; siehe Tabelle 9, Einträge 2 und 4), sind die Intensitäten der XRD-Reflexe grundlegend verschieden, was auf eine unterschiedliche Sensitivität des Gerätes bezüglich Cobalt und Nickel bei dieser Art Katalysator schließen lässt. Schließlich ist kein Reflex bei 18Co/SiO<sub>2</sub>-K673A vorhanden, was mit der nahezu vierfachen Metalldispersion (11,0 %; Tabelle 9, Eintrag 5) und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 9,4 nm einhergeht. Für diese durchschnittliche Partikelgröße konnten keine auswertbaren TEM-Bilder aufgenommen werden, jedoch konnte für 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A (Tabelle 9, Eintrag 4) über TEM (s. Anhang) gezeigt werden, dass die durchschnittliche Partikelgröße von 31,9 nm realistisch ist und somit die Aussagekraft der  $H_2$ -Chemisorptionsmethode zur Bestimmung der durchschnittlichen Metallpartikelgröße für Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren gegeben ist. Durch unterschiedliche Synthesebedingungen der Cobaltkatalysatoren soll festgestellt werden, ob die Metalldispersion einen entscheidenden Einfluss auf die Verflüssigungsaktivität und -selektivität eines Cobaltkatalysators auf pyrogenem SiO<sub>2</sub> besitzt (s. Abschnitt 6.5).

### 6.3.3 Pyrogene SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (MagSilica®)-Katalysatoren

Die Verwendung eines magnetisch aktiven Katalysatorträgers begründet sich in dem Verlust der ferromagnetischen Eigenschaften zur Katalysatorabtrennung bei schwefelhaltigen Kohlen (s. Abschnitt 6.5). Mithilfe des Katalysatorträgers SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, bei dem Magnetitpartikel von SiO<sub>2</sub> ummantelt sind, könnte die Sulfidierung der magnetisch aktiven Phase verhindert werden und die Möglichkeit der magnetischen Katalysatorabtrennung erhalten bleiben. In Abbildung 20 können sowohl der amorphe Charakter des SiO<sub>2</sub> wie auch die Existenz der Magnetitphase (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nachgewiesen werden. Für den mit Cobalt beladenen Trägerkatalysator deutet ein zusätzlicher geringer Reflex bei  $2\theta = 44,6^\circ$  auf elementares Cobalt hin, wobei bereits die schwachen Cobaltreflexe durch die Existenz von amorphem Siliciumdioxid erklärt wurden. Durch mildere Synthesebedingungen (keine Kalzinierung und Aktivierung bei 673 K) konnten bereits die Metalldispersionen der vorigen Katalysatoren durch die Reduzierung des Metallsinterns auf dem Trägermaterial verbessert werden.



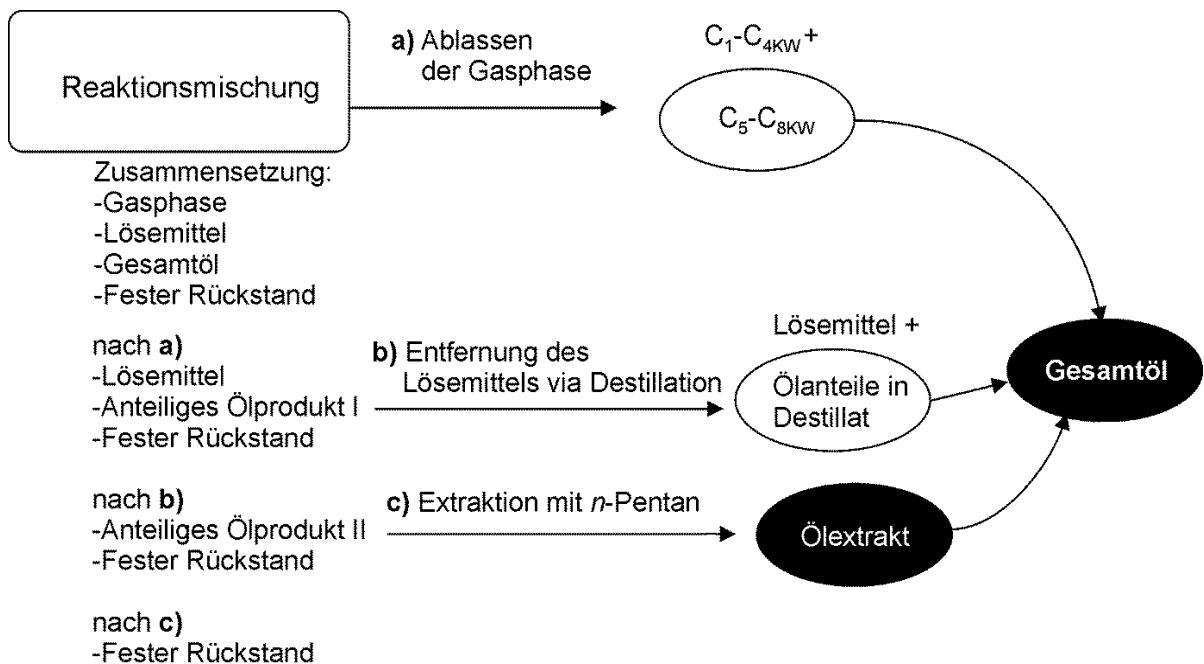
**Abb. 20.** Röntgenpulverdiffraktogramme des  $18\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K673A}$ -Katalysators und dessen Trägers. Die vertikalen gestrichelten Linien kennzeichnen die Magnetitphase (Datenbankeintrag 00-007-0322), während der Cobaltreflex mit „\*“ markiert ist.

Bei  $18\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K673A}$  führten diese Synthesebedingungen lediglich zu einer Metalldispersion  $D_m = 0,04 \%$  und einer durchschnittlichen Metallpartikelgröße von  $d_M = 2400$  nm. Im Vergleich zu den vorher genannten Katalysatoren sind diese Werte sehr unvorteilhaft. Lediglich die Aussicht auf die magnetische Abtrennung qualifiziert diesen Katalysator für die weitere Anwendung. Der Grund für die niedrige Metalldispersion ist die verhältnismäßig kleine BET-Oberfläche ( $12,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) des Katalysatorträgers. Die Oberfläche des mit Cobalt beladenen Katalysators beträgt  $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , wobei dies nicht als Unterschied gedeutet werden sollte, sondern lediglich im Fehlerbereich der Messung liegt. Sollte es gelingen, auf kostengünstiger Basis diesen Katalysatorträger mit einer ähnlichen spezifischen Oberfläche wie bei pyrogenem  $\text{SiO}_2$  ( $352,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) herzustellen, wäre dies ein sehr großer Vorteil. Bei der Messung des prozentualen Metallgehalts resultierten lediglich  $14,6 \text{ Ma.-%}$  Cobalt im Gegensatz zu den angestrebten  $18 \text{ Ma.-%}$ . Dies kann auf den hohen Eisengehalt ( $44,8 \text{ Ma.-%}$ ) der Probe zurückgeführt werden, welcher die Cobaltmessungen (ICP-OES) stört. Aufgrund der Tatsache, dass die Katalysatorsynthese bei allen anderen Katalysatoren reproduzierbar funktioniert, kann mit einer hohen Wahrscheinlichkeit gesagt werden, dass sich der reale Wert für Cobalt ebenfalls in einem Bereich von  $18 \pm 1 \text{ Ma.-%}$  befindet.

## 6.4 Validierungsexperimente

### 6.4.1 Standardabweichungen bei den DCL-Reaktionen

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit der DCL-Reaktionen wurden jeweils zwei Reaktionen mit denselben Reaktionsparametern und Katalysatoren für HOME1 und SunCoal durchgeführt. Hierbei sollte festgestellt werden, ob die Art der Kohle einen Einfluss auf die Zuverlässigkeit des Reaktors und der Auswertemethode hat. Aus den beiden Ölausbeuten, die entweder den *Ölextrakt*ausbeuten (s. Tabelle 10; Einträge 1 und 2; Notiz <sup>c</sup>) oder den *Gesamtöl*ausbeuten (s. Tabelle 10, Eintrag 3; Notiz <sup>e</sup>) entsprechen, wurde die Standardabweichung bezüglich des arithmetischen Mittelwertes berechnet (s. Abschnitt 5.4.8). Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Begriffe „Ölextrakte“ und „Gesamtöl“ dient Schema 5. Eine detailliertere Betrachtung befindet sich zudem in Kapitel 5. Die *Ölextrakte*, welche durch die Extraktion des Reaktionsrückstandes im Schritt **c**) mit *n*-Pentan gewonnen wurden, eignen sich als Referenzwert, da die weitere einfache Auswertung hauptsächlich auf ihnen basiert (s. Abschnitt 5.4.3.1). Bei optimierten Reaktionsbedingungen (s. Tabelle 10; Eintrag 3; Notiz <sup>d</sup>) wurden die beiden



**Schema 5.** Vereinfachte Darstellung der Aufarbeitungsprozedur der DCL-Reaktion zur Unterscheidung der Begriffe „Ölextrakt“ und „Gesamtöl“.



Werte der *Gesamtölausbeute*, welche der Summe der Ölextraktlausbeute, der C<sub>5</sub>-C<sub>8KW</sub>-Ölausbeute und der Ölanteile, die in den Destillaten verbleiben, nach der Aufarbeitung entsprach (s. Schema 5 und Abschnitt 5.4.3.2), als Referenz zur Berechnung der Standardabweichung bezüglich deren arithmetischen Mittelwertes verwendet, um die Reproduzierbarkeit der verfeinerten Auswertemethode (s. Abschnitt 5.4.3.2) exakt zu untersuchen. Insbesondere die Abhängigkeit der Variation der Lösemittelmasse (10 g, statt 50 g) und der Temperatur (623 K, statt 673 K) auf die Reproduzierbarkeit sollten hier untersucht werden.

Die Standardabweichung von  $\pm 0,6$  Ma.-% bezüglich der Ölextraktlausbeuten für die direkte Braunkohleverflüssigung (s. Tabelle 10, Eintrag 1) zeigt eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Da Ölausbeuten im Allgemeinen ganzzahlig angegeben werden, liegt die Verlässlichkeit der Ölextraktlausbeuten der Braunkohleverflüssigungen unter Voroptimierungsbedingungen (s. Tabelle 10, Notiz <sup>b</sup>) bei  $\pm 1$  Ma.-%. Die Standardabweichung von  $\pm 0,4$  Ma.-% bei SunCoal-Verflüssigungen unter Voroptimierungsparametern verspricht sogar eine größere Genauigkeit (s. Tabelle 10, Eintrag 2). Bei der verfeinerten Auswertemethode unter optimierten Bedingungen (s. Tabelle 10, Eintrag 3) konnte bei der SunCoal-Verflüssigung mit 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A eine Standardabweichung der Gesamtölausbeute von 0,6 Ma.-% gezeigt werden. Diese Zuverlässigkeit spricht für die verfeinerte Auswertemethode, welche durch viele Auswertungs- und Aufarbeitungsschritte (s. Abschnitt 5.4.3.2) zunächst sehr fehleranfällig erscheint. Hier können, ebenso wie bei der

**Tabelle 10.** Standardabweichungen der Ölausbeuten zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit.

Eintrag	Kohle	Katalysator; $m_{\text{Kat}}$ / g	S <sub>Ölausbeuten</sub> <sup>a</sup> / Ma.-%
1 <sup>b</sup>	HOME1	18Co/SiO <sub>2</sub> -773K773A; 1,0	$\pm 0,6^c$
2 <sup>b</sup>	SunCoal	18Ni/TiO <sub>2</sub> -773K773A; 1,0	$\pm 0,4^c$
3 <sup>d</sup>	SunCoal	18Ni/TiO <sub>2</sub> -773K773A; 0,50	$\pm 0,6^e$

<sup>a</sup> Berechnung der Standardabweichung über die Ölausbeuten zweier unter identischen Bedingungen durchgeführten Reaktionen.

<sup>b</sup> Voroptimierungsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10$  MPa;  $T_{\text{Rkt.}} = 673$  K;  $t_{\text{Rkt.}} = 2$  h;  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0$  g;  $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0$  g.

<sup>c</sup> Hier wurden die Werte für die *Ölextraktlausbeute*  $Y_{\text{Öextrakt}}$  (Gl. (21)) aufgrund der leichten und schnelleren Zugänglichkeit als Referenzwert für die Ölausbeuten verwendet.

<sup>d</sup> Optimierte Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10$  MPa;  $T_{\text{Rkt.}} = 623$  K;  $t_{\text{Rkt.}} = 1$  h;  $m_{\text{Tetralin}} = 10,0$  g;  $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0$  g.

<sup>e</sup> Hier wurden die Werte für die *Gesamtölausbeute*  $Y_{\text{ÖI}}$  (Gl. (33)) aufgrund der komplexeren Auswertung als Referenz verwendet.

Braunkohleverflüssigung unter Voroptimierungsbedingungen, die Gesamtölausbeuten auf  $\pm 1$  Ma.-% genau angegeben werden. Als zusätzliche Überprüfung für Eintrag 3 aus Tabelle 10 wurde für die festen Rückstände bzw. waf-Umsätze (s. Abschnitt 5.4.3.1) ebenfalls eine Standardabweichung von  $\pm 0,6$  Ma.-% bzw.  $\pm 0,6$  % festgestellt. Diese exzellenten Standardabweichungen verifizieren die Zuverlässigkeit und die damit verbundene Reproduzierbarkeit der Verflüssigungsprozeduren, unabhängig von der Art der Kohle, der Lösemittelmasse oder der Temperatur. Für künftige Verflüssigungsversuche besteht die Möglichkeit, die Belastbarkeit der genannten Standardabweichungen durch weitere DCL-Versuche unter selbigen Bedingungen weiter zu untermauern. Nichtsdestotrotz bleibt festzuhalten, dass die statistische Sicherheit der in Tabelle 10 gezeigten Standardabweichungen dadurch gegeben ist, dass für unterschiedliche Kohlen und bei unterschiedlichen Reaktions- und Auswertebedingungen die Abweichungen sehr klein ( $< \pm 1$  Ma.-%) sind. Mögliche Fehlerquellen, durch welche diese geringen Abweichungen entstehen, sind die große Anzahl an Aufarbeitungsschritten und damit verbundene Überführungsverluste.

#### 6.4.2 Standardabweichungen bei den Modellverbindungsreaktionen

Die Reproduzierbarkeit für Modellverbindungsreaktionen und deren Aufarbeitung wurde ebenfalls über die Berechnung der Standardabweichung validiert. Anders als bei der direkten Kohleverflüssigung wurde hier der arithmetische Mittelwert des Umsatzes  $X_{\text{Phenetol}}$  der Modellverbindung Ethoxybenzol (Phenetol) zweier identisch wiederholter Reaktionen als Bezugswert genommen. Weiterhin wurde der HDO-Umsatz  $X_{\text{HDO}}$  betrachtet. Der HDO-Umsatz berücksichtigt lediglich Umsetzungen, bei denen eine Hydrodeoxygenierung stattgefunden hat. In Tabelle 11 werden die jeweiligen Werte für die Umsätze als einzige Ausnahme dieser Arbeit in Dezimalzahlen dargestellt, um die Standardabweichung nachvollziehbarer zu gestalten. Die Modellverbindungsreaktionen konnten unkatalysiert und

**Tabelle 11.** Standardabweichungen für Modellverbindungsumsätze<sup>a</sup>.

Katalysator	$X_{\text{Phenetol1}}$ / %	$X_{\text{Phenetol2}}$ / %	$s_{X, \text{Phenetol}}$ / %	$X_{\text{HDO1}}$ / %	$X_{\text{HDO2}}$ / %	$s_{X, \text{HDO}}$ / %
-	73,8	73,8	0	58,2	57,2	$\pm 0,5$
18Fe/SiO <sub>2</sub> -773K773A	78,8	79,9	$\pm 0,6$	61,8	61,2	$\pm 0,3$
18Ni/SiO <sub>2</sub> -773K773A	85,0	87,4	$\pm 1,2$	83,7	84,1	$\pm 0,2$

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10$  MPa;  $T_{\text{Rkt.}} = 673$  K;  $t_{\text{Rkt.}} = 2$  h;  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0$  g;  $m_{\text{Phenetol}} = 10,0$  g;  $m_{\text{Kat}} = 1,0$  g.

mit 18Fe/SiO<sub>2</sub>\_773K773A erfolgreich reproduziert werden und erlauben Standardabweichungen  $s_{X,Phenetol}$  und  $s_{X,HDO}$  unter  $\pm 1$  %, weshalb die Umsätze für die entsprechenden Modellverbindungsreaktionen mit dieser Genauigkeit angegeben werden können (s. Tabelle 11). Die einzige Ausnahme bildet die Standardabweichung  $s_{X,Phenetol}$  von  $\pm 1,2$  % für 18Ni/SiO<sub>2</sub>\_773K773A, allerdings können mit einer derartigen Abweichung die Werte nach wie vor mit  $\pm 1$  % angegeben werden. Insgesamt können die Modellverbindungsreaktionen sehr gut reproduziert werden. Mögliche Fehlerquellen, wenn auch nur gering vorhanden, sind die manuelle offline-Injektion der Gas- und Flüssigphase in den Gaschromatograph und die damit verbundenen Überführungsverluste.

### 6.4.3 Bilanzierung und Nullversuche für das Lösemittel Tetralin

Ehe die DCL-Reaktionen in den Abschnitten 6.5 und 6.6 konkret besprochen werden, soll zunächst ein weiteres Fundament für die Belastbarkeit der Ergebnisse geschaffen werden. Das Reaktionssystem beinhaltet, wie bereits angesprochen, eine Vielzahl an Komponenten. Wichtig sind vor allem die genaue Kenntnis des chemischen Verhaltens des Lösemittels und dessen zuverlässige Massenbilanzierung für die gesamten Reaktionen.

#### 6.4.3.1 Reaktiveigenschaften des Tetralins bei gegebenen Bedingungen

Die Modellverbindung Phenetol wird in dieser Arbeit überwiegend verwendet, um das Strukturmotiv der C<sub>aromatisch</sub>-O- und der C<sub>aliphatisch</sub>-O-Bindungen, die in den verwendeten Kohlen häufig auftreten und wichtig für deren Reaktivität sind (s. Abschnitte 3.2.4 und 6.2), zu repräsentieren. Mithilfe der Modellverbindung Phenetol soll ein mechanistisches Bild erzeugt werden, welche reaktiven Wechselwirkungen das Lösemittel Tetralin mit den C-O-Bindungen in Gegenwart und in Abwesenheit eines Katalysators besitzt. In Schema 2 wurde bereits der Mechanismus der „Hydrogen donation“ (HD) und der „Solvent-mediated Hydrogenolysis“ (SMH) eines hydroaromatischen Lösemittels gezeigt. Diese Reaktionen sollen für das gegebene Reaktionssystem mit Tetralin und Katalysatoren untersucht werden. T. Kabe et al. zeigten, dass Tetralin, außer zu Naphthalin via HD, auch zu Nebenprodukten wie *n*-Butylbenzol und Methylindan reagieren kann [121]. Um diese Behauptungen zu prüfen und um ein besseres Verständnis über die eigene Reaktion zu erhalten, wurde Tetralin ohne Phenetol unter den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 12 getestet. Dabei wurde der Umsatz des Tetralins ohne Phenetol mit dem Umsatz des Tetralins mit Phenetol verglichen. Als wichtigstes Kriterium wurde die Selektivität der Naphthalinbildung angesehen; alle anderen Produkte wurden als Nebenprodukte betrachtet.

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die Nebenprodukte (nicht in Tabelle 12 aufgenommen) aus umgesetztem Tetralin waren Regioisomere von Methyl- und

Ethyltetralin, Indan, Methylindan, *n*-Butylbenzol, Diethylbenzol und in wesentlich geringerem Umfang Benzol, Toluol und Ethylbenzol (BTE), was sich mit der Literatur in Deckung bringen lässt [121,122]. Als Nebenreaktionen kommen also C-C-Hydrogenolyse, Alkylierungen und Isomerisierungen infrage. Selbstverständlich wurden die Stoffmengen der BTE-Produkte aus Tetralinreaktionen ohne Phenetol von denen aus den Reaktionen mit Phenetol bei der Auswertung subtrahiert, um eine präzise Betrachtung der BTE-Produkte, welche aus Phenetol entstehen, zu ermöglichen.

Tabelle 12 zeigt, dass Tetralin auch ohne Phenetol umgesetzt wird. Die Tetralinumsätze ohne Substrat (Phenetol) sind mit den Katalysatoren größer als ohne.

**Tabelle 12.** Umsatz von Tetralin mit und ohne Phenetol und die Naphthalinselektivität<sup>a</sup>.

Katalysator	$X_{\text{Tetralin}}$ / %	$S_{\text{Naphthalin}}$ / %	$S_{\text{BTE,Phenetol}}^b$ / %	$S_{\text{Cyclohexan, Phenetol}}^b$ / %
-	2,9	0		
18Fe/SiO <sub>2</sub> _773K773A	15,6	69,1		
18Ni/SiO <sub>2</sub> _773K773A	45,0	16,3		
- <sup>c</sup>	41,1	12,3	81,4	0
18Fe/SiO <sub>2</sub> _773K773A <sup>c</sup>	34,5	26,4	54,6	19,0
18Ni/SiO <sub>2</sub> _773K773A <sup>c</sup>	46,2	23,4	19,0	76,2

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ ,  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ,  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$ ,  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$ .

<sup>b</sup> Selektivitäten von BTE bzw. Cyclohexan bezüglich des umgesetzten Phenetols.

<sup>c</sup> Mit Substrat:  $m_{\text{Phenetol}} = 10,0 \text{ g}$ .

Hiermit kann bestätigt werden, dass die Metallkatalysatoren unerwünschte Hydrierreaktionen mit Tetralin begünstigen. Die Naphthalinselektivitäten der Reaktionen ohne Substrat erklären sich möglicherweise dadurch, dass Tetralin via HD mit sich selbst und entstandenen Radikalen analog Schema 2 reagiert. Bei der Reaktion mit dem Substrat (Phenetol) erhöhen sich die Tetralinumsätze jeweils, was zu bedeuten hat, dass Tetralin nun auch mit Phenetol reagiert. Bei der Reaktion mit 18Ni/SiO<sub>2</sub>\_773K773A erhöht sich der Umsatz nur geringfügig von 45,0 auf 46,2 %, allerdings entsteht Naphthalin mit 23,4 % selektiver als zuvor ohne Substrat. Beim Blindumsatz ohne Katalysator erhöhen sich der Tetralinumsatz von 2,9 % auf 41,1 % nach Zugabe des Substrats und die Naphthalinselektivität von 0 auf 12,3 %. Aufgrund der hohen BTE-Selektivität aus Phenetol von 81,4 % ( $S_{\text{BTE,Phenetol}}$ ) ist es plausibel, dass Tetralin maßgeblich an einer C<sub>aromatisch</sub>-O-Spaltung via SMH (s. Abb. 5) beteiligt ist, da eine Thermolyse dieser Bindung bei 673 K unwahrscheinlich ist. Auch beim

Eisenkatalysator, der erwiesenermaßen weniger HDO-Aktivität (s. Tabelle 11) aufweist, ist diese Aussage naheliegend. Die Thermolyse der  $C_{\text{aliphatisch-O}}$ -Bindung des Phenetols erscheint ebenso wahrscheinlich, da diese Bindungen wesentlich schwächer sind und das entstehende Phenolradikal mesomeriestabilisiert ist. Für die unkatalysierte und die eisenkatalysierte Reaktion tritt das direkte Produkt dieser Spaltung, Phenol, auf ( $S_{\text{Phenol,Phenetol}} = 20,4\%$  und  $23,3\%$ ; nicht in Tabelle 12 gezeigt). Da allerdings mehr BTE-Produkte aus Phenetol selektiv entstehen (s. Tabelle 12), was nur dadurch möglich ist, dass die  $C_{\text{aromatisch-O}}$ -Spaltung stattfindet, ist dieser Reaktionsschritt für die unkatalysierte und die eisenkatalysierte Reaktion hauptsächlich durch die SMH des Lösemittels möglich. Für die nickelkatalysierte Reaktion beträgt die Selektivität für Phenol  $< 1\%$ , was bedeutet, dass durch die stärkere Hydrogenolyseaktivität (s. Tabelle 11) des Nickels zusätzlich zur SMH-Reaktion des Lösemittels die  $C_{\text{aromatisch-O}}$ -Bindung durch den Katalysator hydrogenolytisch gespalten wird.

Die erhöhte Selektivität von Naphthalin bei  $18\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  ( $69,1\%$  ohne und  $26,4\%$  mit Phenetol) gegenüber  $18\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  ( $16,3\%$  ohne und  $23,4\%$  mit Phenetol) kann auch damit erklärt werden, dass Nickel aufgrund der höheren Aktivität zur Aromatenhydrierung (wegen der Hydrierung von BTE:  $S_{\text{Cyclohexan,Phenetol}} = 76,2\%$ ) in der Lage ist Naphthalin wieder zu Tetralin zu hydrieren. Allerdings begünstigt Nickel aufgrund des höheren Umsatzes auch vermehrt die C-C-Hydrogenolyse am Tetralin. Dennoch beweist das selektivere Vorhandensein von Naphthalin bei der Reaktion von  $18\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  mit Phenetol (im Vergleich zur Reaktion ohne Substrat), dass eine Reaktion des Schemas 2 von HD oder SMH stattgefunden haben muss.

In der Folge sollen Argumente aufgeführt werden, die zweifelsfrei klären, dass Naphthalin über einen der oben erwähnten Reaktionspfade entsteht und nicht durch eine Dehydrierung von Tetralin. Tabelle 13 zeigt die Drücke der Reaktionssysteme, die zu Beginn der Reaktion und nach zwei Stunden Reaktionsdauer aufgezeichnet wurden. Zudem werden die Drücke beim Aufheizen und beim Abkühlen des Reaktors bei  $343\text{ K}$  genannt. Bei der Reaktion ohne Katalysator wurde nach Ablauf der Reaktionszeit der höchste Reaktionsdruck von  $20,1\text{ MPa}$  erreicht, was durch Entstehen von  $C_1\text{-C}_4$ -Gasprodukten zu erklären ist, allerdings ist der Druck beim Abkühlen auf  $343\text{ K}$  mit  $11,2\text{ MPa}$  geringer als beim Erwärmen mit  $11,5\text{ MPa}$ . Das ist ein Indiz dafür, dass „Hydrogen Shuttling“ (HS) stattgefunden hat (s. Schema 2). Hier ist also auszuschließen, dass zusätzlicher Wasserstoff entstanden ist und somit eine Dehydrierungsreaktion stattgefunden hat. Deutlicher wird dies bei der Reaktion mit  $18\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$ , wo der Reaktionsdruck zum Ende der Reaktion mit  $19,5\text{ MPa}$  geringer ist, als bei der Reaktion ohne Katalysator. Auch beim Abkühlen auf  $343\text{ K}$  beträgt der Druck nur noch  $10,9\text{ MPa}$ . Dieses Phänomen kann damit begründet werden, dass die Eisenpartikel des Katalysators den Wasserstoff aktivieren. Die Produktselektivität beträgt bei

dieser Reaktion 19,2 % für Cyclohexan (s. Tabelle 12), womit erklärt wäre, was mit dem zusätzlich verbrauchten Wasserstoff geschieht, da beim Blindumsatz die Cyclohexanselektivität 0 beträgt. Eine noch klarere Aussage kann über die Drücke der Reaktion mit 18Ni/SiO<sub>2</sub>\_773K773A getroffen werden, wo während der Reaktion sogar der Gesamtdruck abnimmt, was daran liegt, dass Nickel auch eine hohe Hydrieraktivität zeigt. Nach Abkühlung auf 343 K beträgt der Druck sogar nur noch 7,1 MPa, was einmal mehr zeigt, dass Nickel den Wasserstoff (s.a.  $S_{\text{Cyclohexan,Phenetol}} = 76,2 \%$ ; s. Tabelle 12) eher verbraucht, als durch Dehydrierung erzeugt. Diese hohe Druckdifferenz vom Aufheizen zum Abkühlen kann zusätzlich ein Hinweis darauf sein, dass 18Ni/SiO<sub>2</sub>\_773K773A auch Wasserstoff verbraucht, um Naphthalin zu Tetralin zurückzuhydrieren, womit der Umsatz des Tetralins und auch die Naphthalinselektivität hier mit Vorsicht zu betrachten sind.

**Tabelle 13.** Druckverläufe unterschiedlicher Modellverbindungsreaktionen<sup>a</sup>.

Katalysator	$p(t_{\text{Rkt.}} = 0)^b$ / MPa	$p(t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h})^b$ / MPa	$p(343 \text{ K})^c$ / MPa	$p'(343 \text{ K})^c$ / MPa
-	19,1	20,1	11,5	11,2
18Fe/SiO <sub>2</sub> _773K773A	19,1	19,5	11,5	10,9
18Ni/SiO <sub>2</sub> _773K773A	16,0	15,3	11,5	7,1

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10,0 \text{ MPa}$ ,  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ,  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$ ,  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Katalysator}}: 0,5 \text{ g}$ .

<sup>b</sup> Drücke bei der Reaktionszeit  $t_{\text{Rkt.}} = 0$  bzw.  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$  und der Reaktionstemperatur  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ .

<sup>c</sup> Drücke während des Aufheizens bei 343 K bzw. des Abkühlens bei 343 K ( $p$  bzw.  $p'$ ).

#### 6.4.3.2 Nullversuche zur Tetralinbilanzierung

Die Teilnahme des Lösemittels an der Reaktion (s. voriger Abschnitt) sorgt für Abweichungen zum Schema 5. Hierbei ist es möglich, dass Bilanzierungslücken des Lösemittels bei der Aufarbeitung durch Schritt **a**) (Ablassen der Gasphase) und während des Schrittes **b**) (Destillation) aufgrund von Überführungsverlusten entstehen.

Die 50,0 g Lösemittel in Form von Tetralin konnten nach durchgeführten Reaktionen mit HOME1-Kohle und SunCoal nicht vollständig mittels Vakuumdestillation zurückgewonnen werden. Tabelle 14 gibt eine Übersicht zu den Differenzbeträgen  $\Delta m_{\text{Tetralin}}$  aus eingesetztem Lösemittel und destillativ rückgewinnbarem. Derartige Bilanzierungslücken stellen die Aussagekraft der Ölausbeuten (s. Abschnitte 6.5 und 6.6) in Frage. Durch die Modellverbindungsreaktionen und durch die Literatur ist bereits bekannt, dass sich Tetralin zu Naphthalin, Butylbenzol und Methylindan umsetzen kann. Dennoch ließe sich damit nicht das Ausmaß des Bilanzierungsverlustes erklären. Die Lösemittelverluste sind teilweise halb

so groß wie die Masse der waf-Einsatzkohle von 10,0 g. Die Lösemittelverluste können möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass vorhandenes oder umgesetztes Tetralin chemische Bindungen mit den Kohlefragmenten ausbildet, was die tatsächliche Ölausbeute verfälschen würde, da im Idealfall das Lösemittel als isoliertes Molekül vorhanden bleiben sollte. Das damit verbundene Problem beinhaltet, dass das Öl nicht allein aus der Kohle stammt, sondern auch aus dem Lösemittel gebildet wird.

**Tabelle 14.** Masseverluste des Lösemittels nach Vakuumdestillation.

Katalysator	SunCoal: $\Delta m_{\text{Tetralin}} / \text{g}$	HOME1: $\Delta m_{\text{Tetralin}} / \text{g}$
- <sup>a</sup>	4,955	2,996
18Fe/SiO <sub>2</sub> _773K773A <sup>a</sup>	4,18	2,751
18Ni/SiO <sub>2</sub> _773K773A <sup>a</sup>	4,294	3,935
18Co/SiO <sub>2</sub> _K673A <sup>b</sup>	-	0,622
18Ni/TiO <sub>2</sub> _K623A <sup>b</sup>	2,31	-

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10, \text{ MPa}$ ,  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ,  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$ ,  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$ ;  
 $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0 \text{ g}$ .

<sup>b</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10, \text{ MPa}$ ,  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ,  $t_{\text{Rkt.}} = 1 \text{ h}$ ,  $m_{\text{Tetralin}} = 10,0 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$ ;  
 $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0 \text{ g}$ .

Um ebendiese Möglichkeit zu examinieren, wurden Reaktion und Aufarbeitung *ohne Kohle* und lediglich mit 50,0 g Tetralin wiederholt (nichtkatalysierter *Nullversuch*), um die Überführungsverluste besser nachvollziehen zu können. Zunächst konnte festgestellt werden, dass bei dem Ablassen der Gasphase des Nullversuchs (analog zu Schritt **a**) in Schema 5) nach dem Abkühlen eine Bilanzierungslücke des Lösemittels von 2,884 g auftritt. Bei der Vakuumdestillation (analog zu Schritt **b**) in Schema 5) ist die Bilanzierungslücke bis zu 1,196 g groß. Ferner verbleiben in der Vigreuxkolonne bei einigen DCL-Reaktionen feste Rückstände, welche aus dem Lösemittel entstanden, bei denen es sich hauptsächlich um Naphthalin handelt, welche 0,615 g der Bilanzierungslücke ausmachen. Diese Rückstände wurden allerdings nur bei SunCoal-Reaktionen festgestellt. Summa summarum konnte ein Lösemittelverlust von bis zu 4,695 g festgestellt werden, der die auftretenden Werte in Tabelle 14 erklärt. Damit kann weitgehend ausgeschlossen werden, dass die Lösemittelmoleküle Addukte mit der Kohle oder deren Fragmenten bilden. Der Grund, weshalb die Lösemittelverluste bei der Braunkohle geringer sind, lässt sich hier noch nicht exakt festlegen, wird aber in der Folge genauer untersucht. Weiterhin entsteht womöglich weniger Naphthalin, da das Lösemittel weniger als H-Donor fungiert als bei SunCoal. Ein

nicht näher untersuchter, aber möglicher Grund für nicht rückgewinnbares Tetralin kann auch die C-C-Bindungshydrogenolyse von Ringöffnungsprodukten wie Butylbenzol oder weitere Hydrogenolyseprodukte des Tetralins, wie etwa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Gase sein, welche katalytisch oder durch Reaktionen des Tetralins mit Kohlefragmentradikalen auftreten können.

Die Tetralinbilanzierung wurde ferner mit einer geringeren Reaktionszeit von 1 h und einer geringeren Lösemittelmenge von 10,0 g für HOME1 untersucht, wobei 18Co/SiO<sub>2</sub>-K673A (0,5 g) als Katalysator verwendet wurde. Während  $\Delta m_{\text{Tetralin}}$  für die Reaktion mit Kohle 0,622 g betrug (s. Tabelle 14), war die Bilanzierungslücke für den Nullversuch ( $\Delta m_{\text{Tetralin, Nullversuch}} = 1,91$  g) sogar größer. Dies bedeutet, dass der Katalysator mehr Tetralin umsetzt, wenn die Kohle nicht vorhanden ist, da mehr aktive Zentren für die direkte Hydrierung von Tetralin vorhanden sind. Allerdings muss hier klargestellt werden, dass die Produkte, welche bei dem Tetralinnullversuch aus Tetralin entstehen (Butylbenzol, Indan, Methylindan u. a.), welche die Bilanzierung der Ölanteile aus dem Lösemitteldestillat (s. Schema 5; Schritt **b**)) verfälschen könnten, ohnehin nicht für die Bilanzierung der DCL-Reaktion verwendet werden (s. Abschnitt 5.4.3.2). Desweiteren entstehen durch das geringere Auftreten von Tetralinhydrierreaktionen bei der DCL mit geringeren Tetralineinwaagen (10,0 g) weitaus weniger leichter flüchtige Produkte aus dem Tetralin, welche einen Masseverlust nach der DCL-Reaktion verursachen könnten. Dementsprechend ist Tetralin für die Bilanzierung der Reaktionen mit HOME1 nicht problematisch.

Etwas komplizierter stellt sich die Situation für Reaktionen mit SunCoal dar. Die Bilanzierungslücke für Tetralin beträgt bei der Reaktion mit 10,0 g der waf-Kohle bei 623 K (Katalysator: 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A)  $\Delta m_{\text{Tetralin}} = 2,31$  g (s. Tabelle 14), während die Bilanzlücke für den Nullversuch nur 1,477 g betrug. Da dieselbe Aufarbeitungsprozedur verwendet wurde wie bei der HOME1-Reaktion, welche sich durch eine sehr gute Reproduzierbarkeit auszeichnet (s. Abschnitt 6.4.1), muss der Grund für diese Massenbilanzlücke in der Beschaffenheit der Kohle zu finden sein. SunCoal besitzt in der Tat mehr Sauerstofffunktionalitäten als HOME1, was mit einer größeren Tendenz zur Radikalbildung verbunden ist. Diese Kohleradikalfragmente reagieren sehr wahrscheinlich mit dem Tetralin und verursachen leichter flüchtige Produkte (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, BTE, Butylbenzol), welche diese Lücke hinterlassen. Diese Aussagen stehen im Einklang zu der oben erwähnten Reaktion von Tetralin mit Phenetol (s. Tabelle 12), bei der sich durch das Vorhandensein des Substrates ein höherer Umsatz des Tetralins einstellt. Ein weiteres Argument für die Unbedenklichkeit der Bilanzierungslücke ist die Vakuumdestillation, welche für den Nullversuch ausgelassen wurde und ebenfalls die Differenz zu dem Lösemittelverlust (bis zu 1,196 g) der DCL-Reaktion erklären kann. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die beschriebenen Lösemittelphänomene keinen signifikanten Einfluss auf die Aussagekraft der Ölausbeute haben.



#### 6.4.4 Validierung der Gasphasenbilanzierung

Die Methode zur Massenbilanzierung der Gasphase wurde aus Zeitgründen stets per Differenz durchgeführt (Gl. (26)). Durch die bewiesene Reproduzierbarkeit der Kohleverflüssigungsreaktionen (s. Tabelle 10; Eintrag 3) und die plausible Bilanzierung des Lösemittels (s. Abschnitt 6.4.3.2) konnte bereits die Zuverlässigkeit der Auswertemethoden unter Beweis gestellt werden. Um eine zusätzliche Absicherung der Gasphasenbilanzierung zu gewährleisten, wurde eine Reaktion (Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10$ , MPa,  $T_{\text{Rkt.}} = 673$  K,  $t_{\text{Rkt.}} = 1$  h,  $m_{\text{Katalysator}} = 0,5$  g;  $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0$  g) *ohne Tetralin* durchgeführt, um die Komplexität der Bilanzierung lediglich auf die Kohle zu beschränken. Über die Auswertemethodik, die in Abschnitt 5.4.4 exakt beschrieben wurde, konnte für die Gesamtstoffmenge in der Gasphase nach der Reaktion  $n_{(\text{g}), \text{gesamt}} = 0,874$  mol errechnet werden, welche sich aus  $n_{\text{H}_2} = 0,752$ ;  $n_{\text{CO}_2} = 0,021$  und  $n_{\text{Rest}} = 0,101$  mol zusammensetzt. Zuallererst muss erwähnt werden, dass  $\text{CO}_2$  bei der Bilanzierung für direkte Kohleverflüssigungsreaktionen berechtigterweise entfällt, da bei der entsprechenden Untersuchung für Gasphasen mit Lösemittel kein Kohlenstoffdioxid gefunden wurde. Hier handelt es sich um ein thermisches Decarboxylierungsprodukt bei der lösemittelfreien Reaktion, das ohnehin nur 2,4 Ma.-% der Gesamtbilanz ausmacht. Ein genauerer Blick gilt nun  $n_{\text{Rest}}$ . Per GC-MS-Analytik konnte quantitativ bestimmt werden, dass die komplette organische Gasphase die Stoffmenge  $n_{(\text{g}), \text{org}} = 0,081$  mol ergibt. Die Differenz zu  $n_{\text{Rest}}$  beträgt 0,20 mol. Dies ist jedoch keinesfalls als Bilanzierungsfehler anzusehen, da diese Lücke durch  $\text{H}_2\text{O}$  geschlossen werden kann. Das Auftreten des  $\text{H}_2\text{O}$  kann deutlich festgestellt werden, da sich nach der Reaktion bei der lösemittelfreien Reaktion zwei Phasen aus Öl und Wasser bilden. Die Differenz von 0,02 mol kann sehr wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass sich 0,02 mol (0,36 g) an Wasser noch in der Gasphase befanden, was über die angewandte GC-Methodik nicht zu detektieren ist, wohl aber der Rückwaage des Reaktorinhaltes nach der Reaktion in guter Näherung entsprach. Dementsprechend kann auch die Gasphasenbilanzierung als belastbar und zuverlässig angesehen werden.

## 6.5 Direkte Braunkohleverflüssigung

### 6.5.1 Vorooptimierungsexperimente

Bereits in Abschnitt 6.1 wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Investitionskosten für die DCL-Prozessökonomie von entscheidender Bedeutung sind, was durch eine Senkung der Prozessparameter (Wasserstoffdruck, Temperatur, Reaktionszeit) erreicht werden kann. Entscheidend dafür sind hochaktive Katalysatoren. Allerdings beinhalten hochaktive Hydrierkatalysatoren oftmals sehr teure Katalysatormetalle, was sich negativ auf die Betriebskosten auswirkt [4]. Zwar sind diese laut Abschnitt 6.1 nicht so wichtig wie die Investitionskosten, jedoch kann deren zusätzliche Absenkung positive Effekte auf die Gesamtprozessökonomie und somit den Barrelpreis des produzierten Öls haben. Wie bereits in Abschnitt 3.5.2 angesprochen, kann dies durch eine effiziente Wiedergewinnung des Katalysators geschehen. Für die Verwendung hydrieraktiver Metalle ist nichtsdestotrotz eine effiziente Metalldispersion notwendig, was üblicherweise mithilfe von Trägerkatalysatoren erreicht werden kann, welche nicht weit verbreitet für die Kohleaflösung sind, da die Kohlefragmente Diffusionslimitierungen bei den Katalysatorporen aufweisen [1,9,11]. Eine der wenigen Ausnahmen bildet der H-Coal-Prozess (s. Tabelle 1), wobei Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet werden und der Katalysator wiedergewonnen wird (s. Abschnitt 3.5.2). Die Ölausbeute ist mit 33 Ma.-% allerdings die niedrigste bei industriellen Prozessen (s. Tabelle 1). Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass der H-Coal-Prozess den unwirtschaftlichsten aus Abb. 14 darstellt und dessen Barrelverkaufspreise nahezu identisch mit dem Preis für WTI sind. Bereits geringere Preisschwankungen des Kohle- oder des Erdölpreises oder geringe Fehlkalkulationen könnten daher diesen Prozess unwirtschaftlich machen.

In dieser Arbeit sollen zunächst Nickel, Eisen und insbesondere Cobalt als Hydriermetalle verwendet werden, da deren Ferromagnetismus vielversprechende Möglichkeiten der Wiedergewinnung über ein Magnetfeld bietet [1]. Der Kerngedanke war die Verwendung von billigen nanostrukturierten pyrogenen Metalloxiden (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als thermostabile nichtporöse Katalysatorträgermaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche (z.B. 352 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> für SiO<sub>2</sub>) für die direkte Kohleaflösung. Die Intention stellt die Maximierung der möglichen Kontaktfläche zwischen Kohle(fragmenten) und Katalysator dar. Diese Trägermaterialien wurden zuvor noch nicht für die direkte Kohleverflüssigung verwendet [1,14]. Ferner soll die Vorooptimierung zunächst mit der Braunkohle HOME1 betrieben werden, die sich durch einen hohen Aliphatenanteil ausweist, ehe in Abschnitt 6.5.2 die Gültigkeit der optimierten DCL-Systeme für die gewöhnliche Braunkohle HOME3 getestet wird.

**Tabelle 15.** Ergebnisse aus den Katalysatorvoroptimierungen<sup>a</sup> zur DCL von HOME1 [1,14].

Eintrag	Katalysator <sup>b</sup> ; $t_{\text{Rkt}}$	$w_{\text{kat.Metall}}$ <sup>c</sup> / Ma.-%	$Y_{\text{Öl}}$ <sup>d</sup> / Ma.-%	$Y_{\text{C1-C4KW}}$ <sup>d</sup> / Ma.-%	$R + A + P$ <sup>d,e</sup> / Ma.-%	$X_{\text{waf-Kohle}}$ / %
1	-; 2 h ( $p_{\text{Rkt.}} = 20,0$ MPa)	-	46	18	22	78
2	18Fe/SiO <sub>2</sub> _773K773A; 2 h	0,9	44	27	13	87
3	18Ni/SiO <sub>2</sub> _773K773A; 2 h	0,9	48	20	18	82
4	18Co/SiO <sub>2</sub> _773K773A; 2 h	0,9	53	22	11	89
5	18Co/SiO <sub>2</sub> _773K773A; 2 h ( $p_{\text{Rkt.}} = 18,5$ MPa)	1,8	55	30	1	99
6	18Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _773K773A; 2 h	1,8	53	25	7	93
7	18Co/TiO <sub>2</sub> _773K773A; 2 h	1,8	56	13	18	82
8	-; 1 h	-	47	17	24	76
9	18Co/SiO <sub>2</sub> _773K773A; 1 h	1,8	52	22	13	87
10	S-18Co/SiO <sub>2</sub> /773K773A <sup>f</sup> ; 1 h	1,8	55	20	13	87
11	18Co/SiO <sub>2</sub> _773K773A <sup>g</sup> rec.; 2 h	0,9	53	21	11	89
12	FeS <sub>2</sub> ( $m = 0,388$ g); 1 h	1,8	47	21	21	79
13	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $m = 4,957$ g); 2 h	1,8	58	16	9	91

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10$  MPa;  $T_{\text{Rkt.}} = 673$  K;  $m_{\text{Tetralin}} = 50,0$  g;  $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0$  g.

<sup>b</sup>  $m_{\text{Kat}} = 1,0$  g für  $w_{\text{kat.Metall}} = 1,8$  Ma.-%;  $m_{\text{Kat}} = 0,5$  g für  $w_{\text{kat.Metall}} = 0,9$  Ma.-% für Einträge 1 bis 11.

<sup>c</sup> Masse des aktiven Katalysatormetalls bezogen auf die Masse der waf-Kohle.

<sup>d</sup> Produktausbeuten werden auf waf-Kohle bezogen (s. Abschnitt 5.4.3.1).

<sup>e</sup>  $R+A+P$  = Rest, Asphaltene und Preasphaltene. Da die Masse dieser Fraktionen gering ausfiel, wurden diese als Rückstand behandelt. Für die Einträge 8 und 9 betragen die Anteile der Asphaltene und Preasphaltene 21 bzw. 11 Ma.-%. Daher handelt es sich um eine pessimistische Annäherung.

<sup>f</sup> Präsulfiert (s. Abschnitt 5.3.1);

<sup>g</sup> Recyclingkatalysator (s. Abschnitt 5.4.6).

Tabelle 15 stellt die zentralen Ergebnisse der Katalysatorvoroptimierungen bezüglich der direkten Braunkohleverflüssigung der Kohle „HOME1“ vor. Die Tabelle besteht aus vier Sektionen, welche aufeinander aufbauen, allerdings separat diskutiert werden und durch die gestrichelten Linien voneinander getrennt sind. Die erste Sektion (Einträge 1-4) enthält Untersuchungen zum Katalysatormetall, die zweite Sektion (Einträge 5-7) beinhaltet Untersuchungen bezüglich des Katalysatorträgers, die dritte Sektion (Einträge 8-11) umfasst sowohl Ergebnisse hinsichtlich der aktiven Katalysatorphase als auch der Wiedergewinnung, und die vierte Sektion (Einträge 12 und 13) vergleicht zwei unterschiedliche Referenzkatalysatoren aus verschiedenen industriellen Prozessen mit den Ergebnissen mit selbst hergestellten Katalysatoren.

Prinzipiell gilt festzuhalten, dass die primären Qualitätskriterien einer direkten Kohleverflüssigungsreaktion die waf-Kohleumsätze und die Gesamtölausbeuten sind. Bei industriellen Prozessen rangieren diese Werte zwischen  $X_{\text{waf-Kohle}} = 63\text{-}97\%$  und  $Y_{\text{Öl}} = 30\text{-}65\%$  (s. Tabelle 1). Der Vergleich der Verflüssigungsreaktionen von HOME1 ohne Katalysator mit  $18\text{Fe}/\text{SiO}_2\text{-}773\text{K}773\text{A}$ ,  $18\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-}773\text{K}773\text{A}$  und  $18\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-}773\text{K}773\text{A}$  (s. Tabelle 15, Einträge 1-4) zeigt, dass der Cobaltkatalysator hinsichtlich des Umsatzes (89 %) und der Gesamtölausbeute (53 Ma.-%) überlegen ist und sich alle Katalysatoren in dem industriellen Bereich für  $X_{\text{waf-Kohle}}$  und  $Y_{\text{Öl}}$  befinden. Nichtsdestotrotz wird mit dieser Arbeit eine Verbesserung des Status quo angestrebt. Aufgrund der höheren Aktivität wurde die weitere Katalysatorentwicklung für Braunkohleverflüssigungen ausschließlich mit Cobalt als aktivem Metall durchgeführt. Neben dem erwähnten H-Coal-Prozess existieren in der Literatur vergleichbare Arbeiten über Cobalt als Katalysator für die DCL. Sugano *et al.* berichten über Spitzenölausbeuten von bis zu 58 Ma.-% und Umsätze bis zu 97 % [48], wobei die Aufbringung des Co-Katalysators über Ionenaustausch mit Carboxylgruppen einer Braunkohle erfolgte. Hier wurde allerdings keinerlei Versuch unternommen, die Rückgewinnbarkeit des Katalysators zu untersuchen [48]. Song *et al.* verwendeten lösliche Mo-Co-S-Komplexe, welche auf eine Braunkohle imprägniert wurden und Ölausbeuten bis zu 50 Ma.-% erlaubten, während die Spitzenumsätze bei 91 % lagen [123].

Die ferromagnetischen Eigenschaften der drei Katalysatoren aus Tabelle 15 (Einträge 2-4) konnten nach der Reaktion nicht aufrecht erhalten werden. Dies ist ein Indiz für die Bildung einer Phase, die sich chemisch von metallischem Cobalt unterscheidet und keinen Ferromagnetismus besitzt [1]. Dementsprechend muss ein Umdenken hinsichtlich der Wiedergewinnungsart des Katalysators stattfinden, was genauer bei der Diskussion der dritten Sektion aus Tabelle 15 erörtert wird.

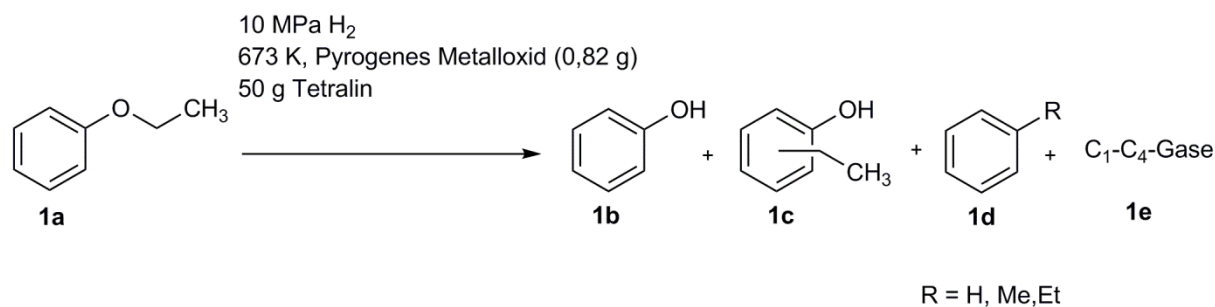
Die verschiedenen chemischen Funktionalitäten pyrogener Metalloxide wurden bereits in Abschnitt 3.4 vorgestellt. Bei der Katalysatorvoroptimierung sollte herausgefunden werden, ob die Variation des Katalysatorträgers zu weiteren Verbesserungen führt, wenn

unterschiedliche Oberflächenfunktionalitäten oder Metall-Träger-Wechselwirkungen vorhanden sind. Die zweite Sektion aus Tabelle 15 (Einträge 5-7) vergleicht die Ergebnisse für die mit Cobalt promotierten pyrogenen Metalloxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hierbei wurde die Masse des Katalysators und somit die Masse des aktiven Katalysatormetalls  $w_{\text{kat.Metall}}$  auf 1,8 Ma.-% verdoppelt. Industrielle Prozesse, welche keine Trägerkatalysatoren verwenden, haben normalerweise Katalysatoranteile zwischen 1 und 5 Ma.-% bezogen auf die waf-Kohle [6]. Durch die Verdoppelung der Katalysatormasse bei  $18\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  konnte zunächst  $Y_{\text{OI}}$  lediglich von 53 Ma.-% (Tabelle 15, Eintrag 4) auf 55 Ma.-% (Tabelle 15; Eintrag 5) erhöht werden, was keinen signifikanten Effekt darstellt, allerdings erhöhte sich  $X_{\text{waf-Kohle}}$  von 89 auf 99 % [14]. Je höher der Umsatz, desto einfacher ist die Katalysatorrückgewinnung, worauf in einer späteren Diskussion genauer eingegangen wird. Die Einflüsse der Katalysatorträger sind nicht groß, was die Ölausbeuten anbetrifft, da sich diese zwischen 53 und 56 Ma.-% bewegen (s. Tabelle 15; Einträge 5-7). Weitaus bedeutsamer sind die Unterschiede der waf-Kohleumsätze. Mit  $18\text{Co}/\text{TiO}_2\text{-773K773A}$  wurden lediglich 82 % erreicht und mit  $18\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-773K773A}$  93 %, während der beste Umsatz mit 99 % mithilfe des Katalysators  $18\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-773K773A}$  zustande kam [14].

Um die Einflussnahme der Katalysatorträger auf die Reaktion mechanistisch zu untersuchen, wurde die Modellverbindung Ethoxybenzol (Phenetol) gewählt, da die aromatische/aliphatische C-O-Bindung ein wichtiges Strukturmotiv in Braunkohlen repräsentiert (s. Kapitel 3), was wichtig für den Mechanismus der direkten Kohleverflüssigung ist (s. Abschnitt 6.2). Mögliche Produkte der Modellverbindungsreaktionen werden in Schema 6 gezeigt [14]. Die mechanistischen Routen der Reaktion können folgendermaßen erklärt werden:

- (i) Die homolytische Spaltung der  $\text{C}_{\text{aliphatisch}}\text{-O}$ -Bindung durch die Eliminierung der Ethylgruppe, woraus Phenol (**1b**) und Ethan (**1e**) über anschließende Hydrierung entstehen, oder die Spaltung erfolgt heterolytisch und eine intramolekulare Transalkylierung der Ethylgruppe, die zu alkylierten Phenolen führt (**1c**), findet statt.
- (ii) Die Spaltung der  $\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-O}$ -Bindung, wodurch BTE (**1d**) entstehen
- (iii) Die Zersetzung von Phenetol (**1a**) und Folgeprodukten zu  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Gasen.

Die Route (iii) wird allerdings nicht im Detail diskutiert, da die Selektivitäten für **1e** ähnlich sind (s. Tabelle 16). Die Reaktionen von Phenetol (**1a**) mit pyrogenem  $\text{SiO}_2\text{-773K}$  und ohne Trägermaterial führen nahezu zu den gleichen Selektivitäten und Umsätzen, wie in Tabelle 16 gezeigt wird. Hierbei spielen jeweils Typ (i)- und (ii)-Spaltungen, welche thermisch oder



**Schema 6.** Reaktion von Phenetol mit unterschiedlichen pyrogenen Metalloxidträgern und mögliche Produkte [14].

**Tabelle 16.** Umsätze  $X_{1a}$  und Produktselektivitäten  $S$  von Modellverbindungsreaktionen mit pyrogenen Metalloxidträgern und deren BET-Oberflächen  $A_{\text{BET}}$  [14].

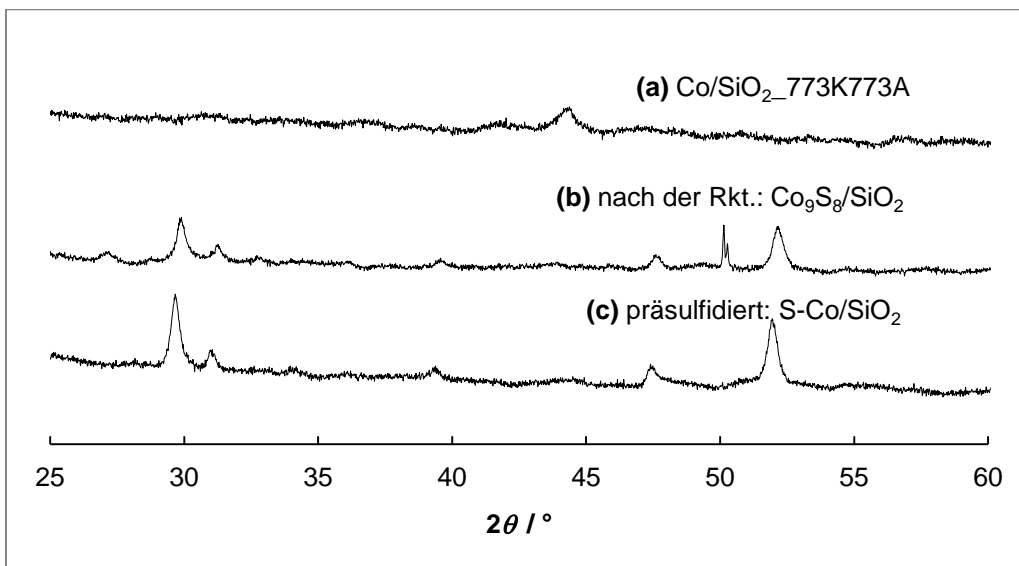
Träger	$X_{1a}$ / %	$S_{1b}$ / %	$S_{1c}$ / %	$S_{1d}$ / %	$S_{1e}$ / %	$A_{\text{BET}}^a$ / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
-	57	47	6	19	28	-
SiO <sub>2</sub> _773K	57	49	7	14	30	352,0
TiO <sub>2</sub> _773K	92	40	29	5	26	80,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _773K	99	26	40	1	33	130,0

<sup>a</sup> Spezifische Oberfläche mittels BET-Methode bestimmt.

via SMH stattfinden können, eine Rolle [6,8,9,11]. Mechanistisch kann diese Erkenntnis mit der Tatsache korreliert werden, dass bei der DCL-Reaktion mit 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A lediglich Cobalt eine katalytische Funktion wahrnimmt [14]. Tabelle 16 zeigt weiterhin viel höhere Selektivitäten gegenüber Ethylphenolisomeren (**1c**, Schema 6), wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_773K ( $S_{1c} = 40$  %) und TiO<sub>2</sub>\_773K ( $S_{1c} = 29$  %) verwendet werden. Die intramolekulare Transalkylierungsreaktion von Phenetol (**1a**) zu Ethylphenolisomeren (**1c**) muss ein Resultat der Oberflächenfunktionalitäten sein. In der Literatur ist es wohlbekannt, dass pyrogenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> durch verbrückende Hydroxylgruppen stärkere Säurezentren haben [14,63,98] als pyrogenes SiO<sub>2</sub> (s.a. Abschnitt 3.4), wo lediglich schwach acide Silanolgruppen existieren. Strassberger *et al.* [63] beobachteten, dass durch die Umsetzung von Phenetol an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> große Mengen an transalkylierten Alkylphenolen entstanden. Wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit MgO gemischt wurde, resultierten Alkylphenole nur in geringen Mengen [63], wodurch der starke Einfluss saurer Zentren auf die Selektivität intramolekularer Transalkylierungsreaktionen demonstriert sei. Jedoch zeigt Tabelle 16 ebenfalls, dass die Transalkylierungsreaktionen nur an aciden Zentren von TiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bevorzugt sind und HDO-Reaktionen zu Alkylaromaten gehemmt sind, was sich bei der direkten Kohleverflüssigung negativ auf die Kohleumsätze auswirkt [14]. Insgesamt können die unterschiedlichen Oberflächenfunktionalitäten pyrogener Metalloxide die unterschiedlichen Aktivitäten der Cobalt-promotierten Trägerkatalysatoren erklären. Eine weitere Erklärung für

die Sonderstellung von Co/SiO<sub>2</sub> kann die höhere BET-Oberfläche von SiO<sub>2</sub>\_773K (352 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) darstellen, was eine höhere Kontaktfläche zwischen Katalysator und Kohle garantiert. Insgesamt kann Co/SiO<sub>2</sub> als der beste der drei pyrogenen Metalloxidträgerkatalysatoren für die direkte Braunkohleverflüssigung betrachtet werden. Im Bezug auf ein „Upscaling“ des Katalysators sei gesagt, dass pyrogenes SiO<sub>2</sub> ein in großen Mengen verfügbares Material darstellt, dessen Jahresproduktion 2002 beispielsweise 120 Mt betrug [96]. Der Katalysator kann über eine einfache Imprägnierung hergestellt werden, was Einsparungen bei den Investitionskosten (weniger Grundoperationen) zufolge hätte.

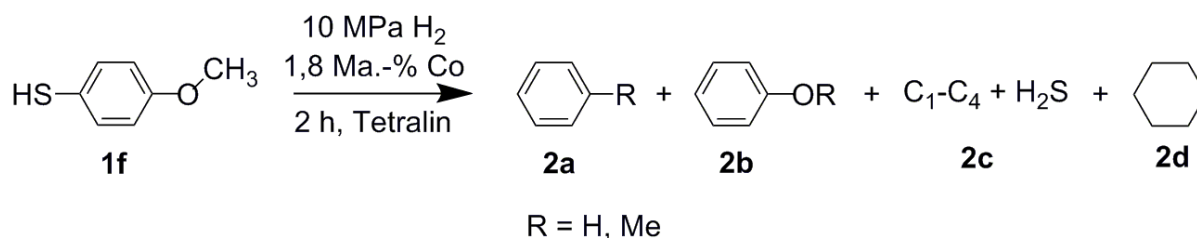
Der bereits erwähnte Verlust der magnetischen Eigenschaften zur Abtrennung von Co/SiO<sub>2</sub> deutet darauf hin, dass auf dem Katalysatorträger eine neue, cobalthaltige Phase gebildet wurde, die nicht ferromagnetisch ist [1]. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (s. Abb. 21) von frisch aktiviertem 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A und des Katalysators nach 2 h Reaktionsdauer (s. Tabelle 15, Eintrag 5) zeigen eine neue Phase. Der breite Reflex bei 2θ = 44,1 ° impliziert metallisches Cobalt (s. Abschnitt 6.2), während die Reflexe für die Katalysatoren **(b)** und **(c)** bei 2θ ≈ 29,6 °; 31,0 °; 39,3 °; 47,3 ° und 52,0 ° der Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Phase zugewiesen werden können [1]. Das atomare Verhältnis n<sub>S</sub>/n<sub>Co</sub> konnte über EDX-Messungen bestätigt werden [1]. Offensichtlich ist der Schwefel in der Braunkohle (1,7 Ma.-%; s. Tabelle 7) verantwortlich für die Bildung von Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, da die Kontrollprärsulfidierung von 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A mit einem Überschuss an Schwefel zu derselben Phase führt. Das bedeutet, dass die thermodynamisch stabilste Phase unter Verflüssigungsbedingungen Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> ist. Weiterhin sind Cobaltsulfide ebenso die katalytisch aktivste Phase, da der direkte Vergleich von prärsulfidiertem S-18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A mit 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A zu leicht



**Abb. 21.** Röntgenpulverdiffraktogramme von **(a)** frisch aktiviertem 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A, **(b)** 18Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/SiO<sub>2</sub>\_773K773A nach der Reaktion, **(c)** *ex situ* sulfidiertem S-18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A [1].

erhöhten Ölausbeuten von 55 Ma.-% mit dem prä sulfidierten Katalysator gegenüber 52 Ma.-% führt (s. Tabelle 15, Einträge 9 und 10) [1]. Diese Erkenntnisse stimmen mit denen von Derbyshire überein [11], der ebenso berichtet, dass Metallsulfide bei DCL-Reaktionen nicht nur thermodynamisch am stabilsten sind, sondern auch katalytisch am aktivsten.

Die Aktivitäten der beiden Katalysatoren mit und ohne Prä sulfidierung wurden genauer mithilfe der Modellverbindung 4-Methoxythiophenol untersucht [1]. Diese Modellverbindung wurde nicht zuletzt wegen der bereits besprochenen C-O-Bindungen in der Braunkohle gewählt, sondern auch wegen der Thiolgruppe, welche die entscheidende Rolle bei der Bildung der katalytischen  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -Phase spielt [1]. Schema 7 und Tabelle 17 sind komplementär aufgeführt, um die Resultate der Modellverbindung zu erklären. In den nicht katalysierten Reaktionen und den Reaktionen des metallfreien  $\text{SiO}_2$ -Trägers war der Umsatz  $X_{1f}$  mit 91 % niedriger (s. Tabelle 17; Einträge 1 und 2) als bei den katalysierten Reaktionen, welche Vollumsatz aufweisen konnten (s. Tabelle 17; Einträge 3 und 4). Die Selektivitäten  $S_{2c}$  für die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Gasprodukte waren bei den nicht katalysierten Reaktionen höher als bei den katalysierten Reaktionen, wo die Flüssigprodukte dominieren [1]. Diese Resultate legen nahe, dass Stabilisierung von radikalischen Intermediaten während der katalytischen Reaktionen besser funktioniert als bei den nicht katalysierten, wobei organische Radikale Folgereaktionen zu  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Gasen eingehen [1]. Die Cobaltkatalysatoren hingegen stabilisieren diese Radikale mit aktiviertem Wasserstoff. Beide



**Schema 7.** Reaktion von 4-Methoxythiophenol und die mögliche Produktverteilung [1].

**Tabelle 17.** Reaktionen der Braunkohlemodellverbindung 4-Methoxythiophenol **1f** [1].

Eintrag	Katalysator	$X_{1f} / \%$	$S_{2a} / \%$	$S_{2b} / \%$	$S_{2c} / \%$	$S_{2d} / \%$
1	-	91	4	33	63	-
2	$\text{SiO}_2$ _773K-A	91	2	49	49	-
3	18Co/ $\text{SiO}_2$ _773K773A	100	3	78	13	6
4	S-18Co/ $\text{SiO}_2$ _773K773A	100	5	75	18	2

Katalysatoren lieferten dieselben Röntgenpulverdiffraktogramme wie in Abb. 21 nach der Reaktion. Wenn die Erkenntnisse dieser Modellverbindungsreaktionen auf die direkte



Braunkohleverflüssigungsreaktion angewandt werden, ist es sehr wahrscheinlich, dass Kohleradikalfragmente durch den Katalysator über aktivierten Wasserstoff abgesättigt werden [1]. Bei unkatalysierten Reaktionen hingegen geschehen retrogressive Reaktionen (s. Schema 1), da die Fragmente nicht bzw. sehr schwach stabilisiert werden, wodurch die niedrigeren Kohleumsätze und niedrigeren Ölausbeuten erklärt werden können (s. Tabelle 15; Einträge 1 und 8)) [1].

Aufgrund des Verlustes der magnetisch aktiven Cobaltphase bietet sich die magnetische Variante der Katalysatorwiedergewinnung nicht an. In Kapitel 3 wurde jedoch ebenso die Katalysatorrückgewinnung nach hohen Umsätzen angesprochen, welche durch den hohen waf-Kohleumsatz von bis zu 99 % für 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A (s. Tabelle 15; Eintrag 5) realisierbar wird [1,14]. Die Rückgewinnungsprozedur wurde in Kapitel 5 besprochen. Hiernach konnten 70 Ma.-% des ursprünglichen Katalysators wiedergewonnen werden [14]. Ein Teil des Katalysators wurde, mit den Bedingungen aus Tabelle 15 für Eintrag 4, wiederverwendet. Beim Vergleich der Ölausbeuten und waf-Umsätze aus Tabelle 15 zwischen Eintrag 4 und Eintrag 11 ( $Y_{\text{Öl}} = 53 \text{ Ma.-%}$ ;  $X_{\text{waf-Kohle}} = 89 \%$ ) kann die Erkenntnis gewonnen werden, dass die Resultate für den frischen und den gebrauchten Katalysator identisch sind. Demzufolge konnte der Katalysator erfolgreich wiedergewonnen und wiederverwendet werden, ohne an Aktivität zu verlieren [1,14]. Die prozentuale Wiedergewinnung von 70 Ma.-% ist sicherlich nicht genug, jedoch handelte es sich lediglich um einen ersten Testlauf in einem Satzreaktor und mit weiteren Modifikationen, wie etwa magnetischen SiO<sub>2</sub>-Partikeln oder Gravitationsabtrennung in anderen Reaktoren (kontinuierlich), könnten deutlich mehr katalytische Zyklen stattfinden, was die Ausgaben für das Katalysatormetall Cobalt (26,7 \$ kg<sup>-1</sup>) rechtfertigen würde [1,14,68].

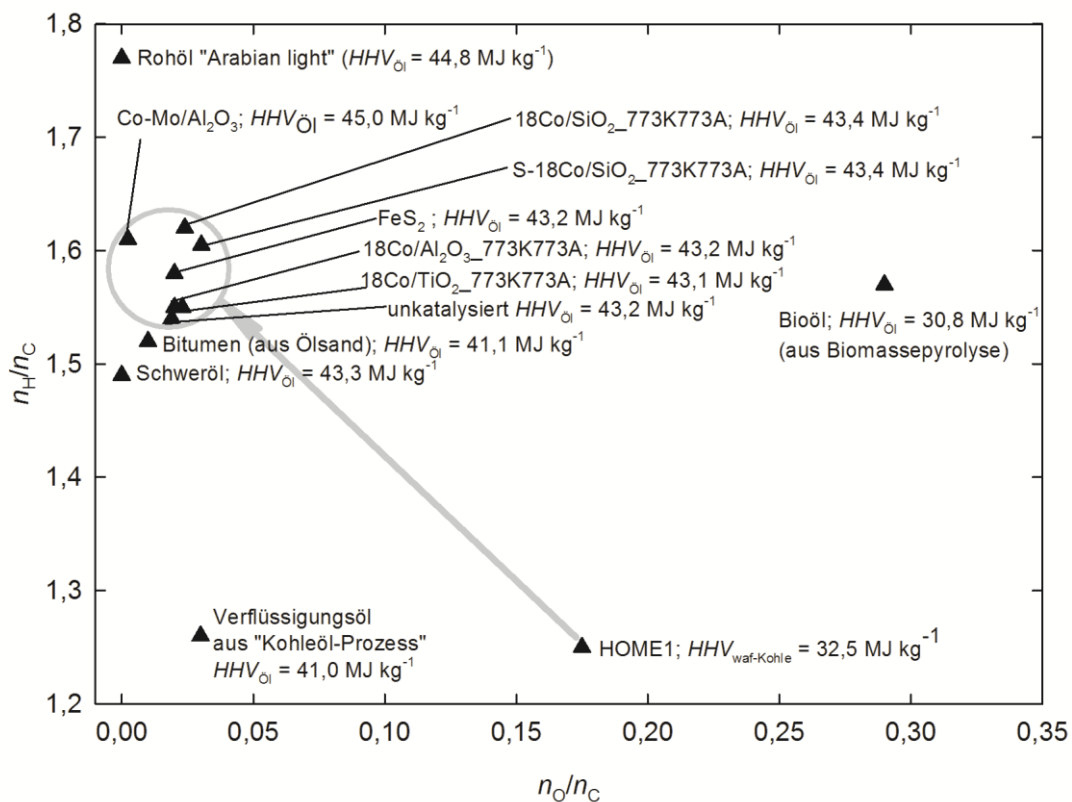
Um die Aktivitäten der für die DCL neuartigen Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren in Kontext mit dem Stand des Wissens bringen zu können, wurden für die HOME1-Verflüssigung die Referenzkatalysatoren FeS<sub>2</sub>, welcher im NEDOL-Prozess erprobt wurde (s. Tabelle 1), und Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus dem H-Coal-Prozess stammend, ergänzt [1,14]. Der erstgenannte Katalysator sollte für geringfügige Aktivität stehen, während der zweitgenannte eine hohe Katalysatoraktivität besitzt. Die Einwaagen wurden so gewählt, dass das Verhältnis der Masse des Katalysatormetalls (Eisen bzw. Cobalt) zu der Einwaage der waf-Braunkohle 1,8 Ma.-% ergab (s. Tabelle 15; Einträge 12 und 13), wie es zuvor für die meisten eigenen Cobaltkatalysatoren der Fall war (s. Tabelle 15, Einträge 5-7 und 9-10). Die Ölausbeute für FeS<sub>2</sub> (s. Tabelle 15; Eintrag 13) betrug lediglich 47 Ma.-%, während der Umsatz 79 % betrug. Dies ist nahezu identisch mit der unkatalysierten Braunkohleverflüssigung unter selbigen Reaktionsbedingungen (s. Tabelle 15, Eintrag 8;  $Y_{\text{Öl}} = 47 \text{ Ma.-%}$ ;  $X_{\text{waf-Kohle}} = 76 \%$ ) [1,14]. Dementsprechend können die selbst hergestellten Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren als deutlich aktiver eingestuft werden. Der als sehr aktiv deklarierte Katalysator Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lieferte eine

Ölausbeute von 58 Ma.-% und einen Umsatz von 91 % (s. Tabelle 15; Eintrag 13), was vergleichbar ist mit der Aktivität des Katalysators 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A (s. Tabelle 15; Eintrag 5;  $X_{\text{waf-Kohle}} = 99 \%$ ;  $Y_{\text{Öl}} = 55 \text{ Ma.-%}$ ). Somit kann diesen eigens hergestellten voroptimierten Katalysatoren eine hohe Verflüssigungsaktivität attestiert werden. Während die Verflüssigungsaktivität von Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinsichtlich der Ölausbeute geringfügig höher ist als die von 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A, stellt der Co-Mo-Katalysator für ein etwaiges „Upscaling“ eine reaktionstechnische Hürde dar. Gleichung (43) zeigt, dass die sogenannte modifizierte Verweilzeit  $\tau_{\text{mod}}$  proportional zur Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  ist [124]. Tabelle 15 (Eintrag 13) zeigt, dass die Einwaage für Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,957 g beträgt, während die Katalysatoreinwaage für 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A nur 1,000 g darstellt, um  $m_{\text{kat.Metall}}/m_{\text{waf-Kohle}} = 1,8 \text{ Ma.-%}$  zu erhalten. Der Grund liegt darin, dass der prozentuale Cobaltgehalt des Co-Mo-Katalysators lediglich 3 Ma.-% bezogen auf die wasserfreie Masse beträgt. Die Problematik in der Erhöhung der Katalysatormasse liegt darin, dass bei einem „Upscaling“ (z.B. für den kontinuierlichen Betrieb) die modifizierte Verweilzeit nur konstant gehalten werden kann, wenn gleichsam der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{total}}$  erhöht wird. Generell gilt: Eine Verdoppelung der Katalysatormasse führt gleichzeitig eine Verdoppelung des Gesamtvolumenstroms mit sich. Dies würde wirtschaftlich größere Investitionskosten (mehr Investitionen in Grundoperationen und Prozessbedingungen) für größere Katalysatormassen bedeuten, wodurch der Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator im Vergleich zu 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A deutlich unwirtschaftlicher wäre. Somit können Katalysatoren der Art Co/SiO<sub>2</sub>, zumindest für Laborversuche, als eine neue Katalysatorgeneration zur Braunkohleverflüssigung angesehen werden.

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{total}}} \quad (43)$$

Nachdem die DCL mit sehr guten Umsätzen und guten Ölausbeuten durchgeführt wurde, drängt sich die Frage nach der Qualität und der Zusammensetzung der erzeugten Öle auf. Da sich die Öle hauptsächlich hinsichtlich ihrer Ausbeuten, nicht jedoch bei ihrer Zusammensetzung signifikant unterscheiden, wird exemplarisch das Ölprodukt aus Tabelle 15; Eintrag 5, genauer besprochen. Die Gesamtzusammensetzung des Öls beträgt  $w_{\text{C}} = 85,5 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{H}} = 11,5 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{N}} = 0,2 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{S}} = 0,3 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{O}} = 2,5 \text{ Ma.-%}$  (Standardabweichung zwischen den prozentualen Elementarangaben bei zwei identisch durchgeführten Reaktionen =  $\pm 0,3 \text{ Ma.-%}$ ). Wie in Kapitel 5 bereits besprochen setzt sich die Gesamtölausbeute (55 Ma.-%) aus einer C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Fraktion (5 Ma.-%) und einer Ölextraktfraktion (50 Ma.-%) zusammen. Während erstere Fraktion einfach per GC-MS zu analysieren ist, verhält es sich mit dem Ölextrakt deutlich schwieriger. Zunächst kann dessen Zusammensetzung geklärt werden, welche aus  $w_{\text{C}} = 85,7 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{H}} = 11,0 \text{ Ma.-%}$ ;  $w_{\text{N}} = 0,2$

Ma.-%;  $w_S = 0,4$  Ma.-%;  $w_O = 2,7$  Ma.-% besteht. Zwar kann per GC-MS geklärt werden, dass dieses Ölextrakt aliphatische  $C_9$ - $C_{24}$ -Kohlenwasserstoffe enthält, jedoch ist es sehr wahrscheinlich, dass länger-kettige Kohlenwasserstoffe ( $> C_{24}$ ) darin vorhanden sind, die sich nicht bei der Einlasstemperatur (523 K) des GC verdampfen lassen. Hierfür spricht die zähflüssige und nahezu wachsartige Konsistenz des Ölextrakts und die Tatsache, dass im Produktspektrum der DCL-Reaktion durchaus Öle mit einem Siedepunkt  $> 523$  K auftreten können (s. Abb. 6 und 7). Um einen Wert für die durchschnittlichen Molekülgrößen des Ölextraktes zu erhalten, können für künftige Untersuchungen Analytikmethoden wie z.B. die Osmometrie herangezogen werden. Über ATR und  $^{13}C$ -Flüssigphasen-NMR (für Abb. s. Anhang) konnte zudem festgestellt werden, dass die Inhaltsstoffe der Ölextrakte zu 90 % aliphatischen Kohlenstoff enthalten. Aufgrund der langkettigen Aliphaten des Ölextrakts, welcher sicherlich auch durch die Einsatzkohle HOME1 zustande kommt, wäre dieses Produkt als Vorstufe für Dieselkraftstoffe oder Ottokraftstoffe (nach Cracking) geeignet. Nichtsdestotrotz sind weitere Kriterien, die bereits in Kapitel 3 genannt wurden, wichtig für die Diskussion der Ölprodukte [1,14], wie etwa die Senkung des  $n_O/n_C$ -Verhältnisses, die Erhöhung des  $n_H/n_C$ -Verhältnisses und die oberen Heizwerte ( $HHV_{O_i}$ ).



**Abb. 22.** Van Krevelen-Diagramm der erhaltenen Verflüssigungsöle aus Tabelle 15 (grau umkreist) im Vergleich zu verschiedenen potentiellen Ölen zur Kraftstoffgewinnung [1,7,14,93,125-128].

In Abb. 22 werden eigene Verflüssigungsergebnisse mit weiteren Referenzen anhand dieser Kriterien in einem Van Krevelen-Diagramm abgeglichen [14]. Aufgrund des hohen  $n_H/n_C$ -Verhältnisses und des hohen  $HHV_{\text{waf-Kohle}}$  von HOME1 sind die erhaltenen, grau umkreisten, Werte der Ölprodukte hinsichtlich  $HHV_{\text{Öl}}$  und  $n_H/n_C$  besser als diejenigen des Kohleöl-Prozesses (s.a. Tabelle 1), des Bitumens aus Ölsanden, der Schweröle und der Bioöle aus Biomassepyrolyse, welche allesamt potentielle Alternativen zur Kraftstoffgewinnung darstellen [1,14]. Eine fokussierte Betrachtung der Wertepaare innerhalb des grauen Kreises (s. Abb. 22) liefert mehrere Erkenntnisse bezüglich der eigens erzeugten Öle. Zunächst konnte der Sauerstoffgehalt der Kohle bei der Verflüssigung signifikant reduziert werden, was zu niedrigen  $n_O/n_C$ -Verhältnissen (0,002 bis 0,03) im Gegensatz zur Kohle (0,17) führt. Da die meisten  $n_O/n_C$ -Verhältnisse der HOME1-Öle sehr nah beieinander liegen, werden diese nicht weiter diskutiert. Die Ausnahme bildet der Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator, der jedoch aus den genannten reaktionstechnischen Gründen nicht weiter besprochen wird. Die molaren  $n_H/n_C$ -Verhältnisse der Öle übertreffen das der Kohle (1,25) ebenfalls sehr deutlich mit Werten bis zu 1,62. Wie zu erwarten war, sind die  $n_H/n_C$ -Verhältnisse bei katalytischen Reaktionen (1,62; 1,58; 1,57; 1,55) höher als die der unkatalysierten Verflüssigungen (1,54) [1,14], da die Katalysatoren den Wasserstofftransfer zu den Kohleintermediaten während der Reaktion vereinfachen [1,14]. Die Hydriereeizienz (ausgedrückt durch das  $n_H/n_C$ -Verhältnis) erhöht sich in der Reihenfolge 18Co/TiO<sub>2</sub>\_773K773A < 18Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_773K773A < FeS<sub>2</sub> < 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A ≈ S-18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A. Unter den eigens hergestellten Katalysatoren führt 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A zu der höchsten Ölausbeute (55 Ma.-%), der besten Ölqualität ( $n_H/n_C = 1,62$ ) und dem besten  $HHV_{\text{Öl}}$  von 43,4 MJ kg<sup>-1</sup>. Die eigenen Produktöle erreichten sogar nahezu das molare  $n_H/n_C$ -Verhältnis (1,78) und  $HHV_{\text{Öl}}$  (44,8 MJ kg<sup>-1</sup>) von konventionellem Rohöl (Arabian Light) [93]. Dadurch benötigen die HOME1-Öle weniger kosten- und energieintensives „Upgrading“ als die übrigen gezeigten Kraftstoffvorstufen (s. Abb. 22). Der Prozesswasserstoff (Prozessdruck) für die zweite Upgrading-Stufe kann also effizienter verwendet werden, und die Lücke zwischen Braunkohle und Rohöl wird merklich verkleinert [14].

### 6.5.2 Optimierte Reaktionen

Die Entwicklungen des Katalysators und des Reaktionssystems sollen hier jedoch nicht enden, sondern in eine Optimierung übergehen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass eine Halbierung der Katalysatormasse eine Spitzenausbeute von 53 Ma.-% zeigt, welche lediglich 2 Ma.-% kleiner ist im Vergleich zu der doppelten Katalysatormasse (s. Tabelle 15; vgl. Einträge 4 und 5). Nur der Umsatz ist mit 89 % bei halber 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A-Masse gegenüber 99 % geringer. Gleichzeitig ist es wichtig, die Reaktionszeiten ohne größeren

Verlust der Ölausbeute von 2 h auf 1 h zu reduzieren. Die Reaktionsdrücke konnten zwar von 20 MPa (Tabelle 15; Eintrag 1) mithilfe des Katalysators 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A auf 18,5 MPa (Tabelle 15; Eintrag 5) gesenkt werden, jedoch gibt es industrielle Prozesse, die nicht für wirtschaftlich befunden werden, wie etwa den NEDOL-Prozess, bei dem Prozessdrücke von 17 MPa vorkommen (s. Tabelle 1). Dementsprechend herrscht auch bei der Senkung der Drücke über einen verbesserten Katalysator Optimierungsbedarf. Die Reaktionstemperaturen hingegen von 673 K sind niedriger als bei industriellen Prozessen (s. Tabelle 1) und werden auch bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen beibehalten. Wichtig ist es allerdings, auch die Menge des Lösemittels zu senken, da bei industriellen Prozessen ein prozessstämmiges Öl verwendet wird und die Verhältnisse maximal bei  $m_{\text{Lösemittel}}/m_{\text{waf-Kohle}} = 2,0$  liegen, während bei den vorangegangenen Experimenten suboptimale 5,0 als Verhältnis verwendet wurden. Die Optimierungen wurden daher für das Verhältnis  $m_{\text{Lösemittel}}/m_{\text{waf-Kohle}} = 1,0$  untersucht. Weiterhin wird die verfeinerte Auswertemethode verwendet, um die quantitative Produktbilanz noch weiter zu präzisieren (s. Abschnitt 5.4.3.2).

Zuallererst soll der Einfluss der optimierten Reaktionsbedingungen und der verfeinerten Auswertung untersucht werden. Eintrag 4 aus Tabelle 15 wird als Stichprobe für die suboptimalen Reaktionsbedingungen und die einfache Auswertemethode verwendet (s. Notiz <sup>a</sup>), während Eintrag 1 aus Tabelle 18 für die optimierten Reaktionsbedingungen und die verfeinerte Auswertung herangezogen wird (s. Notiz <sup>a</sup>). Die Unterschiede der beiden Reaktionen sind zum einen die Halbierung der Reaktionszeit auf 1 h und die Reduzierung von  $m_{\text{Tetralin}}/m_{\text{waf-Kohle}}$  von 5,0 auf 1,0 für die optimalen Parameter. Die Unterschiede zwischen der einfachen und der verfeinerten Auswertung wurden in den Abschnitten 5.4.3.1 und 5.4.3.2 klar herausgearbeitet. Die Umsätze beider Reaktionen (87 % und 89 %) bleiben weitgehend erhalten. Die ersten unterschiedlichen Resultate, welche unmittelbar auffallen, sind die Ölausbeuten von 61 Ma.-% (s. Tabelle 18; Eintrag 1) und 53 Ma.-% (s. Tabelle 15; Eintrag 4). Der Grund ist bei näherer Betrachtung der Zusammensetzung der Gesamtölausbeuten sehr leicht ersichtlich. Bei den suboptimalen (voroptimierten) Bedingungen, welche durch die einfache Auswertung erhalten wurden, setzt sich die Gesamtölausbeute von 53 Ma.-% aus  $Y_{\text{C5-C8KW}} = 5$  Ma.-% und  $Y_{\text{Öl,extrakt}} = 48$  Ma.-% zusammen. Die optimierten Bedingungen liefern eine Gesamtölausbeute von 61 Ma.-%, die sich aus  $Y_{\text{Öl,extrakt}} = 44$  Ma.-%;  $Y_{\text{C5-C8KW}} = 2$  Ma.-%;  $Y_{\text{Öl,atm}} = 9$  Ma.-% und  $Y_{\text{Öl,vak}} = 6$  Ma.-% bilden lässt. Dadurch wird einerseits sichtbar, dass die Berücksichtigung der Produktausbeuten ( $Y_{\text{Öl,atm}}$  und  $Y_{\text{Öl,vak}}$ ), welche in den Destillaten der Aufarbeitung verbleiben und nicht bei der einfachen Auswertung berücksichtigt werden, einen sehr großen Einfluss auf die Gesamtölausbeute haben. Andererseits wurde erfolgreich gezeigt, dass die Optimierung der Reaktionsbedingungen (Halbierung der Reaktionszeit; drastische

Reduzierung der Lösemittelmenge) durchaus als solche bezeichnet werden darf. Die Produkte in den Destillaten wurden selbstverständlich über die Differenzierung zu den Tetralinprodukten aus dem Tetralinnullversuch verifiziert, um lediglich die Produkte, welche aus der DCL stammen, in die Auswertung aufzunehmen.

Die wichtigsten Erkenntnisse für die Katalysatorverbesserung aus dem vorigen Kapitel sind, dass sowohl die Maximierung der Kontaktfläche Kohlefragmente-Katalysator durch die nanostrukturierten pyrogenen Metalloxidträger (Katalysatordispersion) als auch die Manipulation der aktiven Phase ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) für eine höhere katalytische Aktivität sorgen, was sich durch die generellen Aussagen von Derbyshire stützen lässt [11]. Diese besagen, dass die Katalysatoraktivität und -qualität für die Kohleaflösung von der Katalysatordispersion und der aktiven Phase abhängen [11].

**Tabelle 18:** Ergebnisse aus den Katalysatoroptimierungen und den Optimierungen der Reaktionsbedingungen<sup>a</sup> zur DCL von HOME1, HOME3 und Steinkohle(ref.).

Eintrag	Katalysator	$D_M^b$ / %	$Y_{\text{OI}}^c$ / Ma.-%	$Y_{\text{C1-C4KW}}^c$ / Ma.-%	$R + A + P^{c,d}$ / Ma.-%	$X_{\text{waf-Kohle}}$ / %
1	18Co/SiO <sub>2</sub> -773K773A (Kohle: HOME1) $p_{\text{Rkt.}} = 20 \text{ MPa}$	3,0	61	11	13	87
2	18Co/SiO <sub>2</sub> -K673A (Kohle: HOME1) $p_{\text{Rkt.}} = 18 \text{ MPa}$	11,0	69	10	8	92
3	S-18Co/SiO <sub>2</sub> -K673A <sup>e</sup> (Kohle: HOME1) $p_{\text{Rkt.}} = 18 \text{ MPa}$	11,0	71	5	9	91
4	S-18Co/SiO <sub>2</sub> -K673A <sup>e</sup> (Kohle: HOME3); $p_{\text{Rkt.}} = 20 \text{ MPa}$	11,0	57	9	22	78
5	S-18Co/SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -K673A <sup>e</sup> (Kohle: HOME1); $p_{\text{Rkt.}} = 21 \text{ MPa}$	0,04	67	7	11	89
6	S-18Co/SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -K673A <sup>e,f</sup> rec.(Kohle: HOME1) $p_{\text{Rkt.}} = 22 \text{ MPa}$	nicht messbar	67	8	12	88
7	S-18/Co/SiO <sub>2</sub> -K673A (Kohle: Steinkohle(ref.)) $p_{\text{Rkt.}} = 20 \text{ MPa}$	11,0	45	14	31	69

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ ;  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ;  $t_{\text{Rkt.}} = 1 \text{ h}$ ;  $m_{\text{Tetralin}} = 10,0 \text{ g}$ ;  $m_{\text{waf-Kohle}} = 10,0 \text{ g}$ ;  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$  für  $w_{\text{kat.Metall}} = 0,9 \text{ Ma.-%}$ .

<sup>b</sup> Metalldispersion wurde jeweils vor der Reaktion bestimmt (s. Abschnitt 5.3.2.1).

<sup>c</sup> Produktausbeuten werden auf waf-Kohle bezogen (s. Abschnitt 5.4.3.2).

<sup>d</sup>  $R+A+P =$  Rest, Asphaltene und Preasphaltene.

<sup>e</sup> Für die Reaktion wurde elementarer Schwefel für das Verhältnis  $n_{\text{S}}/n_{\text{Co}} = 3,0$  zugegeben.

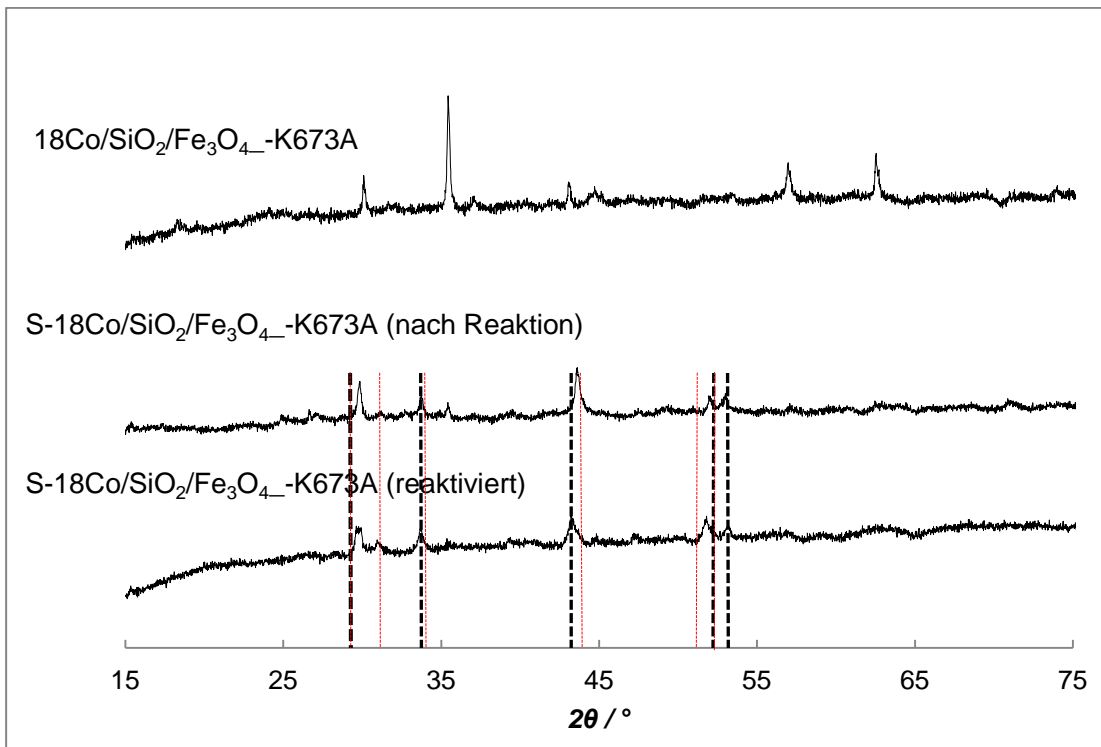
<sup>f</sup>  $m_{\text{Kat}} = 0,408 \text{ g}$ .

Der nächste Ansatz für die Katalysatoroptimierung ist die Erhöhung der Cobaltdispersion auf dem SiO<sub>2</sub>-Träger. Hierzu wurde durch Variation der Herstellungsbedingungen die Dispersion von 3,0 % (18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A) auf 11 % erhöht (18Co/SiO<sub>2</sub>-K673A; s. Tabelle 9). Die Verbesserung der Metalldispersion sorgte bei der DCL von HOME1 für eine Erhöhung der Ölausbeute auf bemerkenswerte 69 Ma.-% und eine Umsatzsteigerung auf 92 % (s. Tabelle 18, Eintrag 2). Dieser Wert übertrifft die Ergebnisse der genannten Literaturstellen von 50 bzw. 58 Ma.-% [48,123] (s. Abschnitt 6.5.1) und sogar das industrielle Maximum (s. Tabelle 1) von 65 Ma.-% um 4 Ma.-%. Der Umsatz hingegen  $X_{\text{waf-Kohle}} = 92 \%$  liegt niedriger als bei der suboptimalen eigenen Reaktion mit  $X_{\text{waf-Kohle}} = 99 \%$  (s. Tabelle 15; Eintrag 5), jedoch im Bereich industrieller Spitzenumsätze (93 %; s. Tabelle 1). Der geringere Umsatz ist der Tatsache geschuldet, dass die Reaktionszeit kürzer gehalten wurde und weniger Lösemittel vorhanden ist. Für Eintrag 3 aus Tabelle 18 wurde allerdings der totale waf-Kohleumsatz  $X_{\text{waf-Kohle,total}}$  bestimmt (Preasphalene und Asphaltene wurden als Produkte betrachtet), der 97 Ma.-% betrug. In dieser Beziehung wäre die Katalysatorwiedergewinnung über einen hohen Umsatz durchaus möglich. Hinsichtlich der Ölausbeuten wurde deutlich gezeigt, dass eine erhöhte Cobaltdispersion auf dem pyrogenen Siliciumdioxidträger auch die Katalysatordispersion und somit die Katalysatoraktivität verbessert.

Dieser Vorteil sollte mit der katalytisch aktiven Phase kombiniert werden, die durch die Verwendung von elementarem Schwefel als Promotor verbessert werden sollte. Eintrag 3 in Tabelle 18 zeigt, dass der Katalysator des Typs S-18Co/SiO<sub>2</sub>-K673A ( $n_S/n_{Co} = 3,0$ ) lediglich zu einer geringen Erhöhung der Ölausbeute (auf 71 Ma.-%) und einem leichten Umsatzrückgang  $X_{\text{waf-Kohle}}$  auf 91 % führt. Da diese Werte sehr nah beieinander liegen, müssen diese Aussagen allerdings aufgrund der relativen Genauigkeit (Standardabweichung  $\pm 1$  Ma.-%) kritisch hinterfragt werden. Dieser Zusammenhang legt die Vermutung nahe, dass die Metalldispersion einen großen Einfluss auf die Katalysatoraktivität besitzt und die Zugabe des Schwefels keinen gewichtigen Promotoreffekt zur Aktivität beisteuert.

Eine etwas komplexere Situation stellt sich bei der Verwendung von S-18Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-K673A dar. Die Metalldispersion auf diesem Katalysator betrug vor der Reaktion 0,04 % (durchschnittliche Cobaltpartikelgröße  $d_p = 2400$  nm), was auf die niedrige spezifische Oberfläche des Trägers ( $A_{\text{BET}} = 12,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) zurückzuführen ist. Diese Metalldispersion ist um das 75-fache geringer als für 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A (3 %) und dennoch führt die *in-situ*-Sulfidierung von S-18Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-K673A zu einer höheren Ölausbeute von 67 Ma.-% (s. Tabelle 18; Eintrag 5) als für den Katalysator aus Eintrag 1. Diese Steigerung ist somit auf den Promotoreffekt des Schwefels zurückzuführen, welcher zu diesen hohen Ausbeuten führt; wobei hier der magnetithaltige Katalysatorträger eine wichtige Rolle spielt. Ehe die tatsächliche aktive Katalysatorphase besprochen wird, muss erwähnt werden, dass der besagte Katalysator über magnetische Abtrennung und

Aufarbeitung aus der Reaktionsmischung (s. Abschnitt 5.4.6) bis zu 82 Ma.-% hinsichtlich seiner Einwaage vor der Reaktion wiedergewonnen werden konnte.



**Abb. 23.** Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Katalysatoren vor und nach der Reaktion, sowie nach der Reaktivierung. Schwarz gestrichelte Linien: Reflexe von FeS (Eintrag: 00-011-0151); rot gestrichelte Linien: Reflexe von Fe<sub>1-x</sub>S (Eintrag: 00-020-0534).

Vor und nach der Reaktion sowie nach der Aufarbeitung wurden Röntgenpulverdiffraktogramme des Katalysators aufgenommen (s. Abb. 23). Die Reflexzuordnung für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase des Katalysators vor der Reaktion (s. Abschnitt 6.3.3) wurde bereits diskutiert. Das Diffraktogramm nach der Reaktion zeigt allerdings, dass sich eine komplett neue Fe-Phase durch die Reaktion bildete, welche dennoch magnetisch ist, was bereits durch die Rückgewinnbarkeit demonstriert wurde. Die Reflexe liegen im Bereich der Phasen FeS und Fe<sub>1-x</sub>S. Da die Reflexe beider Proben dazwischen liegen und FeS im Gegensatz zu Fe<sub>1-x</sub>S nicht magnetisch ist [129,130], muss es sich hier zumindest um eine Mischphase beider Eisenverbindungen handeln. Das bedeutet auch, dass die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase entgegen der ursprünglichen Annahme, nämlich die Unterdrückung der Sulfidierung durch die SiO<sub>2</sub>-Ummantelung, dennoch sulfidiert wurde. Diese Erkenntnis eröffnet eine Menge Fragen und Untersuchungsperspektiven. In Kapitel 3 wurde bereits erwähnt, dass Fe<sub>1-x</sub>S als katalytisch aktive Eisenphase in der DCL gilt (s. Abschnitt 3.2.4), wodurch experimentell eine Antwort auf die Frage gefunden werden sollte, inwieweit Cobalt einen Einfluss auf die Reaktion hat oder ob es an der Wechselwirkung zwischen Cobalt und Eisen liegt, dass die Ölausbeuten derart positiv ausfallen, obwohl die Cobaltdispersion vor der Reaktion als sehr

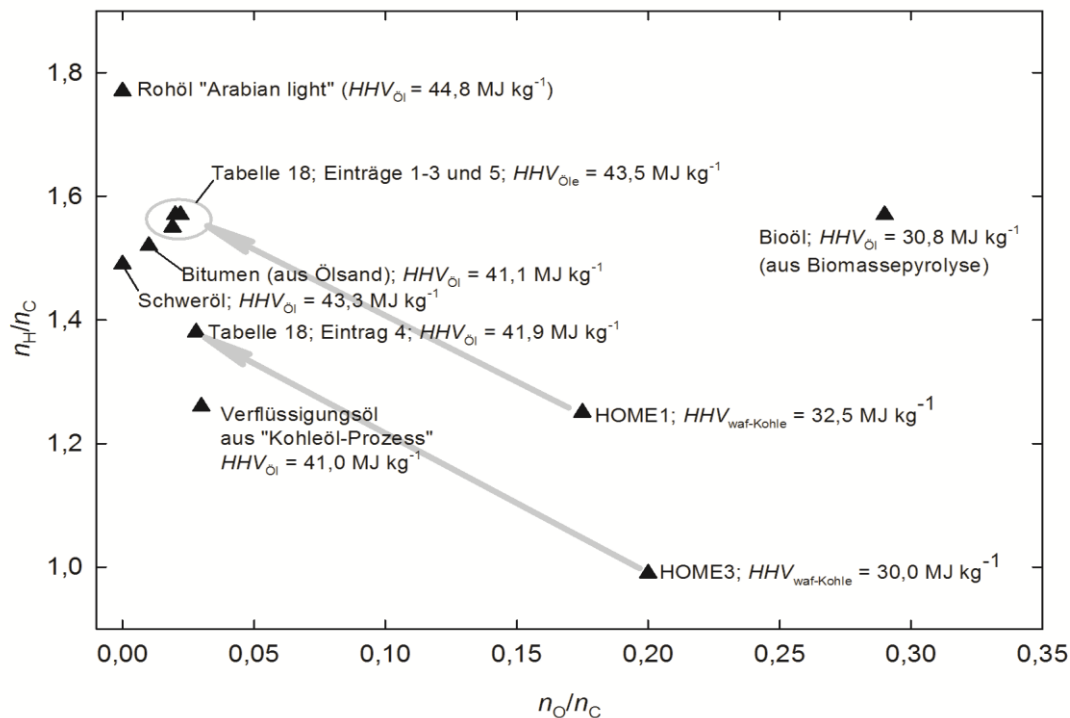


niedrig festgestellt wurde. Ist Cobalt für diesen  $\text{Co/SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysator überhaupt notwendig? Und wenn nein, ist es sinnvoll komplett auf pyrogenes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ohne Siliciumdioxid zurückzugreifen? Hierzu sollten zunächst Reaktionen mit  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  als Katalysator durchgeführt werden. Sollte sich herausstellen, dass die Verwendung von Cobalt bei diesem Katalysator überflüssig ist, so gäbe es für ein „Upscaling“ und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung entweder die Möglichkeit diesen Katalysator als Wegwerfkatalysator zu verwenden, wenn sich dadurch Investitionskosten in Grundoperationen der magnetischen Wiedergewinnung sparen lassen, oder der Katalysator könnte tatsächlich aus der Reaktionsmischung magnetisch (durch die  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ -Phase) entnommen werden. Die Wiedergewinnungsausbeute des Katalysators von 82 Ma.-% ist dabei sicherlich steigerungsfähig. Durch die Aufarbeitungsprozedur konnten auch Mineralien entfernt werden, die sich auf dem Katalysator akkumulierten, was sich durch das Verschwinden des nicht zuzuordnenden Reflexes nach der Reaktion bei  $2\theta = 35,2^\circ$  (s. Abb. 23) nach der Behandlung mit Essigsäure und der Reaktivierung bemerkbar macht. Dieser Reflex stammt vermutlich aus der Ablagerung anorganischer Kohlebestandteile auf dem Katalysator. Die erhaltene reaktivierte Katalysatormasse von 0,408 g (für die erste Reaktion 0,500 g; s. Tabelle 18; Eintrag 5) wurde unter den optimierten Reaktionsbedingungen wiederverwendet (s. Tabelle 18; Eintrag 6). Daraus resultierte eine bemerkenswerte Ölausbeute von 67 Ma.-% und 88 % waf-Kohleumsatz, was der Reaktion mit dem frischen Katalysator ( $Y_{\text{Öl}} = 67$  Ma.-%;  $X_{\text{waf-Kohle}} = 89$  %) entspricht.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem industriellen Shenhua-Prozess, welcher als Referenz in dieser Diskussion verwendet wird, wurde innerhalb dieser Arbeit eine Steinkohle (Steinkohle(ref.)) eingesetzt, welche den Steinkohlen aus diesem chinesischen Verfahren ähnlich ist. Die flüchtigen Bestandteile für Steinkohle(ref.) betragen 40,8 Ma.-% und der  $HHV_{\text{waf-Kohle}}$  beträgt  $31,6 \text{ MJ kg}^{-1}$  (s. Tabelle 7), was den Werten und somit der Reaktivität der Steinkohlen des Shenhua-Prozesses ( $w_{\text{FB}} = 38,0\text{-}38,24$  Ma.-%;  $HHV_{\text{waf-Kohle}} = 32,2\text{-}32,7 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), bei denen es sich im Übrigen ebenfalls um Gasflammkohlen handelt (s. Abb. 3), sehr nahe kommt [13,131]. Wenn die optimierten Reaktions- und Katalysebedingungen aus Tabelle 18 für Steinkohle(ref.) angewandt wurden, resultierte eine Ölausbeute von 45 Ma.-% und ein waf-Kohleumsatz von 69 % (s. Tabelle 18, Eintrag 7). Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass diese relativ milden Hydrierbedingungen ( $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ) für die reaktiveren Braunkohlen optimiert wurden, welche einen niedrigeren Inkohlungsgrad besitzen. Dies lässt die Differenzierung zu, dass bei höher inkohlten Kohlen (Steinkohlen) die Bedingungen aus dem Shenhua-Prozess ( $T_{\text{Rkt.}} = 728 \text{ K}$ ) vorteilhaft sind, jedoch bei niedriger inkohlten Kohlen (Braunkohlen) die hiesigen Bedingungen einen vielversprechenden Ansatz darstellen.

Die Braunkohle HOME1 sorgt durch ihre Sonderstellung (bitumenreiche Braunkohle; s. Abb. 15) innerhalb der Braunkohlen für hervorragende Ausbeuten und Kohleumsätze in Verbindung mit den optimierten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen. Diese spezielle Form der Braunkohlen ist allerdings nur zu einem Anteil von etwa 10 Ma.-% in mitteldeutschen Braunkohletagebauten enthalten [132]. Um die Frage zu beantworten, ob dieses spezielle Konzept auf die Verflüssigung einer gewöhnlichen (allgemeinen) Braunkohle ausgeweitet werden kann, wurde die Braunkohle „HOME3“, welche bereits als solche eingeordnet werden konnte (s. Abb. 15), für die DCL unter gegebenen Bedingungen verwendet (Tabelle 18; Eintrag 4). Die Ölausbeute  $Y_{O_i} = 57$  Ma.-% ist hinsichtlich vergleichbarer Literatur mit Cobaltkatalyse (50-58 Ma.-%) nach wie vor ein Spitzenwert und im Vergleich mit industriellen Prozessen (30-65 Ma.-%) ebenfalls im oberen Bereich anzusiedeln. Der totale Umsatz (Asphaltene und Preasphaltene als umgesetzte Masse einbezogen) betrug sogar 88 %. Prinzipiell konnte also gezeigt werden, dass die verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen auch für eine gewöhnliche Braunkohle hinsichtlich des Umsatzes und der Ölausbeute vielversprechend sind.

Ehe eine abschließende Diskussion zu den Braunkohleverflüssigungen stattfindet, werden auch die Ölqualitäten der optimierten Reaktionen und Katalysatoren anhand eines Van Krevelen-Diagramms (s. Abb. 24) besprochen. Zunächst zeigen die HOME1-Öle hinsichtlich ihrer  $n_O/n_C$ -Verhältnisse  $\approx 0,02$  kaum Unterschiede. Auch sind die oberen



**Abb. 24.** Van Krevelen-Diagramm der erhaltenen Verflüssigungsöle aus Tabelle 18 (grau markiert) im Vergleich zu verschiedenen potentiellen Ölen zur Kraftstoffgewinnung [1,7,14,93,125-128].

Heizwerte  $HHV_{\text{Öle}} \approx 43,5 \text{ MJ kg}^{-1}$  durch die Standardabweichung hinsichtlich eines Mittelwertes von  $\pm 0,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  in guter Näherung identisch.

Das niedrigste  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis unter den HOME1-Reaktionen von 1,54 stammt aus den mit S-18Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-katalysierten Reaktionen. Die Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren (s. Tabelle 18; Einträge 1-3) liefern etwas höhere  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse von 1,57. Insgesamt kann aus diesen Ergebnissen allerdings gefolgert werden, dass die Katalysatordispersion oder Art des Cobaltkatalysators bei HOME1-Verflüssigungen keinen großen Unterschied bezüglich der Ölqualität macht, lediglich die Ölausbeuten unterscheiden sich. Im Gegensatz zu den Voroptimierungsreaktionen mit der einfachen Auswertung (bestes  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis = 1,62) liegen die Werte etwas niedriger, was allerdings darauf zurückzuführen ist, dass bei der verfeinerten Auswertung ein wesentlich größeres Produktspektrum erfasst wird, in dem sich etwas mehr Aromaten und Olefine befinden. Die Direktverflüssigung der Kohle „HOME3“ liefert zwar nicht qualitativ gleichwertige Öle wie jene aus HOME1 oder Schweröle bzw. Bitumen, was auf das niedrigere  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 0,99$  (niedrigerer Aliphatengehalt) und  $HHV_{\text{waf-Kohle}} = 30,0 \text{ MJ kg}^{-1}$  zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz übertreffen die HOME3-Öle qualitativ (bezüglich  $HHV$  und  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis) die Verflüssigungsöle aus dem industriellen Kohleöl-Prozess, während die Ölausbeuten (58 Ma.-% für den Kohleöl-Prozess; 57 Ma.-% für die HOME3-Verflüssigung) nahezu identisch sind.

Die angekündigte abschließende Diskussion soll aus den unterschiedlichen Blickwinkeln des Laborchemikers, des Ökonomen und des Reaktionstechnikers (hinsichtlich eines Upscaling) geführt werden, wobei Schnittstellen zwischen allen drei Bereichen zu finden sein werden. Laborchemisch konnte mit den nanostrukturierten Trägerkatalysatoren Co/SiO<sub>2</sub> und den Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Trägerkatalysatoren die angestrebte hohe katalytische Aktivität erreicht werden, welche unter gegebenen Reaktionsbedingungen sogar besser war als die industrieller Katalysatoren. Quantitativ sowie qualitativ konnten Öle oberhalb des industriellen Bereiches (65 Ma.-%) und der vergleichbaren Literatur (58 Ma.-%) mit der Kohle HOME1 gewonnen werden. Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren zeigten eine deutliche Aktivitätssteigerung durch eine höhere Metalldispersion, während Co/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sehr aktiv durch die Sulfidierung wurde. Das prinzipielle Katalysatorkonzept konnte erfolgreich auf eine konventionelle Braunkohle ausgeweitet werden, was die richtige Tendenz für die Behauptung darstellt, dass es sich um eine neue Generation von Katalysatoren für die DCL von Kohlen mit niedrigem Inkohlungsgrad, zumindest im Labormaßstab, handelt. Ferner konnte eine allumfassende Bilanzierungsmethodik (verfeinerte Auswertung) für die DCL niedrig inkohlter Kohlen in Satzreaktoren entwickelt werden, welche das gesamte Produktspektrum sehr präzise erfasst.

Vor der Abwägung des betriebsökonomischen Potentials der gewonnenen Erkenntnisse sei erwähnt, dass diese Aussagen ausschließlich qualitativ bezüglich der

Grundlagen in Abschnitt 6.1 sind und weiterer quantitativer Untersuchungen bedürfen. Die ökonomische Wichtigkeit niedrig inkohlter Kohlen, welche bekanntlich durch ihre Reaktivität mildere Reaktionsparameter zulassen, konnte ebenso durch diese Experimente unterstrichen werden. Die Premiumbraunkohle HOME1 konnte bei einem Reaktionsdruck von 18 MPa (s. Tabelle 18; Eintrag 2) und einer Reaktionstemperatur von 673 K verflüssigt werden, was teilweise mildere Bedingungen darstellt als bei dem aktuell betriebenen Shenhua-Prozess ( $p_{\text{Rkt.}} = 17 \text{ MPa}$ ;  $T_{\text{Rkt.}} = 723 \text{ K}$ ; s. Tabelle 1) der Fall ist. Dies sind bereits sehr gute Teilvoraussetzungen für Investitionskosten, welche den Barrelpreis maßgeblich beeinträchtigen (s. Abschnitt 6.1). Ein weiterer Vorteil sind die mutmaßlich geringeren Upgradingkosten, da die Produktöle eine sehr gute Qualität besitzen (s. Abb. 24). Weiterhin kommt es den Betriebskosten zugute, dass das Verhältnis  $m_{\text{waf-Kohle}}/m_{\text{Lösemittel}} = 1,0$  betrug. Ferner kann es den Betriebskosten dienlich sein, dass lediglich sehr geringe Mengen Katalysatormetall (0,9 Ma.-% bezogen auf die waf-Kohle) verwendet wurden, was ebenfalls als sehr gut hinsichtlich des industriellen Status quo ist (s. Tabelle 1). Unterstützt wird dies außerdem durch das Potential der Rückgewinnbarkeit des Katalysators (Gravitationsabtrennung durch hohen Umsatz; magnetische Wiedergewinnung), das durch die vorhergehenden Untersuchungen eröffnet wurde. Als Nachteil kann wiederum gesehen werden, dass das Vorhandensein dieser Premiumkohle limitiert ist.

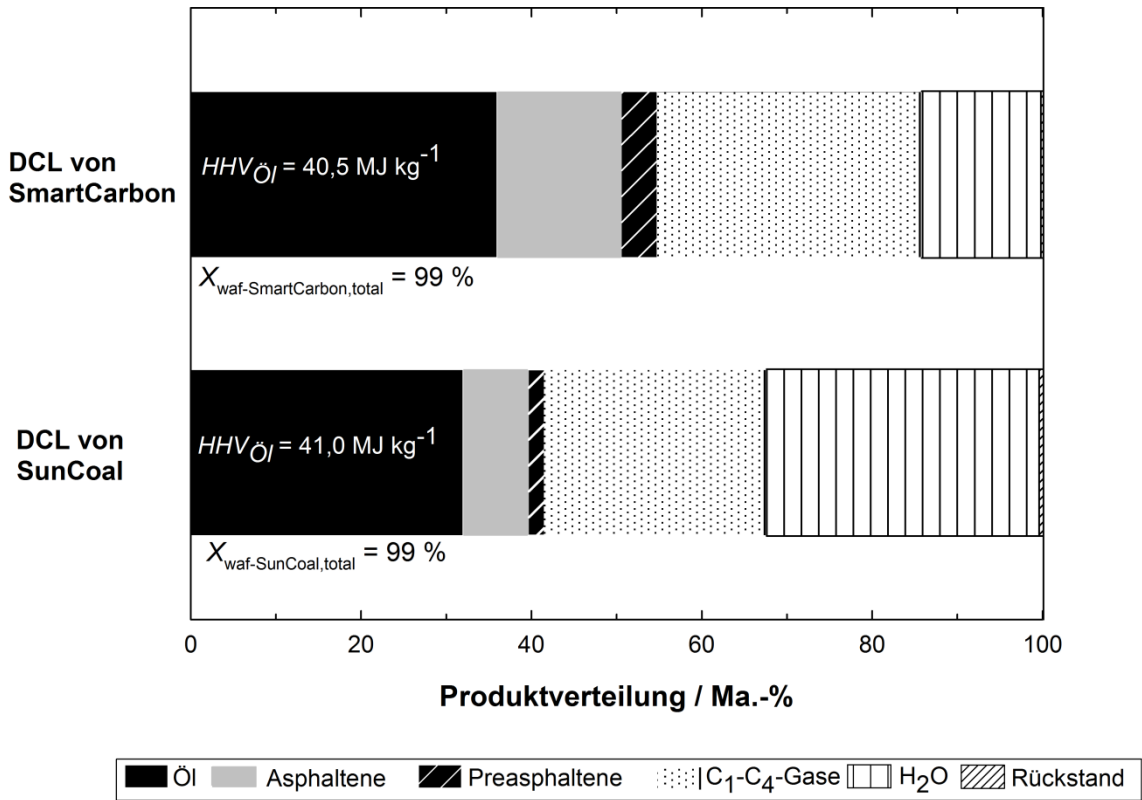
Bei mitteldeutschen Braunkohletagebauten stellen Qualitätskohlen wie „HOME1“ 10 Ma.-% der Gesamtkohlevorräte [132]. In Deutschland beträgt die Jahresproduktion von Braunkohle 175 Mt [21]. Wenn die selektive Gewinnungstechnologie für bitumenreiche Braunkohlen für diese Menge und auch für andere Braunkohlen als die Mitteldeutsche angewandt werden könnte, wären  $17,5 \text{ Mt a}^{-1}$  davon verfügbar. Sollte bei einer industriellen Realisierung der DCL dieser Kohle die Spitzenausbeute aus Tabelle 18 beibehalten werden können und in der Upgradingstufe keine nennenswerten Verluste auftreten, so könnten  $12,4 \text{ Mt a}^{-1}$  Kraftstoffe mit dieser Technologie gewonnen werden. Dies entspricht exakt dem von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe prognostizierten Kraftstoffbedarf für Ottokraftstoffe im Jahre 2025, was die DCL von Braunkohlen für eine mittelfristige Lösung auf dem Kraftstoffsektor weiterhin interessant macht [11]. Der Reaktionsdruck für die in weitaus größeren Mengen vorhandene Braunkohle HOME3 betrug 20 MPa (s. Tabelle 18, Eintrag 4), während der Reaktionsdruck bei der Verwendung von  $18\text{Co}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -K623A bei HOME1 sogar 21 MPa betrug (s. Tabelle 18, Eintrag 5). Bei diesem Reaktionsparameter herrscht weiterhin Optimierungsbedarf. Womöglich kann durch einen niedrigeren Reaktionskaltdruck dieselbe Ölausbeute und derselbe Umsatz erreicht werden wie mit  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ , was zu den nächsten Untersuchungen zählen sollte.

Aus reaktionstechnischer Sicht sind für ein etwaiges Upscaling weitere fundamentale Untersuchungen notwendig. Diese hier aufgeführten Reaktionen wurden lediglich im

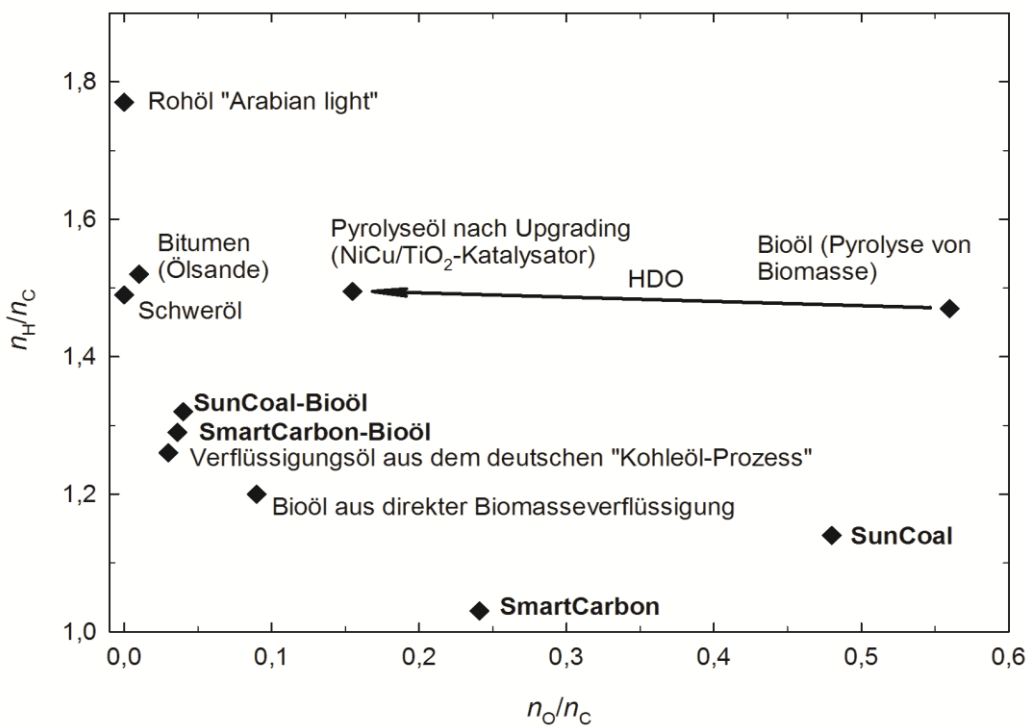
Satzbetrieb vorgenommen, somit gilt es zu untersuchen, ob die optimierten Reaktionsbedingungen und Katalysatorsysteme auch in größeren kontinuierlich betriebenen Reaktoren (s. Abb. 6 und 7) dieselben oder sogar bessere Ergebnisse erzeugen. Weiterhin ist das Lösemittel Tetralin aus Kostengründen für großtechnische Anwendungen nicht mehr sinnvoll [133], wodurch eine adäquate Alternative gefunden werden muss. Die Rheinbraun AG verwendete in den Achtzigerjahren beispielsweise diverse Vakuum- und Visbreakerrückstände als Lösemittel für die Untersuchungen zur Konzeption einer Pilotanlage der direkten Braunkohleverflüssigung [75]. Nach all diesen Aussagen bleibt festzuhalten, dass die zentrale Herausforderung die Umsetzung der genannten Ideen zur direkten Braunkohleverflüssigung darstellt, um damit einen Prozess zu konzipieren, welcher ein Rohöläquivalent liefert, welches sich mit einem Barrelpreis von < 92,65 \$ (WTI-Preis [113]) auf einer mittelfristig stabilen Basis handeln lässt.

Selbstverständlich ist bei der Verflüssigung von Braunkohlen heutzutage der Umweltaspekt von entscheidender Bedeutung. Hinsichtlich dieser Frage werden im nächsten Abschnitt Biokohlen als weitere niedrig inkohlte Kohlen getestet, welche ökologisch deutlich unbedenklicher sind.





**Abb. 26a.** Produktverteilung und Umsatz  $X$  mit 18Ni/TiO<sub>2</sub>\_773K773A (10 Ma.-%; bezogen auf waf-Kohle)  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ;  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$ ;  $p_{\text{H}_2,\text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ ;  $m_{\text{TetraLin}}/m_{\text{waf-Kohle}} = 5,0$  [2].



**Abb. 26b.** Van Krevelen-Diagramm der erhaltenen Bioöle im Vergleich mit unterschiedlichen potentiellen Kraftstoffquellen [2,7,14,93,125-128].

Wasser) von 45 Ma.-% und 58 Ma.-% erhalten [2]. Nach mehrmonatiger Lagerung zeigten die Öle weder Phasentrennung noch erhöhte Viskosität. Beide Kohlen konnten nahezu mit Vollumsatz ( $X_{\text{waf-Biokohle,total}} = 99 \%$ ) verflüssigt werden, wobei Öle, Gasphase, Asphaltene (Feststoffe, die in Toluol löslich sind; s. Kapitel 3) und Preasphaltene (Feststoffe, die in Pyridin löslich sind; s. Kapitel 3) als Produkte der Biokohleumsetzung betrachtet wurden [2]. Die Aschebilanzen für beide Kohlen waren konklusiv. Insgesamt kann also gesagt werden, dass die Qualität der DCL nahezu unabhängig von der Art der Biokohle ist und somit mildere HTC-Bedingungen zu bevorzugen wären.

Aufgrund des relativ hohen Nickelpreises ( $18,50 \text{ \$ kg}^{-1}$ ) [134] im Vergleich zu konventionellen DCL-Wegwerfkatalysatoren, welche bekanntlich eisenbasiert sind, ist die Wiedergewinnung des Katalysators aus ökonomischer Sicht vorteilhaft [2]. Weiterhin muss, wie bei den Braunkohlen zuvor, der reaktive Kontakt zwischen der makromolekularen Kohlestruktur und dem Katalysator groß sein, was durch den nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Träger erreicht wird. Bekanntlich betrug die durchschnittliche Nickelpartikelgröße des frisch aktivierten Katalysators 170 nm, wodurch die Metalldispersion ( $D_M = 0,6 \%$ ) gering ist (s. Tabelle 8). Allerdings zeugte der Katalysator, wie in Abb. 26a zu sehen ist, von guter Aktivität [2]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Biokohle SunCoal über keinerlei detektierbare Anteile organischen Schwefels verfügt, welcher als Katalysatorgift bei Nickel wirken kann (s. Tabelle 7) [2]. Dadurch konnte der  $18\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-773K773A}$ -Katalysator nach der direkten Biokohleverflüssigung von SunCoal magnetisch zu 99 Ma.-% zurückgewonnen werden [2]. Die weitere Aufarbeitung und Reaktivierung dieses Katalysators wurden gemäß Abschnitt 5.4.6 durchgeführt. Die durchschnittliche Nickelpartikelgröße des reaktivierten Katalysators  $18\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-773K773A}_{\text{rec}}$  betrug 1300 nm, während die Metalldispersion nur noch bei 0,07 % lag, was klar mit dem Sintern der Metallpartikel durch die erneute Kalzinierungs- und Aktivierungsprozedur zu erklären ist [2]. Im folgenden Abschnitt wird, analog zu den cobalthaltigen Katalysatoren (s. Abschnitte 6.5.1 und 6.5.2), der Versuch unternommen die Metalldispersion durch die Herabsetzung der Aktivierungstemperatur zu verbessern. Die Hauptprodukte der direkten Biokohleverflüssigung wurden ferner auf ihren Nickelgehalt untersucht. Öle, Asphaltene, und Preasphaltene enthielten jeweils 0,1; 0,2 und 0,4 Ma.-% Nickel, bezogen auf die Katalysatormasse. Dementsprechend fand ein „Leaching“ von nur 0,7 Ma.-% des Nickels bezogen auf die trockene Katalysatormasse aus dem Katalysator statt [2]. Die DCL von SunCoal mit dem Katalysator  $18\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-773K773A}_{\text{rec}}$  zeigte eine Reduktion der Ölausbeute auf 26 Ma.-%. Zwar stieg der Umsatz um 1 %, was allerdings im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze liegt [2]. Bei der Reaktion mit SmartCarbon konnten  $< 25 \text{ Ma.-%}$  des Katalysators magnetisch wiedergewonnen werden, was sowohl durch den organischen Schwefelanteil der Biokohle (Sulfidierung, Verlust des Ferromagnetismus), als auch durch den hohen Aschenanteil (Katalysatorvergiftung) zu



erklären ist (s. Tabelle 7) [2]. Dementsprechend sollte für diese Biokohle ein alternatives Katalysatorkonzept überlegt werden. Analog zu  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s. Abschnitt 6.5.2) könnte  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  als Katalysatorträger verwendet werden [2]. Derartige Nanopartikel wurden bereits von Y. Li *et al.* hergestellt [135].

Um eine differenzierte Evaluierung der unterschiedlichen Routen zur Produktion von Biokraftstoffen zu ermöglichen, wurden die  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ - und  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse entsprechender organischer Substanzen in einem Van Krevelen-Diagramm (Abb. 26b) aufgeführt [2]. Die  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse (1,29 für das SmartCarbon-Öl; 1,32 für das SunCoal-Öl) und die  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse (0,04 für das SunCoal- und das SmartCarbon-Öl) konnten zwar nicht die entsprechenden Werte fossiler Kraftstoffquellen wie etwa leichtes und schweres Rohöl oder von Bitumen aus Ölsanden erreichen, dennoch sind die Werte besser als jene des deutschen „Kohleöl-Prozesses“ und von Bioöl aus Biomassepyrolyse und -verflüssigung [2]. Lediglich Bioöle nach HDO von Biomassepyrolyseöl haben ein besseres  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis (1,50) [2]. Allerdings ist der Sauerstoffanteil dieser Bioöle deutlich höher, was einen niedrigeren  $HHV_{\text{Bioöl}}$  verursacht.

Um einen tiefen Einblick in die Chemie der direkten Biokohleverflüssigung zu erhalten, werden zunächst die ATR-Spektren von SunCoal, SmartCarbon und deren Ölextrakten nach der DCL in Abb. 27 zusammengefasst. Das breite Signal der Biokohlen um  $3316 \text{ cm}^{-1}$  resultiert bekanntlich aus Feuchtigkeit und Hydroxylgruppen [2,119,120]. Weiterhin gibt es schwache Signale zwischen  $3000$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$ , welche aliphatische C-H-Valenzschwingungen darstellen [2,119]. Die starken Signale der Biokohlen bei

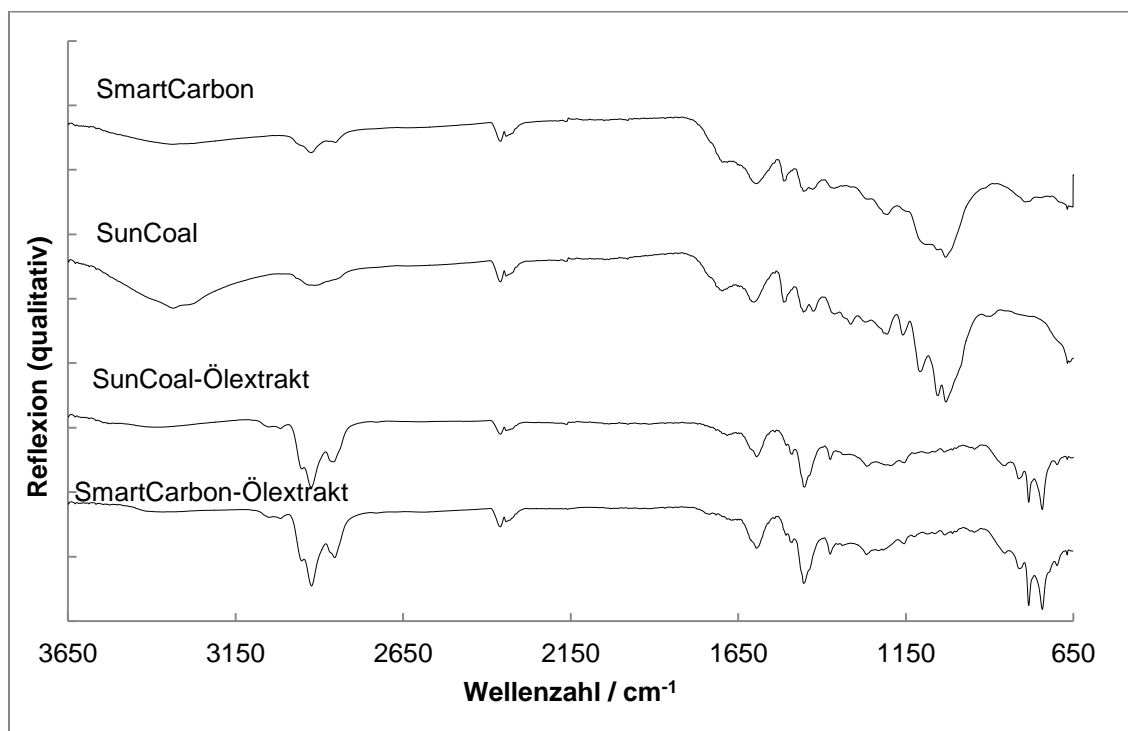
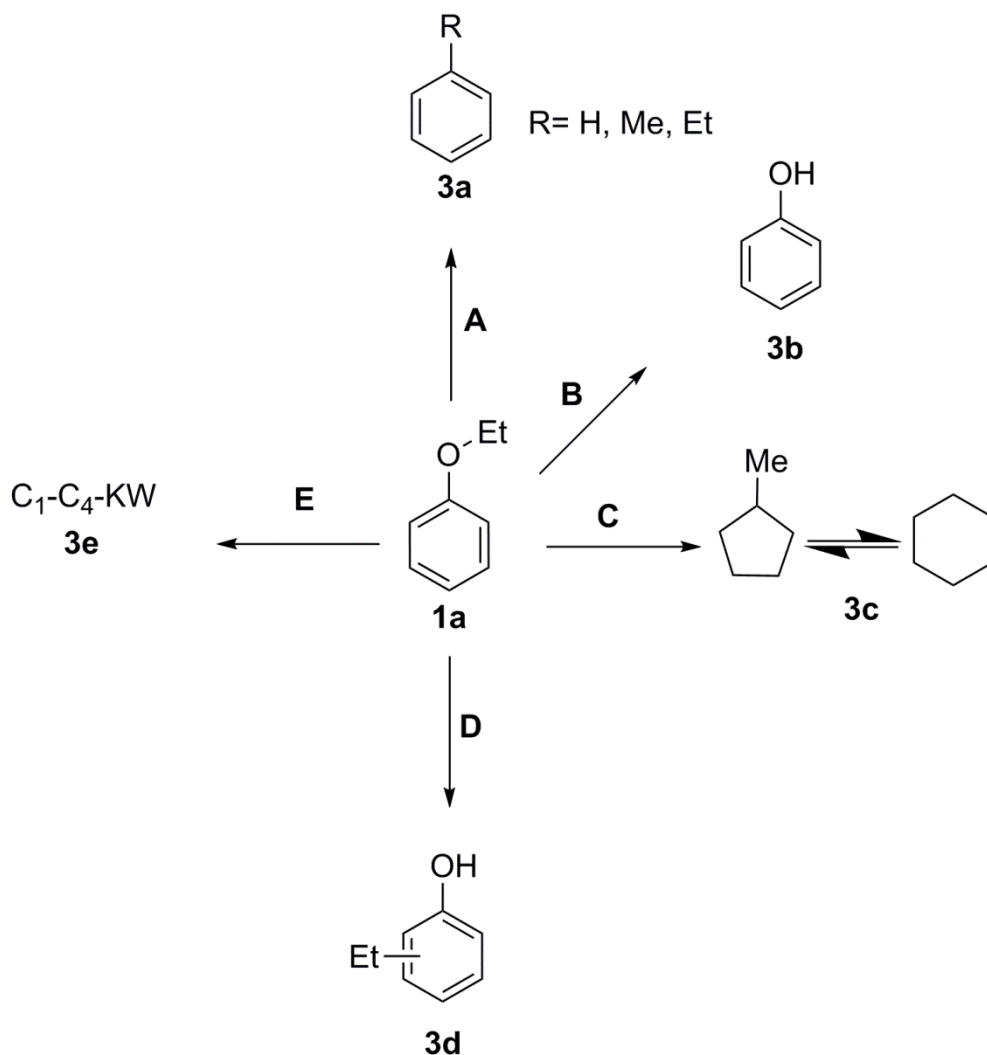


Abb. 27. ATR-Spektren von SunCoal, SmartCarbon und deren Ölextrakten nach DCL [2].

1030  $\text{cm}^{-1}$  stammen von Valenzschwingungen primärer Alkohole und können durch die OH-Valenzschwingungen und den hohen Sauerstoffgehalt in den Biokohlen bestätigt werden (s. Tabelle 7) [2,119]. Weiterhin sind die Schultern bei 1100  $\text{cm}^{-1}$  aliphatischen Etherbindungen zuzuweisen [2,119,120]. Die Ölextrakte zeigen eine deutliche Reduktion der Intensität der C-O-Streckschwingungsmoden zwischen 1030-1100  $\text{cm}^{-1}$ , welche im Einklang zu der Verringerung des  $n_{\text{O}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisses in den Ölen im Vergleich zur Kohle steht (s. Abb. 26b) und in HDO-Reaktionen durch katalytische C-O-Bindungshydrogenolyse zustande kam [2]. Das erhöhte  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnis der Verflüssigungsbioöle (s. Abb. 26b) zeigt sich ebenso durch die Erhöhung der Intensität der Signale der aliphatischen C-H-Streckschwingungen (s. Abb. 27), was auf die nickel-katalysierte Hydrierung zurückzuführen ist [2].

Mechanistische Einblicke konnten, wie im vorigen Abschnitt, mit der Modellverbindung „Phenetol“, welche sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Biokohlefunktionalitäten (s. Abschnitt 6.2.2) ebenfalls gut für diese Kohle mit niedrigem Inkohlungsgrad eignet, gewonnen werden [2]. Die genaue Reaktionsdurchführung- und -auswertung wurde bereits in Abschnitt 5.4 aufgezeigt. Bei der Besprechung der Ergebnisse der Modellverbindungsreaktion mag es zu phänomenologischen Parallelen der Modellverbindungsreaktionen aus Abschnitt 6.5 kommen, welche dennoch für die Vollständigkeit und die Flüssigkeit der Diskussion in diesem Abschnitt erneut aufgenommen wurden. Schema 8 zeigt die möglichen Reaktionen der Modellverbindungsreaktion und die Produkte. Reaktion **A** ist eine hydrogenolytische Spaltung der  $\text{C}_{\text{aromatisch}}\text{-O}$ -Bindung, welche katalytisch, über SMH oder, in geringerem Umfang, thermisch zu Benzol, Toluol oder Ethylbenzol (BTE)-Produkten **3a** stattfinden kann; für  $\text{R} \neq \text{H}$  folgt außerdem eine intramolekulare Transalkylierung [2]. Der zweite Reaktionspfad **B** führt zu Phenol **3b** durch eine (hydrogenolytische) Spaltung der schwächeren  $\text{C}_{\text{aliphatisch}}\text{-O}$ -Bindung. Reaktion **C** ist die Hydrogenolyse und Abspaltung der Ethoxygruppe mit anschließender kompletter Ringhydrierung von Benzol zu **3c** [2]. Für diese Reaktion ist das Auftreten einer Isomerisierung zwischen Methylcyclopentan und Cyclohexan wahrscheinlich, wobei das Gleichgewicht bei der Entnahme bei Raumtemperatur klar zugunsten von Cyclohexan verschoben ist [136]. Reaktionspfad **D** wird als die intramolekulare Transalkylierung von Phenetol zu Ethylphenol **3d** definiert [2].  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Kohlenwasserstoffe sind sehr wahrscheinlich thermodynamische Produkte über Reaktion **E**, welche über radikalische Folgereaktionen oder totale Hydrogenolyse von Zwischenprodukten entstehen können.

Die Produktselektivitäten  $S_j$  und die Umsätze  $X_{1a}$  werden in Tabelle 19 gezeigt. Die Phenetolumsätze sind deutlich höher für die katalysierten Reaktionen mit  $\text{TiO}_2\text{-773K}$  (92 %) und  $18\text{Ni/TiO}_2\text{-773K773A}$  (80 %) als ohne Katalysator (57 %). Im letztgenannten Fall finden die Reaktionen entweder thermisch oder lösemittelinduziert per SMH statt [2]. Hier treten



**Schema 8.** Reaktionsnetzwerk und Produkte für die Modellverbindungsreaktion von Phenetol (**1a**). Zur Vereinfachung wurden lediglich die Reaktionen, an denen der aromatische Ring beteiligt war, gezeigt [2].

**Tabelle 19.** Umsätze und Selektivitäten der Phenetolreaktion<sup>a</sup> [2].

Katalysator	$X_{1a}$ / %	$S_{3a}$ / %	$S_{3b}$ / %	$S_{3c}$ / %	$S_{3d}$ / %	$S_{3e}$ / %
-	57	19	46	0 <sup>b</sup>	6	29
TiO <sub>2</sub> _773K <sup>c</sup>	92	5	40	0 <sup>b</sup>	29	26
18Ni/TiO <sub>2</sub> _773K773A	80	11	34	11	13	31

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen:  $p_{H_2, kalt} = 10$  MPa;  $T_{Rkt.} = 673$  K;  $t_{Rkt.} = 1$  h;  $m_{Tetralin} = 50,0$  g;  $m_{Phenetol} = 10,0$  g;  $m_{Kat.} = 1,0$  g.

<sup>b</sup> Nicht detektiert.

<sup>c</sup>  $m_{TiO_2} = 0,82$  g.

hauptsächlich Spaltungen von C<sub>aliphatisch</sub>-O-Bindungen ( $S_{3b} = 46$  %) des Typs **B** auf, da deren Bindungsdissoziationsenergie ( $339$  kJ mol<sup>-1</sup>) deutlich geringer als für C<sub>aromatisch</sub>-O-Bindungen

(422 kJ mol<sup>-1</sup>) ist [2,93]. Diese Tatsache wird durch die geringere Selektivität ( $S_{3a} = 19\%$ ) bezüglich der Reaktion **A** unter Beweis gestellt [2]. Produkt **3b** ist sehr stabil, da die Bindungsdissoziationsenergie für C<sub>aliphatisch</sub>-OH (468 kJ mol<sup>-1</sup>) sogar höher ist als für die oben erwähnten Ether [93]. Mit der Erprobung des TiO<sub>2</sub>-773K-Trägers als Katalysator wurde die Selektivität für das Produkt **3a** auf 5 % gesenkt, obwohl der Umsatz deutlich höher lag. Diese Beobachtung korreliert mit der höheren Selektivität für das Produkt **3d** (29 %), welches durch eine intramolekulare Transalkylierung **D** durch den TiO<sub>2</sub>-773K-Träger gebildet wird, was offensichtlich kinetisch günstiger ist, als die temperatur- oder lösemittelinduzierte Spaltung von C<sub>aromatisch</sub>-O [2]. Der Grund für dieses mechanistische Verhalten sind die hydroxyliischen Oberflächenfunktionalitäten von pyrogenem TiO<sub>2</sub>, welche hauptsächlich aus verbrückenden Hydroxylgruppen bestehen (s. Abb. 13), die als Brønsted-Säuren agieren [2,63]. Strassberger et al. berichten von einem ähnlichen Verhalten für die intramolekulare Transalkylierung von Phenetol mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator, das ebenso über eine saure Oberfläche verfügt [63]. Mit dem Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A fiel der Umsatz auf 80 % und die Selektivität für das Produkt **3d** sank auf 13 %. Die Selektivität für **3a** erhöhte sich auf 11 % und jene für Produkt **3c**, welches durch Hydrierung **C** gebildet wurde, betrug ebenso 11 % [2]. Die Rückgänge von  $X_{1a}$  und  $S_{3d}$  dieser Reaktion im Vergleich zu jener mit TiO<sub>2</sub>-773K können nur durch die Nickelbeladung (18 Ma.-%) erklärt werden, wodurch acide Zentren von TiO<sub>2</sub> blockiert wurden. Dieses Resultat lässt sich mit der Arbeit von Strassberger et al. in Übereinkunft bringen, aus der hervorgeht, dass die Selektivität der intramolekularen Transalkylierung stark durch die Anwesenheit von MgO reduziert wird [63]. Im vorliegenden Fall ermöglichte die Beladung des Trägers mit Nickel die Ringhydrierung des Aromatenteils der Modellverbindung [2].

Wenn diese Erkenntnisse auf den Mechanismus der direkten Biokohleverflüssigung angewandt werden, wird deutlich, weswegen bei nichtkatalytischen Reaktionen mit SunCoal, die sich hauptsächlich durch thermische oder lösemittelinduzierte Spaltungen von schwachen C<sub>aliphatisch</sub>-O-Verknüpfungen auszeichnen, ein niedrigerer Umsatz (78 %) und eine niedrigere Ölausbeute (17 Ma.-%), im Gegensatz zu der katalysierten Reaktion, vorliegen [2]. Die nichtkatalytische Umsetzung führt zu schlechteren Bioölcharakteristika, wie etwa ein niedriges  $n_H/n_C$ -Verhältnis von 1,16 und ein höherer Sauerstoffanteil (7,0 Ma.-%), woraus ein niedrigerer Wert von  $HHV_{\text{Öl}} = 39,5 \text{ MJ kg}^{-1}$  resultiert als für die katalytische Umsetzung ( $X_{\text{waf. SunCoal, total}} = 99\%$ ;  $HHV_{\text{Öl}} = 41,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ;  $n_H/n_C = 1,32$ ;  $Y_{\text{Öl}} = 32 \text{ Ma.-%}$ ) [2]. Der Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A ist in der Lage, stärkere C<sub>aromatisch</sub>-O-Bindungen der Biokohlefragmente zu spalten, was zu höheren Ölausbeuten, höheren Umsätzen und einem niedrigeren Sauerstoffanteil  $w_O = 4,6 \text{ Ma.-%}$  im Bioölprodukt führt [2]. Zusätzlich wird das  $n_H/n_C$ -Verhältnis des Öls aufgrund der Hydrieraktivität gegenüber aromatischen Ringen größer.

**Tabelle 20.** Charakteristiken für ein „Bio-Petroleum“ gemäß Wang *et al.* [16]. Bioöle aus den eigenen Verflüssigungsversuchen werden verglichen mit den Kriterien ((X) = Kriterium nicht erfüllt, (✓) = Kriterium erfüllt) [2,16].

	Kriterium [16]	SunCoal-Bioöl [2]	SmartCarbon-Bioöl [2]
$n_H/n_C$	> 1,5	1,32 (X)	1,29 (X)
$HHV_{\text{Öl}}^a / \text{MJ kg}^{-1}$	> 40,0	41,0 (✓)	40,5 (✓)
$w_O^b / \text{Ma.-%}$	< 6,0	4,6 (✓)	4,1 (✓)

<sup>a</sup>  $HHV_{\text{Öl}}$  gemäß Lloyd und Davenport berechnet [32].

<sup>b</sup> Über Differenzbildung ermittelt.

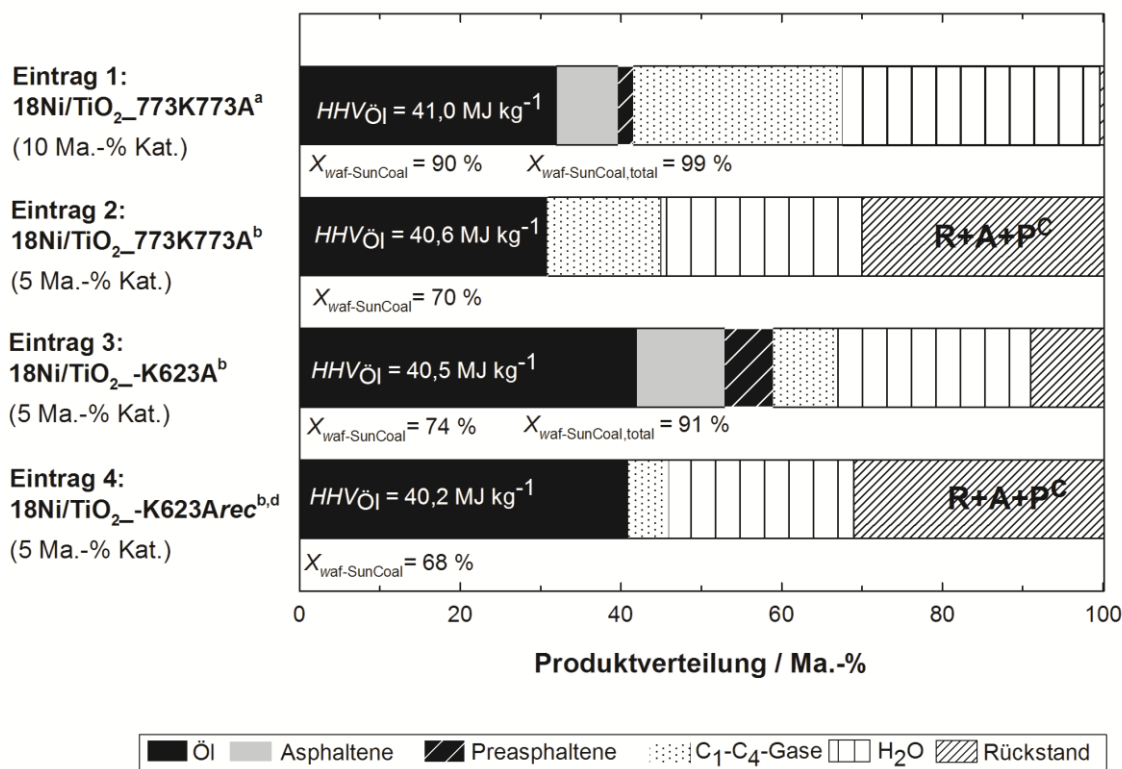
Die Aktivität des pyrogenen Titandioxidträgers sorgt für die intramolekulare Transalkylierung bei der DCL, wobei kleinere Kohlefragmente (Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-) im Produktöl verbleiben und nicht in die Gasphase als  $C_1$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe übergehen, da sie mit den Aromatenringen verbunden sind (s.a. Tabelle 19;  $S_{3d} = 29\%$ ) [2].

Bereits in Abschnitt 3.3.2 wurden Standards gemäß Wang *et al.* über die Produktqualität nach Umwandlung von Biomasse in ein kraftstoffartiges Bioöl, das sogenannte „Bio-Petroleum“, erstellt. Für die Kategorisierung hinsichtlich dieser Kriterien wurden literaturbekannte Bioöle (s. Tabelle 3) und die eigenen Bioöle (s. Tabelle 20) mit diesen Kriterien verglichen. Öle aus direkter Biomasseverflüssigung erfüllen beispielsweise keines dieser Kriterien (s. Tabelle 3). Pyrolytisch erzeugte Bioöle nach HDO (s. Tabelle 3) besitzen ein ausreichendes  $n_H/n_C$ -Verhältnis (1,5), während der  $HHV_{\text{Öl}} = 35,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  viel zu niedrig ist und der Sauerstoffgehalt mit 15,1 Ma.-% viel zu hoch ist (s. Tabelle 2) [2]. Beide Bioöle aus der eigenen direkten Biokohleverflüssigung erfüllen zwei dieser drei Kriterien (s. Tabelle 20). Sie haben die besten  $HHV_{\text{Öl}}$  (40,5  $\text{MJ kg}^{-1}$  für das SmartCarbon-Bioöl und 41,0  $\text{MJ kg}^{-1}$  für das SunCoal-Bioöl) und die niedrigsten Sauerstoffgehalte (4,1 Ma.-% für das SmartCarbon-Bioöl und 4,6 Ma.-% für das SunCoal-Bioöl) im Vergleich zu den Bioölen aus Tabelle 2. Das einzige Kriterium, das die Bioöle aus der DCL nicht erfüllen können, ist das  $n_H/n_C$ -Verhältnis  $> 1,5$  [2], wo das HDO-Pyrolyseöl den Idealwert erreicht. Demzufolge können diese verschiedenen Routen zur Biokraftstoffgewinnung als komplementär angesehen werden. Hierbei sei bedacht, dass die Bioöle aus der direkten Biokohleverflüssigung weiter aufgearbeitet werden können und das hier vorgestellte Konzept der DCL von Biokohlen lediglich die erste Stufe der Kohleaflösung darstellt und die zweite Stufe des „Upgrading“ üblicherweise angeschlossen wird (s. Abb. 7) [2].

## 6.6.2 Optimierte Reaktionen

Aufgrund der exzellenten Wiedergewinnungsausbeute des Katalysators wurden die Reaktionen mit SunCoal weiter optimiert. Die Optimierung der direkten SunCoal-Verflüssigung umfasste analog zu der direkten Braunkohleverflüssigung aus Abschnitt 6.5.2 zunächst die Halbierung der Reaktionszeit auf 1 h, die Reduktion der Lösemittelmenge ( $m_{\text{Tetraalin}}/m_{\text{waf-SunCoal}} = 1,0$ ) und die Halbierung der Katalysatormasse auf 0,5 g. Anders als bei der Optimierung der Braunkohlereaktion wurde ein anderes Augenmerk auf die Reaktionstemperatur gelegt. Die Gasausbeute (bei  $T_{\text{Rkt}} = 673$  K) der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe bei den Voroptimierungen der direkten SunCoal-Verflüssigung betrug 26 Ma.-% (s. Abb. 26a). Diese Produkte sind bekanntlich unerwünscht, da sie zu kleine Fragmente aus der DCL darstellen, welche idealerweise chemisch an die Moleküle des Ölprodukts gebunden sein sollten. Durch C<sub>aliphatisch</sub>-O-Bindungen (Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- und Butoxygruppen) in der SunCoal finden bekanntlich thermische Spaltungen statt, welche zu dem benannten Problem führen [2]. Um dem großen Ausmaß dieser thermodynamischen Produkte entgegenzuwirken, wurde als Optimierungsvoraussetzung die Reaktionstemperatur von 673 K auf 623 K gesenkt. Die optimierten Reaktionen wurden erneut mit der „verfeinerten Auswertemethode“ (s. 5.4.3.2) bilanziert. Der Vergleich der suboptimalen und der optimierten Reaktionsbedingungen zeigt bei halber Katalysatormasse zunächst eine nahezu konstante Ölausbeute von 31 Ma.-% für die optimalen Bedingungen und 32 Ma.-% für die voroptimierten Bedingungen (s. Abb. 28; Einträge 1 und 2). Der obere Heizwert des Öls von 40,6 MJ kg<sup>-1</sup> zeigt hingegen einen leichten Rückgang (41,0 MJ kg<sup>-1</sup> unter suboptimalen Bedingungen). Das zweite Ziel allerdings, die Reduktion der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffausbeuten für eine höhere Kohlenstoffverfügbarkeit in Hinblick auf die Ölprodukte, konnte durch die Optimierung hingegen durch die Senkung von  $Y_{\text{C}_1\text{-C}_4\text{KW}}$  von 26 Ma.-% auf 14 Ma.-% erreicht werden (s. Abb. 28; Einträge 1 und 2). Den nächsten entscheidenden Beitrag für eine bessere Kohlenstoffökonomie, welcher ebenfalls der Senkung der Reaktionstemperatur zu verdanken ist, liefert die Betrachtung des Umsatzes  $X_{\text{waf-SunCoal}}$ .

An dieser Stelle sei für das bessere Verständnis der Diskussion ein kurzer Exkurs bezüglich der Umsatzarten erlaubt. Der normale Kohleumsatz  $X_{\text{waf-Kohle}}$  (s. Gl. 25a) berücksichtigt die Soxhletextraktionen zur Gewinnung der Asphaltene und Preasphaltene nicht. Diese werden gemeinsam mit nicht umgesetzter Kohle als „Rückstand“ bezeichnet. Der Umsatz  $X_{\text{waf-Kohle,total}}$  hingegen bezieht Asphaltene und Preasphaltene in den Umsatz mit ein (s. Gl. 25b). Bei der Erörterung der Kohlenstoffökonomie der Einträge 1 und 2 aus Abb. 28 reicht es jedoch aus, den erstgenannten Umsatz  $X_{\text{waf-Kohle}}$  zu betrachten.



**Abb. 28.** Produktverteilungen unterschiedlicher DCL-Reaktionen mit SunCoal.

<sup>a</sup> Suboptimale Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ ;  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$ ;  $t_{\text{Rkt.}} = 2 \text{ h}$ ;  $m_{\text{waf-SunCoal}} = 10,0 \text{ g}$ ;  $m_{\text{Tetraalin}}/m_{\text{waf-SunCoal}} = 5,0$ ;  $m_{\text{Kat}} = 1,0 \text{ g}$  für  $w_{\text{kat.Metall}} = 1,8 \text{ Ma.-%}$ ; mit einfacher Auswertung (s. Abschnitt 5.4.3.1).

<sup>b</sup> Optimierte Reaktionsbedingungen:  $p_{\text{H}_2, \text{kalt}} = 10 \text{ MPa}$ ;  $T_{\text{Rkt.}} = 623 \text{ K}$ ;  $t_{\text{Rkt.}} = 1 \text{ h}$ ;  $m_{\text{waf-SunCoal}} = 10,0 \text{ g}$ ;  $m_{\text{Tetraalin}}/m_{\text{waf-SunCoal}} = 1,0$ ;  $m_{\text{Kat}} = 0,5 \text{ g}$  für  $w_{\text{kat.Metall}} = 0,9 \text{ Ma.-%}$ ; mit verfeinerter Auswertung (s. Abschnitt 5.4.3.2).

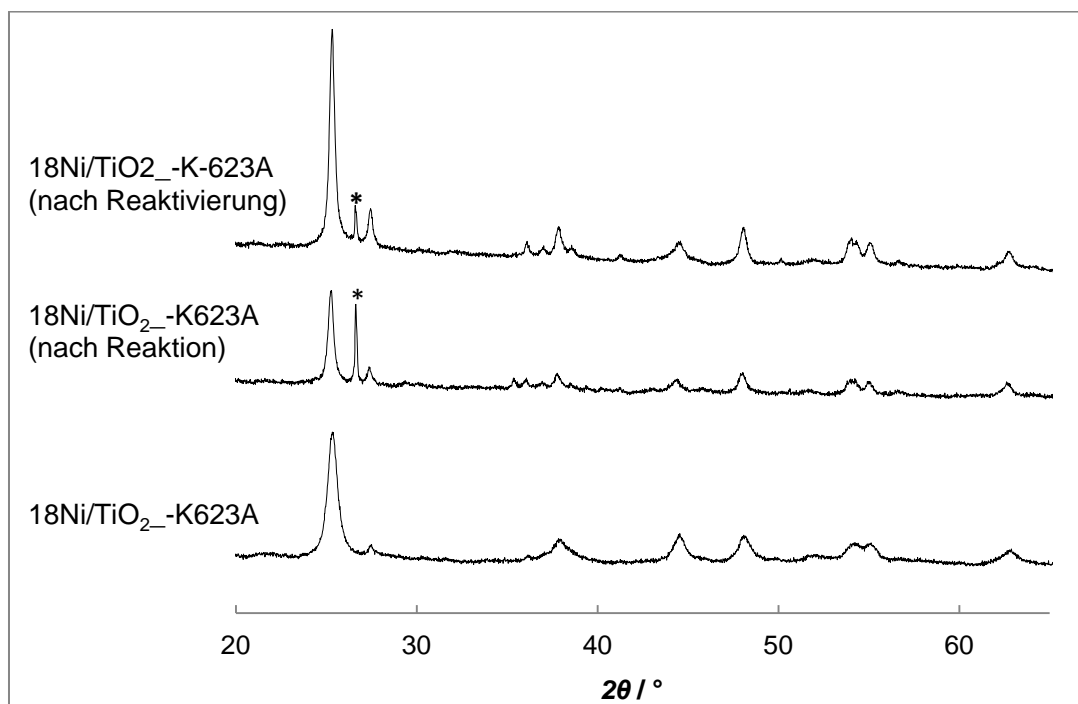
<sup>c</sup> R + A + P = Rückstand, Asphaltene und Preasphaltene.

<sup>d</sup> Recyclingkatalysator  $m_{\text{Kat.}} = 0,535 \text{ g}$ .

Der Umsatz aus Eintrag 1,  $X_{\text{waf-SunCoal}}$ , betrug 90 %, wodurch nur noch potentielle 10 Ma.-% der ursprünglichen Kohle für die Optimierung der C-Ökonomie verfügbar sind. Bei Eintrag 2 (optimierte Bedingungen) beträgt  $X_{\text{waf-SunCoal}} = 70 \text{ Ma.-%}$ . Demzufolge könnten weitere 30 Ma.-% der Kohle durch eine verbesserte Umsetzung für eine höhere Ölausbeute sorgen. Analog zu Abschnitt 6.5.2 wurde auch eine Verbesserung der Nickeldispersion von 0,6 % auf 2,4 % durch die Variation der Aktivierungsbedingungen (s. Abschnitt 6.3.1) erreicht. Der entsprechend verbesserte Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A sollte durch die höhere Nickeldispersion eine bessere Hydrieraktivität für die Kohleaflösung und durch die geringere Anzahl blockierter aktiver Säurezentren eine effizientere Kohlenstoffökonomie bezüglich der kleinen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Fragmente erzielen. In der Tat zeigt diese Reaktion unter

Eintrag 3 (Abb. 28) einen hervorragenden Wert von  $Y_{\text{Öl}} = 42$  Ma.-%, was im Vergleich zu der Reaktion mit dem Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A unter den gleichen Reaktionsparametern eine Steigerung der Ölausbeute um 11 Ma.-% darstellt. Parallel wurde  $Y_{\text{C}_1\text{-C}_4}$  um weitere 7 Ma.-% von 14 Ma.-% (Eintrag 2) gesenkt, während  $X_{\text{waf-Kohle}} = 74$  % um 4 % zunahm. Diese Differenzen ergeben exakt jene 11 Ma.-%, um die die Ölausbeute durch den Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A erhöht werden konnte. Dabei konnte die mögliche erhöhte Verfügbarkeit der aciden Zentren, welche aus der verbesserten Nickeldispersion resultiert, höchstwahrscheinlich dafür sorgen, dass über intramolekulare Transalkylierung mehr C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Fragmente im Öl (gebunden an Aromaten) verblieben, während die Hydrierfähigkeit des Katalysators durch die verbesserte Metalldispersion ebenfalls zu der erhöhten Ausbeute und entsprechend einem höheren Umsatz beitrug. Durch die Katalysatoroptimierung konnte sogar ein totaler Kohleumsatz von 91 Ma.-% erzielt werden.

Der Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-623A wurde über einen Stabmagneten zurückgewonnen und über eine spezielle und schonende Aufarbeitung regeneriert und reaktiviert (s. Abschnitt 5.4.6). Nach dieser Reaktivierung wurde allerdings mit 0,535 g eine höhere Katalysatormasse zurückgewonnen als die ursprünglich für die Reaktion verwendete (0,5 g). Diese Unregelmäßigkeit lässt sich einfach erklären. Bei den voroptimierten Reaktionsbedingungen wurde die Aufarbeitungsprozedur mit dem Abbrennen (s. Abschnitt 6.6.1) kohlenstoffhaltiger Abscheidungen auf der Katalysatoroberfläche durchgeführt. Im vorliegenden Fall hingegen wurde eine mildere Aufarbeitungsprozedur gewählt, da hohes Temperieren (> 623 K) des Katalysators zum



**Abb. 29.** Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher 18Ni/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vor und nach der Reaktion, sowie nach der Reaktivierung.



Sintern der Metallpartikel und somit zu einem Verlust der Katalyseaktivität führt. Durch die mildere Aufarbeitung können allerdings nicht alle Kohlenstoffablagerungen vollständig entfernt werden, was zu dieser Unregelmäßigkeit in der Massenbilanz des Katalysators führt. Abb. 29 zeigt einen auffälligen Reflex ( $2\theta = 26,6^\circ$ ; mit \* markiert), welcher Kohlenstoffabscheidungen aufgrund der Teilkristallinität aromatischer Systeme zugewiesen werden kann (Eintrag 00-026-1080). Nach der Reaktion zeigt dieser Reflex eine höhere Intensität als nach der Aufarbeitung und Reaktivierung, was bedeutet, dass diese Kohlenstoffabscheidungen zu einem großen Teil, jedoch nicht komplett entfernt wurden. Die quantitative Erfassung wäre zusätzlich mit CHN-Analyse möglich, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die überschüssigen 0,035 g diesen Rückstand bilden, da ein Katalysator dieses Typs bereits im vorigen Abschnitt zu 99 Ma.-% wiedergewonnen werden konnte. Deshalb wurden für die Reaktion dieses Recyclingkatalysators (18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623Arec) die kompletten 0,535 g verwendet. Auch bei der Reaktion dieses wiedergewonnenen Katalysators konnte die hohe Stabilität des Katalysators (geringer Aktivitätsverlust) hinsichtlich der Ölausbeute festgestellt werden, die mit 41 Ma.-% (Abb. 28; Eintrag 4) nur 1 Ma.-% weniger als in der Reaktion mit dem frisch aktivierten Katalysator (42 Ma.-%; Abb. 28, Eintrag 3) betrug. Weiterhin war  $X_{\text{waf-SunCoal}}$  mit 68 % etwas geringer. Nichtsdestotrotz kann diese Katalysatorreaktivierung als vielversprechend angesehen werden.

Interessante Erkenntnisse liefert auch die Qualitätsbetrachtung der Bioöle. Die oberen Heizwerte  $HHV_{\text{Öl}}$  erfüllen für alle erzeugten SunCoal-Bioöle dieses Abschnittes (s. Abb. 28; Einträge 1-4) das erste Kriterium eines „Bio-Petroleum“ ( $HHV_{\text{Öl}} > 40,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ). Zwischen der voroptimierten Verflüssigung (s. Abb. 28; Eintrag 1) und der optimierten Verflüssigung (s. Abb. 28; Eintrag 2) liegen lediglich  $0,4 \text{ MJ kg}^{-1}$  Differenz zwischen den oberen Heizwerten der Bioöle, was einmal mehr die Senkung der Reaktionstemperatur und der Lösemittelmasse als effiziente Vorgehensweise bestätigt. Die Katalysatoroptimierung hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die absoluten  $HHV_{\text{Öl}}$ -Werte ( $40,6$  und  $40,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ; s. Abb. 28; Einträge 2 und 3), da der Fehlerbereich für die oberen Heizwerte bei  $\pm 0,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  liegt. Hier hatte der Katalysator einen deutlich größeren Einfluss auf die Ausbeute der Öle. Mit anderen Worten konnte mehr Bioöl mit demselben  $HHV_{\text{Öl}}$  erzeugt werden. Bei der Verwendung des reaktivierten Katalysators (s. Abb. 28; Eintrag 4) zeigte sich ein geringer Rückgang des  $HHV_{\text{Öl}}$  auf  $40,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ , was allerdings konklusiv mit den folgenden Erkenntnissen ist. Die  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}}$ -Verhältnisse der Bioöle konnten das Bioölkriterium ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} > 1,5$ ) erneut nicht erreichen. Vielmehr hatten die optimierten Katalysatoren (18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A und 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623Arec) nahezu dieselben Werte (beide 1,31) wie der Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A (s. Abb. 28; Eintrag 1) unter suboptimalen Reaktionsbedingungen ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 1,32$ ), was wiederum auf der Vorteilsseite der optimierten

Bedingungen zu vermerken ist. Die bessere Hydrierfähigkeit des Katalysators 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A gegenüber 18Ni/TiO<sub>2</sub>-773K773A (s. Abb. 28; Eintrag 2) unter denselben Reaktionsbedingungen zeigt sich durch den niedrigeren  $n_H/n_C$ -Wert des letztgenannten von 1,25, welcher nahezu identisch ist mit dem des Öls aus dem deutschen Kohleöl-Prozess (1,26). Die  $n_O/n_C$ -Werte der eigenen Bioöle aus Abb. 26b liegen zwischen 0,04-0,05 und können als nahezu identisch angesehen werden. Bei den prozentualen Sauerstoffmasseanteilen der Bioöle kann ebenfalls positiv erwähnt werden, dass alle das Kriterium des „Bio-Petroleum“ ( $w_O < 6,0$  Ma.-%) erfüllen. Der Sauerstoffgehalt der einzelnen Bioöle muss allerdings differenziert betrachtet werden. Bekanntlich lag derjenige aus Abb. 28, Eintrag 1 (s. a. Tabelle 20) bei 4,6 Ma.-%. Bei der Variation der Reaktionsbedingungen und der Verfeinerung der Auswertemethode lag der Sauerstoffgehalt bei 4,8 Ma.-% (s. Abb. 28; Eintrag 2). Bei Verwendung des verbesserten Katalysators 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623A betrug der Wert jedoch 5,2 Ma.-%. Diese geringfügige Verschlechterung muss hier ebenso in Relation zu der Ölausbeute gesehen werden, die um 10 Ma.-% höher ist. Durch die erhöhte Umsetzung der Kohle entstanden höchstwahrscheinlich mehr sauerstoffhaltige Produkte, deren Sauerstoffbindungen schwerer zu spalten sind, was den geringen Rückgang erklärt. Die Verwendung von 18Ni/TiO<sub>2</sub>-K623Arec führte zu einer weiteren Erhöhung des Sauerstoffanteils im Bioöl auf 5,9 Ma.-%. Diese Veränderung ist sehr wahrscheinlich auf die Kohlenstoffablagerungen und die damit verbundene, im geringen Umfang vorhandene, Abschwächung der Katalysatoraktivität zurückzuführen.

Insgesamt konnte durch die direkte Biokohleverflüssigung ein neues Konzept zur Produktion von Biokraftstoffen der zweiten Generation entwickelt werden, welches die Umwandlung von Biomasse über HTC in Biokohle und anschließende DCL umfasst [2]. Dieses Konzept bietet ferner eine ökonomische Lösung für die logistischen Probleme, die hohe Feuchtigkeitsanteile in Biomasse verursachen. Wenn der Schwefelanteil in der Biokohle nullifiziert wird, was durch kontrollierte HTC möglich ist, kann der Katalysator mit bis zu 99 Ma.-% über magnetische Abtrennung ohne großen Aktivitätsverlust wiedergewonnen werden, was die Verwendung von Nickel als aktivem Katalysatormetall rechtfertigt [2]. Die produzierten Bioöle besitzen sehr hohe Qualität und erreichen nahezu die Standards für „Bio-Petroleum“. Die vorgeschlagene Alternativroute (s. Abb. 25) bietet eine CO<sub>2</sub>-neutrale Perspektive für die Zukunft und muss weiter evaluiert werden. Biokohlen wie SunCoal eignen sich hervorragend für die DCL, während Biokohlen wie SmartCarbon wegen des hohen Asche- und Stickstoffgehaltes besser als Bodenverbesserer im Agrarbereich geeignet sind [2]. Nichtsdestotrotz sollten andersartige Biokohlen, die unter verschärften Bedingungen hergestellt wurden, untersucht werden, wie etwa die Biokohlen B und C aus Tabelle 2. Durch einfache Variationen der Reaktionsbedingungen und der Katalysatorherstellung konnten Spitzenölausbeuten für diese Kohle mit sehr niedrigem Inkohlungsgrad von bis zu

42 Ma.-% erreicht werden. Im Gegensatz zu den direkten Braunkohleverflüssigungen ist die Ölausbeute der direkten SunCoal-Verflüssigung durch den hohen Sauerstoffgehalt (36,9 Ma.-%) limitiert. Zwar sind neben der Ölausbeute die Reaktionszeit (1 h), das Verhältnis  $m_{\text{Lösemittel}}/m_{\text{waf-Kohle}}$  (1,0), der Katalysatoranteil ( $w_{\text{kat.Metall}} = 0,9$  Ma.-%), die Reaktionstemperatur (623 K) und der Reaktionsdruck (19,3 MPa) in einem industriell ökonomischen Rahmen auf qualitativer Basis, jedoch wird sehr viel Wasserstoff verbraucht, um den organischen Sauerstoff in der Kohle in Wasser zu überführen. Hier sind quantitative wirtschaftliche Kalkulationen zwingend notwendig, um herauszufinden, ob die Qualität des produzierten Bioöls und der daraus resultierende Verkaufspreis per Barrel eines aufgewerteten Biokraftstoffes den Wasserstoffeinsatz rechtfertigen. Für die direkte Kohleverflüssigung kann die Wasserstofferzeugung umweltfreundlich durch die elektrochemische Wasserspaltung erfolgen, wofür Wind- oder Solarenergie verwendet werden können. [4]. Hierbei gehen insgesamt nur 11 % des Kohlenstoffes aus der Einsatzkohle als  $\text{CO}_2$  verloren, während bei der Wasserstofferzeugung durch die Kohlevergasung oder die Methanreformierung diese Verluste bei 50 % bzw. 20 % liegen [4]. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Methanreformierung die derzeit ökonomisch effizienteste Methode zur Wasserstofferzeugung darstellt [4].

Um den letzten Schritt in Richtung „Bio-Petroleum“ zu gehen, müsste zusätzlich die Katalysatorentwicklung in Richtung einer verbesserten Hydrierfähigkeit gehen, um das letzte ausbleibende Kriterium,  $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} > 1,50$ , zu erreichen. Eine andere Möglichkeit wäre das Bioölaufgrading über HDO, was bereits in Abb. 26b gezeigt wird und komplementär zu der DCL von Biokohlen genutzt werden kann. Eine interessante Möglichkeit wäre auch eine Co-Verflüssigung mit der Braunkohle, um die ökonomischen Vorteile der Braunkohle mit den ökologischen Vorteilen der Biokohle zu kombinieren.

## 7. Zusammenfassung

In der Literatur zur Bilanzierung der direkten Kohleverflüssigung im Satzreaktor existieren vielerlei Veröffentlichungen, allerdings wurde in keinem Fall eine geschlossene Bilanzierungsmethodik erwähnt, welche alle möglichen Produkte vollständig erfasst (s. Kapitel 3 und 4). In der vorliegenden Arbeit ermöglichte die „verfeinerte Auswertung“ (s. Abschnitt 5.4.3.2) durch die gaschromatographischen Analysen der organischen Gasphase, atmosphärischer Destillate und der Vakuumdestillate, die entstehenden Produkte aus der Reaktion im Satzreaktor sehr präzise auf quantitativer Basis zu erfassen. Die entwickelte Bilanzierungsmethodik zeichnete sich durch ausgezeichnete Reproduzierbarkeit (Standardabweichung bezüglich des Durchschnittes zweier Ölausbeuten identischer Reaktionen ( $s = \pm 1 \text{ Ma.-%}$ )) und umfangreiche erfolgreiche Validierungsmessungen (Nullversuche und Modellverbindungsreaktionen mit Lösemittel und Gasphasenanalyse) aus.

Die Spitzenölausbeute dieser Arbeit bei der direkten Braunkohleverflüssigung unter optimalen Reaktionsbedingungen von 71 Ma.-% mit dem Umsatz von 97 % übertraf den Bestwert aus dem industriell aktiven Shenhua-Prozess (Produktionshöhe  $1 \text{ Mt a}^{-1}$ ), welcher 65 Ma.-% und 93 % beträgt [6,7,13,19]. Hierbei bedient sich der Shenhua-Prozess einer hoch inkohlten Steinkohle [13,131], während die Prozessbedingungen  $p_{\text{Rkt.}} = 17 \text{ MPa}$ ,  $T_{\text{Rkt.}} = 728 \text{ K}$  betragen [6]. Die reaktivere aliphathenhaltige „bitumenreiche Braunkohle“ der vorliegenden Arbeit, HOME1 ( $n_{\text{H}}/n_{\text{C}} = 1,25$ ;  $HHV_{\text{waf-Kohle}} = 32,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), erreichte die beschriebenen Werte für die Ölausbeute und den Kohleumsatz bei kleinerer Reaktionstemperatur von  $T_{\text{Rkt.}} = 673 \text{ K}$  und ähnlichem Reaktionsdruck von  $p_{\text{Rkt.}} = 18 \text{ MPa}$ . Eine Senkung der Reaktionstemperatur ist aus ökonomischer Sicht wichtig, um die Investitionskosten, welche den größten Beitrag für einen Prozess stellen, zu minimieren. Durch Referenzexperimente mit einer höher inkohlten Steinkohle, welche den Einsatzkohlen des Shenhua-Prozesses ähnlich ist, konnte durch eine relativ niedrige Ölausbeute (45 Ma.-%) mit den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit gezeigt werden, dass diese Bedingungen sehr gut für niedrig inkohlte Kohlen optimiert sind und für höher inkohlte Kohlen die harscheren Bedingungen des Shenhua-Prozesses zu bevorzugen sind. Dementsprechend könnte die Verwendung einer niedriger inkohlten Braunkohle mit höherer Reaktivität der wirtschaftlich attraktivere Ansatz sein.

Die hervorragenden Ergebnisse für die eigene Ölausbeute wurden mithilfe einer einfachen Katalysatoroptimierung erreicht. Durch Voruntersuchungen stellten sich  $18\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren als ideal heraus, wobei  $\text{SiO}_2$  ( $A_{\text{BET}} = 352 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) für nanosphärisches pyrogenes Siliciumdioxid steht, welches dafür sorgen sollte, dass die reaktive Kontaktfläche zwischen Katalysator (hydrieraktive Cobaltkomponente) und makromolekularen Kohlefragmenten möglichst groß wird. Im Gegensatz zum industriell verwendeten  $\text{FeS}_2$  Katalysator, konnten mit diesen Katalysatoren höhere Ölausbeuten (55

Ma.-% mit S-18Co/SiO<sub>2</sub>-773K773A und 47 Ma.-% mit FeS<sub>2</sub>) bei gleicher Metallkonzentration (1,8 Ma.-%) erreicht werden. Der als aktiver eingestufte Industriekatalysator Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermöglichte zwar eine höhere Ölausbeute von 58 Ma.-% bei identischer Cobaltkonzentration (1,8 Ma.-%), jedoch betrug dessen Katalysatormasse nahezu das Fünffache des 18Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators, was sich aufgrund der modifizierten Verweilzeit nachteilig auf ein etwaiges Upscaling auswirkt. Durch die Erhöhung der Metalldispersion (von 3,0 auf 11,0 %) des 18Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators über mildere Aktivierungsbedingungen (keine Kalzinierung und H<sub>2</sub>-Aktivierung bei 673 K, statt Kalzinierung und H<sub>2</sub>-Aktivierung bei jeweils 773 K), und durch die zusätzliche *in-situ*-Sulfidierung dieses Katalysators zur Bildung der aktiveren Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Phase, konnte die Ölausbeute von 61 auf 71 Ma.-% erhöht werden. Dabei muss erwähnt werden, dass der Cobaltanteil an der Reaktion halbiert wurde und lediglich 0,9 Ma.-% bezogen auf die wasser- und aschefreie Braunkohle betrug. Hiermit konnte, zumindest im Labormaßstab, eine neuartige Katalysatorgeneration für die DCL entwickelt werden. Während der hohe Kohleumsatz von 97 Ma.-% die Möglichkeit einer einfachen Katalysatorwiedergewinnung bietet, die bereits unter suboptimalen Bedingungen zu 70 Ma.-% ohne Aktivitätsverlust möglich war, wurde auch die Variante eines magnetischen Trägermaterials SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> für die Abtrennung getestet. Der Katalysator mit diesem Träger konnte zu 82 Ma.-% zurückgewonnen werden, während die Ölausbeute auf 67 Ma.-% sank, allerdings das Recycling des Katalysators keinen Aktivitätsverlust zufolge hatte.

Die Öle der HOME1-Verflüssigung zeigen nicht zuletzt wegen der hochwertigen Einsatzkohle sehr gute Charakteristika ( $n_H/n_C = 1,57$ ;  $HHV_{\text{Öl}} = 43,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) welche sogar dem Rohöl „Arabian Light“ nahe kommen ( $n_H/n_C = 1,77$ ;  $HHV_{\text{Öl}} = 44,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ), wodurch sich eine kosteneffiziente Aufarbeitung des Verflüssigungsöls ergäbe. Das Konzept der DCL mit 18Co/SiO<sub>2</sub> als Katalysator konnte ebenso auf eine gewöhnliche, aromatenreichere Braunkohle, HOME 3 ( $n_H/n_C = 0,99$ ;  $HHV_{\text{waf-Kohle}} = 30,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ) ausgeweitet werden, wobei die Ölausbeute auf 57 Ma.-%,  $n_H/n_C$  auf 1,38 sowie  $HHV_{\text{Öl}}$  auf 41,9 MJ kg<sup>-1</sup> sanken. Diesbezüglich zeigte sich, dass insbesondere der aliphatische Charakter der bitumenreichen Braunkohle HOME1 entscheidend für die herausragenden Verflüssigungseigenschaften ist. Trotz der begrenzten Verfügbarkeit dieser speziellen Braunkohle, welche selektiv miniert werden muss [21], könnte über eine etwaige industrielle Adaption der hier vorgeschlagenen DCL der Ottokraftstoffbedarf des Jahres 2025 von 12,4 Mt gedeckt werden [15]. Hierfür müssen zuvor allerdings quantitative ökonomische Betrachtungen sowie Experimente zum „Upscaling“ dieser Resultate getätigt werden. Zusätzlich muss eine Alternative zu dem hier verwendeten Lösemittel Tetralin gefunden werden. Nach Erkenntnissen über die DCL der mitteldeutschen Braunkohlen bleibt festzuhalten, dass die zentrale Herausforderung die Umsetzung der genannten Ideen zur direkten Braunkohleverflüssigung darstellt, um damit

einen Prozess zu konzipieren, der ein Rohöläquivalent liefert, welches sich mit einem Barrelpreis von < 92,65 \$ (WTI-Preis [117]) auf einer mittelfristig stabilen Basis handeln lässt.

Als ökologisch grünere Variante konnte die direkte Verflüssigung der Biokohle „SunCoal“ erfolgreich auf eine Bioölausbeute von 42 Ma.-% optimiert werden. Hierbei lag die Reaktionstemperatur mit 623 K sogar tiefer als für die DCL der Braunkohlen. Die erhaltenen Bioöle ( $n_H/n_C = 1,31$ ;  $HHV_{OI} = 40,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ ;  $w_O = 5,2 \text{ Ma.-%}$ ) erfüllten nahezu alle Kriterien eines „Bio-Petroleum“ ( $n_H/n_C > 1,5$ ;  $HHV_{OII} > 40,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ ;  $w_O > 6,0 \text{ Ma.-%}$ ) und sind Teil einer vielversprechenden Route für die Produktion von „Biokraftstoffen der zweiten Generation“, welche komplementär zu weiteren „Upgradingmethoden“, wie etwa der Hydrodeoxygenierung von Bioölen ist. Der Katalysator 18Ni/TiO<sub>2</sub> wurde ebenfalls in kleinsten Mengen (0,9 Ma.-% Nickel bezogen auf die waf-Kohle) verwendet und konnte magnetisch zu 99 Ma.-% zurückgewonnen werden, wenn die Biokohle keinen Schwefel enthielt. Die Möglichkeit, Biokohlen ohne Schwefel unter kontrollierten Bedingungen mit hoher Toleranz bezüglich des Einsatzstoffes herzustellen, existiert bereits [17]. Der Katalysator zeigte ebenfalls kaum Deaktivierungserscheinungen in einer Recyclingreaktion. Insgesamt ist die direkte Biokohleverflüssigung eine aussichtsreiche Technologie, um künftige CO<sub>2</sub>-Emissionen zu senken und sollte weiter evaluiert werden. Insbesondere das Konzept lokaler HTC-Einheiten, von denen aus die erzeugte Biokohle (aus Bioabfällen) zu einer zentralen DCL-Anlage transportiert wird, könnte bei weiterer Verbesserung der Bioöleigenschaften relevant werden [2]. Eine interessante Möglichkeit wäre auch eine Co-Verflüssigung mit der Braunkohle, um die ökonomischen Vorteile der Braunkohle mit den ökologischen Vorteilen der Biokohle zu kombinieren.

## 8. Literatur

- [1] M. Trautmann, Y. Traa, *Energy Fuels* 27 (2013) 5589-5592.
- [2] M. Trautmann, A. Löwe, Y. Traa, *Green Chem.* 16 (2014) 3710-3714.
- [3] Y. Traa, *Chem. Comm.* 46 (2010) 2175-2187.
- [4] B.G. Oster, J.R. Strege, M.D. Kurz, A.C. Snyder, M.D. Jensen in „Subtask 3.3 – Feasibility of Direct Coal Liquefaction in the Modern Economy Climate“, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, 2009, 33 Seiten.
- [5] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 6608-6630.
- [6] S. Vasireddy, B. Morreale, A. Cugini, C. Song, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 311-345.
- [7] W. Wanzl in „Verflüssigungstechnologien“, J. Schmalfeld (Hrsg.), Die Veredlung und Umwandlung von Kohle, DGMK, Hamburg, 2008, S. 635-665.
- [8] M.W. Haenel in „Catalysis in Direct Coal Liquefaction“, J. Weitkamp, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 3023-3036.
- [9] T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura in „Coal Liquefaction“, F. Ullmann (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 311-379.
- [10] DE Patent 301 231, 09. August 1913, Erf.: F. Bergius, J. Billwiller.
- [11] F. Derbyshire in „Catalysis in Coal Liquefaction“, IEA Coal Research, London, 1988, S. 11-12.
- [12] Energiestudie 2013, Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit von Energierohstoffen, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2013. <http://www.bgr.bund.de> (Zugriff: 21.02.2014).
- [13] X. Li, H. Hu, L. Jin, S. Hu, B. Wu, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1090-1095.
- [14] M. Trautmann, A. Löwe, Y. Traa in „Preprints of the Conference: New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining“, S. Ernst, A. Jess, J.A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna (Hrsg.), DGMK, Hamburg, 2013, S. 131-138.
- [15] <http://mediathek.fnr.de/entwicklung-und-prognose-kraftstoffverbrauch-deutschland-bis-2025.html> (Zugriff: 21.07.2014).
- [16] C. Wang, J. Pan, J. Li, Z. Yang, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 2778-2786.
- [17] T. Wittmann, *Erdöl, Erdgas, Kohle* 127 (2010) 215-218.
- [18] H. Shui, Z. Cai, C. Xu, *Energies* 3 (2010) 155-170.
- [19] Z. Liu, S. Shi, Y. Li, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2010) 12-17.
- [20] M.W. Haenel, J. Narangerel, U. Richter, A. Rufinska, *Angew. Chem.* 118 (2006) 1077-1082.

- [21] M. Pfütze, C. Drebenstedt in "Approaches for the use of contactless sensor technology for a quality-controlled selective mining in German opencast lignite mines", R. Singhal (Hrsg.), Mine Planning and Equipment Selection 2012, The Reading Matrix, Irvine, 2012, S. 513-520.
- [22] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Chem. Rev. 106 (2006) 4044-4098.
- [23] N. Dahmen, E. Dinjus, T. Kolb, U. Arnold, H. Leibold, R. Stahl, Environ. Progr. Sust. Energy 31 (2012) 176-181.
- [24] F. Bergius in "Nobel Lectures Chemistry 1922-1914", Bd. 2, World Scientific Pub Co. Inc., Nobel Foundation, Singapore, 1999, S. 244-276.
- [25] J.G. Speight in, „Handbook of Coal Analysis“, 5. Aufl., J.D. Winefordner (Hrsg.), Bd. 166, Wiley & Sons, New York, 2005, 191 Seiten.
- [26] J.C. Crelling, H.W. Hagemann, D.H. Sauter, R. V. Ramani, W. Vogt, D. Leiniger, S. Krzack, B. Meyer, F. Orywal, R. Reimert, B. Bonn, U. Bertmann, W. Klose, G. Dach in „Coal“, F. Ullmann (Hrsg.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2012, S. 260-310.
- [27] A.C. Scott, Int. J. Coal Geol. 50 (2002), 119-134.
- [28] Gülzower Fachgespräche, Band 33, „Hydrothermale Carbonisierung“, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.[http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf\\_366-gf\\_33\\_hydrothermale.pdf](http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_366-gf_33_hydrothermale.pdf) (Zugriff: 20.02.2014).
- [29] K.J. Hüttinger, A.W. Michenfelder, Fuel 66 (1987) 1164-1165.
- [30] J.H. Shinn, Fuel 63 (1984) 1187-1196.
- [31] Energierohstoffe 2009, Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2009. <http://www.bgr.bund.de> (Zugriff: 21.02.2014).
- [32] W.G. Lloyd, D.A. Davenport, J. Chem. Educ. 57 (1980) 56-60.
- [33] B. Erdenetsogt, I. Lee, S.K. Lee, Y. Ko, D. Bad-Erdene, Int. J. Coal. Geol. 82 (2010) 37-44.
- [34] T. Buffeteau, B. Desbat, D. Eyquem, Vib. Spectrosc. 11 (1996) 29-36.
- [35] L. Overmeyer, M. Kesting, Logistics Journal (2007), DOI: 10.2195/LJ\_Not\_Ref\_Overmeyer\_042007.
- [36] [http://ibi-wachstumskern.de/tl/tl\\_files/PDF/symposium-2011/10%20W1%20VP2.pdf](http://ibi-wachstumskern.de/tl/tl_files/PDF/symposium-2011/10%20W1%20VP2.pdf) (Zugriff 13.06.2014).
- [37] M. Seitz, persönliche Mitteilung, 2014.
- [38] R. Reimert in „Die thermochemische Kohleveredelung“, J. Schmalfeld (Hrsg.), Die Veredlung und Umwandlung von Kohle, DGMK, Hamburg, 2008, S. 3-7.



- [39] E. Mehnert, S. Krzack in „Verflüssigung“, J. Schmalfeld (Hrsg.), Die Veredlung und Umwandlung von Kohle, DGMK, Hamburg, 2008, S. 633-634.
- [40] Hirano, Fuel Process. Technol. 62 (2000) 109-118.
- [41] US Patent 3 519 555, 08. November 1968, Hydrocarbon Research Inc, (Erf.: S. Alpert, E. Johanson, P. Keith, S. Schuman, R. Wolk).
- [42] R. Kamall in “Technology Status Report: Coal Liquefaction”, Department of Trade and Industry, London, 1999, 14 Seiten.
- [43] US Patent 3 679 573, 25. Juli 1972, Hydrocarbon Research Inc, (Erf.: C. A. Johnson).
- [44] C. Song, H. Hanaoka, M. Nomura, Energy Fuels 2 (1988) 639-644.
- [45] C. Song, A.K. Saini, H.H. Schobert, Energy Fuels 8 (1994) 301-312.
- [46] I. Mochida, K. Sakanishi, Fuel 79 (2000) 221-228.
- [47] S.-G. Kang, Z.-M. Zhong, H.-F. Shui, Z.-G. Wang, X.-Y. Wai, Energy 36 (2011) 41-45.
- [48] M. Sugano, K. Shimodaira, K. Hirano, K. Mashimo, Fuel 86 (2007) 2071-2075.
- [49] J.T. Joseph, J.E. Duffield, M.G. Davidson, Energy Fuels 6 (1992) 764-770.
- [50] F. Derbyshire, Energy Fuels 3 (1989) 273-277.
- [51] M. Sugano, S. Ohura, R. Endoh, K. Hirano, K. Mashimo, Fuel 101 (2012) 228-233.
- [52] W.L. Yoon, H.T. Lee, H. Chung, D.K. Lee, B.H. Lee, Y.H. Wi, C.Y. Kim, Fuel 76 (1997) 397-405.
- [53] Y. Li, F. Ma, X. Su, C. Sun, J. Liu, Z. Sun, Y. Hou, Catal. Commun. 26 (2012) 231-234.
- [54] S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerma, A.J.W. Elzerman, Appl. Catal., A: General 105 (1993) 69-82.
- [55] Z. Wang, Z. Wang, H. Shui, Z. Lei, S. Ren, S. Kang, Y. Zhu, Fuel 89 (2010) 2477-2482.
- [56] T.J. Fredrick, A.T. Bell in "Participation of Hydrogen in the Hydrogenolysis and Hydrogenation of Coal-Related Model Compounds Catalyzed by Zinc Halides." Abstracts of Papers of the American Chemical Society, Bd. 181, American Chemical Society, Washington DC, 1981, S. 124-129.
- [57] X. Wei, E. Ogata, Z. Zong, S. Zhou, Z. Qin, J. Liu, K. Shen, H. Li, Fuel Process. Technol. 62 (2000) 103-107.
- [58] X.-Y. Wei, Z.-H. Ni, Z.-M. Zong, S.-L. Zhou, Y.-C. Xiong, X.-H. Wang, Energy Fuels 17 (2003) 652-657.
- [59] N. Ikenaga, Y. Kobayashi, S. Saeki, T. Sakota, Y. Watanabe, H. Yamada, T. Suzuki, Energy Fuels 8 (1994) 947-952.
- [60] S.-C. Shin, R.M. Baldwin, R.L. Miller, Energy Fuels 3 (1989) 71-76.
- [61] D. Ying, T. Xiuxiang, S. Kaiyi, L. Yang, Min. Sci. Technol. (Xuzhou, China) 20 (2010) 76-81.

- [62] Z.-K. Li, Z.-M. Zong, H.-L. Yan, Y.-G. Wang, X.-Y. Wei, D.-L. Shi, Y.-P. Zhao, C.-L. Zhao, Z.-S. Yang, X. Fan, *Fuel* 120 (2014) 158-162.
- [63] Z. Strassberger, S. Tanase, G. Rothenberg, *Eur. J. Org. Chem.* (2011) 5246-5249.
- [64] I. Mochida, K. Sakanishi, H. Taniguchi, H. Hasuo, O. Okuma, *ACS Div. Fuel Chem.* 40 (1995) 329-334.
- [65] N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, H. Kim, B.N. Popov, T. Black, J.A. Chen, *J. Power Sources* 157 (2006) 56-63.
- [66] I. Mochida, K. Sakanishi, R. Sakata, K. Honda, T. Umezawa, *Energy Fuels* 8 (1994) 25-30.
- [67] T. Kaneko, S. Sugita, M. Tamura, K. Shimasaki, E. Makino, L.H. Silalahi, *Fuel* 81 (2002) 1541-1549.
- [68] I. Mochida, K. Sakanishi, M. Kishino, K. Honda, T. Umezawa, S.H. Yoon, *ACS Div. Fuel Chem.* 38 (1993) 93-98.
- [69] T. Kaneko, K. Tazawa, N. Okuyama, M. Tamura, K. Shimasaki, *Fuel* 79 (2000) 263-271.
- [70] US Patent 4 090 943, 23. Mai 1978, The Dow Chemical Company (Erf.: N.G. Moll, G.J. Quarderer).
- [71] R.A. Ference, R.F. Sebenik, *ACS Div. Fuel Chem.* 27 (1982) 71-77.
- [72] D. Mohapatra, K.H. Park, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng.* 42 (2007) 507-515.
- [73] <http://www.metalprices.com/metal/cobalt/lme-cobalt-cash-official> (Zugriff: 14.03.2014).
- [74] <http://www.metalprices.com/metal/molybdenum/lme-molybdenum-cash-official> (Zugriff: 14.03.2014).
- [75] J. Wawrzinek in "Ausführlicher Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: Coprocessing: Hydrierende Verflüssigung von Gemischen aus Braunkohle und Rückstandsölen in der Sumpfhase (Optimierung der Verfahrensbedingungen)", Rheinbraun AG Forschung und Entwicklung, Köln, 1989, 427 Seiten.
- [76] J. Wawrzinek in "Coprocessing 1987-1989", Rheinbraun AG Forschung und Entwicklung, Köln, 1989, 183 Seiten.
- [77] M. Tymchyshyn, C. Xu, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 2483-2490.
- [78] E. Searcy, P. Flynn, E. Ghafoori, A. Kumar, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 136-140 (2007) 639-652.
- [79] W. T. Tsai, M. K. Lee, Y. M. Chang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 230-237.
- [80] A.A. Rentizelas, A.J. Tolis, I.P. Tasiopoulos, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13 (2009) 887-894.
- [81] M.-M. Titrici, A. Thomas, M. Antonietti, *New J. Chem.* 31 (2007) 787-789.

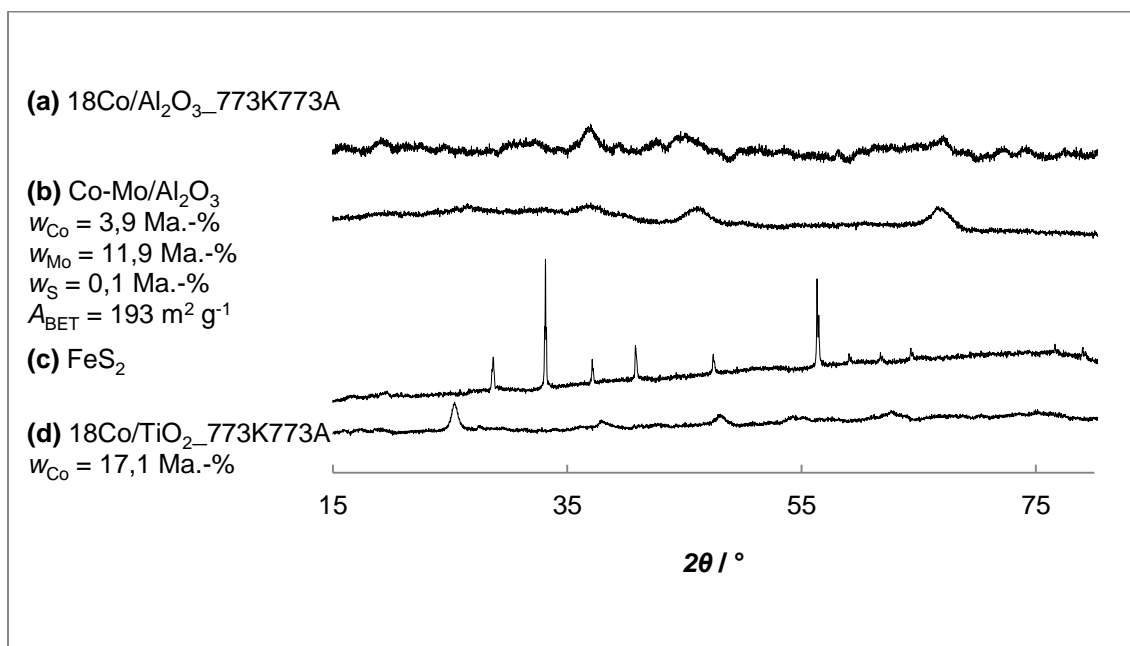
- [82] X. Lu, B. Jordan, N.D. Berge, *Waste Management* 32 (2012) 1353-1365.
- [83] X. Cao, K.S. Ro, J.A. Libra, C.I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. Deng, J. Mao, *J. Agric. Food Chem.* 61 (2013) 9401-9411.
- [84] X. Cao, K.R. Ro, M. Chappell, Y. Li, J. Mao, *Energy Fuels* 25 (2011) 388-397.
- [85] E. Dinjus, A. Kruse, N. Tröger, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 2037-2043.
- [86] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9023-9031.
- [87] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuels* 25 (2011) 1802-1810.
- [88] K.J. Ptasinski, M. J. Prins, A. Pierik, *Energy* 32 (2007) 568-574.
- [89] N. Koukouzas, J. Hämäläinen, D. Papanikolaou, A. Tourunen, T. Jäntti, *Fuel* 86 (2007) 2186-2193.
- [90] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14 (2010) 578-597.
- [91] R. Beauchet, L. Pinard, D. Kpogbemabou, J. Laduranty, L. Lemee, J. L. Lemberon, F. Bataille, P. Magnoux, A. Ambles, J. Barbier, *Bioresource Technol.* 102 (2011) 6200-6207.
- [92] A. R. Ardiyanti, S. A. Khromova, R. H. Venderbosch, V. A. Yakovlev, I. V. Melián-Cabrera, H. J. Heeres, *Appl. Catal., A* 449 (2012) 121-130.
- [93] E. Furimsky, *Appl. Catal., A* 199 (2000) 147-190.
- [94] E. Laurent, B. Delmon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2515-2526.
- [95] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61-69.
- [96] D. Kerner, M. Rochnia in „Flame Hydrolysis”, J. Weitkamp, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 286-294.
- [97] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, R. Lebeda, E. Chibowski, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, M. Marciniak, E.F. Voronin, A.A. Chuiko, *J. Colloid Interface Sci.* 220 (1999) 302-323.
- [98] H.-P. Boehm, *Angew. Chem.* 78 (1966) 617-652.
- [99] C.C. Liu, G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5103-5119.
- [100] V.M. Gun'ko, G.R. Yurchenko, V.V. Turov, E.V. Goncharuk, V.I. Zarko, A.G. Zabuga, A.K. Matkovsky, O.I. Oranska, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz, G.J. Phillips, S.V. Mikhailevsky, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 546-558.
- [101] Y. Masuda, K. Kato, *Crsyt. Growth Des.* 8 (2008) 3213-3218.
- [102] G.A. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177-198.
- [103] M. Crocker, R.H.M. Herold, A.E. Wilson, M. Mackay, C.A. Emeis, A.M. Hoogendorn, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 92 (1996) 2791-2798.
- [104] P.A. Connor, K.D. Dobson, A.J. McQuillan, *Langmuir* 15 (1999) 2402-2408.

- [105] G. Bergeret, P. Gallezot in „Particle Size and Dispersion Measurements“, J. Weitkamp, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 738-739.
- [106] N. Yao, J. Chen, J. Zhang, J. Zhang, Catal. Commun. 9 (2008) 1510-1516.
- [107] US Patent Nr. 4 073 750, 14. Februar 1978, Exxon Research & Engineering, (Erf.: D.J.C. Yates, L.L. Murrell).
- [108] US Patent Nr. 4 142 962, 6. März 1979, Exxon Research & Engineering, (Erf.: D.J.C. Yates, L.L. Murrell).
- [109] R.N. Olcese, M. Bettabur, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Appl. Catal., B: Environmental 115-116 (2012) 63-73.
- [110] E. Leibnitz, H.G. Struppe, „Handbuch der Gaschromatographie“, 3. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1984, S. 422-423.
- [111] <http://www.wirtschaftsinformatik-24.de/statistik/aritmetische-mittel-varianz-standardabweichung.php> (Zugriff: 15.04.2014).
- [112] F. P. Burke, S.D. Brandes, D. C. McCoy, R. A. Winschel in „Summary Report of the DOE Direct Liquefaction Process Development Campaign of the Late Twentieth Century: Topical Report“, CONSOL Energy Inc. Research & Development, South Park, 2001, 154 Seiten.
- [113] Q. Sun, J. J. Fletcher, Y. Zhang, X. Ren, Energy Fuels 19 (2005) 1160-1164.
- [114] T. Qi, L. Zhou, X. Zhang, X. Ren, Energy 46 (2012) 259-263.
- [115] <http://www.usinflationcalculator.com> (Zugriff 04.12.2013).
- [116] <http://www.umrechnung24.de/> (Zugriff: 04.12.2013).
- [117] <http://www.finanzen.net/rohstoffe/oelpreis> (Zugriff: 02.12.2013).
- [118] <http://www.newsking.us/news-4889517-Aimed-at-the-three-major-oil-companies-Shenhua-Coal-Chemical-onrush.html> (Zugriff: 02.12.2013).
- [119] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 2005, 447 Seiten.
- [120] J. P. Markovic, J. B. Radovic, R. T. Strbanovic, D. S. Baljic, M.M. Vrvic, J. Serb. Chem. Soc. 74 (2009) 885-892.
- [121] T. Kabe, I. Ishihara, Y. Daita, Ind. Eng. Chem. Res 30 (1991) 1755-1759.
- [122] Z. Wang, Z. Wang, H. Shui, Z. Lei, S. Ren, S. Kang, Y. Zhu, Fuel 89 (2010) 2477-2482.
- [123] C. Song, D.S. Parfitt, H.H. Schobert, Energy Fuels 8 (1994) 313-319.
- [124] J.J. Langohr, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2003..
- [125] G. Speight in „The Chemistry and Technology of Petroleum“, 5. Aufl., CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, Florida, 2007, 114 Bd., Chemical Industries, S. 77.

- [126] B.B. Uzun, A.E. Pütün, E.J. Pütün, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 147-153.
- [127] H.A. Akrami, M.F. Yardim, A. Akar, E. Ekinci, *Fuel* 76 (1997) 1389-1394.
- [128] A. Jankowski, W. Doehler, U. Grasser, *Fuel* 61(1982) 1032-1037.
- [129] L. Néel, *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953) 58-63.
- [130] Y. Yu, J.S. Gee, *Earth Planet. Sci. Lett.* 232 (2005) 287-294.
- [131] [http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/43\\_3\\_BOSTON\\_08-98\\_0441.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/43_3_BOSTON_08-98_0441.pdf) (Zugriff 29.10.2014).
- [132] M. Pfütze, persönliche Mitteilung, 2014.
- [133] J. Wawrzinek, persönliche Mitteilung, 2014.
- [134] <http://www.metalprices.com/metal/nickel/lme-nickel-cash-official> (Zugriff: 21.07.2014).
- [135] Y. Li, J. Wu, D. Qi, X. Xu, C. Deng, P. Yang, X. Zhang, *Chem. Commun.* (2007) 564.
- [136] A.L. Glasebrook, W.G. Lovell, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 1717-1720.

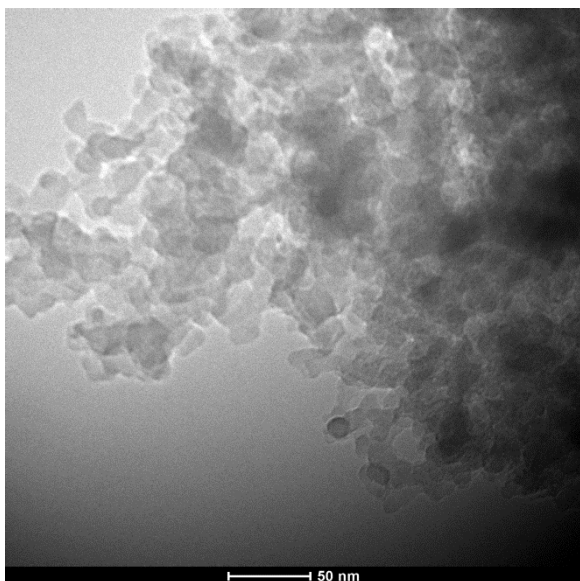
## 9. Anhang

### 9.1 Übrige Katalysatorcharakterisierungen

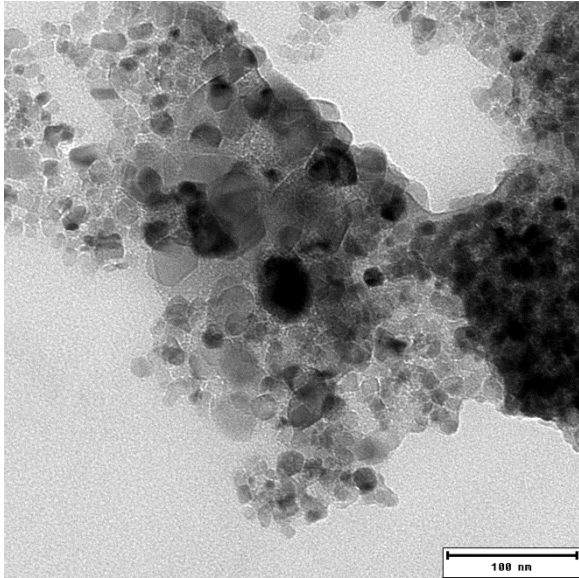


**Abb. 30.** Röntgenpulverdiffraktogramme weiterer, für diese Arbeit relevanter, Katalysatoren. **(a):** Reflexe sind nicht eindeutig zuzuordnen. Bildung einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischphase jedoch sehr wahrscheinlich. **(b):**  $2\theta = 37,5^\circ; 45,7^\circ; 66,6^\circ$ ; ergibt in der Zuordnung  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Datenbankeintrag 00-050-0741). **(c):**  $2\theta = 28,7^\circ; 33,2^\circ; 37,2^\circ; 40,9^\circ; 47,6^\circ; 56,4^\circ; 58,9^\circ; 61,8^\circ; 64,8^\circ$ ; ergibt in der Zuordnung FeS<sub>2</sub> (Datenbankeintrag 00-002-1370). **(d):** Anatas-Rutil-Mischphase (Zuordnung analog Abschnitt 6.2).

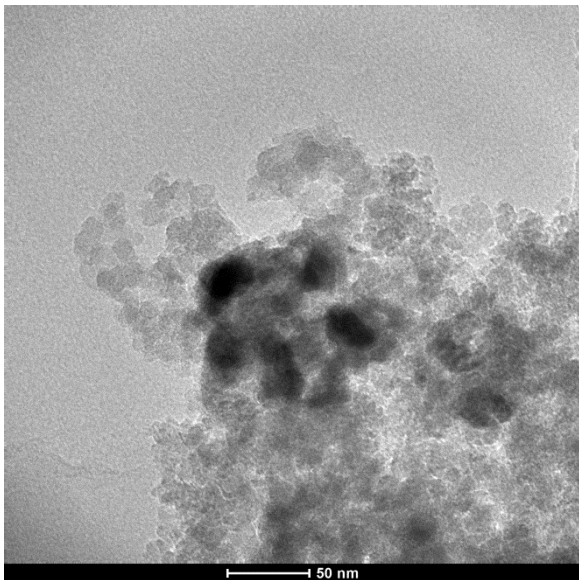
### 9.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ausgewählter Katalysatoren



**Abb. 31a.** TEM-Aufnahme von pyrogenem SiO<sub>2</sub> „Aerosil 300“.

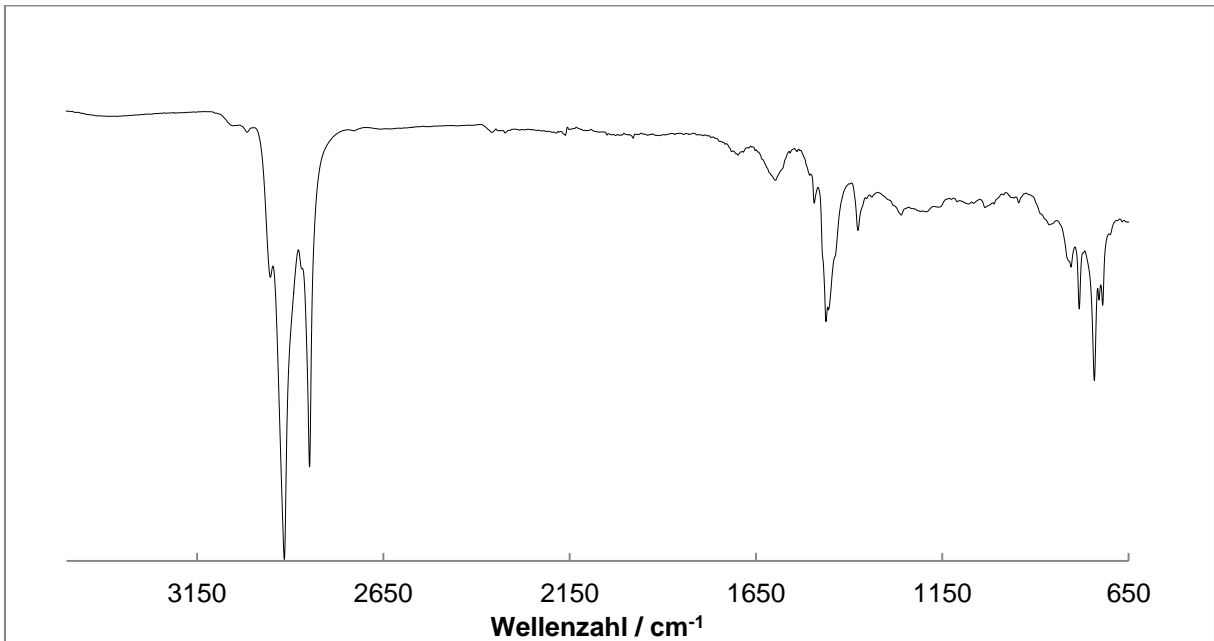


**Abb. 31b.** TEM-Aufnahme von 18Ni/TiO<sub>2</sub>\_K623A. Bei den schwarz hervorgehobenen Partikeln handelt es sich um Nickel.

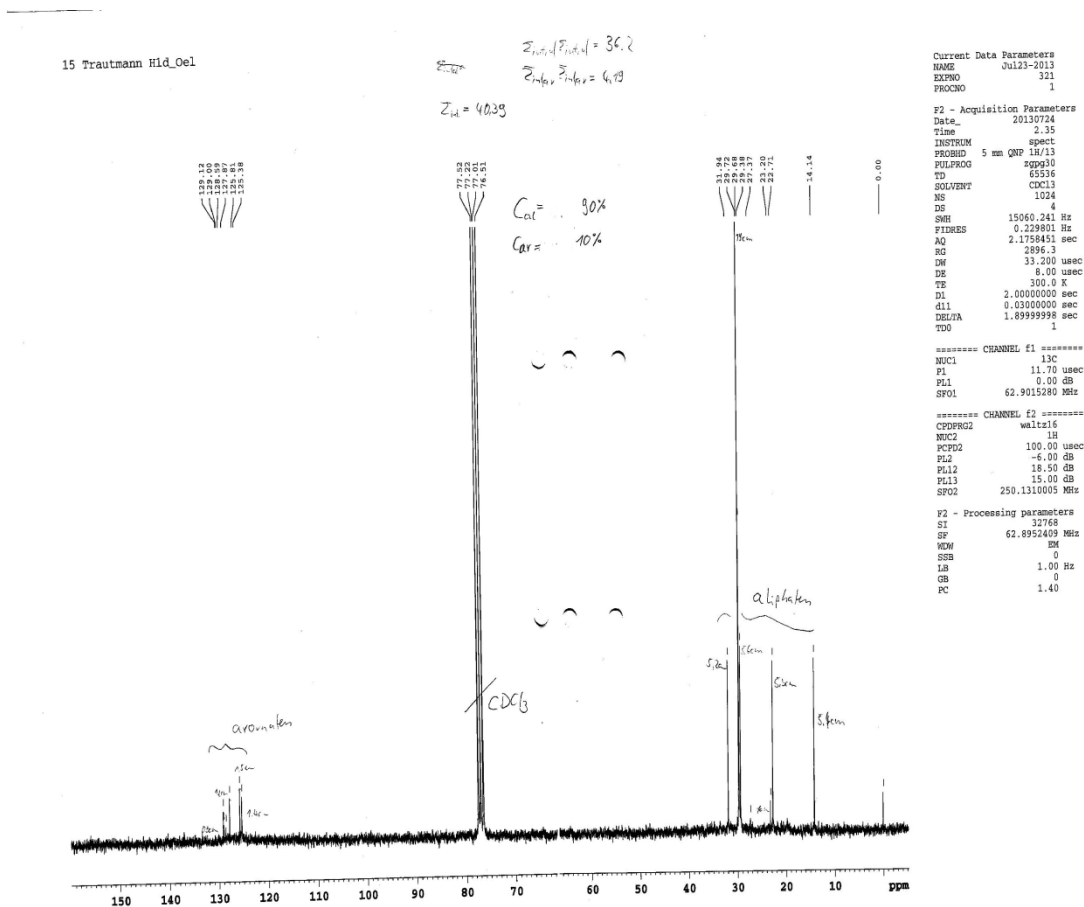


**Abb. 31c.** TEM-Aufnahme von 18Co/SiO<sub>2</sub>\_773K773A. Bei den schwarz hervorgehobenen Partikeln handelt es sich um Cobalt.

### 9.3 Charakterisierungen von Produktölen mittels $^{13}\text{C}$ -NMR und ATR



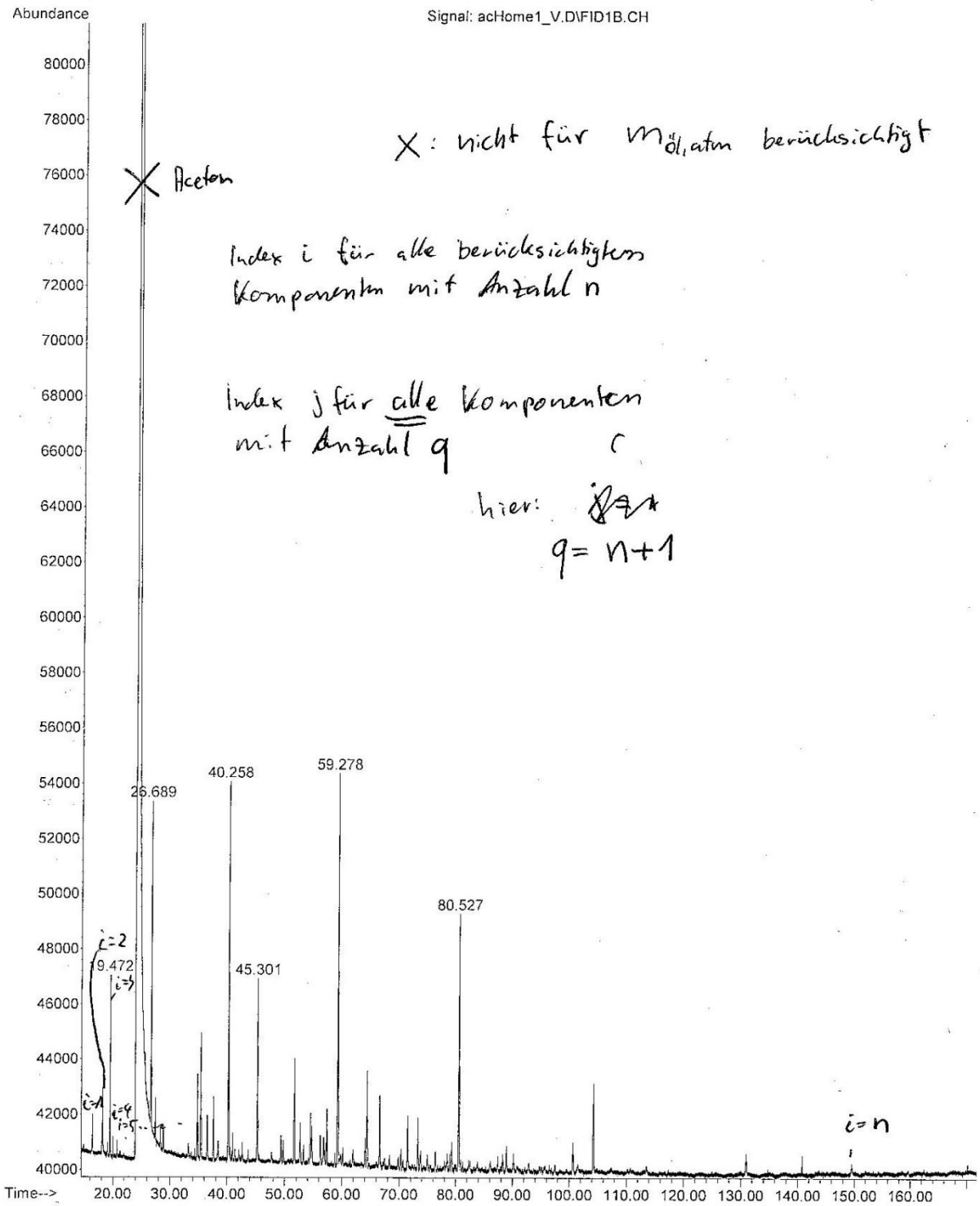
**Abb. 32.** Charakteristische ATR-Aufnahme für ein Braunkohleöl aus der DCL von HOME1. Die Ordinate steht lediglich qualitativ für die Reflexion.



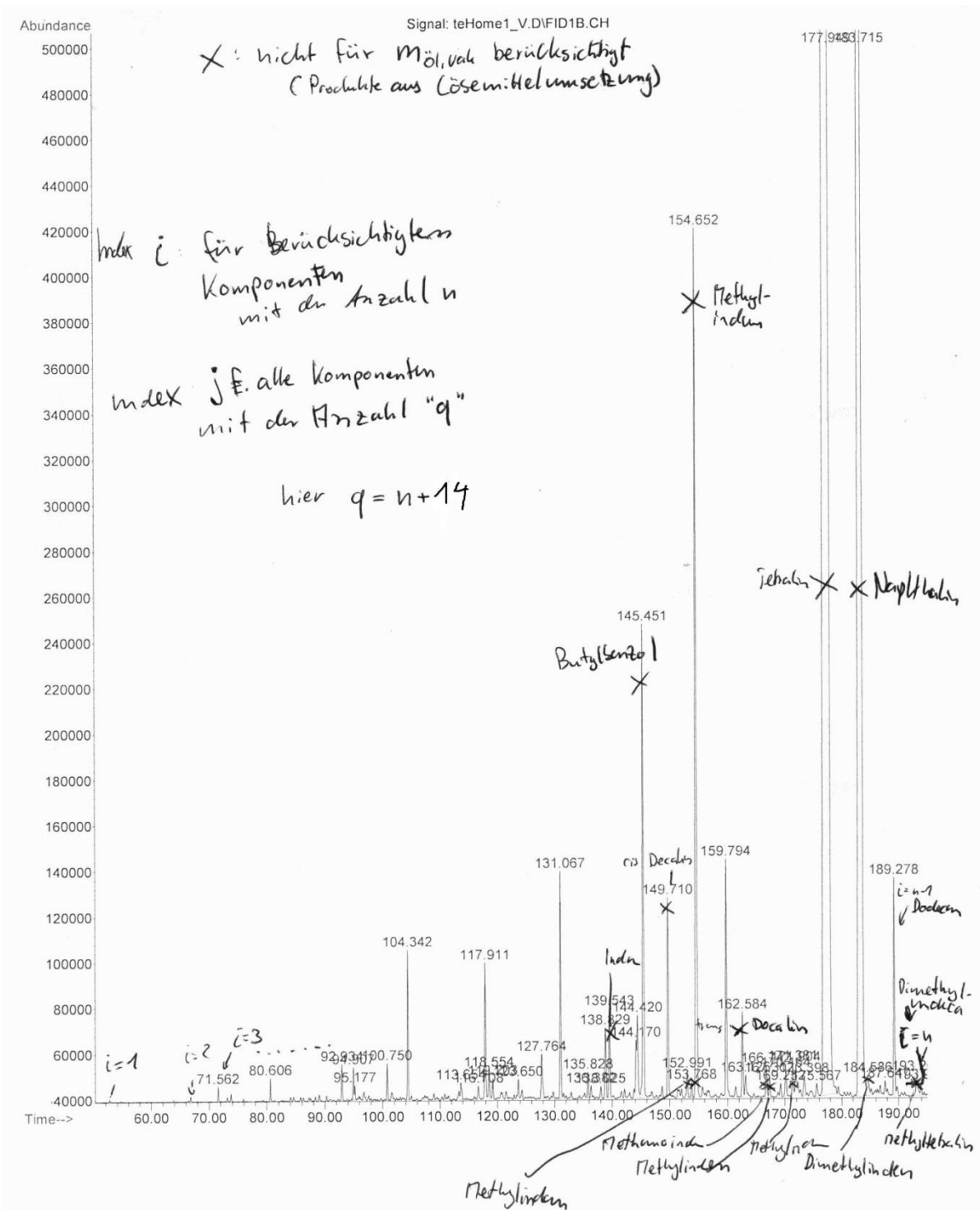
**Abb. 33.** Charakteristisches  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Braunkohleöls aus der DCL von HOME1 in  $\text{CDCl}_3$ .



### 9.4 Beispielgaschromatogramme für die verfeinerte Auswertung



**Abb. 34** Beispielgaschromatogramm eines atmosphärischen Destillats zur Festlegung von  $m_{öl, Dest}$  zum besseren Verständnis der verfeinerten Auswertung.



**Abb. 35** Beispielgaschromatogramm eines Vakuumdestillats zur Festlegung von  $m_{öl, Dest}$  zum besseren Verständnis der verfeinerten Auswertung.

### 9.5 Separate Bestimmung des organischen Schwefels in Steinkohle(ref.)

In Kohlen kann Schwefel gemäß ASTM D-2492 organisch gebunden, als Pyrit oder Markasit ( $FeS_2$ ) oder als Sulfat (z.B.  $CaSO_4$ ) vorkommen. Die anorganischen Formen können direkt und der organische Schwefel per Differenzmessung bestimmt werden [25]. Sulfatischer

Schwefel wurde durch Rühren der Kohle in 7,8 M Salzsäure extrahiert. Die Kohle wurde im Anschluss abfiltriert und mit demineralisiertem Wasser nachgewaschen. Durch Sulfatanalytik des Extraktes über ICP-OES konnte der Sulfatanteil  $w_{S, \text{Sulfat}}$  direkt bestimmt werden [25]. Weiterhin wird auch die Menge des extrahierten Eisens bestimmt. Pyritischer Schwefel konnte im Gegensatz zur vorigen Extraktion nur durch Rühren der Kohle in 7,5 M Salpetersäure herausgelöst werden. Allerdings wurde hierbei auch organischer Schwefel leicht angegriffen, weshalb lediglich das Eisen analysiert wurde. Per Differenz zur Eisenmenge der  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ -Extraktion, konnte der pyritische Schwefel über Gl. (44) bestimmt werden [25].

$$w_{S, \text{Pyrit}} = w_{\text{Fe, Pyrit}} \cdot 2 \cdot \frac{32,06}{55,85} \quad (44)$$

Zur Bestimmung des Gesamtschwefelanteils wurde die *Eschka-Methode* angewandt [25]. Zu diesem Zweck wurde eine Verreibung von Kohle, getrocknetem Natriumcarbonat und Magnesiumoxid im Gewichtsverhältnis 1:1:2 in einen Tiegel gegeben und mit einer weiteren Verreibung Natriumcarbonat und Magnesiumoxid im Gewichtsverhältnis 1:2 überschichtet. Die Mischung wurde in einem Ofen unter einem Volumenstrom von Luft von  $5 \text{ ml min}^{-1}$  innerhalb von 10 h auf 1073 K erhitzt und die Temperatur für 48 h gehalten, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die entstandenen Sulfate wurden mit demineralisiertem Wasser extrahiert und via ICP-OES analysiert. Somit wurde der Gesamtschwefelanteil in der Kohle  $w_{S, \text{ges}}$  erhalten. Der bereits in Gl. (45) eingeführte organische Schwefelanteil  $w_{S, \text{org}}$  konnte wie folgt erhalten werden:

$$w_{S, \text{org}} = w_{S, \text{ges}} - w_{S, \text{Pyrit}} - w_{S, \text{Sulfat}} \quad (45)$$